

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
2 décembre 2004 (02.12.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/104640 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **G02B**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/001199

(22) Date de dépôt international : 14 mai 2004 (14.05.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/05927 16 mai 2003 (16.05.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **NEX-ANS, Société anonyme** [FR/FR]; 16, rue de Monceau, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :

FOURNIER, Jérôme [FR/FR]; 53, Cour de la Liberté, F-69003 Lyon (FR). **ALRIC, Jérôme** [FR/FR]; c/o Nexans Research Center, 170 Avenue Jean-Jaurès, BP-7153, F-69353 Lyon Cedex 07 (FR). **PINTO, Olivier** [FR/FR]; 6, rue Pravaz, F-69003 Lyon (FR). **WIDAWSKI, Gilles** [FR/FR]; 8, rue Pelée, c/o Nexans, 170, avenue Jean Jaurès, BP 7153, F-69353 Lyon Cedex 07 (FR).

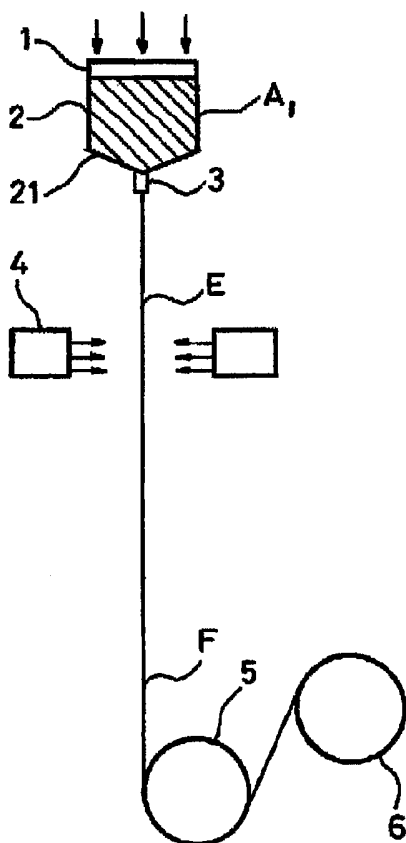
(74) Mandataire : **FERAY, Valérie**; c/o Feray Lenne Conseil, 44/52, rue de la Justice, F-75020 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: PHOTO-CROSSLINKABLE LIQUID COMPOSITION FOR PLASTIC OPTICAL FIBRE

(54) Titre : COMPOSITION LIQUIDE PHOTORETICULABLE POUR FIBRE OPTIQUE PLASTIQUE



(57) Abstract: The invention relates to a photo-crosslinkable liquid composition (A₁) which is intended to form an at least partially-crosslinked polymer material for the production of a plastic fibre (F). The inventive composition contains: a photoinitiator, at least one photoreactive compound comprising a first photoreactive functional group which is selected from acrylates and methacrylates, and a photoreactive polymer comprising a second photoreactive functional group. According to the invention, at least one of either the aforementioned compound or polymer is at least monofunctional, while the other is at least bifunctional. The invention is characterised in that the second photoreactive functional group is an acrylate that is different from a methacrylate.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition liquide photoréticulable (A_i), destinée à former un matériau polymère au moins partiellement réticulé pour l'obtention d'une fibre plastique (F), comprenant un photoamorceur, au moins un composé photoréactif comprenant un premier groupement fonctionnel photoréactif choisi parmi les acrylates et méthacrylates, un polymère photoréactif comprenant un deuxième groupement fonctionnel photoréactif, l'un au moins du composé et du polymère est au moins monofonctionnel, l'autre au moins du composé et du polymère est au moins bifonctionnel, caractérisée en ce que ledit deuxième groupement fonctionnel photoréactif est un acrylate distinct d'un méthacrylate.

WO 2004/104640 A1



PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

COMPOSITION LIQUIDE PHOTORETICULABLE POUR FIBRE OPTIQUE PLASTIQUE

La présente invention concerne le domaine des fibres plastiques et plus particulièrement une composition liquide photoréticulable, destinée à former un matériau polymère au moins partiellement réticulé pour l'obtention d'une fibre optique plastique.

Les fibres optiques plastiques à saut d'indice ou à gradient d'indice sont largement utilisées dans les applications de télécommunications par voie optique.

10 Les fibres optiques plastiques à saut d'indice (indices de réfraction discontinu entre le cœur et la gaine) sont utilisables sur de courtes distances de par leur atténuation optique relativement importante à 650 nm.

Les fibres optiques plastiques à gradient d'indice (indice de réfraction variant continûment entre le centre et la périphérie), utilisables dans une gamme spectrale couvrant le visible jusqu'au proche infrarouge notamment à 650, 850 et 1300 nm, sont intéressantes en ce qu'elles peuvent être appliquées aux réseaux d'accès large bande, et présentent une atténuation réduite.

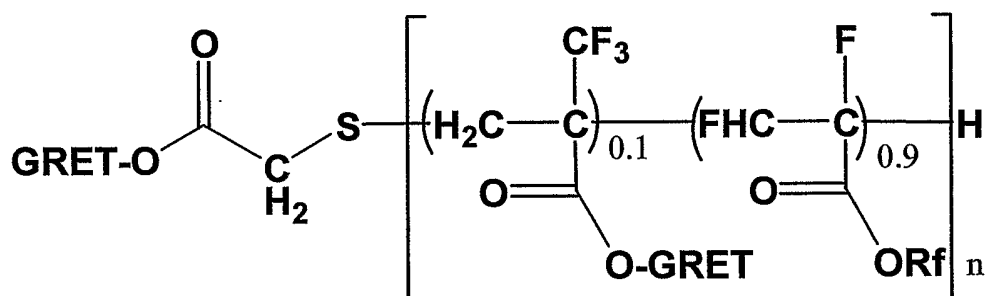
Le document EP1067222A1 décrit un procédé de fabrication en continu d'une fibre optique plastique à gradient d'indice comprenant :

- la préparation de deux compositions liquides d'indice de réfraction différent, d'indice de réfraction différent, comprenant chacune au moins un polymère P, l'une desdites compositions, dite première composition, comprenant en outre au moins le composé M1, un photo amorceur de réticulation étant présent dans au moins une desdites compositions liquides,
- le mélange actif de ces compositions liquides notamment en modifiant les écoulements sous pression des compositions liquides,
- le filage de ce mélange,
- 30 - une photoréticulation conduisant à un réseau tridimensionnel réticulé,
- le bobinage de la fibre optique plastique à gradient d'indice réticulée.

Le polymère P et le composé M1 sont choisis tels que :

- le polymère P est de masse molaire comprise entre 1000 et 20 000 et le composé M1 est de masse molaire comprise entre 100 et 1000,
- le composé M1 comprend au moins un groupement fonctionnel réactif choisi dans le groupe formé par les vinyls et les acrylates,
- le polymère P comprend au moins un groupement fonctionnel réactif choisi dans le groupe formé par les vinyls et les acrylates,
- l'un au moins des deux composés P et M1 est au moins mono fonctionnel, l'autre des deux composés P et M1 est au moins bi-fonctionnel,

Le polymère réactif P présenté est un poly α fluorométhacrylate et de formule suivante :



où :

GRET représente le groupement photoréticulable

-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-CO-C(CH₃)=CH₂, et où Rf représente le groupement CH(CF₃)₂, servant à ajuster l'indice de réfraction.

Ce polymère P est mélangé à un diluant réactif composé de deux monomères en proportions différentes selon le mélange, les deux monomères étant (M1) l' α -fluoroacrylate d'hexafluoroisopropyle et (M2) l' α,β -difluoroacrylate de trichloroéthyle.

La fibre finale est un matériau réticulé dont le squelette est celui d'un polyméthacrylate fluoré.

Le temps de fabrication de cette fibre optique plastique bien que satisfaisant pour certaines applications, est néanmoins trop long pour des applications industrielles.

L'invention a pour but de pallier ces problèmes et plus largement de fournir une composition liquide photoréticulable pour fibre optique plastique (à gradient d'indice ou à saut d'indice) pour des transmissions de données qui permette d'atteindre des vitesses de production élevées— soit
5 typiquement à partir de 100 m/min - , qui soit simple à mettre en œuvre et peu onéreuse .

A cet effet la présente invention propose une composition liquide photoréticulable, destinée à former un matériau polymère au moins partiellement réticulé pour l'obtention d'une fibre optique plastique,
10 comprenant :

- un photoamorceur,
- au moins un composé photoréactif comprenant un premier groupement fonctionnel photoréactif choisi parmi les acrylates et les méthacrylates,
- 15 - un polymère photoréactif comprenant un deuxième groupement fonctionnel photoréactif,
- l'un au moins du composé et du polymère est au moins monofonctionnel, l'autre au moins du composé et du polymère est au moins bifonctionnel,
- 20 **caractérisée en ce que** ledit deuxième groupement fonctionnel photoréactif est un acrylate distinct d'un méthacrylate et en ce que ladite composition comprend une proportion inférieure ou égale à 20% en mole de méthacrylate(s).

Les groupements fonctionnels acrylates présentent une réactivité
25 plus élevée en polymérisation radicalaire que les groupements fonctionnels méthacrylates. Le polymère est par exemple de masse molaire comprise entre 1000 et 20 000.

En privilégiant un squelette polyacrylate, la vitesse de photo-polymérisation est inférieure à 0,1 s et la vitesse de filage peut atteindre
30 jusqu'à 100 m/min pour des diamètres de fibre supérieurs à 500 µm voire même supérieurs à 1mm.

Une telle vitesse de filage implique que la composition photoréticulable polymérise en masse sur de larges épaisseur (supérieures à 500 μm) extrêmement rapidement (en moins de 0,1 seconde) de façon à ce que la polymérisation soit complète et que le matériau soit homogène pour
5 obtenir de bonnes propriétés de transmission optique et de bonnes propriétés mécaniques.

De nombreuses compositions de l'état de l'art ne permettent pas une polymérisation aussi rapide. La photo-polymérisation est trop souvent incomplète (la partie centrale de la fibre reste liquide ou à peine gélifiée)
10 conduisant à une structure du matériau réticulé très hétérogène.

Ainsi, il n'existe pas actuellement de fibres optiques à squelette polyacrylate, en raison de leur température de transition vitreuse (T_g) qui est généralement très inférieure à celle de leurs homologues méthacryliques.

Le matériau obtenu selon l'invention, grâce à sa nature réticulée,
15 conserve de bonnes propriétés thermomécaniques jusqu'à des températures élevées.

De plus, la diversité des acrylates photoréactifs commerciaux (polymères et monomères) permet d'atteindre un panel de propriétés mécaniques, thermiques, optiques et modulables à la différence des fibres
20 en PMMA dont les propriétés sont gouvernées par les caractéristiques intrinsèques du matériau.

Les applications des fibres optiques plastiques sont vastes : le multimédia embarqué (automobile, aéronautique), les réseaux résidentiels, les réseaux locaux, les interconnexions.

25 En outre, la réactivité augmente de manière surprenante lorsque la proportion en méthacrylate est abaissée à 20% ou au-dessous : la réactivité est alors principalement gouvernée par celle des acrylates.

La grande réactivité de ces compositions photo-réticulables permet la polymérisation d'une épaisseur de 500 μm à plus de 1 mm en moins de
30 0,1 seconde. Cette importante réactivité va de manière surprenante de pair avec l'obtention d'une fibre de constitution parfaitement homogène. Cette homogénéité est un facteur clé gouvernant les propriétés optiques et

mécaniques de la fibre. La vitesse de filage est ainsi encore augmentée et peut dépasser les 100 m/min.

L'utilisation, en petite quantité, de composés photoréactifs méthacrylates contribue toutefois à conférer de meilleures propriétés thermomécaniques.

Dans un mode de réalisation préféré, la composition comprend une proportion inférieure ou égale à 5% en mole de méthacrylate.

Dans un mode de réalisation préféré, la composition comprend de 0 à 30% en poids de fluor.

La fibre optique de l'art antérieur souffre de problèmes d'adhésion et n'est donc pas susceptible d'être recouverte d'une autre couche pour former par exemple une matrice d'enrubannage.

En limitant voire supprimant les groupements fluorés on favorise l'adhésion sur le matériau polymère et l'on rend également possible la solubilisation d'additifs (pigments, charges, stabilisants, colorants, agents retardateurs de feu...) dans la composition.

Le photoamorceur peut être choisi parmi l'un ou plusieurs des photoamorceurs suivants : les α -hydroxyacétophénones, les dérivés α -dicarbonylés et de préférence les acylphosphines oxydes.

Typiquement, sa concentration varie entre 0,01% et 5% en poids.

Pour les applications nécessitant une pénétration en profondeur des photons émis par la lampe (supérieure à 100 μ m), et ce afin d'assurer un traitement uniforme sur l'intégralité de l'épaisseur du matériau, il est nécessaire que le choix du photoamorceur s'oriente vers des composés dont les produits de photolyse n'absorbent pas dans le spectre d'émission de la lampe utilisée, source du rayonnement ultraviolet. Ainsi les monoacycle phosphines et les bis acyle phosphines sont particulièrement adaptées pour ce type d'applications.

La composition peut comprendre en outre un thermoamorceur choisi parmi les peroxycarbonates, les diazoïques, les peroxydes, pour augmenter si nécessaire le taux de réticulation par passage dans un four après l'irradiation de type ultraviolet.

Le composé photoréactif peut être de préférence choisi parmi l'un ou plusieurs des composés suivants : l'isobornyle acrylate (IBOA), le triméthylol propanformal acrylate (CTFA), le 2-phénoxyéthyl acrylate, (PEA) l'hexane diol diacrylate (HDDA), le tricyclodécane diméthanol diacrylate, le triméthylol propane triacrylate (TMPTA), le triméthylol propane triacrylateéthoxylé 3 (EtOTMPTA), le glycéryl triacrylate propoxylé-3 (GPTA), le pentaérythrytol tétraacrylate (PETA), le di-triméthylol propane tétraacrylate (PETA), les dérivés de l'éthylène glycol diacrylés (PEG DA), les dérivés du néopentyl glycol propoxylé (NPG DA), les dérivés du Bisphénol A et les dérivés éthoxylés du Bisphénol A, les acrylates fluorés et les acrylates chlorés, et les homologues méthacryliques de ces composés.

Le polymère photoréactif peut être de préférence choisi parmi les polyesters acrylates et les polyesters acrylates chlorés et leurs mélanges avec les vinyls éthers.

Les polyesters acrylates, chlorés ou non, ne comportent pas de fonctions dommageables pour la transmission du signal (acide, alcool, amide, amine, urée, uréthane).

Des choix judicieux concernant la nature du squelette associé au groupement polyesteracrylate, et la fonctionnalité en groupements acryliques, permettront d'ajuster finement les propriétés mécaniques du polymère réticulé.

Dans certains cas, les polymères comporteront également des noyaux aromatiques, comme par exemple les dérivés du Bisphénol A et les dérivés éthoxylés du Bisphénol A, dans le but d'apporter des propriétés thermiques.

L'invention s'applique également à une fibre optique plastique à saut d'indice comprenant :

- une gaine obtenue à partir d'une composition dite de gaine telle que définie précédemment,
- un cœur entouré par la gaine et obtenu à partir d'une composition dite de cœur, telle que définie précédemment, et d'indice de réfraction supérieur à celui de la composition de gaine.

Le polymère pour le cœur peut être identique au polymère pour la gaine et en proportions différentes, de même que les photoamorceurs, tandis que le ou les composés photoréactifs de cœur peuvent être distincts de ceux de la gaine et ajustés pour faire varier l'indice de réfraction.

5 L'invention s'applique aussi à une fibre optique plastique à gradient d'indice obtenue à partir d'un mélange actif de deux compositions liquides telles que définies précédemment.

Ainsi le procédé de l'art antérieur déjà décrit peut tout à fait convenir pour fabriquer une fibre optique à gradient d'indice selon l'invention.

10 Les caractéristiques et objets de la présente invention ressortiront de la description détaillée donnée ci-après en regard d'exemples et de figures annexées, présentés à titre illustratif et nullement limitatif.

La figure 1 représente l'évolution de la vitesse de polymérisation en
15 fonction de la proportion molaire de méthacrylate.

La figure 2 représente de façon très schématique un procédé de fabrication d'une fibre plastique selon l'invention, en polyacrylate au moins partiellement réticulé par un rayonnement de type ultraviolet.

20

La figure 1 illustre l'évolution de la vitesse de polymérisation v (exprimée en g/mol.s) d'une composition à base d'un polymère photoréactif acrylique et d'un composé photoréactif méthacrylique à 25°C et en présence d'un photoamorceur, ceci en fonction de la proportion molaire de
25 méthacrylate t (exprimée en %).

On observe que la réactivité augmente significativement lorsque cette proportion en méthacrylate est abaissée à 20% ou au-dessous.

Exemple n°1 : procédé de fabrication d'une fibre plastique

30 On procède d'abord à la préparation d'une ou de plusieurs compositions liquides photoréticulables suivant la nature et l'application envisagées pour une fibre plastique finale F selon l'invention.

Dans la figure 2, la ou les compositions photoréticulables A_1 , de viscosité(s) contrôlée(s), sont injectées dans un réservoir 2 via une plaque d'injection 1.

Pour former une fibre optique à saut d'indice deux compositions sont
5 injectées via des trous d'injection distincts (non représentés) de la plaque d'injection 1 puis entrent en contact sans diffusion dans le réservoir 2.

Pour former une fibre optique à gradient d'indice deux compositions sont injectées via des trous d'injection distincts (non représentés) de la plaque d'injection 1 puis sont mélangées dans le réservoir 2 par exemple
10 comme dans le procédé de l'art antérieur déjà décrit dans le document EP1067222A1.

Chaque composition liquide photoréticulable contient :

- un photoamorceur,
- au moins un composé photoréactif, par exemple de masse molaire
15 comprise entre 100 et 1000, et comprenant au moins un premier groupement fonctionnel photoréactif acrylate ou méthacrylate,
- un polymère photoréactif, par exemple de masse molaire comprise entre 1000 et 20 000, comprenant un deuxième groupement fonctionnel photoréactif acrylate distinct d'un méthacrylate.

20 En outre, pour la formation du polymère réticulé, l'un au moins du composé et du polymère photoréactif est au moins monofonctionnel, l'autre au moins du composé et du polymère est au moins bifonctionnel. Par exemple, le composé comprend au moins deux fonctions acrylates ou méthacrylates et le polymère comprend au moins une seule fonction
25 acrylate.

Le réservoir 2 est sous pression afin d'en contrôler le débit et comprend par exemple une partie inférieure de forme conique 21 débouchant sur une filière 3. On procède ainsi au filage de la ou des compositions photoréticulables A_1 en un écoulement liquide E de diamètre
30 donné.

Puis l'écoulement E est irradié par passage dans un caisson d'irradiations à lampe ultraviolet (UV) 4, de forme cylindrique autour de l'écoulement E.

L'irradiation UV durcit la ou les compositions A₁ : la fibre plastique en matériau(x) photoréticulé(s) F est formée et, au moyen d'un cabestan 5, est enroulée sur une bobine 6.

La vitesse de filage peut atteindre 100 m/min grâce à la grande réactivité des groupements fonctionnels acrylates photoréactifs.

Dans une variante (non représentée), la composition A₁ peut comprendre en outre un thermoamorceur choisi parmi les peroxycarbonates, les diazoïque et les peroxydes pour augmenter si nécessaire le taux de réticulation. Dans cette variante, on utilise un four en aval de la lampe ultraviolet 4.

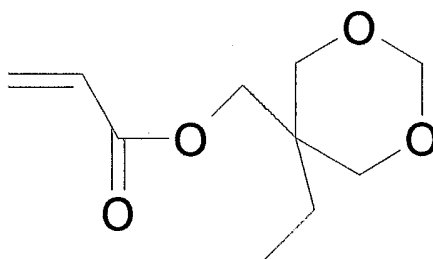
15 Exemple n°2 : fabrication d'une fibre optique plastique à saut d'indice

Pour la fabrication d'un cœur de fibre optique plastique, on prépare une première composition liquide photoréticulable, dite de cœur, de formulation suivante:

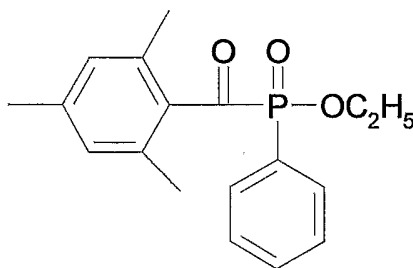
- 20 - 50,5% en poids d'un polymère photoréactif, transparent et sans méthacrylate tel qu'un polyester acrylate chloré par exemple difonctionnel en acrylate et par exemple déjà dilué dans le triméthylol propane triacrylate (TMPTA), on peut ainsi utiliser le produit CN 736 de la société CRAY VALLEY,
- 25 - 49,5% en poids d'un composé photoréactif de type monomère (faible masse molaire) et par exemple le dérivé diacrylé ethoxylé du bisphénol A, on peut ainsi utiliser le produit SR 349 de la société CRAY VALLEY,
- 30 - et 0,5% en poids par rapport au poids total en polymère et composé photoréactifs d'un photoamorceur par exemple le mono acyle phosphine (MAPO) tel que le Lucirin TPO-I de la société BASF.

Pour la fabrication d'une gaine de fibre optique plastique, on prépare une deuxième composition liquide photoréticulable, dite de gaine, de formulation suivante:

- 5
- 67,5% en poids du même polymère que celui de la composition de cœur,
 - 32,5% en poids d'un composé photoréactif de type monomère (faible masse molaire) et par exemple monofonctionnel en acrylate tel que le Cyclique Triméthylol Formal Acrylate (CTFA), par exemple le produit SR 531 de la société CRAY VALLEY de
- 10
- structure chimique suivante ,



- 15
- et 0,5% en poids par rapport au poids total en polymère et composé photoréactifs d'un photoamorceur par exemple le mono acyle phosphine (MAPO) tel que le Lucirin TPO-I de la société BASF de structure chimique suivante



La viscosité de la composition de cœur est de 5,3 Pa.s à 25°C et
20 celle de la composition de gaine est de 1,8 Pa.s à 25°C. Le polyester acrylate chloré confère une excellente dureté au polymère résultant.

La température de transition vitreuse T_g du cœur est égale à 80°C et celle de la gaine est de 70°C et sont mesurées par Analyse Mécanique Dynamique dite DMA ($\tan \delta$) de fréquence égale à 1Hz et de vitesse de montée égale à 3°C/min.

- 5 Les modules de stockage (G') et de pertes (G'') du cœur sont respectivement de 2340 MPa et 52 MPa à 20°C et ceux de la gaine sont respectivement de 3250 MPa et 180 MPa à 20°C.

La température de décomposition thermique du cœur est de 290°C sous balayage d'azote (valeur mesurée pour 10% de perte de poids) et celle
10 de la gaine est de 250°C.

Une fibre optique plastique de 500 μm de diamètre est obtenue à partir de ces compositions, par exemple par le procédé décrit en exemple 1.

L'indice de réfraction du cœur est de 1,524 à 25°C et celui de la gaine est de 1,494 à 25°C.

- 15 Son ouverture numérique est de 0,26 et cette fibre présente à 850 nm une atténuation inférieure à celle des fibres optiques en PMMA.

Dans une variante, on choisit un polyester acrylate chloré dilué dans un Glyceryl Triacrylate Propoxylé-3 (GPTA) tel que le produit CN 738 de la société CRAY VALLEY ou le produit EBECRYL 584 de la société UCB, ou
20 un polyester acrylate chloré dilué dans un hexane diol diacrylate (HDDA) tel que le produit EBECRYL 438 de la société UCB.

Dans une autre variante, on choisit comme photoamorceur un bis Acyl Phosphine (BAPO) comme par exemple l'Irgacure 819 de la société CIBA.

25

Exemple n°3 : réalisation d'une fibre optique plastique à gradient d'indice

Pour la fabrication d'une fibre optique plastique à gradient d'indice par exemple selon le procédé décrit dans EP1067222A1 on mélange activement deux compositions.

- 30 La première composition comprend :

- 80% en poids de CN 736,
- 20% en poids d' α -fluoroacrylate de trichloroéthyle (FATRICE),

- et 0,5% en poids par rapport au poids total en polymère et composé photoréactifs de BAPO.

Sa viscosité est de 3,4 Pa.s à 25°C et son indice de réfraction est de 1,502 à 25°C.

5 La deuxième composition comprend :

- 80% en poids de CN 736,
- 10% en poids de FATRICE,
- 10% en poids d' α -fluoroacrylate de trifluoroéthyle (FATRIFE),
- 0,5% en poids par rapport au poids total en polymère et composés photoréactifs de BAPO.

10

Sa viscosité est de 1,960 Pa.s à 25°C et son indice de réfraction: 1,492 à 25°C.

15 Exemple n°4 : fabrication d'une fibre optique plastique

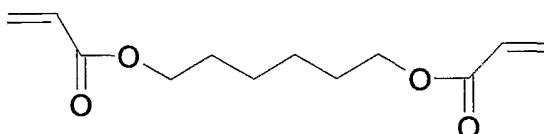
On prépare une composition liquide photoréticulable de formulation suivante:

20

- 83% en poids d'un polymère photoréactif sans méthacrylate tel qu'un polyester acrylate chloré par exemple difonctionnel en acrylate et par exemple déjà dilué dans le triméthylol propane triacrylate (TMPTA), on peut ainsi utiliser le produit CN 736 de la société CRAY VALLEY,

25

- 17% en poids d'un composé photoréactif de type monomère (faible masse molaire) et par exemple difonctionnel en acrylate, par exemple l'hexane diol diacrylate (HDDA), on peut ainsi utiliser le produit SR 238 de la société CRAY VALLEY de structure chimique suivante



- 1% poids par rapport au poids total en polymère et composé photoréactifs d'un photoamorceur par exemple le mono acyle phosphine (MAPO) tel que le Lucirin TPO-I de la société BASF.

La viscosité de la composition est de 2,9 Pa.s à 25°C. L'utilisation de
5 l'HDDA apporte à la composition une réactivité adaptée au procédé de mise en œuvre de la fibre. Le polyester acrylate chloré confère au matériau une excellente dureté.

Une fibre plastique de 500 µm de diamètre est obtenue à partir de cette composition, par exemple par le procédé décrit dans l'exemple 1.

10 La température de transition vitreuse T_g du matériau photoréticulé résultant est égale à 70°C et mesurée par DMA ($\tan \delta$).

Les modules de stockage et de pertes sont respectivement de 2940 MPa et 140 MPa à 20°C.

Sa température de décomposition thermique est de 260°C sous
15 balayage d'azote (valeur mesurée pour 10% de perte de poids).

Le polyester acrylate chloré garantissant en outre une excellente transparence optique, la composition peut être utilisée (en combinaison avec une autre composition photoréactive) pour fabriquer une fibre optique plastique. L'indice de réfraction de la composition est de 1,50 à 25°C.

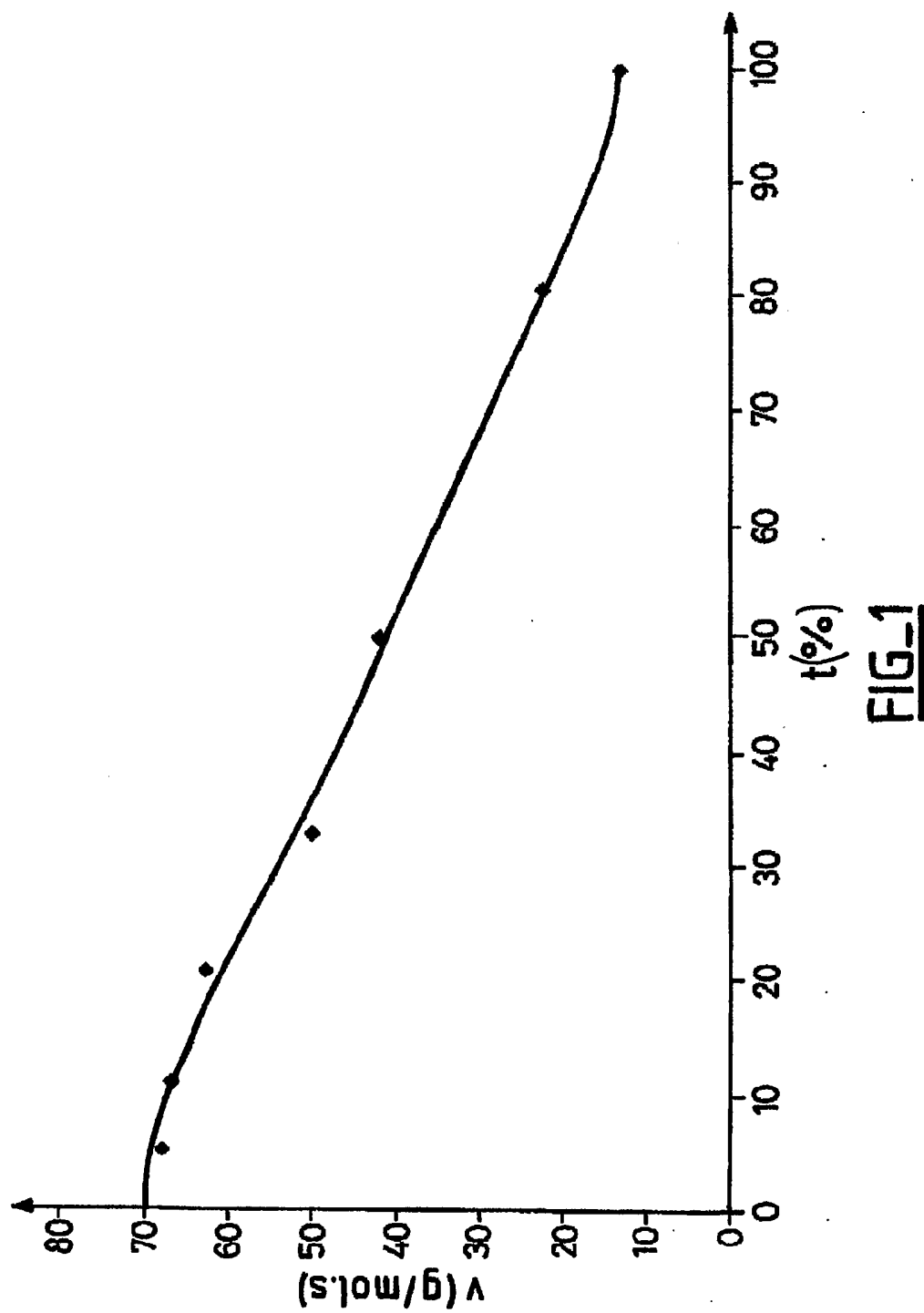
20 Dans une variante, on choisit comme polymère le produit CN 750 de la société CRAY VALLEY ou le produit EBECRYL 436 de la société UCB.

REVENDICATIONS

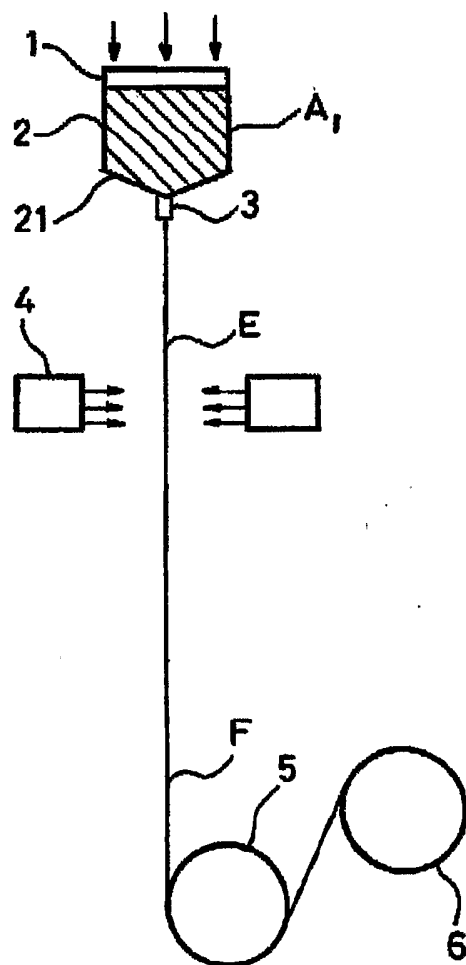
1. Composition liquide photoréticulable (A_1), destinée à former un matériau polymère au moins partiellement réticulé pour l'obtention d'une fibre optique plastique (F), comprenant :
- 5
- un photoamorceur,
 - au moins un composé photoréactif comprenant un premier groupement fonctionnel photoréactif choisi parmi les acrylates et méthacrylates,
 - un polymère photoréactif comprenant un deuxième groupement
- 10
- fonctionnel photoréactif,
 - l'un au moins du composé et du polymère est au moins monofonctionnel, l'autre au moins du composé et du polymère est au moins bifonctionnel,
- caractérisée en ce que** ledit groupement fonctionnel photoréactif est
- 15
- un acrylate distinct d'un méthacrylate et en ce que ladite composition comprend une proportion inférieure ou égale à 20% en mole de méthacrylate(s).
2. Composition liquide photoréticulable (A_1) selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle comprend une proportion inférieure ou égale
- 20
- à 5% en mole de méthacrylate(s).
3. Composition liquide photoréticulable (A_1) selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce qu'elle comprend de 0 à 30% en poids de fluor.
4. Composition liquide photoréticulable (A_1) selon l'une des revendications
- 25
- 1 à 3 caractérisée en ce que le photoamorceur est choisi parmi l'un ou plusieurs des photoamorces suivants : les α -hydroxyacétophénones, les dérivés α -dicarbonylés et de préférence les acylphosphines oxydes.
5. Composition liquide photoréticulable (A_1) selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce qu'elle comprend un thermoamorceur choisi
- 30
- parmi les peroxycarbonates, les diazoïques et les peroxydes.

6. Composition liquide photoréticulable (A_1) selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que le composé photoréactif choisi parmi l'un ou plusieurs des composés suivants : l'isobornyle acrylate, le triméthylol propanformal acrylate, le 2-phénoxyéthyl acrylate, l'hexane diol diacrylate, le tricyclodécane diméthanol diacrylate, le triméthylol propane triacrylate, le triméthylol propane triacrylate éthoxylé 3, le glycéryl triacrylate propoxylé-3, le pentaérythrytol tétraacrylate, le di-triméthylol propane tétraacrylate, les dérivés de l'éthylène glycol diacrylés, les dérivés de néopentyl glycol propoxylé, les dérivés du Bisphénol A et les dérivés éthoxylés du Bisphénol A, les acrylates fluorés et les acrylates chlorés, les méthacrylates fluorés et les méthacrylates chlorés et leurs mélanges avec des vinyls éthers et les homologues méthacryliques de ces composés.
7. Composition liquide photoréticulable (A_1) selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que le polymère photoréactif est choisi parmi les polyester acrylates et les polyester acrylates chlorés et leurs mélanges avec les vinyls éthers.
8. Fibre optique plastique à saut d'indice (F) comprenant :
- une gaine obtenue à partir d'une composition dite de gaine selon l'une des revendications 1 à 7,
 - un cœur entouré par la gaine et obtenu à partir d'une composition dite de cœur selon l'une des revendications 1 à 7, d'indice de réfraction supérieur à celui de ladite composition de gaine.
9. Fibre optique plastique à gradient d'indice (F) obtenue à partir d'un mélange actif de deux compositions liquides (A_1) selon l'une des revendications 1 à 7.

1/2



2/2

FIG_2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/001199

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/67 C09D175/00 C03C25/10 C08F283/00 C08F290/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08G C09D C03C C08L C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	EP 1 178 064 A (CIT ALCATEL) 6 February 2002 (2002-02-06)	1-4,6,7, 9
Y	* abrégé * page 6, lines 19-24; claims 2,6,1-9,12-15 page 2, lines 1-10	5,8
X	EP 1 067 222 A (CIT ALCATEL) 10 January 2001 (2001-01-10) * exemples *	1-9
X	DE 197 57 090 A (HERBERTS GMBH) 1 April 1999 (1999-04-01) abstract; claims 1,2; examples 1,2	1-7
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 2004

Date of mailing of the international search report

11/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/001199

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	US 6 048 911 A (SHUSTACK PAUL J ET AL) 11 April 2000 (2000-04-11)	1-4,6,7
Y	* abrégé ; colonne 5, ligne 26-40 * column 8, lines 25-37 column 4, lines 31,5-7,12,13,45-47 -----	8,9
X	US 6 042 943 A (LEVY ALVIN C) 28 March 2000 (2000-03-28)	1-4,6,7
Y	abstract; claims 1,32,35,40,11,26,29 -----	8,9
X	US 5 881 194 A (DUECKER DAVID CLARKE) 9 March 1999 (1999-03-09) * abrégé * column 8, lines 10-15; claims 1,6 column 6, lines 17-26 -----	1-9
Y	EP 0 990 509 A (CIT ALCATEL) 5 April 2000 (2000-04-05) * revendications 2,3,6,8,10 ; abrégé * page 3, lines 23-43 -----	5,8
Y	GB 2 163 443 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 26 February 1986 (1986-02-26) * page 1, ligne 1-10 ; page 1, ligne 30 - page 2, ligne 5 ; page 2, ligne 13-33 ; exemples *claims 1,6 -----	8,9
Y	EP 0 256 765 A (MITSUBISHI RAYON CO) 24 February 1988 (1988-02-24) abstract; claims 1-15 -----	8,9
A	DE 39 40 898 A (WILDE DENTAL GMBH) 13 June 1991 (1991-06-13) * revendications * abstract -----	1-9
A	US 4 806 574 A (COADY CLIVE J ET AL) 21 February 1989 (1989-02-21) * abrégé * column 2, lines 51-58; claims 1-9 -----	1-9
A	US 5 566 027 A (SAITOH OSAMU ET AL) 15 October 1996 (1996-10-15) * abrégé ; exemples * column 1, line 53 - column 2, line 2 -----	1-9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 January 1998 (1998-01-30) & JP 09 243835 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 19 September 1997 (1997-09-19) abstract -----	1-9
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/001199

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 41 35 523 A (SIEMENS AG ; MICROQUARTZ GES FUER QUARZGLAS (DE)) 29 April 1993 (1993-04-29) * revendications * abstract -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2004/001199

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1178064	A	06-02-2002	US 6489376 B1 CN 1336405 A EP 1178064 A1 JP 2002060444 A US 2003045599 A1	03-12-2002 20-02-2002 06-02-2002 26-02-2002 06-03-2003
EP 1067222	A	10-01-2001	FR 2795997 A1 CN 1283713 A EP 1067222 A1 JP 2001059912 A US 6576166 B1	12-01-2001 14-02-2001 10-01-2001 06-03-2001 10-06-2003
DE 19757090	A	01-04-1999	DE 19757090 A1	01-04-1999
US 6048911	A	11-04-2000	BR 9807340 A CA 2285370 A1 CN 1121436 B EP 0964881 A1 IL 131199 A JP 2002512587 T NO 993874 A TW 462954 B WO 9931161 A1	05-02-2002 24-06-1999 17-09-2003 22-12-1999 31-07-2003 23-04-2002 27-09-1999 11-11-2001 24-06-1999
US 6042943	A	28-03-2000	US 5985952 A WO 02096180 A1	16-11-1999 05-12-2002
US 5881194	A	09-03-1999	US 6122428 A US 6449413 B1 AT 141301 T AU 622752 B2 AU 4853290 A DE 69028051 D1 DE 69028051 T2 DK 407004 T3 EP 0407004 A2 ES 2090096 T3 GR 3020823 T3 JP 3039314 A JP 3444855 B2 JP 2001215373 A JP 3441725 B2 JP 2003185895 A KR 204260 B1	19-09-2000 10-09-2002 15-08-1996 16-04-1992 10-01-1991 19-09-1996 02-01-1997 09-12-1996 09-01-1991 16-10-1996 30-11-1996 20-02-1991 08-09-2003 10-08-2001 02-09-2003 03-07-2003 15-06-1999
EP 0990509	A	05-04-2000	FR 2784196 A1 AT 216952 T DE 69901375 D1 DE 69901375 T2 DK 990509 T3 EP 0990509 A1 ES 2177206 T3 JP 2000147295 A US 6428893 B1	07-04-2000 15-05-2002 06-06-2002 05-09-2002 26-08-2002 05-04-2000 01-12-2002 26-05-2000 06-08-2002
GB 2163443	A	26-02-1986	JP 61021117 A	29-01-1986
EP 0256765	A	24-02-1988	JP 63208805 A	30-08-1988

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2004/001199

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0256765 A		JP 63243903 A	11-10-1988
		JP 63249112 A	17-10-1988
		JP 63040104 A	20-02-1988
		CA 1317063 C	27-04-1993
		CA 1317064 C	27-04-1993
		DE 3777911 D1	07-05-1992
		DE 3785520 D1	27-05-1993
		DE 3785520 T2	18-11-1993
		EP 0256765 A1	24-02-1988
		EP 0257863 A1	02-03-1988
		KR 9614120 B1	14-10-1996
		US 5022737 A	11-06-1991
		US 5238974 A	24-08-1993
DE 3940898 A	13-06-1991	DE 3940898 A1	13-06-1991
US 4806574 A	21-02-1989	CA 1270090 A1	05-06-1990
		DE 3677423 D1	14-03-1991
		EP 0209641 A2	28-01-1987
		JP 2035941 C	28-03-1996
		JP 4075858 B	02-12-1992
		JP 62021734 A	30-01-1987
US 5566027 A	15-10-1996	JP 6298886 A	25-10-1994
JP 09243835 A	19-09-1997	NONE	
DE 4135523 A	29-04-1993	DE 4135523 A1	29-04-1993
		WO 9309451 A1	13-05-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Requête internationale No
PCT/FR2004/001199

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08G18/67 C09D175/00 C03C25/10 C08F283/00 C08F290/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F C08G C09D C03C C08L C09J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
X	EP 1 178 064 A (CIT ALCATEL) 6 février 2002 (2002-02-06)	1-4, 6, 7, 9
Y	* abrégé * page 6, ligne 19-24; revendications 2, 6, 1-9, 12-15 page 2, ligne 1-10	5, 8
X	EP 1 067 222 A (CIT ALCATEL) 10 janvier 2001 (2001-01-10) * exemples * page 3, ligne 3-27, 41-48; revendications 1, 4, 6	1-9
X	DE 197 57 090 A (HERBERTS GMBH) 1 avril 1999 (1999-04-01) abrégé; revendications 1, 2; exemples 1, 2	1-7
	----- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 novembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/11/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No
PCT/FR2004/001199

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
X	US 6 048 911 A (SHUSTACK PAUL J ET AL) 11 avril 2000 (2000-04-11)	1-4,6,7
Y	* abrégé ; colonne 5, ligne 26-40 * colonne 8, ligne 25-37 colonne 4, ligne 31,5-7,12,13,45-47 -----	8,9
X	US 6 042 943 A (LEVY ALVIN C) 28 mars 2000 (2000-03-28)	1-4,6,7
Y	abrégé; revendications 1,32,35,40,11,26,29 -----	8,9
X	US 5 881 194 A (DUECKER DAVID CLARKE) 9 mars 1999 (1999-03-09) * abrégé * colonne 8, ligne 10-15; revendications 1,6 colonne 6, ligne 17-26 -----	1-9
Y	EP 0 990 509 A (CIT ALCATEL) 5 avril 2000 (2000-04-05) * revendications 2,3,6,8,10 ; abrégé * page 3, ligne 23-43 -----	5,8
Y	GB 2 163 443 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 26 février 1986 (1986-02-26) * page 1, ligne 1-10 ; page 1, ligne 30 - page 2, ligne 5 ; page 2, ligne 13-33 ; exemples *revendications 1,6 -----	8,9
Y	EP 0 256 765 A (MITSUBISHI RAYON CO) 24 février 1988 (1988-02-24) abrégé; revendications 1-15 -----	8,9
A	DE 39 40 898 A (WILDE DENTAL GMBH) 13 juin 1991 (1991-06-13) * revendications * abrégé -----	1-9
A	US 4 806 574 A (COADY CLIVE J ET AL) 21 février 1989 (1989-02-21) * abrégé * colonne 2, ligne 51-58; revendications 1-9 -----	1-9
A	US 5 566 027 A (SAITOH OSAMU ET AL) 15 octobre 1996 (1996-10-15) * abrégé ; exemples * colonne 1, ligne 53 - colonne 2, ligne 2 -----	1-9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 janvier 1998 (1998-01-30) & JP 09 243835 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 19 septembre 1997 (1997-09-19) abrégé -----	1-9
	----- -/--	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Requête internationale No
PCT/FR2004/001199

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
A	DE 41 35 523 A (SIEMENS AG ; MICROQUARTZ GES FUER QUARZGLAS (DE)) 29 avril 1993 (1993-04-29) * revendications * abrégé -----	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Requête internationale No
PCT/FR2004/001199

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1178064	A	06-02-2002	US 6489376 B1	03-12-2002
			CN 1336405 A	20-02-2002
			EP 1178064 A1	06-02-2002
			JP 2002060444 A	26-02-2002
			US 2003045599 A1	06-03-2003
EP 1067222	A	10-01-2001	FR 2795997 A1	12-01-2001
			CN 1283713 A	14-02-2001
			EP 1067222 A1	10-01-2001
			JP 2001059912 A	06-03-2001
			US 6576166 B1	10-06-2003
DE 19757090	A	01-04-1999	DE 19757090 A1	01-04-1999
US 6048911	A	11-04-2000	BR 9807340 A	05-02-2002
			CA 2285370 A1	24-06-1999
			CN 1121436 B	17-09-2003
			EP 0964881 A1	22-12-1999
			IL 131199 A	31-07-2003
			JP 2002512587 T	23-04-2002
			NO 993874 A	27-09-1999
			TW 462954 B	11-11-2001
			WO 9931161 A1	24-06-1999
US 6042943	A	28-03-2000	US 5985952 A	16-11-1999
			WO 02096180 A1	05-12-2002
US 5881194	A	09-03-1999	US 6122428 A	19-09-2000
			US 6449413 B1	10-09-2002
			AT 141301 T	15-08-1996
			AU 622752 B2	16-04-1992
			AU 4853290 A	10-01-1991
			DE 69028051 D1	19-09-1996
			DE 69028051 T2	02-01-1997
			DK 407004 T3	09-12-1996
			EP 0407004 A2	09-01-1991
			ES 2090096 T3	16-10-1996
			GR 3020823 T3	30-11-1996
			JP 3039314 A	20-02-1991
			JP 3444855 B2	08-09-2003
			JP 2001215373 A	10-08-2001
			JP 3441725 B2	02-09-2003
			JP 2003185895 A	03-07-2003
			KR 204260 B1	15-06-1999
EP 0990509	A	05-04-2000	FR 2784196 A1	07-04-2000
			AT 216952 T	15-05-2002
			DE 69901375 D1	06-06-2002
			DE 69901375 T2	05-09-2002
			DK 990509 T3	26-08-2002
			EP 0990509 A1	05-04-2000
			ES 2177206 T3	01-12-2002
			JP 2000147295 A	26-05-2000
			US 6428893 B1	06-08-2002
GB 2163443	A	26-02-1986	JP 61021117 A	29-01-1986
EP 0256765	A	24-02-1988	JP 63208805 A	30-08-1988

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Requête Internationale No

PCT/FR2004/001199

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0256765	A		JP 63243903 A	11-10-1988
			JP 63249112 A	17-10-1988
			JP 63040104 A	20-02-1988
			CA 1317063 C	27-04-1993
			CA 1317064 C	27-04-1993
			DE 3777911 D1	07-05-1992
			DE 3785520 D1	27-05-1993
			DE 3785520 T2	18-11-1993
			EP 0256765 A1	24-02-1988
			EP 0257863 A1	02-03-1988
			KR 9614120 B1	14-10-1996
			US 5022737 A	11-06-1991
			US 5238974 A	24-08-1993
DE 3940898	A	13-06-1991	DE 3940898 A1	13-06-1991
US 4806574	A	21-02-1989	CA 1270090 A1	05-06-1990
			DE 3677423 D1	14-03-1991
			EP 0209641 A2	28-01-1987
			JP 2035941 C	28-03-1996
			JP 4075858 B	02-12-1992
			JP 62021734 A	30-01-1987
US 5566027	A	15-10-1996	JP 6298886 A	25-10-1994
JP 09243835	A	19-09-1997	AUCUN	
DE 4135523	A	29-04-1993	DE 4135523 A1	29-04-1993
			WO 9309451 A1	13-05-1993