

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/153473 A1

(43) Date de la publication internationale
23 décembre 2009 (23.12.2009)

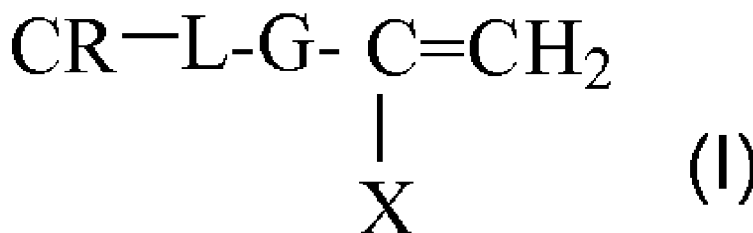
PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
C08F 293/00 (2006.01) *G11B 7/24* (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/050913
- (22) Date de dépôt international :
15 mai 2009 (15.05.2009)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0853429 27 mai 2008 (27.05.2008) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue d'Estienne
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LE
CROM, Christophe [FR/FR]; Chemin de vignau,
F-64110 Jurancon (FR). BOURRIGAUD, Sylvain
[FR/FR]; 42 rue du gui, F-64000 Pau (FR).
CAZAUMAYOU, Sylvie [FR/FR]; 7 impasse du faisán
d'or, F-40100 Dax (FR).
- (74) Mandataire : LHOSTE, Catherine; Arkema France,
Département Propriété Industrielle, 420 rue d'Estienne
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- Déclarations en vertu de la règle 4.17 :
— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii)
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : BLOCK COPOLYMER CONTAINING A PHOTOACTIVE MONOMER BEARING A PHOTOISOMERIZABLE GROUP, USE THEREOF IN A 3D OPTICAL MEMORY

(54) Titre : COPOLYMÈRE À BLOCS CONTENANT UN MONOMÈRE PHOTOACTIF PORTEUR D'UN GROUPEMENT PHOTOISOMÉRISABLE, SON UTILISATION DANS UNE MÉMOIRE OPTIQUE 3D



(57) Abstract : The invention relates to a block copolymer comprising: • at least one soft block A having a T_g between -55°C and 0°C, preferably between -40°C and -1°C and • at least one block B comprising at least one photoactive monomer bearing a photoisomerizable chromophore. The photoactive monomer has the formula (I) : in which: • X denotes H or CH₃; • G denotes -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, a substituted or unsubstituted phenyl group or else -NR-C(=O)-, NR being connected to L and R being H or a C₁-C₁₀ alkyl group; • L denotes a spacer group; • CR denotes a photoisomerizable chromophore. The block copolymer makes it possible to obtain a 3D optical memory. The invention also relates to this 3D optical memory.

(57) Abrégé : L'invention est relative à un copolymère à blocs comprenant : • au moins un bloc mou A présentant une T₉ comprise entre -55°C et 0°C, de préférence entre -40°C et -1°C et • au moins un bloc B comprenant au moins un monomère photoactif porteur d'un chromophore photoisomérisable. Le monomère photoactif présente la formule (I) : dans laquelle : • X désigne H ou CH₃; • G désigne -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, un groupement phényle, substitué ou non, ou bien -NR-C(=O)-, NR étant relié à L et R étant H ou un groupement alkyle en C₁-C₁₀; • L désigne un groupement espaceur; • CR désigne un chromophore photoisomérisable. Le copolymère à blocs permet d'obtenir une mémoire optique 3D. L'invention est aussi relative à cette mémoire optique 3D.



WO 2009/153473 A1

- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)*

Copolymère à blocs contenant un monomère photoactif porteur d'un groupement photoisomérisable, son utilisation dans une mémoire optique 3D

[Domaine technique]

5 Le développement considérable des systèmes d'informations numériques a entraîné un besoin grandissant de disposer d'unités de stockage de données de grande capacité, compactes et qui assurent la préservation des données pendant une longue durée pouvant excéder 50 années. Le stockage optique est l'une des technologies qui est disponible pour stocker les données (voir à ce propos, SPIE « Conference on nano-
10 and micro-optics for information systems » August 4, 2003, paper 5225-16).

La technologie qui est envisagée dans la présente invention est plus particulièrement celle du stockage optique en 3 dimensions (3D), telle qu'elle est décrite dans les demandes internationales **WO 01/73779** et **WO 03/070689** ainsi que dans Japanese
15 Journal of Applied Physics, Vol. 45, N°28, 2006, pp. 1229-1234. Elle repose sur l'utilisation d'un chromophore photoisomérisable qui se présente sous deux formes isomères thermodynamiquement stables interconvertibles sous l'effet d'une irradiation lumineuse de longueur d'onde appropriée. Lorsque aucune donnée n'a été encore enregistrée, l'une des deux formes est majoritaire. Pour l'écriture de données, on
20 provoque la conversion de cette forme isomère à l'autre par irradiation lumineuse ayant une longueur d'onde appropriée. La conversion peut résulter d'une interaction optique directe ou indirecte (par ex. multiphotonique).

La présente invention est relative à un polymère permettant de faire du stockage
25 optique de données en 3D. Elle est relative aussi au matériau obtenu à partir de ce polymère ainsi qu'à la mémoire optique en 3D, notamment sous forme de disque.

[Problème technique]

Dans la demande **WO 03/070689**, les chromophores sont rattachés à un polymère
30 grâce à la (co)polymérisation de monomères porteurs desdits chromophores. La demande **WO 2006/075327** enseigne par ailleurs l'intérêt à augmenter la concentration en chromophores de façon à améliorer la sensibilité d'enregistrement de la mémoire optique. Cependant, lorsque la concentration en monomères porteurs des chromophores augmente, les propriétés mécaniques du polymère sont affectées et le
35 matériau obtenu est soit trop fragile soit trop mou pour pouvoir être manipulable

facilement. Le besoin existe donc de mettre au point un matériau rigide utilisable dans le domaine du stockage optique 3D présentant une bonne aptitude à la lecture et à l'écriture des données.

- 5 La Demanderesse a constaté que les copolymères à blocs tels que définis à la revendication 1 ou le mélange tel que défini aux revendications 25 à 27 répondent à ce besoin.

[Art antérieur]

- 10 Le brevet américain **US 5023859** décrit une mémoire optique basée sur l'utilisation d'un polymère porteur d'un groupe photosensible du type stilbène, spiropyrane, azobenzène, bisazobenzène, trisazobenzène ou azoxybenzène. Le polymère peut être un polymère à blocs mais la nature exacte de ce polymère à blocs n'est pas précisée.
- 15 La demande internationale **WO 01/73779** décrit une unité de stockage optique dans laquelle l'information est stockée grâce à la transition cis-/trans d'une molécule (chromophore) ayant une double liaison C=C. La molécule peut être notamment un diarylalkylène de formule $Ar_1R_1C=CR_2Ar_2$ qui peut être lié à un polymère.
- 20 La demande internationale **WO 03/070689** décrit un polymère porteur d'un chromophore de type diarylalkylène. Le polymère peut être un poly(alkylacrylate) ou un copolymère du poly(alkylacrylate) notamment un copolymère avec le styrène. Il peut s'agir aussi de polyméthacrylate de méthyle. Il n'est pas précisé qu'il puisse s'agir d'un copolymère à blocs ni que le chromophore est présent dans un des blocs en
- 25 particulier.

La demande internationale **WO 2006/075328** décrit des composés de type diarylalkylène pouvant servir dans le stockage optique.

- 30 La demande internationale **WO 2006/075327** décrit des polymères ayant des chromophores de type diarylalkylène. Il est fait mention d'un effet coopératif (« cooperative effect ») lorsque la concentration en chromophores augmente.

- La demande internationale **WO 2006/075329** décrit une mémoire 3D sous forme de
- 35 disque.

[Brève description de l'invention]

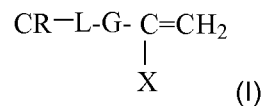
L'invention est relative à un copolymère à blocs comprenant :

- au moins un bloc mou A présentant une T_g comprise entre -55°C et 0°C , de préférence comprise entre -40°C et -1°C ,
- au moins un bloc B comprenant au moins un monomère photoactif porteur d'un chromophore photo-isomérisable.

Selon l'invention, au moins un bloc mou A ou au moins un bloc B signifie que le copolymère à blocs peut comprendre un ou plusieurs blocs A et un ou plusieurs blocs B.

En outre, le bloc B peut comprendre un ou plusieurs monomères photoactifs associé(s) à un autre monomère. En particulier, en plus du monomère photoactif, le bloc B peut comprendre avantageusement un monomère à effet coopératif.

Le monomère photoactif présente la formule (I) :



dans laquelle :

- X désigne H ou CH_3 ;
- G désigne $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, un groupement phényle, substitué ou non par un ou plusieurs substituants, ou bien $-\text{NR}-\text{C}(=\text{O})-$, NR étant relié à L et R étant H ou un groupement alkyle en C_1-C_{10} ;
- L désigne un groupement espaceur ;
- CR désigne un chromophore photo-isomérisable.

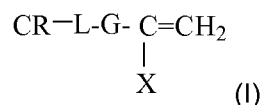
Le copolymère à blocs permet d'obtenir une mémoire optique 3D. L'invention est aussi relative au mélange comprenant le copolymère à blocs et un polymère qui est un thermoplastique, un élastomère thermoplastique ou un thermodurcissable ainsi qu'à une mémoire optique 3D comprenant le copolymère à blocs ou le mélange de polymères. L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'un copolymère à blocs ou d'un mélange de copolymères à blocs tels que décrits précédemment pour réaliser le stockage optique de données.

[Description détaillée]

T_g désigne la température de transition vitreuse d'un polymère, mesurée par DSC selon ASTM E1356. On parle aussi de la T_g d'un monomère pour désigner la T_g de l'homopolymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre M_n d'au moins 10000 g/mol, obtenu par polymérisation radicalaire dudit monomère. Ainsi, on dira que l'acrylate d'éthyle a une T_g de -24°C car l'homopolyacrylate d'éthyle a une T_g de -24°C . Tous les pourcentages sont donnés en poids, sauf mention contraire.

10 **On entend par monomère photoactif**, un monomère porteur d'un groupement chromophore CR photo-isomérisable. Le chromophore existe sous deux formes isomères, par exemple *cis/trans*. La conversion d'une forme à l'autre s'effectue sous l'action d'une irradiation lumineuse de longueur d'onde appropriée.

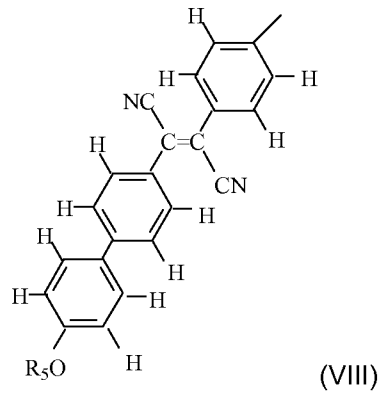
15 Selon l'invention, le monomère photoactif présente la formule (I) :



dans laquelle :

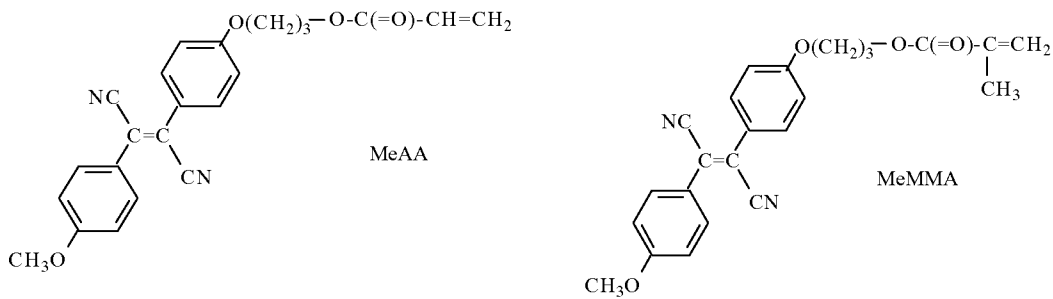
- X désigne H ou CH_3 ;
- G désigne $-\text{O-C(=O)-}$, $-\text{C(=O)-O-}$, un groupement phényle, substitué ou non par un ou plusieurs substituants, ou bien $-\text{NR-C(=O)-}$, NR étant relié à L et R étant H ou un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$;
- L désigne un groupement espaceur ;
- CR désigne un chromophore photoisomérisable.

25 Le groupement espaceur L a pour fonction d'améliorer la liberté de mouvement du chromophore par rapport à la chaîne du copolymère de façon à favoriser la conversion du chromophore d'une forme à l'autre. Ceci améliore la capacité et la vitesse de lecture. De préférence, L est choisi de telle sorte que G et CR soient reliés entre eux par un enchaînement de 2 atomes ou plus lesquels sont liés entre eux par des liaisons covalentes. L peut être choisi par exemple parmi les groupements $(\text{CR}_1\text{R}_2)_m$, $\text{O}(\text{CR}_1\text{R}_2)_m$, $(\text{OCR}_1\text{R}_2)_m$ ou $(\text{SCR}_1\text{R}_2)_m$ dans lequel m est un entier supérieur à 2, de préférence compris entre 2 et 10 et R_1 et R_2 désignent indépendamment H, halogène ou des groupements alkyle ou aryle. De préférence, R_1 et R_2 désignent H.



Les deux monomères suivants notés MeAA ou MeMMA sont tout particulièrement préférés :

5



10

En effet, ils présentent de bonnes caractéristiques optiques pour l'écriture et la lecture (voir à ce propos, Japan Journal of Applied Physics Vol.45, N°28, 2006, pp.1229-1234) :

15

20

- l'isomère *trans* présente une plus grande fluorescence que le *cis* ;
- l'isomère *trans* présente une large section efficace d'absorption biphotonique ;
- le déplacement de Stokes (« Stokes shift ») est supérieur à 100 nm (peu de recouvrement entre le spectre d'absorption et celui d'émission avec des pics respectivement vers 375 et 485 nm).

25

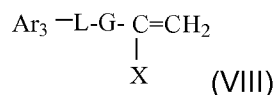
Ils sont de plus facilement copolymérisables avec une large gamme de monomères, en particulier par la technique de polymérisation radicalaire contrôlée. Enfin, ils présentent une grande stabilité car la barrière d'énergie d'isomérisation est supérieure à 80 kJ/mol.

On préfère les chromophores qui présentent un faible recouvrement, c'est-à-dire < 35%, voire mieux <20%, entre les spectres d'absorption et d'émission (voir à ce propos page 22 de **WO 2006/075327**). Ceci permet d'augmenter la concentration du chromophore et donc de favoriser l'effet coopératif sans nuire à la qualité du signal lors de la lecture. Le recouvrement dépend à la fois du déplacement de Stokes et de la largeur du pic. Le recouvrement est défini comme étant le pourcentage d'émission absorbé pour une solution du chromophore à 0,01 M dans une cuve de 1 cm de passage optique. De préférence, le déplacement de Stokes est > 100 nm. La mesure du déplacement de Stokes est bien connue de l'homme de l'art : on peut se référer notamment au document DEKKER encyclopedia of nanoscience and nanotechnology par James A. Schwartz et al., Edition : illustrated publié par CRC Press, 2004, pages 4014 et suivantes ou encore encyclopedia of Optical Engineering : Las-Pho, pages 1025 et suivantes, de Ronald G. Driggers, Edition illustrated publié par CRC Press, 2003. Ce déplacement est mesuré en comparant les spectres d'émission et d'absorption du chromophore dans un spectrofluorimètre du commerce. Ce déplacement représente une propriété physique d'un chromophore et est indépendant du type de spectrofluorimètre utilisé.

L'invention n'est pas limitée aux chromophores particuliers de type diarylalkylène mais peut s'appliquer aussi à d'autres chromophores photoisomérisables, comportant pas exemple des groupements stilbène, spiropyrane, azobenzène, bisazobenzène, trisazobenzène ou azoxybenzène. On trouve une liste de chromophores utilisables dans l'invention dans les documents suivants **US 5023859**, **US 6875833** et **US 6641889**.

25

On entend par monomère à effet coopératif, un composé de formule (VIII) :



dans laquelle :

- 30
- X, G et L ont les mêmes significations que pour le monomère photoactif ;
 - Ar₃ désigne un groupe aromatique substitué ou non par un ou plusieurs substituants.

Ce monomère à effet coopératif interagit avec le chromophore et/ou améliore l'effet coopératif entre les chromophores eux-mêmes, ce qui améliore la vitesse d'écriture. Une interprétation de l'effet coopératif est que le monomère modifie le micro-environnement du chromophore et favorise la photo-isomérisation.

5

Le substituant pour la formule (VIII) est choisi parmi :

(i) les halogènes ;

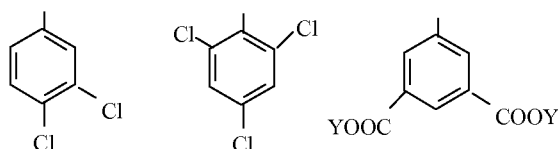
(ii) -COOY, -CONYY', -OY, -SY ou -C(=O)Y, Y et Y' désignant un groupe H ou alkyle en C₁-C₁₀.

10

(iii) -CYY'Y'', Y, Y', Y'' désignant un groupe H ou alkyle en C₁-C₁₀

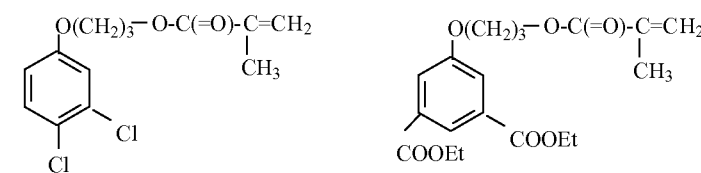
Avantageusement, Ar₃ est un groupe phényle. Avantageusement, le groupe halogène est le chlore. Encore plus avantageusement, Ar₃ est choisi parmi les groupes suivants :

15

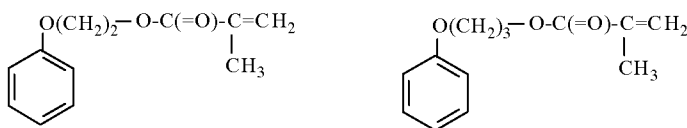


A titre d'exemples, on peut utiliser les monomères encombrés suivants :

20



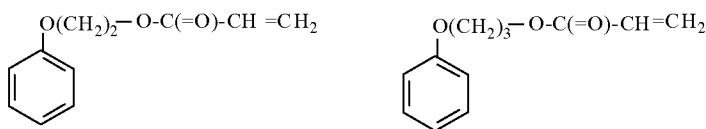
25



phenoxy ethyl methacrylate (PEMA)

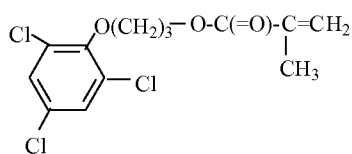
phenoxypropyl methacrylate (PPMA)

30



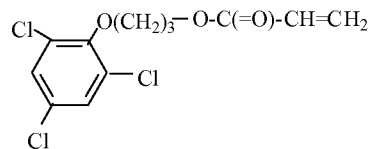
phenoxy ethyl acrylate (PEA)

phenoxypropyl acrylate (PPA)



TCLP

2,4,6 trichlorophenoxy propyl methacrylate



TCLPa

2,4,6 trichloro phenoxypropyl acrylate

- S'agissant du bloc A**, celui-ci peut être « rigide » ou « mou ». On considère que le bloc A est « rigide » lorsque sa température de transition vitreuse est supérieure à la température ambiante, 25°. On considère que le bloc A est « mou » lorsque sa température de transition vitreuse est inférieure à 25°C. Il présente selon l'invention une T_g comprise entre -55°C et 0°C, de préférence entre -40°C et -1°C et est donc mou. De préférence, il présente aussi une masse moyenne en nombre $M_n > 1000$ g/mol, avantageusement > 5000 g/mol, de préférence > 10000 g/mol.

Une des fonctions du bloc mou A est d'obtenir une tenue mécanique suffisante du matériau de stockage de mémoire.

- Le bloc mou A est obtenu à partir de la polymérisation d'au moins un monomère vinylique, vinylidénique, diénique, oléfinique, allylique ou (méth)acrylique de telle sorte que la combinaison de monomères conduise à une T_g du bloc A $< 20^\circ\text{C}$ et en particulier au plus égal à 0°C , par exemple compris entre -30°C et -3°C . Ces monomères sont choisis plus particulièrement parmi les monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou les styrènes substitués notamment l'alpha-méthylstyrène, les monomères acryliques tels que l'acide acrylique ou ses sels, les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ou de phényle, les acrylates d'hydroxyalkyle tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, les acrylates d'étheralkyle tels que l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les acrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les acrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les acrylates d'aminoalkyle tels que l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (ADAME), les acrylates fluorés, les acrylates silylés, les acrylates phosphorés tels que les acrylates de phosphate d'alkylèneglycol, les monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou ses sels, les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alcényle ou d'aryle tels que le méthacrylate de méthyle (MAM), de lauryle, de cyclohexyle, d'allyle, de phényle ou de naphtyle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle tels que le méthacrylate

de 2-hydroxyéthyle ou le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, les méthacrylates d'étheralkyle tels que le méthacrylate de 2-éthoxyéthyle, les méthacrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les méthacrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les méthacrylates d'aminoalkyle tels que le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (MADAME), les méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, les méthacrylates silylés tels que le 3-méthacryloylpropyltriméthylsilane, les méthacrylates phosphorés tels que les méthacrylates de phosphate d'alkylèneglycol, le méthacrylate d'hydroxy-éthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxy-éthylimidazolidinone, le méthacrylate de 2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)éthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou les acrylamides substitués, la 4-acryloylmorpholine, le N-méthylolacrylamide, le méthacrylamide ou les méthacrylamides substitués, le N-méthylolméthacrylamide, le chlorure de méthacrylamido-propyltriméthyl ammonium (MAPTAC), l'acide itaconique, l'acide maléique ou ses sels, l'anhydride maléique, les maléates ou hémimaléates d'alkyle ou d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol, la vinylpyridine, la vinylpyrrolidinone, les (alcoxy) poly(alkylène glycol) vinyl éther ou divinyl éther, tels que le méthoxy poly(éthylène glycol) vinyl éther, le poly(éthylène glycol) divinyl éther, les monomères oléfiniques, parmi lesquels on peut citer l'éthylène, le butène, l'hexène et le 1-octène ainsi que les monomères oléfiniques fluorés, et les monomères vinyldénique, parmi lesquels on peut citer le fluorure de vinyldène, seuls ou en mélange d'au moins deux monomères précités.

Le bloc mou A est obtenu de préférence à partir du styrène et/ou de monomère(s) (méth)acrylique(s) et/ou d'acrylate d'alkyle. De façon avantageuse, le bloc A comprend comme monomère(s) majoritaire(s) le styrène et/ou le MAM et/ou l'acrylate de butyle ou d'acrylate de 2 éthyl hexyle. De façon préférée, il comprend au moins 50 % d'acrylate de butyle ou d'acrylate de 2 éthyl hexyle.

30

Le bloc A est destiné à conférer les propriétés mécaniques de résistance et/ou de rigidité du matériau fini.

Suivant le procédé de préparation du copolymère à blocs, le bloc mou A peut contenir, en plus des monomères ci-dessus, des monomère(s) composant le(s) bloc(s) B,

notamment du monomère photoactif ou du monomère à effet coopératif. En effet, dans le cas où le bloc B est préparé lors d'une première étape, le bloc A peut contenir des résidus du ou des monomères constituant le bloc B. Ainsi si ce(s) monomère(s) résiduel(s) non entièrement polymérisé(s) est (sont) présent(s) dans le mélange réactionnel lorsque s'amorce la polymérisation conduisant au(x) bloc(s) A, le(s) bloc(s) A peu(ven)t comprendre du ou des monomère(s) initialement introduit(s) pour préparer le(s) bloc(s) B. Ainsi, par exemple, le bloc mou A peut comprendre en poids de 40 à 100% de styrène et/ou d'acrylate de butyle ou de 2 éthyl hexyle, de 0 à 30% d'au moins un comonomère choisi dans la liste définie précédemment et de 1 à 30% d'au moins un monomère photoactif, le total faisant 100%.

S'agissant du bloc B, celui-ci comprend au moins un monomère photoactif et éventuellement au moins un autre monomère copolymérisable avec le monomère photoactif. Le dit autre monomère peut être choisi dans la liste des monomères, définie précédemment pour le bloc A. Il peut s'agir aussi d'un monomère à effet coopératif. La teneur en poids en monomère photoactif dans le bloc B peut aller de 5 à 100%.

Selon une forme préférée, le monomère qui est copolymérisé avec le monomère photoactif est un monomère à effet coopératif. Il s'agit de préférence de TCLP, PEMA, TCLPa ou PEA. Le bloc B comprend par exemple en poids de 10 à 80% d'au moins un monomère photoactif, de 10 à 80 % d'au moins un monomère à effet coopératif et éventuellement un ou plusieurs autres comonomères choisis dans la liste précédente (le total faisant 100 %).

Suivant le procédé de préparation du copolymère à blocs, le bloc B peut contenir du ou des monomère(s) composant le(s) bloc(s) A. En effet, dans le cas où le bloc A est préparé lors d'une première étape, le bloc B peut contenir des résidus de monomères constituant le bloc A. Ainsi si ces monomères résiduels non entièrement polymérisé(s) sont présents dans le mélange réactionnel lorsque s'amorce la polymérisation conduisant au(x) bloc(s) B, le(s) bloc(s) B peu(ven)t comprendre du ou des monomère(s) initialement introduit(s) pour préparer le(s) bloc(s) A. Ainsi, par exemple, le bloc B peut comprendre en poids de 40 à 100% de monomère actif et/ou monomère à effet coopératif, de 0 à 60% d'au moins un monomère choisi dans la liste définie précédemment pour la synthèse du bloc A, le total faisant 100%.

S'agissant du copolymère à blocs de l'invention, celui-ci comprend au moins un bloc mou A et au moins un bloc B comprenant au moins un monomère photoactif.

Selon la définition donnée en 1996 par l'IUPAC dans ses recommandations sur la nomenclature des polymères, un copolymère à blocs est constitué de blocs adjacents qui sont constitutionnellement différents, c'est-à-dire de blocs comprenant des motifs dérivés de monomères différents ou d'un même monomère, mais selon une composition ou une distribution séquentielle des motifs différente. Un copolymère à blocs peut être par exemple un copolymère dibloc, tribloc ou en étoile.

10

De préférence, le copolymère à blocs est tel que le(s) bloc(s) A et le(s) bloc(s) B sont incompatibles, c'est-à-dire qu'ils présentent un paramètre d'interaction de Flory-Huggins $\chi_{AB} > 0$ à température ambiante (paramètre bien connu par l'homme du métier et décrit notamment dans l'ouvrage chimie et physico-chimie des polymères, par M. Fontanille et Y. Gnanou, Dunod 2002). Ceci entraîne une microséparation de phases avec formation d'une structure diphasique à l'échelle macroscopique. Le copolymère séquencé est alors nanostructuré c'est-à-dire qu'il se forme des domaines dont la taille est inférieure à 100 nm, de préférence comprise entre 5 et 50 nm. La nanostructuration présente comme avantage de conduire à un matériau transparent.

20 De plus, cela permet d'obtenir des domaines concentrés en chromophores car il n'y a pas de « dilution » par le(s) bloc(s) A, ce qui permet de favoriser l'effet coopératif entre chromophores (avec augmentation de la vitesse d'écriture).

Le copolymère à blocs est de préférence un copolymère tribloc B-A-B' comprenant un bloc central A relié par des liaisons covalentes à deux blocs latéraux B et B' (c'est-à-dire disposés de chaque côté du bloc central A). B et B' pouvant être identiques ou différents (ce type de copolymère est parfois aussi noté B-b-A-b-B'). Il peut s'agir aussi d'un copolymère tribloc A-B-A' comprenant un bloc central B relié par des liaisons covalentes à deux blocs latéraux A et A' (c'est-à-dire disposés de chaque côté du bloc central B) et qui comprennent des motifs chromophores. A et A' peuvent être identiques ou différents.

Toutefois, selon le procédé utilisé pour la synthèse du copolymère à blocs, des structures plus complexes peuvent être obtenues, par exemple avec un nombre de blocs supérieur ou égal à 2, par exemple à 5 blocs, B''-A'-B'-A-B, 6 blocs, ... Le

35

copolymère à blocs synthétisé peut donc être constitué d'une seule structure ou d'un mélange de structures différentes, plus ou moins complexes. Les propriétés mécaniques et optiques obtenues peuvent alors varier largement suivant le copolymère à bloc utilisé dans le matériau de stockage de mémoire 3D. Toutefois, la structuration à l'échelle nanométrique obtenue par l'incompatibilité des blocs A et B demeure une propriété commune aux différents copolymères à blocs qui font l'objet de la présente invention.

Parmi les copolymères triblocs ABA' ou BAB' utilisables dans l'invention, on mentionne plus particulièrement ceux pour lesquels :

- les blocs A et A' comprennent comme monomère(s) majoritaire(s) le styrène et/ou le MAM et/ou d'acrylate d'alkyle ;
- les blocs B et B' comprennent en poids de 10 à 60% d'au moins un monomère photoactif, de 10 à 60% d'au moins un monomère à effet coopératif et éventuellement un monomère de la liste précédente de monomère mentionné pour le bloc A (le total faisant 100%), qui est de préférence un (méth)acrylate d'alkyle, plus particulièrement le méthacrylate de méthyle.

Le copolymère à blocs peut être utilisé seul ou bien en mélange avec un autre polymère qui présente une transparence suffisante dans le domaine des longueurs d'ondes utilisées pour l'écriture ou la lecture ainsi qu'une faible biréfringence. Il peut s'agir d'un thermoplastique, d'un élastomère thermoplastique ou d'un thermodurcissable. Cette caractéristique est importante pour la technologie de mémoire optique en 3D pour laquelle il est nécessaire que le rayon lumineux atteigne chacune des couches de la mémoire sans être perturbé. On utilise de préférence un thermoplastique tel qu'un homo- ou copolymère du méthacrylate de méthyle ou de styrène ou encore un polycarbonate. Le mélange comprend en poids de 50 à 100%, avantageusement de 75 à 100%, de préférence de 90 à 100%, du copolymère à blocs pour respectivement de 0 à 50%, avantageusement de 0 à 25%, de préférence 5 à 10% du thermoplastique. Le mélange est obtenu à l'aide de toutes les techniques de mélange des thermoplastiques que connaît l'homme de métier. Il s'agit de préférence de l'extrusion. Le copolymère à blocs et/ou le mélange de copolymères à blocs peuvent aussi comprendre éventuellement des additifs divers (antistatique, lubrifiant, colorant, plastifiant, antioxydant, anti-UV,...).

Procédé d'obtention du copolymère à blocs

Le copolymère à blocs est obtenu à l'aide des techniques de polymérisation connues de l'homme du métier. L'une de ces techniques de polymérisation peut être la polymérisation anionique telle qu'elle est par exemple enseignée dans les documents
5 suivants **FR 2762604**, **FR 2761997** et **FR 2761995**. Il peut s'agir aussi de la technique de polymérisation radicalaire contrôlée qui comprend plusieurs variantes selon la nature de l'agent de contrôle qui est utilisé. On peut citer la SFRP (**S**table **F**ree **R**adical **P**olymerization) utilise des nitroxydes comme agent de contrôle et peut être amorcée
10 par des alcoxyamines, l'ATRP (**A**tom **T**ransfer **R**adical **P**olymerization) utilise des complexes métalliques comme agent de contrôle et est amorcée par des agents halogénés, la RAFT (**R**eversible **A**ddition **F**ragmentation **T**ransfer) fait appel quant à elle à des produits soufrés tels que des dithioesters, des trithiocarbonates, des xanthates ou des dithiocarbamate. On pourra se reporter à la revue générale
15 Matyjaszewski, K. (Ed.), ACS Symposium Series (2003), 854 (Advances in Controlled/Living Radical Polymerization) ainsi qu'aux documents suivants pour plus de détails sur les techniques de radicalaire contrôlée pouvant être utilisées : **FR 2825365**, **FR 2863618**, **FR 2802208**, **FR 2812293**, **FR 2752238**, **FR 2752845**, **US 5763548** et **US 5789487**.

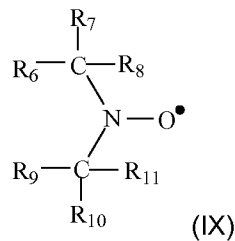
20

La polymérisation radicalaire contrôlée avec un contrôle par des nitroxydes T est la technique préférée pour l'obtention du copolymère à blocs de l'invention. En effet, cette technique ne nécessite pas de travailler dans des conditions aussi sévères que la polymérisation anionique (c'est-à-dire absence d'humidité, température < 100°C). Elle
25 permet également de polymériser une large gamme de monomères. Elle peut être conduite dans des conditions variées, par exemple en voie masse, solvant ou en milieu dispersé tel que la suspension ou l'émulsion dans l'eau.

Le nitroxyde T est un radical libre stable présentant un groupement =N-O• c'est-à-dire
30 un groupement sur lequel est présent un électron célibataire. On désigne par radical libre stable un radical tellement persistant et non réactif vis-à-vis de l'air et de l'humidité dans l'air ambiant, qu'il peut être manipulé et conservé pendant une durée bien plus longue que la majorité des radicaux libres (voir à ce propos, Accounts of Chemical Research **1976**, 9, 13-19). Le radical libre stable se distingue ainsi des radicaux libres
35 dont la durée de vie est éphémère (de quelques millisecondes à quelques secondes)

comme les radicaux libres issus des amorceurs habituels de polymérisation comme les peroxydes, les hydroperoxydes ou les amorceurs azoïques. Les radicaux libres amorceurs de polymérisation tendent à accélérer la polymérisation alors que les radicaux libres stables tendent généralement à la ralentir. On peut dire qu'un radical libre est stable au sens de la présente invention s'il n'est pas amorceur de polymérisation et si, dans les conditions habituelles de l'invention, la durée de vie moyenne du radical est d'au moins une minute.

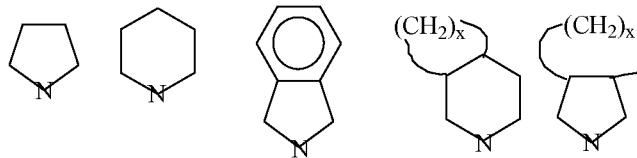
Le nitroxyde T est représenté par la structure (IX):



10

dans laquelle R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ et R₁₁ désignent des groupements alkyles linéaires ou branchés en C₁-C₂₀, de préférence en C₁-C₁₀ tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, isopropyle, isobutyle, tertibutyle, néopentyle, substitués ou non, aryles en C₆-C₃₀ substitués ou non par un ou plusieurs substituants, tels que benzyle, aryl(phényl), cycliques saturés en C₁-C₃₀ et dans laquelle les groupements R₆ et R₉ peuvent faire partie d'une structure cyclique R₆-CNC-R₉ éventuellement substituée pouvant être choisie parmi :

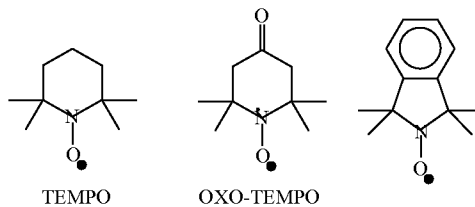
15



x désignant un entier compris entre 1 et 12.

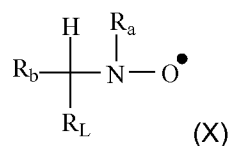
20

A titre d'exemples, on peut utiliser les nitroxydes suivants :



De manière particulièrement préférée, les nitroxydes de formule (X) sont utilisés dans le cadre de l'invention :

- 17 -

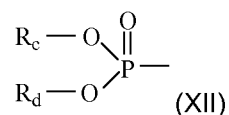


- 5
- R_a et R_b désignant des groupements alkyles identiques ou différents possédant de 1 à 40 atomes de carbone, éventuellement reliés entre eux de façon à former un cycle et éventuellement substitués par des groupements hydroxy, alcoxy ou amino,
 - R_L désignant un groupement monovalent de masse molaire supérieur à 16 g/mol, de préférence supérieure à 30 g/mol. Le groupement R_L peut par exemple avoir une masse molaire comprise entre 40 et 450 g/mol. Il s'agit de préférence d'un groupement phosphoré de formule générale (XI) :



15 dans laquelle Z_1 et Z_2 , pouvant être identiques ou différents, peuvent être choisis parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoxy, aryloxy, aryle, aralkyloxy, perfluoroalkyle, aralkyle et peuvent comprendre de 1 à 20 atomes de carbone ; Z_1 et/ou Z_2 peuvent également être un atome d'halogène comme un atome de chlore, de brome ou de fluor.

De manière avantageuse, R_L est un groupement phosphonate de formule :



20 dans lequel R_c et R_d sont deux groupements alkyles identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle, comprenant de 1 à 40 atomes de carbone, éventuellement substitués ou non par un ou plusieurs substituants tels que décrits précédemment.

25 En particulier le radical nitroxyde stable provient d'une molécule qui se scinder en 2 radicaux, l'un nitroxyde, régulateur de la polymérisation, l'autre initiateur de la polymérisation. Comme molécule apte à former in situ le radical nitroxyde stable sous l'effet d'une montée en température, on peut citer le BLOCBUILDER[®] fabriquer et commercialisé par la demanderesse.

L'écriture repose sur la conversion d'une forme isomère à une autre sous l'effet d'une irradiation lumineuse. La conversion nécessite d'avoir un chromophore dans un état excité, ce qui nécessite l'absorption à un niveau d'énergie E . L'absorption de deux photons est facilitée en combinant l'énergie d'au moins deux photons d'un ou de plusieurs faisceau(x) lumineux ayant des niveaux d'énergies E_1 et E_2 qui peuvent être différents de E . Les deux faisceaux lumineux sont dans le domaine de l'UV, du visible ou du proche infrarouge. De préférence, on n'utilise qu'un seul faisceau lumineux et la conversion est le résultat d'un processus d'absorption de deux photons.

10 La lecture peut reposer sur un processus d'excitation électronique linéaire ou non-linéaire. Les spectres d'émission des deux isomères sont différents et l'émission est collectée à l'aide d'un dispositif de lecture adéquat. Un processus non-linéaire tel que la dispersion Raman ou un processus de mélange à quatre ondes (« four wave mixing process » en Anglais) peuvent être employés.

15

Un petit élément de volume de la mémoire 3D contient les chromophores sous une forme isomère majoritaire ou bien sous l'autre. L'élément de volume contient donc de l'information stockée dans une zone bien définie et localisée de la mémoire et est caractérisé par un signal optique différent de celui de son environnement immédiat.

20

A propos de la mémoire optique 3D

L'invention est aussi relative à la mémoire optique 3D (ou unité de stockage optique en 3D) comprenant le copolymère à blocs ou le mélange de copolymères à blocs de l'invention et qui est utilisée pour enregistrer (stocker) les données. Une mémoire 3D est une mémoire qui permet de stocker des données en tout point (défini par trois coordonnées x , y et z) du volume de la mémoire. Une mémoire 3D permet un stockage des données en plusieurs couches virtuelles (ou niveaux virtuels). Le volume de la mémoire 3D est donc lié au volume physique occupé par celle-ci.

30 Celle-ci se présente par exemple sous la forme d'une plaque, carrée ou rectangulaire, d'un cube ou bien d'un disque qui comprend le copolymère à blocs de l'invention éventuellement sous forme du mélange tel que décrit précédemment. On peut obtenir la mémoire 3D en injectant le copolymère à blocs ou le mélange de polymères à blocs. Cette technique de transformation est connue des plasturgistes et consiste à injecter
35 sous pression la matière à l'état fondu dans un moule (à ce propos, on peut se reporter

Le produit réactionnel résultant est traité pour éliminer les monomères qui n'ont pas réagi.

Le polyacrylate de butyle co styrène obtenu est ensuite soutiré du réacteur.

La Tg du bloc A mesurée est de -5°C .

5

Etape 2 : Synthèse du bloc B

Dans un réacteur de 3 litres on introduit 45g du bloc A, 105 g de MeMMA, 105g de PEMA et 1200 g de toluène.

La réaction est effectuée à 116°C sous agitation pendant 3h.

10 Le produit de réaction est ensuite soutiré. Il correspond au polymère tribloc attendu.

Exemple 2

Etape 1 : synthèse du bloc mou A

15 On introduit sous atmosphère inerte 98,6 g de dialcoxyamine de l'exemple 0, 660 g de styrène et 1540 g d'acrylate de butyle dans un réacteur inox de 3 litres sous agitation.

La réaction est conduite à 118°C pendant 190 minutes.

Le produit réactionnel résultant est traité pour éliminer les monomères qui n'ont pas réagi.

Le polyacrylate de butyle co styrène obtenu est ensuite soutiré du réacteur.

20 La Tg du bloc A mesurée est de -5°C .

Etape 2 : synthèse du bloc B

Dans un réacteur de 3 litres on introduit 60g du bloc A 240 g de MeMMA, 240g de PEMA et 880 g de toluène.

25 La réaction est effectuée à 116°C sous agitation pendant 3h.

Le produit de réaction est ensuite soutiré. Il correspond au copolymère tribloc attendu.

Exemple 3

30 Préparation d'un copolymère dibloc P(MeMMA co PEMA)-b-P(acrylate de butyle co styrène)

Etape 1 synthèse du bloc mou A

On introduit sous atmosphère inerte 70 g de BLOCBUILDER[®], 630 g de styrène et 1470 g d'acrylate de butyle dans un réacteur inox de 3 litres sous agitation.

35 La réaction est conduite à 117°C pendant 180 minutes.

Le produit réactionnel résultant est traité pour éliminer les monomères qui n'ont pas réagi.

Le polyacrylate de butyle co styrène obtenu est ensuite soutiré du réacteur.

La Tg du bloc A mesurée est de -5°C .

5

Etape 2

Dans un réacteur de 3 litres on introduit 20g du bloc A, 80 g de MeMMA, 80g de PEMA et 1100 g de toluène.

La réaction est effectuée à 116°C sous agitation pendant 3h.

10 Le produit de réaction est ensuite soutiré. Il correspond au copolymère dibloc attendu.

Exemple 4 : Réalisation de disque

Les solutions de polymère, obtenues dans les exemples 1 à 3 sont précipitées dans une grande quantité de méthanol à température ambiante, filtrées lavées puis séchées.

15 Le produit obtenu est ensuite mis en forme par compression-moulage à 150°C pendant 10 min pour former un disque de 2 cm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. La transmission lumineuse est supérieure à 80 % sur toute la gamme du visible.

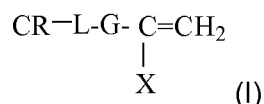
Ce disque est ensuite soumis à un test statique de lecture-écriture de données à l'aide d'un dispositif laser approprié. On a constaté un enregistrement des données sur le

20 disque.

Revendications

1. Copolymère à blocs comprenant :

- au moins un bloc mou A présentant une T_g comprise entre -55°C et 0°C , de préférence entre -40°C et -1°C , et
- au moins un bloc B comprenant au moins un monomère photoactif porteur d'un chromophore photo-isomérisable de formule (I) :



dans laquelle :

- X désigne H ou CH_3 ;
- G désigne $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, un groupement phényle, substitué ou non, ou bien $-\text{NR}-\text{C}(=\text{O})-$, NR étant relié à L et R étant H ou un groupement alkyle en C_1-C_{10} ;
- L désigne un groupement espaceur ;
- CR désigne un chromophore photo-isomérisable.

2. Copolymère à blocs selon la revendication 1, caractérisé en ce que le groupement espaceur L est choisi de telle sorte que G et CR soit reliés entre eux par un enchaînement de 2 atomes ou plus lesquels sont liés entre eux par des liaisons covalentes.

3. Copolymère à blocs selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que L est choisi parmi $(\text{CR}_1\text{R}_2)_m$, $\text{O}(\text{CR}_1\text{R}_2)_m$, $(\text{OCR}_1\text{R}_2)_m$, $(\text{SCR}_1\text{R}_2)_m$ dans lequel m est un entier supérieur à 2, de préférence compris entre 2 et 10, R_1 et R_2 désignent indépendamment H, halogène ou des groupements alkyle ou aryle.

4. Copolymère à blocs selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le chromophore CR est du type diarylalkylène.

5. Copolymère à blocs selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le chromophore CR présente un recouvrement $< 35\%$, les spectres étant enregistrés sur une solution du chromophore à 0,01 M dans une cuve de 1 cm de passage optique.

2000 g/mol, avantageusement > 5000 g/mol, de préférence > 10000 g/mol, encore plus préférentiellement > 50000 g/mol.

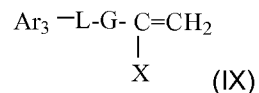
5 **16.** Copolymère à blocs selon l'une des deux revendications précédentes, caractérisé en ce que la Tg du bloc A est comprise entre -30°C et -3°C.

10 **17.** Copolymère à blocs selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bloc mou A est obtenu à partir de la polymérisation d'au moins un monomère vinylique, vinyldénique, diénique, oléfinique, allylique ou (méth)acrylique.

15 **18.** Copolymère à blocs selon la revendication 16, caractérisé en ce que le bloc A comprend comme monomère(s) majoritaire(s) le l'acrylate de butyle ou de 2 éthyl hexyle.

20 **19.** Copolymère à blocs selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bloc B comprend au moins un monomère photoactif et éventuellement au moins un autre monomère copolymérisable avec le monomère photoactif.

25 **20.** Copolymère à blocs selon l'une des revendications 17 à 19, caractérisé en ce que le bloc B comprend, en outre, un monomère à effet coopératif de formule (IX) :



dans laquelle :

30 - X, G et L sont tels que définis à l'une quelconque des revendications 2 à 4 ;

- Ar₃ désigne un groupe aromatique substitué ou non par un ou plusieurs substituants.

21. Copolymère à blocs selon la revendication 20, caractérisé en ce que le substituant est choisi parmi :

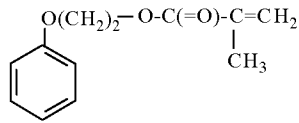
(i) les halogènes, de préférence le chlore ;

(ii) -COOY, -CONYY', -OY, -SY ou -C(=O)Y, Y et Y' désignant un groupe H ou alkyle en C₁-C₁₀.

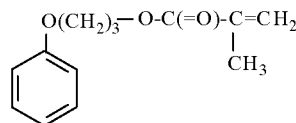
(iii) -CYY'Y'', Y, Y', Y'' désignant un groupe H ou alkyle en C₁-C₁₀.

22. Copolymère à blocs selon l'une des revendications 20 ou 21, caractérisé en ce que Ar₃ est un groupe phényle.

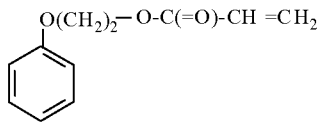
23. Copolymère à blocs selon la revendication 20, caractérisé en ce que le monomère à effet coopératif est choisi parmi :



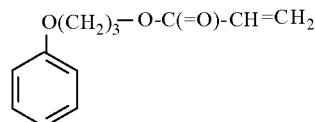
PEMA



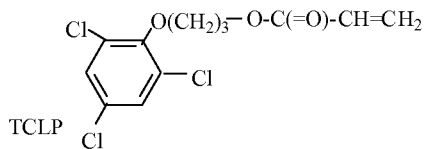
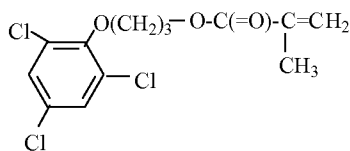
PPMA



PEA



PPA



TCLP

TCLPa

24. Copolymère à blocs selon l'une des revendications 20 à 25, caractérisé en ce que le bloc B comprend en poids de 10 à 80% d'au moins un monomère photoactif, de 10 à 80% d'au moins un monomère à effet coopératif et éventuellement un ou plusieurs autres monomères.
- 5
25. Mélange d'un copolymère à blocs tel que défini à l'une quelconque des revendications précédentes et d'un polymère qui est un thermoplastique, un élastomère thermoplastique ou un thermodurcissable.
- 10
26. Mélange selon la revendication 25, comprenant en poids de 50 à 100%, avantageusement de 75 à 100%, de préférence de 90 à 100%, du copolymère à blocs pour respectivement de 0 à 50%, avantageusement de 0 à 25%, de préférence 5 à 10% du polymère thermoplastique ou de l'élastomère thermoplastique ou du thermodurcissable.
- 15
27. Mélange selon la revendication 25 ou 26, dans lequel le polymère thermoplastique est un homo- ou copolymère du méthacrylate de méthyle ou bien un polycarbonate.
- 20
28. Mémoire optique 3D comprenant un copolymère à blocs tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 24 ou un mélange tel que défini à l'une quelconque des revendications 25 à 27.
- 25
29. Mémoire optique 3D selon la revendication 28, se présentant sous la forme d'une plaque, carrée ou rectangulaire, d'un cube ou bien d'un disque.
- 30
30. Utilisation d'un copolymère à blocs tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 24 ou d'un mélange tel que défini à l'une quelconque des revendications 25 à 27, pour réaliser du stockage optique de données.
- 30
31. Utilisation d'un copolymère à blocs tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 24 ou d'un mélange tel que défini à l'une quelconque des revendications 25 à 27 en tant que mémoire optique 3D.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/050913

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F293/00 C08L53/00 G11B7/24

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)
C08F C08L G11B

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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	FR 2 909 093 A (ARKEMA FRANCE [FR]) 30 May 2008 (2008-05-30) page 9, line 6 - line 9; claims; examples -----	1-31
A	WO 03/070689 A (MEMPILE INC [US]; ALPERT ORTAL [IL]; GARTI NISSIM [IL]; PANITKOVA ELEN) 28 August 2003 (2003-08-28) the whole document -----	1-31

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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

25 novembre 2009

Date of mailing of the international search report

04/12/2009

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2009/050913

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2909093	A	30-05-2008	EP 2094751 A1 WO 2008065301 A1
WO 03070689	A	28-08-2003	AU 2003209625 A1 CA 2477201 A1 EP 1490330 A2 JP 2005517769 T US 2005254319 A1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2009/050913

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F293/00 C08L53/00 G11B7/24		
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) C08F C08L G11B		
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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,P	FR 2 909 093 A (ARKEMA FRANCE [FR]) 30 mai 2008 (2008-05-30) page 9, ligne 6 - ligne 9; revendications; exemples	1-31
A	WO 03/070689 A (MEMPILE INC [US]; ALPERT ORTAL [IL]; GARTI NISSIM [IL]; PANITKOVA ELEN) 28 août 2003 (2003-08-28) le document en entier	1-31
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 lous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	*I* 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 *&* document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
25 novembre 2009	04/12/2009	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Iraegui Retolaza, E	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/050913

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2909093	A	30-05-2008	EP	2094751 A1	02-09-2009
			WO	2008065301 A1	05-06-2008

WO 03070689	A	28-08-2003	AU	2003209625 A1	09-09-2003
			CA	2477201 A1	28-08-2003
			EP	1490330 A2	29-12-2004
			JP	2005517769 T	16-06-2005
			US	2005254319 A1	17-11-2005
