

(19)



(11)

**EP 4 043 110 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

**17.08.2022 Bulletin 2022/33**

(21) Numéro de dépôt: **22167257.9**

(22) Date de dépôt: **03.04.2015**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):

**B05D 1/18** (2006.01) **B05D 3/02** (2006.01)  
**B05D 7/02** (2006.01) **B05D 3/06** (2006.01)  
**B05D 3/10** (2006.01) **C23C 18/16** (2006.01)  
**C23C 18/18** (2006.01) **C23C 18/20** (2006.01)  
**C23C 18/30** (2006.01) **C23C 18/36** (2006.01)  
**C23C 18/38** (2006.01) **C23C 18/40** (2006.01)

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):

**B05D 1/18; B05D 3/0254; B05D 7/02; B05D 3/067;**  
**B05D 3/101; B05D 2201/00; B05D 2203/00;**  
**C23C 18/1658; C23C 18/1831; C23C 18/2066;**  
**C23C 18/30; C23C 18/36; C23C 18/38; C23C 18/40**

(84) Etats contractants désignés:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB**  
**GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO**  
**PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

Etats de validation désignés:

**MA**

(30) Priorité: **03.04.2014 FR 1452978**

(62) Numéro(s) de document de la (des) demande(s)  
initiale(s) en application de l'article 76 CBE:

**15721851.2 / 3 126 064**

(71) Demandeur: **Commissariat à l'énergie atomique**  
**et aux énergies alternatives**  
**75015 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:

• **VIEL, Pascal**  
**92190 Meudon (FR)**

• **BERTHELOT, Thomas**

**91940 Les Ulis (FR)**

• **LEFEVRE, Xavier**

**93190 Gargan (FR)**

• **POLESEL MARIS, Jérôme**

**54135 Mexy (FR)**

(74) Mandataire: **Gevers & Orès**

**Immeuble le Palatin 2**

**3 Cours du Triangle**

**CS 80165**

**92939 Paris La Défense Cedex (FR)**

Remarques:

Cette demande a été déposée le 07-04-2022 comme  
demande divisionnaire de la demande mentionnée  
sous le code INID 62.

(54) **PROCÉDÉ DE FONCTIONNALISATION DE SURFACE**

(57) L'invention concerne un procédé pour fonction-  
naliser une surface d'un support solide avec au moins  
une couche polymère d'acide acrylique, ledit procédé  
comprenant les étapes de :

i) mise en contact de ladite surface avec une solution  
consistant en :

- au moins un homopolymère d'acide acrylique ;

- un solvant ; et éventuellement

- des sels métalliques

ii) élimination du solvant de la solution en contact avec  
ladite surface ; et

iii) Fixation du polymère sur ladite surface par traitement  
thermique.

**EP 4 043 110 A1**

## Description

**[0001]** La présente invention concerne un procédé pour fonctionnaliser une surface d'un support solide organique ou inorganique avec au moins une couche de polymère à base d'acide acrylique, les substrats susceptibles d'être obtenus par ce procédé, et leur utilisation pour la préparation de dispositifs médicaux implantables, pour la préparation de surface de biocapteurs, pour le collage structural, pour la fabrication de matériaux composites, pour l'électronique imprimée, pour la métallisation complète ou localisée de surface de verre ou de plastique, pour la réalisation de vitrages hydrophiles ou hydrophobes, pour le traitement des métaux lourds des effluents liquides.

**[0002]** Le greffage de films polymères sur différents types de surfaces (métal, verre, plastique, etc.) a suscité un grand intérêt dans de nombreux domaines d'application ces dernières années. En effet, la modification de surface des matériaux a une importance cruciale dans la mesure où la plupart de leurs propriétés s'expriment via la phase située à la liaison entre le substrat et l'environnement extérieur. A titre d'exemple, les propriétés adhésives, de mouillabilité, de protection contre la corrosion ou la biocompatibilisation requièrent un solide contrôle des modifications de surface.

**[0003]** A l'heure actuelle, il existe plusieurs procédés permettant l'immobilisation de films organiques minces à la surface d'un support solide. Ceux-ci sont en général spécifiques et basés sur une interaction privilégiée entre une molécule et un substrat.

**[0004]** Ainsi, le greffage de thiols sur surface d'or est basé sur l'interaction chimique privilégiée des atomes de soufre sur une surface d'or. Ce procédé permet de fabriquer des monocouches organiques auto-organisées [Chem. Rev., 2005, 105 (4), pp 1103-1170]. Le procédé est en général réservé aux études fondamentales et n'est pas d'une stabilité importante car la couche de thiol peut se désorber. Il ne s'agit pas strictement de liens interfaciaux covalents.

**[0005]** De même, le greffage de couche de silane sur verre ou oxyde est basé sur l'interaction privilégiée des atomes de silicium avec les atomes d'oxygène. Ce procédé est très utilisé en microélectronique [Silanes and Other Coupling Agents, Volume 4, K. L. Mittal, CRC Press 2007]. Des liaisons siloxanes covalentes peuvent dans certaines conditions se créer mais elles resteront sensibles à l'hydrolyse.

**[0006]** Par ailleurs, l'électrogreffage cathodique permet de créer un réel lien covalent entre la couche organique et le substrat. On distingue notamment l'électrogreffage de monomères vinyliques [ChemPhysChem 2004, 5, 1469-1481], l'électrogreffage de sels de diazonium [WO1998044172], ou encore l'électrogreffage d'un mélange monomères vinyliques et de sels de diazonium [WO 2007/048894]. Toutefois, ces procédés requièrent la mise en œuvre d'un substrat conducteur ou semiconducteur de l'électricité.

**[0007]** Le procédé Graffast® est un procédé de revêtement de surface de substrats conducteurs, semiconducteurs et isolants, par une couche mince de polymère organique, via l'activation redox de sels d'aryldiazonium en présence de monomères vinyliques, en milieu aqueux acide (Mévellec et al. Chem. Mater. 2007, 19, 6323-6330 ; EP 2 121 814 B1). Typiquement, selon ce procédé, les sels d'aryldiazonium sont réduits avec une poudre de fer pour former des radicaux aryles réactifs vis-à-vis de la surface, conduisant (i) à la formation de films de type polyphénylène à la surface du substrat et (ii) à l'initiation de la polymérisation du monomère vinylique en solution. Les chaînes macromoléculaires terminées par un radical formées en solution sont ensuite capables de réagir avec la couche primaire à base de polyphénylène pour former un film organique très mince et homogène à la surface.

**[0008]** Plusieurs variantes de ce procédé ont été décrites dans l'état de la technique, notamment dans les demandes internationales WO 2009/121944, WO 2012/172066, WO 2010/125189, WO 2012/126943.

**[0009]** Dans tous les cas, ces procédés requièrent une étape de mise en contact de la surface du support solide avec au moins un solvant et un sel d'aryle clivable, notamment un sel d'aryle diazonium, suivie d'une étape de réduction de ces sels dans des conditions non électrochimiques, permettant la formation d'entités radicalaires à partir du sel d'aryle clivable. Cette réduction, réalisée généralement en présence de limaille de fer, requiert en outre une étape supplémentaire de séparation du réducteur. Enfin, ce procédé qui permet de greffer des films sur des supports de nature variée ne permet pas d'obtenir une fonctionnalisation efficace des surfaces en verre ou sur les inox.

**[0010]** Il a maintenant été découvert qu'il était possible d'immobiliser un polymère d'acide acrylique directement à la surface d'un support solide, par simple traitement thermique ou radiatif, sans qu'il soit nécessaire de fonctionnaliser au préalable la surface du support par un primaire d'adhésion, notamment via des sels d'aryle clivables, notamment des sels d'aryldiazonium. La couche de polymère immobilisée à la surface du support solide constitue en elle-même une couche d'adhésion, susceptible de réagir avec d'autres molécules présentes dans son environnement, via les fonctions acides carboxyliques et/ou anhydrides du polymère à base d'acide acrylique.

**[0011]** Ce procédé offre plusieurs avantages par rapport aux procédés de fonctionnalisation connus dans l'état de la technique, notamment par rapport au procédé Graffast®. En premier lieu, dans la mesure où il n'est pas nécessaire de fonctionnaliser préalablement la surface du matériau avec des sels d'aryles clivables, il requiert moins d'étapes, et est donc plus simple à mettre en œuvre, plus économique, et plus écologique. Par ailleurs, le polymère d'acide acrylique est un polymère biocompatible, ce qui le rend particulièrement adapté à la fonctionnalisation de supports destinés à une application biologique ou médicale. En outre, ce procédé permet de contrôler très facilement l'épaisseur de la couche d'adhésion à base de polymère d'acide acrylique, soit au travers de la concentration en masse du polymère à

base d'acide acrylique dans le solvant, soit en tirant profit des propriétés polyélectrolytiques du polymère d'acide acrylique qui lui permettent de s'adsorber fortement sur des substrats qui présentent des charges électrostatiques superficielles (tels que par exemple, les oxydes, les métaux ou les matériaux ayant subi une oxydation superficielle). Dans ces conditions, il est alors possible d'obtenir, de façon reproductible et conforme (*i.e.* la couche suit parfaitement la topographie de la surface du matériau), une couche mince (notamment < 20 nm d'épaisseur) résiduelle de polymère d'acide acrylique. Cette faculté est particulièrement intéressante lorsqu'il s'agit de revêtir des substrats à géométrie complexe, par exemple des substrats présentant une géométrie sphérique, ou des arêtes tels que les géométries cubiques ou parallélépipédiques, ou encore présentant un facteur de forme élevé : c'est le cas notamment des substrats présentant une rainure ou un trou profond dont le diamètre d'ouverture est étroit, tels que les vias en microélectronique. En particulier, le caractère conforme de la couche de polymère à base d'acide acrylique obtenu par ce procédé permet d'obtenir, lors de la métallisation subséquente du substrat, un revêtement métallique de très bonne qualité optique (aspect « poli miroir »).

**[0012]** Le procédé de l'invention permet également avantageusement de moduler le gonflement de la couche d'adhésion *via* notamment la réticulation du polymère à base d'acide acrylique lors du traitement thermique ou radiatif. Enfin, ce procédé permet de fonctionnaliser des supports solides organiques ou inorganiques de nature variée, en particulier le verre et l'inox, ou encore des polymères réputés très difficiles à modifier tels que par exemple le polytétrafluoroéthylène (PTFE) dont la métallisation selon le procédé de l'invention offre des avantages importants dans le domaine de l'électronique haute fréquence.

**[0013]** Ainsi, selon un premier aspect, l'invention a pour objet un procédé pour fonctionnaliser une surface d'un support solide avec au moins une couche polymère à base d'acide acrylique, ledit procédé comprenant les étapes de :

i) mise en contact de ladite surface avec une solution comprenant :

- un polymère à base d'acide acrylique ;
- un solvant ;

**[0014]** Ladite solution ne comprenant pas de primaire d'adhésion à base de sels d'aryle clivables, notamment de sels d'aryldiazonium ;

ii) élimination du solvant de la solution en contact avec ladite surface ; et iii) fixation du polymère sur ladite surface par traitement thermique ou radiatif.

#### Etape i)

**[0015]** Le support solide mis en œuvre à l'étape i) peut être un support organique ou inorganique, notamment conducteur, semiconducteur ou isolant. Il peut être notamment choisi parmi les métaux tels que le cuivre, le nickel, l'inox, l'aluminium, le fer, le titane, ou leurs oxydes, tels que le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), les oxydes de fer, ou les oxydes d'aluminium ; les oxydes minéraux, notamment ceux à base d'oxyde de silicium communément appelés verres ; les plastiques ; les papiers cellulosiques, les papiers synthétiques tels que le Teslin®, les fibres de carbone, notamment tissées ou non tissées et les matériaux composites tels que les résines époxy renforcés de fibres de verre, fibres de carbone ou fibres naturelles.

**[0016]** Selon un mode de réalisation, le procédé comprend une étape o), préalable à l'étape i), consistant à soumettre le support solide à un prétraitement de surface de type oxydatif, notamment chimique et/ou radiatif, de manière à accroître l'affinité du support solide avec la solution contenant le polymère à base d'acide acrylique. Ce traitement peut comprendre une étape d'exposition à un plasma oxygène ou argon, à une activation UV-Ozone ou une oxydation chimique avec des acides.

**[0017]** Selon un autre mode de réalisation, le procédé comprend une étape o'), préalable à l'étape i), consistant à soumettre le support solide à un prétraitement de surface de type oxydatif suivi d'un dépôt d'un film mince (notamment < 5 nm d'épaisseur) d'un polymère cationique, typiquement de polyéthylène imine (PEI) ou de polyallylamine de manière à accroître l'affinité du support solide avec la solution contenant le polymère à base d'acide acrylique, par développement des interactions électrostatiques. Ce mode de réalisation particulier est mis en œuvre typiquement avec des substrats à facteur de forme élevé ou des substrats de type oxyde.

**[0018]** Au sens de la présente description, on entend par « polymère à base d'acide acrylique », un polymère comprenant le motif de répétition suivant :  $-(CH_2-CX(COOH))_n-$  où X est H, ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, notamment CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. De préférence X est H. Il peut s'agir d'un homopolymère ou d'un copolymère d'acide acrylique, ce dernier comprenant majoritairement des monomères d'acide acrylique (X=H), notamment plus de 60% en poids, en particulier plus de 75% en poids par rapport au poids moléculaire total du copolymère. A titre d'exemple de copolymère, on peut citer le copolymère d'acide acrylique et d'acide maléique.

**[0019]** Le poids moléculaire du polymère à base d'acide polyacrylique peut varier dans une large mesure, notamment

de 2 000 g.mol<sup>-1</sup> à 1 000 000 g.mol<sup>-1</sup>. De préférence, le poids moléculaire du polymère à base d'acide polyacrylique est compris entre 50 000 g.mol<sup>-1</sup> et 300 000 g.mol<sup>-1</sup>.

**[0020]** De préférence, le polymère est un homopolymère d'acide acrylique, également désigné PAA ci-après, ayant notamment un poids moléculaire de 130 000 g.mol<sup>-1</sup>. La solution mise en œuvre à l'étape i) peut comprendre en outre

un deuxième ou plusieurs homopolymères d'acide acrylique de masse moléculaire différente.

**[0021]** Le solvant peut être choisi parmi l'eau, les alcools, ou un mélange de ceux-ci. Les alcools peuvent être notamment choisis parmi les alcools en C1-C6, notamment l'éthanol. Selon une variante, le solvant est un mélange hydroalcoolique, notamment un mélange eau-éthanol. La fraction eau-alcool peut varier dans une large mesure, notamment en fonction des énergies de surface des matériaux à fonctionnaliser.

**[0022]** La solution mise en œuvre à l'étape i) peut comprendre en outre un deuxième polymère à base d'acide acrylique de nature différente du premier. Cette solution peut comprendre également des adjuvants tels que des agents mouillants, des fluidifiants, des émulsifiants ou des pigments, des agents complexants, des fluorophores. Elle peut comprendre également des agents de réticulation tels que le chlorhydrate de polyallylamine, le chlorhydrate d'hexaméthylène diamine, le polyéthylène glycol ou le polyéthylène glycol-diamine.

**[0023]** La solution mise en œuvre à l'étape i) ne comprend pas de primaire d'adhésion à base de sels d'aryle clivables, notamment de sels d'aryldiazonium. Selon un mode de réalisation, la solution mise en œuvre à l'étape i) ne comprend pas de primaire d'adhésion autre que le polymère à base d'acide acrylique.

**[0024]** Au sens de la présente description, on entend par « primaire d'adhésion », toute molécule organique susceptible, sous certaines conditions, d'adhérer, en particulier de se chimisorber à la surface d'un support solide, en particulier par réaction radicalaire tel qu'un greffage chimique radicalaire. De telles molécules comportent au moins un groupe fonctionnel susceptible de former un radical. Des exemples de primaires d'adhésions incluent notamment les sels d'aryle clivables tels que les sels d'aryldiazonium. Par « sels d'aryle clivables », on entend, au sens de la présente description, des sels d'aryle (ArX<sup>n+</sup>, Y<sup>n-</sup>) capables de générer un radical aryle (Ar●), notamment par clivage homolytique de la liaison Ar-X. Des exemples de sels d'aryle clivables sont notamment les sels d'aryldiazonium, les sels d'aryle d'ammonium, les sels d'aryle phosphonium, les sels d'aryle iodonium, et les sels d'aryle sulfonium. Ces molécules sont ainsi capables de former un film réticulé et adhérent à la surface du support solide *via* ces réactions radicalaires.

**[0025]** La solution peut être appliquée sur la surface du support solide selon différentes méthodes, notamment par trempage (immersion-émersion), centrifugation (tournette), aspersion (spray), projection (jet d'encre, pistolage), par transfert (pinceau, brosse feutre, tampon).

**[0026]** L'épaisseur de la couche de polymère à base d'acide acrylique obtenue à l'étape iii) est aisément ajustable *via* la concentration du polymère à base d'acide acrylique dans la solution de l'étape i) et/ou *via* le dépôt successif de couches de polymères à base d'acide acrylique sur la surface du support, c'est-à-dire *via* la répétition des étapes i) à iii), l'étape iii) étant optionnelle entre deux dépôts successifs.

**[0027]** A titre d'exemple, sur une surface plane, typiquement une lame de verre ou une surface métallique polie miroir, une concentration de PAA dans l'éthanol de 2% en poids permet d'obtenir une couche de PAA de 1000 nm d'épaisseur. Une concentration de l'ordre de 0,5% en poids de PAA dans l'éthanol, une épaisseur de 70 nm et une concentration de l'ordre de 0,2% en poids de PAA dans l'éthanol, une épaisseur de 17 nm.

#### Etape ii)

**[0028]** L'étape ii) consiste en l'élimination du solvant de la solution de l'étape i) déposée à la surface du support solide, généralement sous la forme d'un film homogène.

**[0029]** L'élimination du solvant peut être réalisée par toutes techniques adéquates bien connue de l'homme de l'art telles que le simple séchage à l'air, en particulier pour les solutions à base de solvants alcooliques, par exemple avec l'éthanol, l'évaporation sous pression réduite, notamment pour les solutions à base de solvants hydroalcooliques.

**[0030]** Selon un mode de réalisation, le procédé comprend en outre deux étapes subséquentes à l'étape ii) de :

- ii<sub>1</sub>) rinçage à l'eau de la surface du support solide obtenue à l'étape ii) ; et
- ii<sub>2</sub>) séchage de ladite surface.

**[0031]** L'étape ii<sub>1</sub>) permet d'éliminer le polymère à base d'acide polyacrylique non adsorbé spécifiquement et/ou chimiquement à la surface du support solide à l'issue des étapes i) et ii). Cette étape peut comprendre plusieurs rinçages à l'eau successifs, jusqu'à l'obtention d'une couche conforme, c'est-à-dire d'une couche de polymère résiduelle, d'épaisseur constante, à la surface du support solide.

**[0032]** Ainsi, les étapes ii<sub>1</sub>) et ii<sub>2</sub>) permettent avantageusement de contrôler l'épaisseur de la couche de polymère à base d'acide acrylique fixée sur la surface du support solide, notamment d'obtenir une couche résiduelle mince (épaisseur inférieure à 20 nm), conforme et reproductible, en éliminant par rinçage à l'eau, les parties non adsorbées spécifiquement sur la surface à l'issue de l'étape ii). En effet, le polymère à base d'acide acrylique se comporte comme un polyélectrolyte

qui peut s'adsorber par des interactions électrostatiques sur certaines surfaces telles que les oxydes, les métaux, ou encore les matériaux ayant subi une oxydation superficielle (chimique et/ou radiative) préalable, créant ainsi des charges électrostatiques favorables à l'expression des phénomènes d'adsorption. Ces interactions électrostatiques s'exercent sur une distance qui est dépendante de la nature du polymère et du substrat. L'équilibre de ces différentes forces conduit au dépôt d'une couche mince, d'épaisseur parfaitement définie après plusieurs rinçages successifs. C'est sur ce type d'interactions que sont fabriqués les dépôts LBL (Layer By Layer) par exemple. Ainsi, lorsque l'on procède à plusieurs rinçages successifs à l'eau après l'étape ii), l'épaisseur dite résiduelle de la couche de polymère à base d'acide acrylique, ne varie plus et la conformité de cette couche par rapport à la surface devient excellente. En outre, de par son principe même de fabrication, il est ainsi possible d'obtenir une conformité du dépôt même sur des structures complexes ou présentant un facteur de forme élevé.

#### Etape iii)

**[0033]** L'étape iii) est une étape permettant la fixation du polymère à base d'acide acrylique à la surface du support solide par traitement thermique ou radiatif de la surface obtenue à l'étape ii). Par « fixation », on entend notamment un greffage covalent ou non covalent, via notamment des interactions polyélectrolytiques, du polymère sur la surface du support solide. Lors de cette étape, le dépôt obtenu à l'étape ii) subi un traitement thermique ou radiatif, via notamment une irradiation lumineuse ou électronique, pour le rendre adhérent à cette surface. Ce traitement crée en effet des mécanismes chimiques de durcissement, via notamment l'homo-réticulation du polymère à base d'acide acrylique, qui rendent la couche de polymère insoluble, difficile à dissoudre et mécaniquement difficile à arracher.

**[0034]** De façon surprenante, ce procédé permet d'obtenir une adhérence de la couche de polymère à base d'acide acrylique sur tout type de matériaux. Cette adhérence découlerait de différents phénomènes physico-chimiques pouvant varier selon la nature du support et/ou la nature du traitement à l'étape iii), c'est-à-dire thermique ou radiatif.

**[0035]** Ainsi, sans vouloir être limité à une théorie particulière, le traitement thermique ou radiatif permettrait notamment de générer des espèces radicalaires réactives qui vont conférer des propriétés cohésives, de par la réticulation entre les chaînes polymères entre elles, et/ou des propriétés adhésives, de par la réaction des espèces radicalaires avec le support solide.

**[0036]** A titre d'exemple, l'adhérence de la couche de polymère à base d'acide acrylique sur des supports solides, tels que les matériaux plastiques, les métaux ou le verre pourrait résulter d'un greffage covalent via la décarboxylation thermique du polymère à base d'acide acrylique. Sur le verre, l'adhérence pourrait résulter d'une adhésion polyélectrolytique, c'est-à-dire de l'interaction entre les ions calcium ou aluminium du verre et les fonctions carboxylates du polymère à base d'acide acrylique via la formation de ponts salins (U. Lohbauer, Materials 2010, 3, 76-96).

**[0037]** En l'absence de liaisons covalentes entre le support solide et la couche de polymère à base d'acide acrylique, il est supposé que l'adhésion et par conséquent l'adhérence du polymère à base d'acide acrylique résulte de plusieurs facteurs ou d'une combinaison de ceux-ci dont notamment des capacités de dissipation visco-élastiques du polymère, du caractère polyélectrolyte de ce dernier et/ou de la réticulation induite par un traitement thermique ou radiatif via la décarboxylation des fonctions anhydrides.

#### Traitement thermique

**[0038]** Selon un mode de réalisation de l'invention, l'étape (iii) est réalisée par traitement thermique, notamment à une température comprise entre 150°C et 300°C, plus particulièrement à une température d'environ 200°C.

**[0039]** Typiquement, ce traitement est réalisé sur des matériaux pouvant soutenir de telles températures, pendant une durée pouvant aller jusqu'à 60 minutes, typiquement de 2 à 30 minutes.

**[0040]** Le traitement thermique peut être notamment appliqué à des supports comme les métaux (inox, aluminium, cuivre, titane), les verres, le silicium et certains polymères thermo stables comme le polyimide ou le polytétrafluoroéthylène.

**[0041]** Ce traitement conduit à une déshydratation par condensation des fonctions acides carboxyliques du polymère à base d'acide acrylique et ainsi à la formation de fonctions anhydrides.

**[0042]** Ces dernières, subissent, à leur tour, dans la gamme de température appliquée, une décarboxylation conduisant à la formation de radicaux capables de se coupler de façon intermoléculaire et/ou de réagir avec la surface lorsqu'ils y sont formés à proximité. (Cf. schémas ci-dessous).

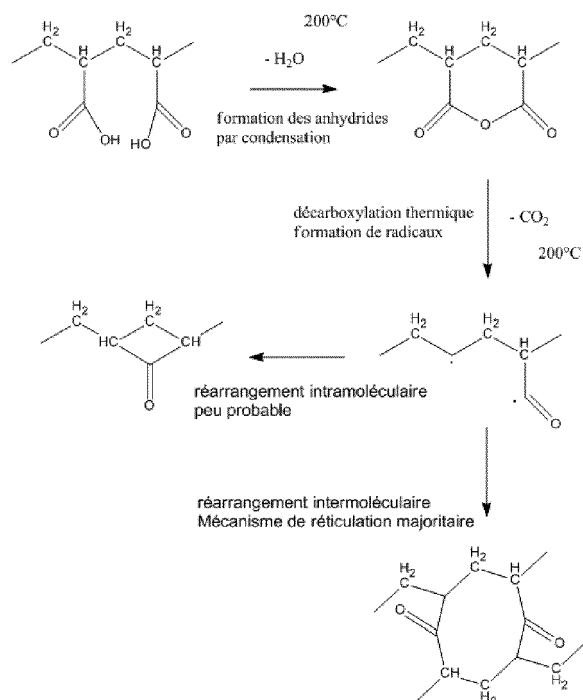


Schéma 1 : Mécanisme chimique pouvant justifier la cohésion du film

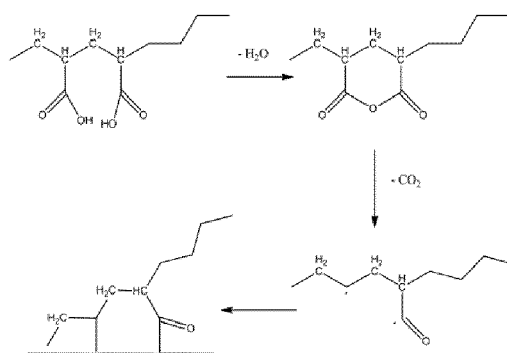
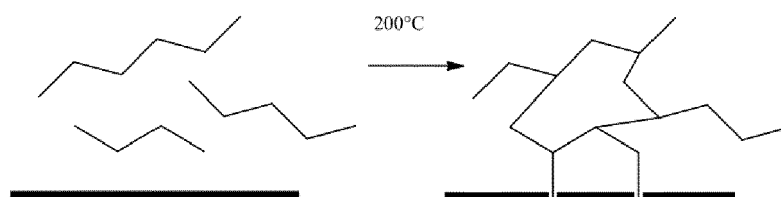


Schéma 2 : Mécanisme chimique pouvant justifier l'adhésion du film



Les radicaux créés par décarboxylation à 200°C vont conférer au film des propriétés cohésives (couplage réticulation interchaines) et adhésives (réaction radicaux avec le substrat).

Schéma 3 : Schéma de principe du greffage par traitement thermique.

**[0043]** En outre, en fin de traitement, la couche polymère présente une très forte concentration de groupements anhydrides résiduels qui peuvent être engagés spontanément dans des réactions chimiques, par exemple et de façon non limitative avec des fonctions amine, alcool, acide ou thiol.

**[0044]** Ces fonctions anhydrides peuvent être également hydrolysées en milieu basique, pour générer des fonctions carboxylates, qui peuvent être ensuite acidifiées en fonctions acides carboxyliques, également susceptibles de réagir selon des procédés chimiques de couplage habituels. Ainsi, les formes chimiques acide ou basique du PAA peuvent être facilement restituées par un simple contrôle du pH de la solution dans laquelle le film est immergé. Le pKa du film immobilisé à la sortie de la solution après séchage se situe entre 5 et 6 ; i.e. à une valeur supérieure à celle de l'acide acrylique ( $pK_a = 4,2$ ) du fait du confinement de la matière. Il est donc possible d'observer les deux composantes (fonctions carboxylates et carboxyliques) simultanément à ce pH. La conversion acide-base est en général rapide. Si le film de PAA est remis dans sa forme acide, il est possible de recommencer un cycle complet de transformation : acide-anhydride-carboxylate-acide, et ainsi de suite.

**[0045]** Enfin, le film recuit garde son caractère gonflant vis-à-vis des solvants, aqueux notamment ; propriété essentielle pour certaines applications telles que la métallisation par exemple.

#### Traitement radiatif

**[0046]** Selon un autre mode de réalisation, l'étape iii) est réalisée par traitement radiatif.

**[0047]** Ce traitement consiste à soumettre le polymère à un rayonnement ultraviolet (Vacuum UV, ou VUV), c'est-à-dire à une longueur d'onde comprise entre 100 et 200 nm. Il est particulièrement adapté aux surfaces planes ou de forme permettant une exposition à la lumière, notamment aux supports solides choisis parmi les couches d'or, le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), et le polytétrafluoroéthylène (PTFE).

**[0048]** La voie radiative permet avantageusement d'immobiliser des films minces de polymère à base d'acide acrylique sur des substrats fragiles thermiquement.

**[0049]** A titre d'exemple, le rayonnement de 172 nm de la lampe Excimer de la marque OSRAM de type XERADEX® permet de casser les liaisons du polymère à base d'acide acrylique et de créer des espèces excitées, notamment des radicaux et/ou des ions. Le schéma 4 permet de se rendre compte qu'à 172 nm, de nombreuses liaisons chimiques des polymères peuvent absorber la lumière et être excitées.

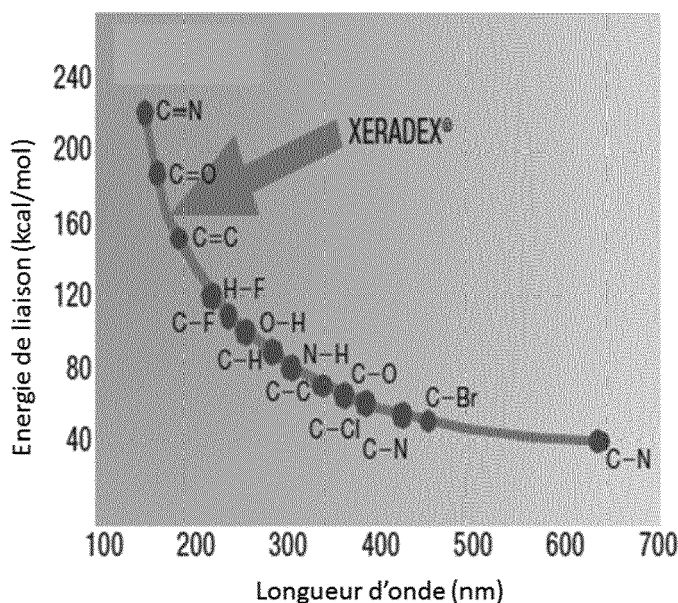
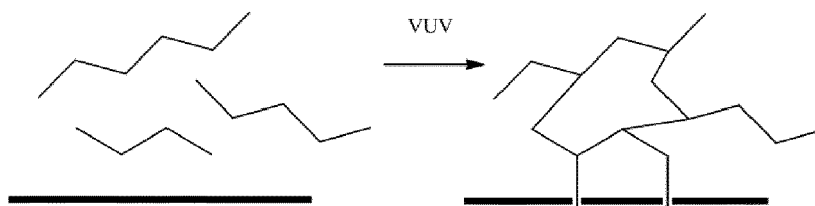


Schéma 4 : Energie de différentes liaisons chimiques en fonction de la longueur d'onde

**[0050]** Les radicaux sont notablement capables de se recombinaison par des mécanismes interchaînes permettant de réticuler le film dans son volume mais aussi de se recombinaison avec la surface lorsqu'ils sont formés à proximité. Lorsque le substrat est lui-même organique (tel que PVC, PET, PVDF, PTFE) et atteint par le rayonnement, il peut être, de la même façon, excité et se recombinaison avec le polymère qui le recouvre. Le traitement radiatif permet donc de conférer des propriétés cohésives (réticulation) et adhésives (greffage de surface). (Cf. schéma 5 ci-dessous).



Les radicaux créés par l'insolation VUV vont conférer au film des propriétés cohésives (couplage réticulation interchaines) et adhésives (réaction radicaux avec le substrat).

*Schéma 5*

**[0051]** L'adhésion de la couche de polymère à base d'acide acrylique sur la surface implique que le rayonnement parvienne jusqu'à l'interface film-substrat. L'épaisseur de la couche peut ainsi être ajustée en fonction des règles de décroissance d'absorption du rayonnement, de la durée et/ou de la puissance d'irradiation. Typiquement, des films de 1 à 150 nm peuvent être immobilisés avec des temps d'irradiation compris entre 2 et 15 minutes pour une puissance d'irradiation de l'ordre de 140W.

**[0052]** En fin de traitement, la couche polymère présente encore une très forte concentration de groupements carboxyliques qui peuvent être engagés spontanément dans des réactions chimiques, par exemple et de façon non limitative avec des fonctions amine, alcool, acide ou thiol.

**[0053]** Le film irradié garde son caractère gonflant vis-à-vis des solvants, aqueux notamment ; propriété essentielle pour certaines applications telles que la métallisation par exemple.

**[0054]** Les fonctions anhydrides et/ou acides carboxyliques permettent ainsi avantageusement de greffer des molécules ou des matériaux d'intérêt à la surface de la couche polymère, *via* leur couplage covalent avec d'autres fonctions chimiques, la couche de polymère à base d'acide acrylique jouant ainsi un rôle de « primaire d'adhésion ».

**[0055]** Ainsi, selon une variante, le procédé selon l'invention comprend une étape subséquente à l'étape iii) de greffage covalent de molécules d'intérêts sur la couche polymère obtenue, notamment une molécule biologique ou une résine, c'est-à-dire un polymère naturel ou synthétique, notamment thermoplastique ou thermodurcissable, plus particulièrement les résines bi-composantes. Les résines bicomposantes sont des résines obtenues à partir de deux composants : la résine d'une part, qui peut être un premier monomère ou un prépolymère, et le durcisseur d'autre part, qui peut être un deuxième monomère ou prépolymère, encore appelé agent réticulant. Comme exemple de résines bicomposantes, on peut citer les résines listées dans le tableau ci-après.

| Famille de résines bicomposantes                                     | Premier monomère ou pré-polymère   | Second monomère ou pré-polymère ou agent réticulant                                                                                     |
|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Aminoplastes : résines urée-formaldéhyde ou urée-formol (UF)         | Formaldéhyde                       | Monomère portant des groupes amino- -NH <sub>2</sub> : l'urée                                                                           |
| Aminoplastes : résines mélamine-formaldéhyde ou mélamine-formol (MF) | Formaldéhyde                       | Monomère portant des groupes amino- -NH <sub>2</sub> : mélamine et parfois le thiocarbamide, le cyanamide hydrogène ou le dicyandiamide |
| Les phénoplastes ou résines phénol-formaldéhyde : phénol-formol (PF) | Formaldéhyde                       | Phénol                                                                                                                                  |
| Polyépoxydes ou époxydes et même époxy (EP)                          | Monomères ou pré-polymères époxyde | Agent de réticulation (appelé parfois durcisseur) : anhydride d'acide, phénol ou le plus souvent une amine                              |
| Polybismaléimides (BMI) : polyimides thermodurcissables (PIRP)       | Di- et/ou polyanhydride d'acide    | Di- et/ou polyamine                                                                                                                     |
| Polyuréthanes (PUR) réticulés                                        | Di- et/ou polyols                  | Di- et/ou polyisocyanates                                                                                                               |

**[0056]** A titre d'exemple, la molécule biologique peut être greffée par une réaction de bioconjugaison entre les groupements acides carboxyliques de la surface (obtenus après traitement VUV ou après hydrolyse des fonctions anhydrides)

et les fonctions amines des protéines, comme il est classiquement fait avec les couplages peptidiques employant une combinaison d'agents d'activation tels que la N-hydroxysuccinimide et le N,N' dicyclohexylcarbodiimide (NHS/DCC) en milieu organique ou le sulfo-N-hydroxysuccinimide et le chlorhydrate d'éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl ; carbodiimide (sulfo-NHS/EDC) en milieu aqueux.

**[0057]** Selon un autre mode de réalisation, l'étape de greffage covalent subséquente à l'étape iii) comprend :

- a) l'activation des fonctions acides carboxyliques avec un agent d'activation, conduisant à la formation de fonctions ester carboxyliques activées et/ou de fonctions anhydrides d'acide carboxylique ; et
- b) la réaction des fonctions esters activées et/ou anhydrides d'acide carboxylique avec des molécules d'intérêts, notamment avec des molécules biologiques et/ou des résines bicomposantes.

**[0058]** Ainsi, en milieu aqueux et concentré en fonctions acides carboxyliques, les esters activés formés réagissent avec les groupes acides voisins pour reformer, par voie chimique cette fois, des fonctions anhydrides, et ce même à température ambiante. Avantageusement, ce mode de réalisation permet d'obtenir un revêtement présentant des fonctions anhydrides sans avoir recours au traitement thermique. Ceci est particulièrement intéressant pour les substrats fragiles thermiquement et donc incapables de supporter le traitement à une température comprise entre 150°C et 300°C, requise pour obtenir directement les fonctions anhydrides.

**[0059]** Sur les fonctions anhydrides, obtenues directement par voie thermique, ou subséquentement par voie chimique suite à l'activation avec des agents de couplage tels que décrits précédemment, un couplage direct spontané peut être fait avec des résines, notamment des résines bicomposantes : à titre d'exemple avec les groupements aminés des résines bicomposantes de type époxy (résines polyépoxydes (EP)), polyimides (résines polyimides thermodurcissables PIRP) et mélamine-formol (résines aminoplastes mélamine-formol (MF)) ou avec les groupements alcool des résines polyuréthane bi-composants (résines polyuréthanes réticulées (PUR)).

**[0060]** Selon une autre variante, la solution de polymère à l'étape (i) comprend des sels métalliques.

**[0061]** Le procédé comprend alors une étape subséquente à l'étape iii) de réduction des sels métalliques, ce par quoi on obtient une métallisation de la surface du support solide. Pour plus d'information concernant la métallisation des supports solides, on pourra se référer notamment à la demande internationale WO 2012/126943.

**[0062]** Selon un autre aspect, l'invention a pour objet les substrats susceptibles d'être obtenus par le procédé tel que défini ci-dessus.

**[0063]** La couche de polymère à base d'acide acrylique immobilisée à la surface du support solide a généralement une épaisseur comprise entre 3 nm et 5000 nm, notamment entre 10 nm et 1000 nm, plus particulièrement entre 20 nm et 500 nm, notamment entre 10 et 100 nm, par exemple entre 20 nm et 70 nm. Plus particulièrement pour les traitements radiatifs, la couche de polymère à base d'acide acrylique immobilisée à la surface du support solide a une épaisseur comprise entre 3 nm et 300 nm, notamment entre 10 nm et 100 nm, par exemple entre 20 nm et 70 nm.

**[0064]** De façon avantageuse, cette couche de polymère à base d'acide acrylique immobilisée à la surface du support solide selon le procédé décrit ci-dessus résiste à des lavages prolongés, même dans les solvants habituels du PAA tels que l'eau usuelle, l'eau de mer ou encore des solutions basiques (pH=10).

**[0065]** Par résistance à des lavages prolongés, on entend que l'intensité du signal d'absorption infrarouge des bandes caractéristiques du PAA immobilisé (intensité directement reliée à l'épaisseur de la couche de PAA), notamment des bandes d'absorption caractéristiques des fonctions acide carboxylique à 1721 cm<sup>-1</sup> etc carboxylates à 1576 cm<sup>-1</sup>, varie de moins de 20%, avantageusement de moins de 10%, préférentiellement de moins de 5%. Selon le taux de réticulation obtenu suite au traitement thermique ou radiatif, l'élimination des chaînes non réticulées est possible (des cavités peuvent ainsi avantageusement se former). Il est alors important d'observer la stabilisation de la quantité de matière vis-à-vis des lavages. A titre d'exemple, l'intensité du pic d'absorption de la fonction carboxylique COOH (1721 cm<sup>-1</sup>) d'une couche de 100 nm d'épaisseur de PAA immobilisé par voie thermique sur un substrat tel que l'inox puis hydrolysé en milieu aqueux, va perdre 5% de matière au premier lavage puis reste stable après une immersion pendant 72h dans l'eau de mer. De la même façon, l'intensité du pic d'absorption de la fonction carboxylate COO<sup>-</sup> (1576 cm<sup>-1</sup>) d'une couche de 200 nm d'épaisseur de PAA immobilisé par voie thermique sur un substrat doré, perdra 5% de matière au premier lavage puis diminuera à peine de 3% après une immersion pendant 120h dans une solution aqueuse à pH 10, l'épaisseur de la couche de PAA restant quasi stable au-delà. Ainsi, une couche de 100 nm d'épaisseur de PAA immobilisé par voie thermique sur un substrat de type verre et ayant subi une immersion de 24h dans l'eau, puis des rinçages successifs à l'alcool, l'acétone et le DMF sous ultrasons pendant 15 min, résiste encore à une immersion ultérieure pendant 48 h dans l'eau de mer, avec une diminution de l'intensité du signal d'absorption inférieure à 5%.

**[0066]** Selon un autre aspect, l'invention a pour objet l'utilisation des substrats susceptibles d'être obtenus selon le procédé de l'invention, et/ou l'utilisation du procédé selon l'invention pour le traitement des effluents liquides par capture des métaux lourds, la préparation de stents, de prothèses, de dispositifs médicaux implantables, pour la réalisation de circuits électriques sur verre, plastique, résine optique (de type résines à base de polymère d'oléfines cycliques (Cyclo Olefin Polymer ou COP en anglais), par exemple) ou papier (de type Teslin® par exemple) tels que les circuits antenne

RFID, ou pour la réalisation de surfaces réfléchissantes, pour le greffage de molécules biologiques sur papier, verre, plastique ou métal, pour des applications en collage structural, pour la fabrication de matériaux composites à renfort de fibre de carbone (ou Carbon Fiber Reinforced Polymer, en anglais).

**[0067]** Selon un autre aspect, l'invention concerne l'utilisation du procédé selon l'invention pour déposer un primaire de métallisation sur un substrat par voie electroless, notamment sur du verre, des polymères, notamment des composites tels que les polymères à renfort fibre de carbone ou fibre de verre.

**[0068]** Tel qu'on l'utilise ici, la « métallisation par voie electroless » désigne un procédé de métallisation par voie chimique c'est-à-dire sans électricité ou bain anélectrolytique, via un processus de réduction autocatalytique contrôlée des ions métalliques conduisant à la formation d'une couche métallique uniforme.

**[0069]** S'agissant du verre, le procédé de loin le plus utilisé industriellement pour métalliser en phase liquide est celui des agents de couplage silane. Les silanes sont des composés capables en même temps de se greffer sur le verre et de capter les métaux catalytiques des procédés electroless. Leurs inconvénients est, d'une part, le caractère hydrolysable des couches déposées. En effet la liaison siloxane Si-O-Si est très polaire, donc très hydrolysable. Par exemple la lixiviation d'un vitrage en façade est de 1 µm par an c'est-à-dire plusieurs nanomètres par jour. En conséquence, avec les couches silanes un risque de décollement est observé. D'autre part, les solutions de silane utilisées pour réaliser les revêtements ne sont pas stables chimiquement dans le temps. On prépare la solution et des mécanismes de condensation se produisent. Il faut donc refaire en permanence les solutions avant application. Le procédé selon l'invention permet avantageusement de pallier à ces inconvénients.

**[0070]** La métallisation de matériaux composites, notamment de composites carbone présente un intérêt grandissant dans le domaine de l'aéronautique.

**[0071]** En effet, afin de permettre aux avions de subir la foudre sans détérioration de l'électronique embarquée, les éléments de fuselage ou voilure des avions sont généralement constitués de matériaux conducteurs de l'électricité. L'industrie aéronautique tend de plus en plus à substituer ces matériaux conducteurs par des composites de carbone, qui ont un caractère isolant et qu'il est donc nécessaire de métalliser. Cette métallisation se fait actuellement par ajout de tissus de cuivre ou ajout de fils de cuivre dans les composites carbonés. Toutefois, cette métallisation est très coûteuse et lourde à mettre en œuvre.

**[0072]** Un autre procédé consiste à projeter des particules métalliques sur le matériau composite de manière à incruster physiquement ces particules dans le matériau. La continuité de la couche et les propriétés de conduction résultantes ne sont toutefois pas satisfaisantes.

**[0073]** D'autres procédés utilisent des traitements chimiques qui activent et gravent superficiellement des polymères comme l'ABS ou l'ABS-PC afin de réaliser une métallisation electroless. Cependant ces procédés requièrent l'utilisation de solutions sulfochromiques (Chrome VI) très toxiques et polluantes, et ne peuvent être appliqués sur certaines résines époxy ou polyuréthane et sur les matériaux composites carbonés utiles dans l'aéronautique.

**[0074]** Avantageusement, le procédé de métallisation selon l'invention permet de métalliser à moindres coûts, superficiellement, en couches continues et minces, de tels composites, notamment des composites de fibres de carbone-résine époxy, pour les rendre conducteurs. En outre, ce procédé est facile à mettre en œuvre, et permet de métalliser des éléments directement sur site.

**[0075]** Le procédé est ainsi particulièrement utile pour métalliser les constituants de la cellule d'un avion, notamment le fuselage ou la voilure, constitués de matériaux composites polymère, en particulier à renfort fibre de carbone.

**[0076]** Le procédé selon l'invention est également particulièrement utile pour métalliser les polymères thermorésistants, difficiles à traiter superficiellement. A titre d'exemple, le procédé permet de métalliser le kevlar, notamment sous forme de tissu pour des applications de textile intelligents, ou encore le polyimide pour des applications d'électronique souple imprimée.

**[0077]** Le procédé selon l'invention est également particulièrement utile pour métalliser des matériaux semi-conducteurs. En effet, une problématique récurrente de la microélectronique est la réalisation de couches barrières à la diffusion des atomes de cuivre (réalisant les parties conductrices) vers le silicium (partie semiconductrices) pour empêcher que le cuivre n'empoisonne les propriétés semi-conductrices du silicium.

**[0078]** A titre d'exemple, la métallisation du nitrure de titane, très utilisé en microélectronique est réalisée actuellement via des procédés physiques de métallisation sous vide, particulièrement lourds et complexes à mettre en œuvre. Le procédé selon l'invention permet la formation de couches barrières, par exemple de nickel, ayant une continuité électrique entre le cuivre d'une part, et le nitrure de titane d'autre part.

**[0079]** Le procédé selon l'invention est également utile pour la préparation de revêtements de dépollution, par exemple pour la fabrication d'un matériau de filtration d'effluents liquides contaminés par des sels métalliques dissouts.

**[0080]** Sa cuisson à 200°C qui génère une réaction de déshydratation pour former des anhydrides (entre 120 et 150 °C) puis une décarboxylation de ces anhydrides qui génère des espèces radicalaires qui sont mises à profit pour d'une part réticuler les films de PAA dans son volume et d'autre part greffer le même film de PAA sur le substrat où il est déposé. Seule une fraction des fonctions anhydrides est décarboxylée.

**[0081]** Le film est en fin de traitement thermique greffé chimiquement sur le substrat et réticulé. Il est dans une forme

chimique totalement anhydride pour les fonctions qui n'ont pas subi de décarboxylation.

**[0082]** Le film de PAA est alors traité dans une solution aqueuse basique afin de réhydrater les anhydrides et de restituer la forme acide polyacrylique.

**[0083]** Cette forme chimique d'acide polyacrylique peut avantageusement capter efficacement des sels métalliques et est donc particulièrement utile pour des applications de dépollution ou de métallisation.

**[0084]** Le procédé est également utile pour la préparation de renfort d'adhésion auto-adhésif via les fonctions anhydrides.

**[0085]** Le procédé selon l'invention permet ainsi de déposer, sur un large éventail de substrats, des revêtements minces sous une forme anhydride capable de réagir spontanément et très aisément à température ambiante avec des résines ou des peintures bi-composants comme les résines ou peintures époxy ou polyuréthane. Les formes anhydrides réagissent par exemple très efficacement avec les groupes aminés de la résine avant qu'elle ne soit réticulée.

**[0086]** Ce revêtement greffé est particulièrement avantageux lorsque les substrats à coller ou à revêtir présentent des surfaces très lisses, c'est-à-dire très polies. En effet, dans ces cas de figure, il n'est pas possible dans les phénomènes d'adhésion de faire appel à l'ancrage mécanique qui est très souvent impliqué dans l'adhérence globale.

**[0087]** Le procédé selon l'invention permet avantageusement d'obtenir une excellente adhésion chimique sur ces surfaces très lisses, notamment des surfaces faiblement réactives chimiquement où l'ancrage mécanique n'est pas présent.

**[0088]** Ainsi, à titre d'exemple, le procédé est particulièrement utile pour améliorer l'adhésion des pierres précieuses sur des surfaces de métaux précieux polies miroir.

**[0089]** Selon un autre aspect, l'invention concerne l'utilisation du procédé selon l'invention pour métalliser des plastiques, ou des oxydes métalliques ou minéraux tels que la silice ( $\text{SiO}_2$ ) ou encore l'oxyde d'indium titane (ITO).

**[0090]** Selon encore un autre aspect, l'invention concerne l'utilisation du procédé selon l'invention pour fonctionnaliser une surface d'un support solide avec des molécules biologiques.

**[0091]** Selon encore un autre aspect, l'invention concerne l'utilisation du procédé selon l'invention pour fonctionnaliser une surface d'un support solide avec un primaire d'adhésion comprenant ou consistant en une couche polymère à base d'acide acrylique.

## Figures

### [0092]

Figure 1 :

1-a) Photographie d'une lame de verre plongée partiellement (partie droite ( $3 \times 1$  cm)) dans un bain d'activation palladium puis dans un bain de métallisation nickel en présence d'une couche de PAA.

1-b) Agrandissement d'une portion de la lame de verre métallisée montrant des résidus de colle du ruban adhésif utilisé pour tester l'adhésion de la couche métallique. Illustration de la bonne adhésion du métal sur le verre.

1-c) et 1-d) Photographies de deux lames de verre plongées partiellement dans un bain d'activation palladium puis dans un bain de métallisation nickel en l'absence d'une couche de PAA. Le test au ruban adhésif montre cette fois un décollement très facile de la couche métallique en plusieurs endroits.

1-e) Photographie d'une lame de verre plongée partiellement dans un bain d'activation palladium puis dans un bain de métallisation nickel en présence d'un film de PAA résiduel et conforme de quelques nanomètres d'épaisseur. Le traitement thermique du film mince de PAA est fait au pistolet thermique.

Figure 2 : Photographie d'une lame de verre plongée dans un bain d'activation palladium puis dans un bain de métallisation nickel en présence d'un film de PAA localement déposé sur la surface à l'aide d'un pochoir adhésif. La métallisation ne s'est produite qu'aux endroits où du PAA a été déposé.

Figure 3 :

3(a) et 3(b) : Photographies d'une surface de PVC plongée partiellement dans un bain d'activation palladium puis dans un bain de métallisation nickel en présence d'une couche de PAA (a) et en l'absence de couche de PAA (b).

3(c) : Photographie d'une surface de PTFE dégraissée puis plongée partiellement dans un bain d'activation palladium puis dans un bain de métallisation nickel en l'absence d'une couche de PAA. Pas de métallisation détectable.

3(d) : Photographie d'une surface de PTFE ayant été immergée dans une solution de PAA, puis plongée partiellement dans un bain d'activation palladium puis dans un bain de métallisation nickel. Pas de métallisation

déTECTABLE.

3(e) : Photographie d'une surface de PTFE prétraitée par plasma argon la rendant ainsi mouillante vis-à-vis d'une solution de PAA dans laquelle elle est immergée, puis plongée partiellement dans un bain d'activation palladium puis dans un bain de métallisation nickel.

Figure 4 : Photographie d'une surface de PVC localement métallisée en utilisant la solution de PAA comme une encre déposée par un stylo plume.

Figure 5 : Transmittance IR en fonction de la longueur d'onde d'un support polyimide (PI) fonctionnalisé par du PAA

Figure 6 : Transmittance IR en fonction de la longueur d'onde d'un support Polyéthylène Téréphtalate (PET) fonctionnalisé par du PAA

A) PET

B) PET + PAA avant irradiation VUV

C) PET + PAA + VUV rincé abondamment à l'eau côté irradié

D) PET + PAA + VUV rincé abondamment à l'eau côté non irradié

Figure 7 : Transmittance IR en fonction de la longueur d'onde d'un support Polyéthylène (PE) fonctionnalisé par du PAA

A) PE

B) PE + PAA avant irradiation VUV

C) PE + PAA + VUV rincé abondamment à l'eau côté irradié

D) PE + PAA + VUV rincé abondamment à l'eau côté non irradié

Figure 8 : Immobilisation et structuration par irradiation VUV d'un film mince de PAA sur lame de verre dorée. Haut : image visible. Bas gauche : mesure profilométrique faite sur la ligne noire de l'image. Bas droite : spectre IR à l'extérieur et à l'intérieur de la zone irradiée.

Figure 9 :

(a) mécanisme chimique responsable de l'adhésion du durcisseur amine de la résine sur les groupements anhydrides du support.

(b) : résultats des tests d'adhésion normalisés en absence (haut) et en présence de la couche d'anhydrides (bas).

(c) : représentation de la surface du substrat après les tests d'adhésion en absence (haut) et en présence de la couche d'anhydride (ligne rouge) (bas).

Figure 10 : Augmentation de l'énergie de surface du PVC hydrophobe. Mesure des angles de contact avant (gauche - 70°) et après (droite - 30°) traitement.

Figure 11 : Diminution de l'énergie de surface d'une surface dorée. Couche d'or hydrophile devenu hydrophobe par greffage d'une couche alkyl longue. Haut : Transmittance IR en fonction de la longueur d'onde d'un support doré (couche d'or évaporée sur verre) fonctionnalisé par du PAA, et greffé par une alkylamine en C11. Bas : mesure des angles de contact. (Gauche) Or seul, (centre) Or +PAA, (droite) Or+PAA+amine C11.

Figure 12 : Transmittance IR en fonction de la longueur d'onde d'un support en or fonctionnalisé par une couche résiduelle adsorbé de PAA.

Figure 13 : Transmittance IR en fonction de la longueur d'onde retraçant les différentes étapes de greffage de protéines avec activation de la surface en milieu organique.

a) Spectre du PAA greffé sur un support doré, et modifié superficiellement via la formation de fonctions de type ester activé (COOSu)

b) Spectre du PAA greffé sur support doré, après couplage des fonctions de type ester activé (COOSu) avec une protéine. Le spectre de la protéine seule est superposé.

Figure 14 : Transmittance IR en fonction de la longueur d'onde retraçant les différentes étapes de greffage de protéines avec activation de la surface en milieu aqueux.

a) Spectre du support fonctionnalisé PAA après activation NHS/EDC en milieu aqueux : formation des fonctions anhydrides par voie chimique.

b) Spectre du support activé en fonction anhydrides après couplage de ces fonctions avec une protéine.

c) Spectre du support fonctionnalisé PAA après activation NHS/EDC en milieu aqueux ayant été immergé

pendant 15 minutes dans l'eau DI à pH égal à 6 : persistance des fonctions anhydrides.

Figure 15: Photographies a) des fibres du feutre decarbone vierge avant revêtement, b) et c) des fibres du feutre de carbone revêtus du film de PAA

Figure 16 : Feutres de carbone traités et dispositif de traitement sur colonne.

Figure 17 : Métallisation d'une plaque de composite carbone-époxy utilisé dans l'aéronautique.

**[0093]** Les exemples suivants illustrent l'invention, sans toutefois la limiter.

## Exemples

### Exemple 1 : Métallisation des surfaces.

Exemple 1-a/ : Métallisation pleine surface d'une surface de verre. (Traitement thermique)

#### i) Enduction et immobilisation du revêtement de polymère d'acide acrylique (PAA).

**[0094]** Une solution de PAA (Mn 130 000) de concentration de 50 mg dans 10 ml d'éthanol est préparée par dissolution.

**[0095]** Une lame de verre de type lame porte objet de microscopie (7.5x2.5 cm) est dégraissée (lavage avec un tensioactif puis typiquement un rinçage alcool) puis séchée (par une soufflette de gaz sec d'azote puis par un passage à l'étuve à 100°C pendant 15 min).

**[0096]** Pour une métallisation de type pleine surface, l'application de la solution de PAA est faite par trempage-retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol un film de PAA couvrant et homogène d'épaisseur de 50 à 70 nm. Le dépôt de PAA se produit alors des deux côtés de la lame de verre. (Figure 1)

**[0097]** Les lames de verre revêtues par le PAA sont alors typiquement chauffées à 200°C pendant 30 min dans une étuve simple à pression atmosphérique et sans précaution particulière.

#### ii) Activation

**[0098]** Préparation de la solution d'activation. La solution peut être préparée à l'avance.

Typiquement :

**[0099]** 70 mg d'acétate de palladium ( $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ), 50 ml HCl 0.5 M, 150 ml d'eau distillée (DI), 1.4 g NaCl. Attendre la dissolution complète. Ajuster le pH entre 5 et 6 avec des solutions concentrées de NaOH et d'HCl.

**[0100]** Pour l'activation de la couche de PAA les lames de verre sont tout d'abord immergées dans une solution aqueuse de pH=9 afin d'hydrolyser rapidement les anhydrides restituant ainsi la forme chimique du PAA. Puis les lames de verre sont mises à température ambiante durant 10 min dans la solution d'activation. Un rinçage à l'eau DI est fait.

#### iii) Métallisation

**[0101]** La lame de verre activée est plongée dans un bain electroless (c'est-à-dire un bain anélectrolytique) régulé à la température de 34°C.

**[0102]** Le bain est typiquement un bain commercial Niposit™ PM 988. Son pH est de 9,4. L'agent de réduction est le sodium hypophosphite ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

**[0103]** Les lames de verre activées sont laissées 10 minutes afin d'avoir une métallisation complète et homogène.

**[0104]** Un rinçage à l'eau puis un séchage à la soufflette de gaz sec est suffisant. L'épaisseur du film de nickel est typiquement de 500 nm.

#### iv) Adhérence/adhésion du revêtement métallique sur le substrat

**[0105]** L'adhérence/adhésion de la couche métallique est déterminée en appliquant le test au scotch normalisé ASTM D3359.

#### v) Substrat comparatif

**[0106]** A titre comparatif, une lame de verre n'ayant pas été recouverte d'une couche de PAA a été métallisée par immersion dans la solution d'activation d'acétate de palladium décrite ci-dessus. En raison du caractère hydrophile du

substrat de verre, les ions palladium s'adsorbent sur cette surface. Celle-ci est ensuite transférée dans le bain electroless et le processus de métallisation se développe. Un rinçage à l'eau puis un séchage à la soufflette de gaz sec est suffisant. L'épaisseur du film de nickel est typiquement de 200 nm.

5 *vi) Résultats*

La Figure 1 montre :

10 **[0107]** 1-a) : photographie d'une lame de verre métallisée sur une portion (partie droite) ; le verre n'ayant pas été revêtu de PAA dans la partie gauche.

**[0108]** 1-b) on observe les résidus de la couche de colle du scotch® qui a servi à faire le test d'adhésion restés collés sur le métal. Il s'agit donc d'une rupture cohésive du ruban adhésif utilisé pour le test d'adhésion. La force d'adhésion du métal sur le verre est donc supérieure à celle de la colle de l'adhésif sur sa propre bande (ce qui est rarement observé).

15 **[0109]** 1-c) et 1-d) : échantillon comparatif : métallisation sans PAA. Le test d'adhésion au ruban adhésif réalisé sur une portion de la lame métallisée (cercle noir) montre le décollement du film métallique. A différents endroits (cercles rouges), on observe que la contrainte interne du film métallique est suffisante pour réaliser spontanément un décollement partiel du film métallique.

20 Exemple 1-b/ : Métallisation pleine surface d'une surface de verre avec un film PAA d'épaisseur résiduelle conforme. (Traitement thermique)

Exemple 1-b/ : Métallisation pleine surface d'une surface de verre avec un film PAA d'épaisseur résiduelle conforme. (Traitement thermique)

25 *i) Enduction et immobilisation du revêtement de polymère d'acide acrylique (PAA).*

**[0110]** Une solution de PAA (Mn 130 000) de concentration de 5 mg dans 10 ml d'éthanol est préparée par dissolution.

30 **[0111]** Une lame de verre de type lame porte objet de microscopie (7.5x2.5 cm) est dégraissée (lavage avec un tensioactif puis typiquement un rinçage alcool) puis séchée par un pistolet thermique à une température dépassant les 200°C sans excéder les 300°C pendant 1 minute.

**[0112]** Pour une métallisation de type pleine surface, l'application de la solution de PAA est faite par trempage-retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol un film de PAA couvrant et homogène d'épaisseur de 10 nm. Le dépôt de PAA se produit alors des deux côtés de la lame de verre.

35 **[0113]** Les lames de verre revêtues par le PAA sont alors typiquement rincées à l'eau déionisée afin d'éliminer les chaînes de PAA non adsorbées. Les interactions polyélectrolytiques gouvernent la persistance d'un film mince résiduel de quelques nanomètres (inférieur à 5 nm). Ce film résiduel est ensuite traité thermiquement par un pistolet chauffant pendant 90 secondes à une température dépassant les 200°C et n'excédant pas les 300°C.

40 *ii) Activation au palladium.*

**[0114]** Préparation de la solution d'activation. La solution peut être préparée à l'avance.

Typiquement :

45 **[0115]** 13 mg de  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  par 1 ml d'eau déionisée. Le film de PAA étant mince à la différence de l'exemple précédent la forme anhydride est immergée directement dans la solution de palladium durant 2 minutes. L'hydratation des anhydrides et la complexation du palladium se fait de façon concomitante. Un séchage à la soufflette d'azote est fait.

50 *iii) Métallisation*

**[0116]** La lame de verre activée est plongée dans un bain electroless (c'est-à-dire un bain anélectrolytique) réglé à la température de 34°C.

**[0117]** Le bain est typiquement un bain commercial Niposit™ PM 988. Son pH est de 9,4. L'agent de réduction est le sodium hypophosphite ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

55 **[0118]** Les lames de verre activées sont laissées 10 minutes afin d'avoir une métallisation complète et homogène.

**[0119]** Un rinçage à l'eau puis un séchage à la soufflette de gaz sec est suffisant. L'épaisseur du film de nickel est typiquement de 500 nm.

## iv) Résultats

**[0120]** La Figure 1-e) montre qu'un film de PAA d'épaisseur résiduelle (inférieur à 5 nm), grâce à son caractère parfaitement conforme, permet d'obtenir une couche métallique de haute qualité optique de type « poli miroir ». Par ailleurs, un test au ruban adhésif a été pratiqué et aucun décollement n'a été observé.

## Exemple 1-c/ Métallisation localisée d'une surface de verre. (Traitement thermique)

## i) Enduction et immobilisation du revêtement de PAA.

**[0121]** Une solution de PAA (Mn 130 000) de concentration de 50 mg dans 10 ml d'éthanol est préparée par dissolution.

**[0122]** Une lame de verre de type lame porte objet de microscopie (7,5x2,5 cm) est dégraissée (lavage avec un tensioactif puis un rinçage alcool) puis séchée (par une soufflette de gaz sec d'azote puis par un passage à l'étuve à 100°C pendant 15 min).

**[0123]** Pour une métallisation localisée l'application de la solution de PAA est faite avec un pochoir (masquage) et un sprayeur. Le motif du pochoir adhésif est ici des gouttes d'eau. (Figure 2).

Le pochoir adhésif est retiré après séchage de la couche de PAA.

**[0124]** Les lames de verre revêtues par le PAA sont alors typiquement chauffées à 200°C pendant 30 min dans une étuve simple à pression atmosphérique et sans précaution particulière.

## ii) Activation.

**[0125]** Préparation de la solution d'activation. La solution peut être préparée à l'avance.

Typiquement :

**[0126]** 70 mg d'acétate de palladium  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ , 50 ml HCl 0,5 M, 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  DI, 1,4 g NaCl. Attendre la dissolution complète. Ajuster le pH entre 5 et 6 avec des solutions concentrées de NaOH et d'HCl.

**[0127]** Pour l'activation de la couche de PAA les lames de verre sont tout d'abord immergées dans une solution aqueuse de pH=9 afin d'hydrolyser rapidement les anhydrides et restituer ainsi la forme chimique du PAA. Puis les lames de verre sont mises à température ambiante durant 10 min dans la solution d'activation. Un rinçage à l'eau DI est fait.

## iii) Métallisation.

**[0128]** La lame de verre activée est plongée dans le bain électroless régulé à la température de 34°C.

**[0129]** Le bain est typiquement un bain commercial Niposit™ PM 988. Son pH est de 9,4. L'agent de réduction est le sodium hypophosphite ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

**[0130]** Les lames de verre activées sont laissées 10 minutes afin d'avoir une métallisation complète et homogène.

**[0131]** Un rinçage à l'eau puis un séchage à la soufflette de gaz sec est suffisant. L'épaisseur du film de nickel est typiquement de 500 nm.

## iv) Résultats

**[0132]** La Figure 2 montre que seules les zones initialement enduites de PAA ont été métallisées.

## Exemple 1-d/ Métallisation pleine surface d'une surface de PVC. (Traitement radiatif VUV)

## i) Enduction et immobilisation du revêtement de PAA.

**[0133]** Une solution de PAA (typiquement Mn 130 000) de concentration typiquement de 50 mg dans 10 ml d'éthanol est préparée par dissolution.

**[0134]** La plaque souple de PVC (format et fabrication pour carte de crédit) est dégraissée (typiquement lavage avec un tensioactif puis typiquement un rinçage alcool) puis séchée (typiquement par une soufflette de gaz sec d'azote).

**[0135]** Pour une métallisation de type pleine surface l'application de la solution de PAA est faite typiquement par trempage-retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol un film de PAA couvrant et homogène d'épaisseur typiquement de 50 à 70 nm. Le dépôt de PAA se produira alors des deux côtés de la plaque de PVC (Figure 3).

**[0136]** Les plaques de PVC sont typiquement insolées par rayonnement VUV (Vacuum Ultraviolet) pendant 2 minutes à une distance de 15 cm dans une atmosphère purgée d'air par balayage à l'azote sec. Les caractéristiques de la lampe VUV sont : lampe Excimer de la marque OSRAM modèle XERADEX. Puissance de 140 W. Rayonnement 150 à 190 nm avec maximum à 172 nm.

5 *ii) Activation.*

**[0137]** Préparation de la solution d'activation. La solution peut être préparée à l'avance.

10 Typiquement :

**[0138]** 70 mg d'acétate de palladium  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ , 50 ml HCl 0.5 M, 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  DI, 1.4 g NaCl. Attendre la dissolution complète. Ajuster le pH entre 5 et 6 avec des solutions concentrées de NaOH et d'HCl.

**[0139]** Pour l'activation de la couche de PAA, les plaques de PVC sont mises à température ambiante durant 10 min dans la solution d'activation. Un rinçage à l'eau DI est fait.

15 *iii) Métallisation.*

**[0140]** La plaque de PVC activée est plongée dans le bain électroless régulé à la température de 34°C.

20 **[0141]** Le bain est typiquement un bain commercial Niposit™ PM 988. Son pH est de 9,4. L'agent de réduction est le sodium hypophosphite ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

**[0142]** Le PVC activée est laissé 10 minutes afin d'avoir une métallisation complète et homogène.

**[0143]** Un rinçage à l'eau puis un séchage à la soufflette de gaz sec est suffisant. L'épaisseur du film de nickel est typiquement de 500 nm.

25 *iv) Substrat comparatif*

**[0144]** A titre comparatif, une plaque de PVC n'ayant pas été recouverte d'une couche de PAA est immergée dans la solution d'activateur à base d'acétate de palladium décrite précédemment. Toutefois en raison du caractère hydrophobe de ce matériau, les ions  $\text{Pd}^{2+}$  ne peuvent pas s'adsorber sur le substrat et initier le procédé de métallisation.

30 *v) Résultats*

**[0145]** Sur la Figure 3-a), est présentée la zone métallisée (activation et métallisation) correspondant à la présence du revêtement de PAA. La figure 3-b) montre le résultat de la même expérience mais en l'absence d'enduction et d'immobilisation d'un revêtement de PAA.

#### Exemple 1-e/ Métallisation pleine surface d'un support en PTFE. (Traitement radiatif VUV)

40 *i) Activation plasma de la surface du téflon.*

**[0146]** Un traitement plasma argon de 10 minutes permet à la surface du support en PTFE d'être mouillées de façon homogène par la solution de PAA et de déposer ainsi un film de PAA d'épaisseur homogène. Sur la face non exposée au plasma la mouillabilité n'a pas été suffisante pour enduire le PTFE par le film de PAA.

45 *ii) Enduction et immobilisation du revêtement de PAA.*

**[0147]** Une solution de PAA (Mn 130 000) de concentration typiquement de 50 mg dans 10 ml d'éthanol est préparée par dissolution.

50 **[0148]** Pour une métallisation de type pleine surface l'application de la solution de PAA est faite typiquement par trempage-retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol un film de PAA couvrant et homogène d'épaisseur typiquement de 50 à 70 nm.

**[0149]** Les supports de PTFE revêtus par le PAA sont alors typiquement chauffés à 200°C pendant 30 min dans une étuve simple à pression atmosphérique et sans précaution particulière.

55 **[0150]** A ce stade, le PAA est sous la forme de fonctions anhydrides. Une immersion de 10 minutes dans de l'eau permet d'hydrolyser les fonctions anhydrides et de restituer la forme chimique du PAA.

iii) *Activation au palladium.*

**[0151]** Préparation de la solution d'activation. La solution peut être préparée à l'avance.

5 Typiquement :

**[0152]** 70 mg d'acétate de palladium  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ , 50 ml HCl 0.5 M, 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  DI, 1.4 g NaCl. Attendre la dissolution complète. Ajuster le pH entre 5 et 6 avec des solutions concentrées de NaOH et d'HCl.

10 **[0153]** Pour l'activation de la couche de PAA les supports de PTFE sont mises à température ambiante durant 10 min dans la solution d'activation. Un rinçage à l'eau DI est fait.

iv) *Métallisation.*

**[0154]** Le support de PTFE activé est plongé dans le bain electroless régulé à la température de 34°C.

15 **[0155]** Le bain est typiquement un bain commercial Niposit™ PM 988. Son pH est de 9,4. L'agent de réduction est le sodium hypophosphite ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

**[0156]** Le PTFE activé est laissé 10 minutes afin d'avoir une métallisation complète et homogène.

20 **[0157]** Un rinçage à l'eau puis un séchage à la soufflette de gaz sec est suffisant. L'épaisseur du film de nickel est typiquement de 500 nm.

v) *Substrat comparatif*

25 **[0158]** A titre comparatif, des supports de PTFE n'ayant pas été (Figure 3-c) ou mal recouverts d'une couche de PAA (Figure 3-d) sont immergés dans la solution d'activateur à base d'acétate de palladium décrite précédemment. Toutefois en raison du caractère hydrophobe de ce matériau, les ions  $\text{Pd}^{2+}$  et/ou le revêtement PAA ne peuvent pas s'adsorber sur le substrat et permettre le développement du procédé de métallisation.

vi) *Résultats*

30 **[0159]** La Figure 3-e montre la zone métallisée (activation et métallisation) correspondant à la présence du revêtement de PAA.

Exemple 1-f/ Métallisation localisée d'une surface de PVC. (Traitement radiatif)

35 i) *Enduction et immobilisation du revêtement de PAA.*

**[0160]** Une solution de PAA (Mn 130 000) de concentration typiquement de 50 mg dans 10 ml d'éthanol est préparée par dissolution.

40 **[0161]** La plaque souple de PVC (format et fabrication pour carte de crédit) est dégraissée (lavage avec un tensioactif puis typiquement un rinçage alcool) puis séchée (typiquement par une soufflette de gaz sec d'azote).

**[0162]** La localisation du dépôt de la solution de PAA est réalisée dans cet exemple en utilisant une plume d'écriture préalablement trempée dans la solution de PAA (Figure 4).

45 **[0163]** Les plaques de PVC sont typiquement insolées par rayonnement VUV pendant 2 minutes à une distance de 15 cm dans une atmosphère purgée d'air par balayage à l'azote sec. Les caractéristiques de la lampe VUV sont : lampe Excimer de la marque OSRAM modèle XERADEX. Puissance de 140 W. Rayonnement 150 à 190 nm avec maximum à 172 nm.

ii) *Activation.*

50 **[0164]** Préparation de la solution d'activation. La solution peut être préparée à l'avance.

Typiquement :

55 **[0165]** 70 mg  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  acétate de palladium, 50 ml HCl 0,5 M, 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  DI, 1.4 g NaCl. Attendre la dissolution complète. Ajuster le pH entre 5 et 6 avec des solutions concentrées de NaOH et d'HCl.

**[0166]** Pour l'activation de la couche de PAA les plaques de PVC sont mises à température ambiante durant 10 min dans la solution d'activation. Un rinçage à l'eau DI est fait.

iii) *Métallisation.*

[0167] La plaque de PVC activée est plongée dans le bain électroless régulé à la température de 34°C.

[0168] Le bain est typiquement un bain commercial Niposit™ PM 988. Son pH est de 9,4. L'agent de réduction est le sodium hypophosphite ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

[0169] Le PVC activée est laissé 10 minutes afin d'avoir une métallisation complète et homogène.

[0170] Un rinçage à l'eau puis un séchage à la soufflette de gaz sec est suffisant. L'épaisseur du film de nickel est typiquement de 500 nm.

iv) *Résultats*

[0171] La Figure 4 montre qu'une métallisation localisée du PVC a été obtenue : les parties métallisées ont été obtenues en utilisant la solution de PAA comme une encre. Le motif a été fait avec une plume d'écriture.

**Exemple 2 : Immobilisation du PAA sur différents supports polymères**

Exemple 2-a/ : Immobilisation thermique de PAA sur polyimide.

i) *Enduction du support.*

[0172] Une solution de PAA (Mn 130 000) de concentration de 100 mg dans 10 ml d'éthanol est préparée par dissolution.

[0173] Une feuille flexible de 50 µm de polyimide (PI) est dégraissée (lavage avec un tensioactif puis un rinçage alcool) puis séchée (par une soufflette de gaz sec d'azote puis par un passage à l'étuve à 100°C pendant 15 min).

[0174] Pour une enduction de type pleine surface, l'application de la solution de PAA est faite typiquement par trempage-retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol un film de PAA couvrant et homogène d'épaisseur typiquement de 150 à 250 nm. Le dépôt de PAA se produira alors des deux côtés de la feuille de polyimide. (Figure 5)

ii) *Immobilisation du PAA sur le support*

[0175] Les feuilles flexibles de polyimide revêtues par le PAA sont alors typiquement chauffées à 200°C pendant 30 min dans une étuve simple à pression atmosphérique et sans précaution particulière.

[0176] A ce stade, le PAA est sous la forme de fonctions anhydrides qui peuvent être utilisées pour se coupler à d'autres fonctions complémentaires de matériaux d'intérêt.

[0177] Une immersion de 10 minutes dans de l'eau permet d'hydrolyser les fonctions anhydrides et de restituer la forme chimique du PAA.

[0178] La Figure 5 montre que les pics liés à la présence d'un film de PAA de 200 nm sur le PI persistent après un lavage de 120 h dans l'eau.

Exemple 2-b/ : Immobilisation par insolation VUV d'un film de PAA sur une feuille flexible de Polyéthylène téréphtalate (PET).

i) *Enduction du support*

[0179] Une solution de PAA (typiquement Mn 130 000) de concentration typiquement de 50 mg dans 10 ml d'éthanol est préparée par dissolution.

[0180] Une feuille flexible de 50 µm de Polyéthylène téréphtalate (PET) est dégraissée (typiquement lavage avec un tensioactif puis typiquement un rinçage alcool) puis séchée (typiquement par une soufflette de gaz sec d'azote).

[0181] Pour une enduction de type pleine surface, l'application de la solution de PAA est faite typiquement par trempage-retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol un film de PAA couvrant et homogène d'épaisseur typiquement de 50 à 70 nm. Le dépôt de PAA se produira alors des deux côtés de la feuille de PET (Figure 6).

ii) *Immobilisation du PAA sur le support*

[0182] Les feuilles flexibles de PET revêtues par le PAA sont alors typiquement irradiées par rayonnement VUV (Vacuum Ultraviolet) pendant 2 minutes à une distance de 15 cm dans une atmosphère purgée d'air par balayage à l'azote sec. Les caractéristiques de la lampe VUV sont : lampe Excimer de la marque OSRAM modèle XERADEX. Puissance de 140 W. Rayonnement 150 à 190 nm avec maximum à 172 nm.

**[0183]** Sur la figure 6c et 6d on voit la persistance du film de PAA dans sa forme carboxylate due au rinçage à l'eau côté irradié et l'élimination du PAA côté non irradié.

Exemple 2-c/ : Immobilisation par insolation VUV d'un film de PAA sur une feuille flexible de Polyéthylène (PE).

*i) Enduction du support*

**[0184]** Une solution de PAA (Mn 130 000) de concentration de 50 mg dans 10 ml d'éthanol est préparée par dissolution.

**[0185]** Une feuille flexible de 50  $\mu$ m de Polyéthylène (PE) est dégraissée (lavage avec un tensioactif puis un rinçage alcool) puis séchée (par une soufflette de gaz sec d'azote).

**[0186]** Pour une enduction de type pleine surface, l'application de la solution de PAA est faite par trempage-retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol un film de PAA couvrant et homogène d'épaisseur typiquement de 50 à 70 nm. Le dépôt de PAA se produira alors des deux côtés de la feuille de PE. (Figure 7). Un prétraitement oxydatif de la surface par UV-ozone, ou plasma oxygène peut être fait avant son enduction pour améliorer le mouillage de la solution de PAA.

*ii) Immobilisation du PAA sur le support*

**[0187]** Les feuilles flexibles de PE revêtues par le PAA sont alors irradiées par rayonnement VUV (Vacuum Ultraviolet) pendant 2 minutes à une distance de 15 cm dans une atmosphère purgée d'air par balayage à l'azote sec. Les caractéristiques de la lampe VUV sont : lampe Excimer de la marque OSRAM modèle XERADEX. Puissance de 140 W. Rayonnement 150 à 190 nm avec maximum à 172 nm.

**[0188]** Sur la figure 7c et 7d on voit la persistance du film de PAA dans sa forme acide et carboxylate due au rinçage à l'eau côté irradié et l'élimination du PAA côté non irradié.

**Exemple 3 : Immobilisation et structuration par insolation VUV d'un film mince de PAA sur Or.**

**[0189]** Cet exemple démontre la possibilité d'immobiliser et de structurer un film mince de PAA sur une quelconque surface à des échelles sub-millimétriques par les méthodes photolithographiques.

*i) Enduction du support*

**[0190]** Une solution de PAA (Mn 130 000) de concentration de 100 mg dans 10 ml d'éthanol est préparée par dissolution.

**[0191]** Une surface d'or (lame de verre dorée) est nettoyée par un traitement UV-ozone pendant 5 minutes pour éliminer les contaminants organiques superficiels.

**[0192]** Pour une enduction de type pleine surface, l'application de la solution de PAA est faite par trempage-retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol un film de PAA couvrant et homogène d'épaisseur typiquement de 150 à 250 nm.

*ii) Structuration du support enduit et immobilisation du PAA*

**[0193]** On dépose par contact direct un masque sur la surface d'or revêtue par le PAA, puis on irradie l'ensemble par rayonnement VUV (Vacuum Ultraviolet) pendant 15 minutes à une distance de 7 cm dans une atmosphère purgée d'air par balayage à l'azote sec. Les caractéristiques de la lampe VUV sont : lampe Excimer de la marque OSRAM modèle XERADEX. Puissance de 140 W. Rayonnement 150 à 190 nm avec maximum à 172 nm.

**[0194]** Après irradiation, le masque est retiré et l'échantillon est abondamment lavé à l'eau. Le film de PAA qui n'a pas subi l'irradiation est éliminé par le lavage à l'eau alors que le film irradié, lui, résiste à ce lavage. L'expérience est illustrée par la figure (8). On observe l'image photographique (au haut) de la surface d'or après l'irradiation VUV et l'élimination efficace par lavage à l'eau du PAA non irradié. Les lignes blanches de l'image optique correspondent aux bourrelets de séchage. A l'intérieur des lignes blanches le film de PAA est greffé par insolation et résiste à un rinçage abondant à l'eau. A l'extérieur des lignes blanches, le film de PAA a été éliminé par le rinçage abondant à l'eau.

**[0195]** Le trait noir représente la ligne mesurée par profilométrie (en bas à gauche) et permet de voir que la différence d'épaisseur entre la zone irradiée et la zone non irradiée est de l'ordre de 200 nm, soit du même ordre de grandeur que l'épaisseur initiale du film de PAA sur le substrat doré. Ceci démontre i) la non incidence du lavage à l'eau sur le dépôt de PAA dans la zone irradiée et ii) l'efficacité du lavage pour éliminer la quasi-totalité du dépôt dans la zone non irradiée.

**[0196]** Ceci est confirmé par les analyses IR (en bas à droite) réalisées dans les différentes zones après lavage :

i) dans la zone irradiée après lavage à l'eau, les bandes d'absorptions caractéristiques du film de PAA restent

nettement visibles et intenses,

ii) dans les zones non irradiées et après lavage à l'eau, les très faibles intensités détectées confirment l'élimination quasi complète du dépôt.

#### Exemple 4 : Collage structural via les groupements anhydrides. (Traitement thermique)

Exemple 4-a : Collage d'une résine époxy sur une surface d'inox.

##### i) Enduction du support

[0197] Une solution de PAA (Mn 130 000) de concentration de 50 mg dans 10 ml d'éthanol est préparée par dissolution.

[0198] Une lame d'inox polie mécaniquement jusqu'à une rugosité de 1  $\mu\text{m}$  (miroir) est dégraissée (typiquement lavage avec un tensioactif puis typiquement un rinçage alcool) puis séchée (typiquement par une soufflette de gaz sec d'azote puis par un passage à l'étuve à 100°C pendant 15 min).

[0199] Pour une enduction de type pleine surface, l'application de la solution de PAA est faite typiquement par trempage-retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol un film de PAA couvrant et homogène d'épaisseur typiquement de 70 à 100 nm.

##### ii) Immobilisation du PAA sur le support

[0200] Les surfaces d'inox revêtues par le PAA sont alors typiquement chauffées à 200°C pendant 30 min dans une étuve simple à pression atmosphérique et sans précaution particulière.

[0201] Le chauffage va permettre de faire adhérer le PAA sur l'inox, de former des groupements anhydrides réactifs et de réticuler le film par décarboxylation.

##### iii) Collage structural sur le support enduit

[0202] Préparation de la résine époxy de type bi-composants : Epiglass HT900 (résine époxy et durcisseur amine) dans une proportion 80-20.

[0203] Le mélange est fait et appliqué en couche mince de 300  $\mu\text{m}$  sur l'inox (utilisation d'un pochoir de type sérigraphique). Les bulles s'éliminent naturellement en 5 minutes et un séchage final à 100°C pendant 1 heure est fait.

[0204] Le film d'époxy est appliqué sur une surface inox vierge (substrat comparatif) et dans les mêmes conditions sur une surface inox avec un revêtement PAA-anhydride.

[0205] Un test d'adhésion normalisé au scotch ASTM D3359 est réalisé (test dit « des carrés » avec un peigne de quadrillage 6 lames).

[0206] Le test d'arrachage du scotch sur l'inox simplement poli (substrat comparatif) conduit à un décollement important du film d'époxy au-delà de la zone quadrillée. Le même test d'arrachage du scotch sur l'inox revêtu du PAA-anhydride ne montre aucun décollement même après plusieurs essais. Les fonctions amines du durcisseur avant que la résine n'ait totalement durci ont réagi spontanément avec les fonctions anhydrides de la surface enduite. Les résultats et le mécanisme chimique de greffage entre la résine et le film de PAA-anhydride sont montrés Figure 9.

#### Exemple 5 : Contrôle de l'énergie de surface d'un substrat

##### Exemple 5-a/ Un substrat hydrophobe modifié hydrophile (PVC)

[0207] Une solution de PAA (typiquement Mn 130 000) de concentration typiquement de 50 mg dans 10 ml d'éthanol est préparée par dissolution.

[0208] La plaque souple de PVC (format et fabrication pour carte de crédit) est dégraissée (typiquement lavage avec un tensioactif puis typiquement un rinçage alcool) puis séchée (typiquement par une soufflette de gaz sec d'azote). A ce stade, la surface de PVC est très hydrophobe.

[0209] Pour un traitement de type pleine surface, l'application de la solution de PAA est faite typiquement par trempage-retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol un film de PAA couvrant et homogène d'épaisseur typiquement de 50 à 70 nm.

[0210] Les plaques de PVC sont typiquement insolées par rayonnement VUV (Vacuum Ultraviolet) pendant 2 minutes à une distance de 15 cm dans une atmosphère purgée d'air par balayage à l'azote sec. Les caractéristiques de la lampe VUV sont : lampe Excimer de la marque OSRAM modèle XERADEX. Puissance de 140 W. Rayonnement 150 à 190 nm avec maximum à 172 nm.

[0211] L'énergie de surface du substrat est déterminée par la mesure de l'angle de contact. Les mesures d'angle de

contact ont été réalisées avec un appareil de marque Apollo Instrument, contrôlé via le logiciel Sca 20.

**[0212]** Les résultats observés sont montrés sur la figure (10). Le PVC brut est très hydrophobe lorsqu'il est propre et présente un angle de contact proche de 100°. Son énergie de surface est faible. Une fois modifié par un film greffé de PAA l'énergie de surface est augmentée et l'angle de contact mesuré est proche de 30°.

#### Exemple 5-b/ Un substrat hydrophile modifié hydrophobe (substrat en verre recouvert d'une couche d'or)

**[0213]** Une solution de PAA (typiquement Mn 130 000) de concentration typiquement de 50 mg dans 10 ml d'éthanol est préparée par dissolution.

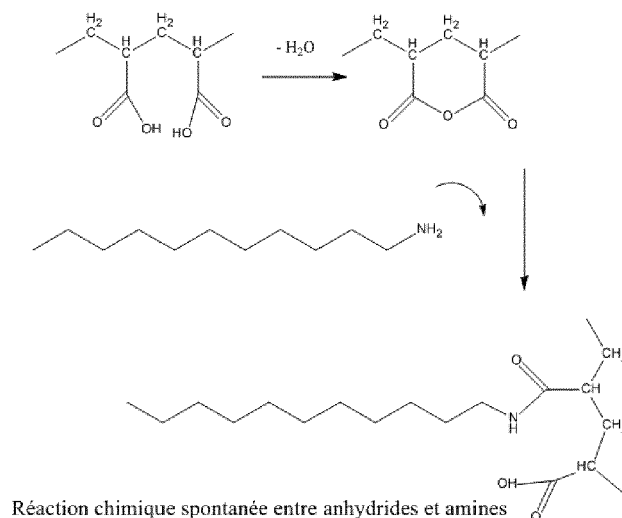
**[0214]** Une lame de verre de type lame porte objet de microscopie (7,5x2, 5 cm) recouverte d'une couche d'or (substrat doré) est directement traitée à l'UV-Ozone pendant 5 min pour éliminer les traces de contamination organique d'origine atmosphérique..

**[0215]** Pour une enduction de type pleine surface, l'application de la solution de PAA est faite typiquement par trempage-retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol un film de PAA couvrant et homogène d'épaisseur typiquement de 50 à 70 nm. Les lames de verre revêtues par le PAA sont alors typiquement chauffées à 200°C pendant 30 min dans une étuve simple à pression atmosphérique et sans précaution particulière.

**[0216]** Le chauffage va permettre de faire adhérer le PAA sur le substrat doré, de former des groupements anhydrides réactifs et de réticuler le film par décarboxylation.

**[0217]** Une molécule comportant une partie hydrophobe (groupement alkyle en C11) et une fonction amine primaire est appliquée sur la surface activée, sous une forme pure (non diluée) en posant une goutte puis en l'étalant par l'application d'une lamelle de verre dessus, ou sous une forme diluée dans un solvant, par exemple de type hexane ou cyclohexane, non interférant avec la réaction de couplage entre les anhydrides et les amines (Figure 11). (Cf. schéma ci-dessous).

**[0218]** L'angle de contact de l'or propre après un traitement UV-O3 se situe entre 20 et 30°. Ce substrat revêtu par le PAA présente un angle de contact typiquement entre 30 et 50°. Puis, lorsque l'aminé en C11 est greffée sur le substrat revêtu de PAA, cet angle de contact atteint 100°. La spectroscopie IR permet de mettre en évidence la réaction chimique entre la surface acide du substrat doré recouvert de PAA et l'amine par la présence des bandes amides (Figure 11).



#### Exemple 6/ Réalisation de film de PAA d'épaisseur résiduelle et constante.

**[0219]** Pour des applications biologiques en SPRI (surface plasmon resonance imaging) par exemple, ou pour des applications de réalisation de surfaces réfléchissantes (surface métallisée de qualité optique « poli miroir »), il est apprécié d'avoir des couches de PAA très fines et très homogènes (conformes à la surface).

**[0220]** Les méthodes de revêtement par projection ou par transfert sont limitées en qualité de dépôt par l'étape d'application puis d'évaporation du solvant qui ne sont jamais parfaitement homogènes.

**[0221]** Le PAA est un polyélectrolyte qui peut s'adsorber par des interactions électrostatiques sur certaines surfaces. Ces interactions se développent sur une distance qui est dépendante de la nature du polymère et du substrat et peut par conséquent être variable. L'équilibre de ces différentes forces conduit au dépôt d'une couche mince d'épaisseur parfaitement définie après plusieurs rinçages successifs. L'épaisseur asymptotiquement obtenue après les rinçages est alors gouvernée par la surface.

[0222] Une méthode de préparation de ces couches minces de PAA conformes consiste à appliquer un revêtement de PAA d'épaisseur supérieure à l'épaisseur souhaitée sans précaution particulière, puis à éliminer par rinçage, les chaînes polymères de PAA qui n'interagissent pas physiquement avec la surface.

[0223] A titre d'exemple, sur un support en or (dépôt d'une couche d'or sur une lame de verre), est déposé un film de PAA par trempage-retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol un film de PAA couvrant et homogène d'épaisseur typiquement de 50 à 70 nm.

[0224] Il est ensuite procédé à des rinçages prolongés à l'eau, qui est un très bon solvant du PAA, pour éliminer le polymère qui n'interagit pas avec la surface, jusqu'à obtenir un film résiduel de PAA d'épaisseur stable.

[0225] Les films résiduels obtenus sur or convergent asymptotiquement vers une épaisseur constante de 15 nm comme le montre les intensités IR de la Figure 12. Cette épaisseur résiduelle est contrôlée par les interactions polyélectrolytiques en relation avec les propriétés de surface.

[0226] Ces films sont très reproductibles en épaisseur et parfaitement conformes à la surface (Figure 12).

[0227] Un recuit final à 200°C pendant 30 minutes permet de stabiliser le film définitivement et à nouveau d'exploiter soit les fonctions anhydrides ou acides pour des couplages chimiques.

[0228] A titre d'exemple, il est possible d'obtenir la métallisation d'une lame de verre avec la qualité optique « poli miroir » en appliquant le procédé de métallisation à partir d'une couche d'enduction de PAA de type couche résiduelle conforme (*cf exemple 1-b*), *figure 1-e*).

### Exemple 7/ couplage de molécules biologiques sur une surface de PAA

[0229] Le couplage stable de molécules biologiques sur une surface est un objectif important de nombreuses méthodes d'analyse et de diagnostic médical.

[0230] L'exemple suivant illustre la possibilité de greffer chimiquement et de façon covalente des protéines sur un primaire d'adhésion activé lui-même covalentement greffé sur un substrat.

[0231] Dans un premier temps, on crée des surfaces activées puis on utilise ces surfaces activées pour réaliser le couplage proprement dit avec les protéines.

[0232] Le couplage des protéines est opéré d'une façon classique pour les biologistes en passant par la forme activée de l'acide dite ester activé. Cet ester activé réagit de façon privilégiée en milieu tamponné avec les groupes amines des protéines pour créer des liaisons amides stables et résistantes à l'hydrolyse. Pour plus d'information concernant de tels couplages, on pourra se référer à l'ouvrage Greg T Hermanson, « Bioconjugate Techniques », 2nd édition, Elsevier, 2008.

[0233] Deux protocoles ont été suivis pour obtenir le primaire d'adhésion activé : un protocole de formation d'esters activés en milieu organique et un protocole de formation d'anhydrides en milieu aqueux. Le couplage ultérieur avec les protéines, lui, est toujours réalisé en milieu aqueux.

#### 1) Protocole d'activation en milieu organique du primaire d'adhésion.

#### [0234]

##### i) Préparation des solutions d'activation.

- 40 mg de Dicyclohexyl carbodiimide (DCC) sont dissous dans 17 ml d'acétonitrile
- 22 mg de N-hydroxy succinimide (NHS) sont dissous dans 13 ml d'acétonitrile.

ii) Condition d'activation de la surface PAA : Une lame de PAA greffée dans sa forme acide est plongée dans une solution contenant 8 ml d'acétonitrile, 1 ml de la solution de Dicyclohexyl carbodiimide (DCC), et 1 ml de la solution de N-hydroxysuccinimide (NHS). La surface de PAA est laissée à réagir pendant 30 minutes.

##### iii) Condition du couplage avec les protéines:

Une solution de protéine (calmoduline) à 1 mg/ml dans l'eau DI à pH égal à 6 est préparée.

La surface de PAA activée selon les conditions décrites ci-dessus est immergée dans 2 ml de la solution de protéine. L'ensemble est placé dans un incubateur à 37°C et sous agitation douce pendant 1h.

[0235] La figure 13 illustre la formation d'esters activés en surface du film de PAA (figure 13-a) puis le résultat du couplage avec la protéine : apparition d'une composante liée à la protéine (figure 13-b). Le film de PAA n'étant pas gonflé par l'acétonitrile, les réactifs NHS et DCC n'ont pas pénétré dans la couche de PAA et seuls les groupes acide carboxylique (COOH) de surface sont modifiés.

2) Protocole d'activation en milieu aqueux du primaire d'adhésion:

[0236]

i) Préparation des solutions d'activation.

- 24 mg de 1-ethyl-3-(-3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride (EDC) sont dissous dans 10 ml d'eau DI.
- 16 mg de N-hydroxy succinimide (NHS) sont dissous dans 10 ml d'eau DI.

ii) Condition d'activation de la surface PAA :

Une lame de PAA greffée dans sa forme acide est plongée dans une solution contenant de 8 ml d'eau DI à pH=4,5, 1 ml de la solution 1-ethyl-3-(-3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride (EDC), et 1 ml de la solution N-hydroxy succinimide (NHS). La lame est laissée à réagir pendant 30 minutes.

iii) Condition du couplage avec les protéines:

Une solution de protéine (calmoduline) à 1 mg/ml dans l'eau DI à pH égal à 6 est préparée.

[0237] La surface de PAA préparée selon les conditions décrites ci-dessus est immergée dans 2 ml de la solution de protéine. L'ensemble est placé dans un incubateur à 37°C et sous agitation douce pendant 1h.

[0238] La Figure 14 illustre la formation des anhydrides par voie chimique en milieu aqueux, en présence de NHS et EDC (figure 14-a), et le résultat du couplage avec la protéine (figure 14-b). Il a été au préalable vérifié que les fonctions anhydrides persistaient après immersion du support activé pendant 15 minutes dans l'eau DI à pH égal à 6 (figure 14-c). Ainsi la disparition des fonctions anhydrides après couplage avec la protéine est bien le résultat de la réaction qui a eu lieu entre ces fonctions et la protéine.

**Exemple 8/ Immobilisation thermique de PAA sur feutre de carbone pour la réalisation d'éléments filtrants de métaux lourds industriels (Cu, Zn, Ni, ...) pour le traitement d'effluents liquides.**

[0239] Il s'agit de capter des sels d'éléments métalliques en solution sur des filtres composés de feutre de carbone revêtus d'acide polyacrylique.

i/ fabrication des feutres actifs :

[0240] Des disques de feutres de carbone (RVG 4000 - 0.7 m<sup>2</sup>/g - d=0.088) de 2.8 cm de diamètre (340 mg) subissent un traitement plasma Ar-O<sub>2</sub> [90-10%] pendant 10 minutes pour devenir mouillants. Ce traitement limite le retrait du liquide pendant le séchage et permet l'obtention de revêtements couvrants sur l'ensemble des fibres.

[0241] Une solution de PAA, de Mn 130 000, de concentration typiquement de 50 mg dans 10 ml d'éthanol est préparée par dissolution.

[0242] Une solution de Polyéthylène imine (PEI), de MW 25000, de 5 mg dans 10 ml d'eau DI est préparée par dissolution.

[0243] Une première imprégnation est faite avec une solution aqueuse de polyéthylène imine (PEI) à 5 mg/10 ml.

[0244] Le feutre est rempli à l'aide d'une pipette pasteur jusqu'à détection visuelle de l'imprégnation complète.

[0245] Le feutre est laissé à sécher. Le revêtement de PEI (polymère présentant des charges positives) renforce les propriétés polyélectrolytiques du PAA (chargé négativement) et conduit à un meilleur enrobage ultérieur des fibres par le PAA.

[0246] Une seconde imprégnation est faite avec une solution de PAA à 50 mg/10ml dans l'éthanol jusqu'à détection visuelle de l'imprégnation complète.

[0247] Le feutre est laissé à sécher.

Une cuisson est faite à 200°C pendant 30 min.

[0248] Le procédé permet un enrobage couvrant des fibres individuelles du feutre de carbone. Par microscopie optique, on détecte des teintes interférentielles sur l'ensemble des fibres que ce soit en surface du feutre ou à l'intérieur du feutre.

[0249] Après le traitement thermique, le PAA est dans la forme chimique anhydride. Pour restituer la forme acide carboxylate qui captera les métaux lourds une hydrolyse des anhydrides est faite à pH=9 pendant 10 minutes.

[0250] Le film ainsi fabriqué est stable chimiquement sur les fibres. Par exemple, il résiste à une solution aqueuse basique de pH=10 qui est, pourtant, un excellent solvant du PAA).

[0251] Le résidu sec après séchage est de 16 mg et représente une épaisseur moyenne de film de PAA enrobant les

fibres de 70 nm.

ii) Traitement sur colonne de solutions contenant des sels de cuivre.

5 [0252] 13 feutres ainsi préparés (ce qui représente 211 mg de PAA immobilisés sur les 13 feutres) sont mis dans une colonne (seringue plastique de 100 ml), 2.4 l d'une solution de 45 mg/l de  $\text{Cu}^{++}$  dans de l'eau du robinet sont filtrés lentement sur la colonne.

[0253] Sur le premier litre filtré, la concentration en cuivre du filtrat récupéré est de  $100\mu\text{g/L}$  ce qui démontre l'efficacité de la capture.

10 [0254] On observe au final une capacité de fixation (exprimée en milligramme de cuivre par gramme de feutre) de 22 mg/g. Rapporté à la masse de PAA, nous obtenons 22mg de cuivre fixé pour 50 mg de PAA ; soit une valeur très proche de la stœchiométrie attendue (2 fonctions  $\text{COO}^-$  pour 1 ion  $\text{Cu}^{++}$ ). Autrement dit, dans le système selon l'invention, 440 mg de Cu sont captés par gramme de PAA immobilisé sur feutre ; ce résultat est supérieur aux meilleures résines sous forme de billes où 50 à 200 mg/g sont généralement observés.

15

**Exemple 9 : Métallisation electroless de fibres tissées de Kevlar par du nickel et du cuivre.**

**A/ Enduction et immobilisation du revêtement d'acide polyacrylique (PAA).**

20 [0255] Une solution de PAA (Mn 130 000) de concentration de 50 mg dans 10 ml d'éthanol est préparée par dissolution.

[0256] Un tissu de fibres tissées de kevlar de 9 cm<sup>2</sup> sans nettoyage particulier.

[0257] Pour une métallisation complète recouvrant l'ensemble des fibres et chaque fibres de façon individuelle, l'application de la solution de PAA est faite sur par trempage-retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol un film de PAA couvrant et homogène d'épaisseur de 50 à 70 nm. Le dépôt de PAA se produit alors sur  
25 toutes les fibres.

[0258] Le tissu de fibres de kevlar revêtu par le PAA est alors typiquement chauffé à 200°C pendant 30 min dans une étuve simple à pression atmosphérique et sans précaution particulière.

[0259] Pour la métallisation de la couche de PAA le tissu de kevlar est tout d'abord immergé dans une solution aqueuse de pH=9 afin d'hydrolyser rapidement les anhydrides restituant ainsi la forme chimique du PAA. Un rinçage à l'eau DI  
30 est réalisé.

**B/ Métallisation Electroless Nickel de tissu de Kevlar enduits PAA**

*B1) Activation métallisation Nickel*

35

[0260] Préparation de la solution d'activation. La solution peut être préparée à l'avance.

Typiquement :

40 [0261] 70 mg d'acétate de palladium ( $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ), 50 ml HCl 0.5 M, 150 ml d'eau distillée (DI), 1.4 g NaCl. Après dissolution complète, le pH est ajusté entre 5 et 6 avec des solutions concentrées de NaOH et d'HCl .

*B2) Métallisation Electroless Nickel*

45 [0262] Le tissu de fibres activées est plongé dans un bain electroless (c'est-à-dire un bain anélectrolytique) régulé à la température de 34°C.

[0263] Le bain est typiquement un bain commercial Niposit™ PM 988. Son pH est de 9,4. L'agent de réduction est le sodium hypophosphite ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

[0264] Le tissu de fibres activées est laissé 10 minutes afin d'avoir une métallisation complète et homogène.

50 [0265] Un rinçage à l'eau puis un séchage à la soufflette de gaz sec est suffisant. L'épaisseur du film de nickel est typiquement de 500 nm.

**C/ Métallisation Electroless Cuivre de tissu de kevlar enduits PAA**

55 *C1) Activation métallisation Cuivre*

[0266] Le tissu de kevlar enduit de PAA est immergé dans une solution de sulfate de cuivre ammoniacale à pH=12 pendant 5 min. Un rinçage à l'eau DI est réalisé avant la réduction des sels de cuivre par  $\text{NaBH}_4$  à 2.5g/l en milieu

NaOH 0.1M (pH=13). Le bain de réduction est réglé à 50°C et la réduction est effectuée typiquement pendant 5 à 10 min. le tissu est rincé à l'eau DI.

*C2) Métallisation Electroless Cuivre.*

[0267] Le bain electroless cuivre est un bain commercialisé par la société Pegastech qui métallise à 2 µm par heure à 45°C et pH=13.

[0268] On obtient un tissu de Kevlar métallisé au Cuivre.

**Exemple 10 : Métallisation composite carbone-époxy type aéronautique.**

**A/ Enduction et immobilisation du revêtement d'acide polyacrylique (PAA).**

[0269] Une solution de PAA (Mn 130 000) de concentration de 50 mg dans 10 ml d'éthanol est préparée par dissolution.

Une plaque de composite carbone-époxy de type aéronautique.

[0270] Pour une métallisation complète recouvrant la plaque de composite carbone-époxy de façon individuelle, l'application de la solution de PAA est faite par trempage-retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol un film de PAA couvrant et homogène d'épaisseur de 50 à 70 nm. Le dépôt de PAA se produit alors sur la fraction de plaque immergée.

[0271] La plaque de composite carbone-époxy revêtue par le PAA est alors typiquement chauffée à 200°C pendant 30 min dans une étuve simple à pression atmosphérique et sans précaution particulière.

[0272] Pour la métallisation de la couche de PAA la plaque de composite carbone-époxy est tout d'abord immergée dans une solution aqueuse de pH=9 afin d'hydrolyser rapidement les anhydrides restituant ainsi la forme chimique du PAA. Un rinçage à l'eau DI est réalisé.

**B/ Métallisation Electroless Nickel de la plaque de composite carbone-époxy enduite PAA**

*B1) Activation métallisation Nickel*

[0273] Préparation de la solution d'activation. La solution peut être préparée à l'avance.

Typiquement :

[0274] 70 mg d'acétate de palladium ( $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ), 50 ml HCl 0.5 M, 150 ml d'eau distillée (DI), 1.4 g NaCl. Après dissolution complète, le pH est ajusté entre 5 et 6 avec des solutions concentrées de NaOH et d'HCl. Un rinçage à l'eau DI est fait.

*B2) Métallisation Electroless Nickel*

[0275] La plaque de composite carbone-époxy est plongée dans un bain electroless (c'est-à-dire un bain anélectrolytique) régulé à la température de 34°C.

[0276] Le bain est typiquement un bain commercial Niposit™ PM 988. Son pH est de 9,4. L'agent de réduction est le sodium hypophosphite ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

[0277] La plaque de composite carbone-époxy est laissée 10 minutes afin d'avoir une métallisation complète et homogène.

[0278] Un rinçage à l'eau puis un séchage à la soufflette de gaz sec est suffisant. L'épaisseur du film de nickel est typiquement de 500 nm. Sur la figure 17, on observe que la partie inférieure a été revêtue de PAA greffé, puis métallisée. La métallisation ne s'est faite que sur la partie traitée PAA.

[0279] Une mesure électrique avec un mesureur classique observe typiquement 30 ohms de résistance entre les deux électrodes distantes de 5 cm. Le revêtement métallique est donc conducteur.

**Exemple 11 : Métallisation de substrats polymères de type ABS.**

**A/ Enduction et immobilisation du revêtement d'acide polyacrylique (PAA).**

[0280] Une solution de PAA (typiquement Mn 130 000) de concentration typiquement de 50 mg dans 10 ml d'éthanol

est préparée par dissolution.

**[0281]** Les surfaces d'ABS sont des surfaces convexes de qualité miroir. Il s'agit de pièces vierges en ABS utilisées notamment en sanitaire tels que, par exemple, des bouchons de baignoire. Les pièces sont préparées avec un simple dégraissage avec un tensioactif et un rinçage à l'eau puis séchées (typiquement par une soufflette de gaz sec d'azote).

**[0282]** Pour un revêtement de type pleine surface, l'application de la solution de PAA est faite typiquement par trempage-retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir, après évaporation de l'éthanol, un film de PAA couvrant et homogène d'épaisseur typiquement de 50 à 70 nm.

**[0283]** Les échantillons sont typiquement insolés par rayonnement VUV pendant 2 minutes à une distance de 15 cm dans une atmosphère purgée d'air par balayage à l'azote sec pendant 10 minutes. Les caractéristiques de la lampe VUV sont : lampe Excimère de la marque OSRAM modèle XERADEX. Puissance de 140 W. Rayonnement 150 à 190 nm avec maximum à 172 nm. Ces caractéristiques restent les mêmes pour les exemples suivants.

**[0284]** L'immobilisation des films minces de PAA est testée par un lavage à l'éthanol et à l'eau qui sont de très bons solvants pour le PAA. La résistance des films est observée sur tous les substrats. Les essais de rinçage à l'alcool ou eau avant l'irradiation montrent bien évidemment l'élimination complète du PAA.

## **B/ Métallisation Electroless Nickel du substrat ABS enduit par le PAA.**

### *B1) Activation métallisation Nickel*

**[0285]** Préparation de la solution d'activation. La solution peut être préparée à l'avance.

Typiquement :

**[0286]** 70 mg d'acétate de palladium ( $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ), 50 ml HCl 0.5 M, 150 ml d'eau distillée (DI), 1.4 g NaCl. Attendre la dissolution complète. Ajuster le pH entre 5 et 6 avec des solutions concentrées de NaOH et d'HCl. Un rinçage à l'eau DI est fait.

### *B2) Métallisation Electroless Nickel*

**[0287]** Le substrat d'ABS est plongé dans un bain electroless (c'est-à-dire un bain anélectrolytique) régulé à la température de 34°C.

**[0288]** Le bain est typiquement un bain commercial Niposit™ PM 988. Son pH est de 9,4. L'agent de réduction est le sodium hypophosphite ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

**[0289]** Le substrat d'ABS est laissé 10 minutes afin d'avoir une métallisation complète et homogène.

**[0290]** Un rinçage à l'eau puis un séchage à la soufflette de gaz sec est suffisant. L'épaisseur du film de nickel est typiquement de 500 nm.

## **Exemple 12 : Métallisation de substrats polymères de type COP**

### **A/ Enduction et immobilisation du revêtement d'acide polyacrylique (PAA).**

**[0291]** Une solution de PAA (typiquement Mn 130 000) de concentration typiquement de 50 mg dans 10 ml d'éthanol est préparée par dissolution.

**[0292]** Les surfaces de COP (cyclic Olefin Polymer) commerciales par la société Zeon (Zeonex®) sont préparées avec un simple dégraissage avec un tensioactif et un rinçage à l'eau puis séchées (typiquement par une soufflette de gaz sec d'azote).

**[0293]** Pour un revêtement de type pleine surface l'application de la solution de PAA est faite typiquement par trempage-retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir, après évaporation de l'éthanol, un film de PAA couvrant et homogène d'épaisseur typiquement de 50 à 70 nm.

**[0294]** Les échantillons sont typiquement insolés par rayonnement VUV pendant 2 minutes à une distance de 4 cm dans une atmosphère purgée d'air par balayage à l'azote sec pendant 10 minutes.

**[0295]** L'immobilisation des films minces de PAA est testée par un lavage à l'éthanol et à l'eau qui sont de très bons solvants pour le PAA. La résistance des films est observée sur tous les substrats. Les essais de rinçage à l'alcool ou eau avant l'irradiation montrent bien évidemment l'élimination complète du PAA.

**B/ Métallisation Electroless Nickel du substrat COP enduit par le PAA.**

*B1) Activation métallisation Nickel*

5 **[0296]** Préparation de la solution d'activation. La solution peut être préparée à l'avance.

Typiquement :

10 **[0297]** 70 mg d'acétate de palladium ( $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ), 50 ml HCl 0.5 M, 150 ml d'eau distillée (DI), 1.4 g NaCl. Attendre la dissolution complète. Ajuster le pH entre 5 et 6 avec des solutions concentrées de NaOH et d'HCl. Un rinçage à l'eau DI est fait.

*B2) Métallisation Electroless Nickel*

15 **[0298]** Le substrat de COP est plongé dans un bain electroless (c'est-à-dire un bain anélectrolytique) régulé à la température de 34°C.

**[0299]** Le bain est typiquement un bain commercial Niposit<sup>TM</sup> PM 988. Son pH est de 9,4. L'agent de réduction est le sodium hypophosphite ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

**[0300]** Le substrat de COP est laissé 10 minutes afin d'avoir une métallisation complète et homogène.

20 **[0301]** Un rinçage à l'eau puis un séchage à la soufflette de gaz sec est suffisant. L'épaisseur du film de nickel est typiquement de 500 nm.

**Revendications**

25 1. Substrat susceptible d'être obtenu par un procédé pour fonctionnaliser une surface d'un support solide avec au moins une couche polymère d'acide acrylique, ledit procédé comprenant les étapes de :

30 i) mise en contact de ladite surface avec une solution consistant en :

- au moins un homopolymère d'acide acrylique ;
- un solvant ; et éventuellement
- des sels métalliques

35 ii) élimination du solvant de la solution en contact avec ladite surface ; et

iii) Fixation du polymère sur ladite surface par traitement thermique réalisé à une température comprise entre 150°C et 300°C.

40 2. Substrat selon la revendication 1, dans lequel le support solide est choisi dans le groupe constitué par les matériaux conducteurs, semi-conducteurs ou isolants, en particulier parmi les métaux, les oxydes métalliques, les oxydes minéraux, les plastiques, les papiers et les fibres de carbone.

45 3. Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel le polymère est appliqué sur la surface du support solide par trempage, centrifugation, aspersion, projection, transfert.

4. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le procédé comprend en outre les étapes ii<sub>1</sub>) et ii<sub>2</sub>) subséquentes à l'étape ii) de :

50 ii<sub>1</sub>) rinçage à l'eau de la surface du support solide obtenue à l'étape ii) ; et  
ii<sub>2</sub>) séchage de ladite surface.

5. Substrat selon la revendication 1, comprenant une étape subséquente à l'étape iii) de greffage covalent de molécules d'intérêts sur la couche polymère obtenue.

55 6. Substrat selon la revendication 6, dans lequel la molécule d'intérêt est une molécule biologique ou une résine, notamment une résine bi-composante.

7. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la solution de polymère à l'étape (i)

comprend des sels métalliques.

8. Substrat selon la revendication 8 comprenant une étape subséquente à l'étape iii) de réduction des sels métalliques, ce par quoi on obtient une métallisation de la surface du support solide.

9. Utilisation d'un substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour la préparation d'éléments de filtration des métaux lourds, la préparation de stents, de prothèses, de dispositifs médicaux implantables, pour la réalisation de circuits électriques sur verre, plastique ou papier, pour la réalisation de surfaces réfléchissantes, pour le greffage de molécules biologiques sur papier, verre, plastique ou métal, ou pour des applications en collage structural, pour la fabrication de matériaux composites renforcés de fibres de verre, fibres de carbone ou fibres naturelles.

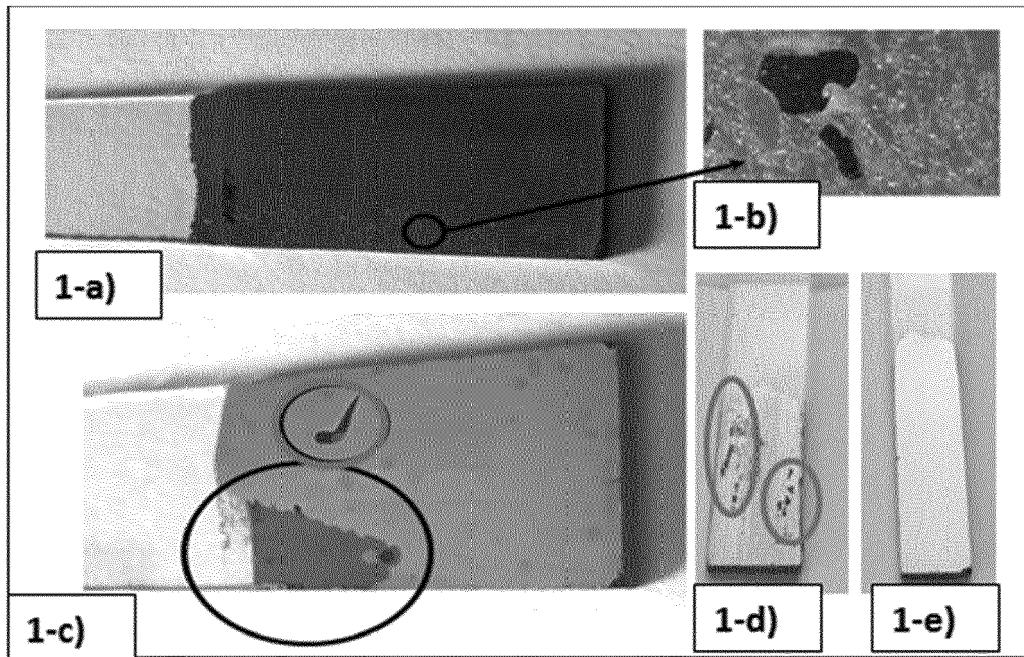


FIGURE 1

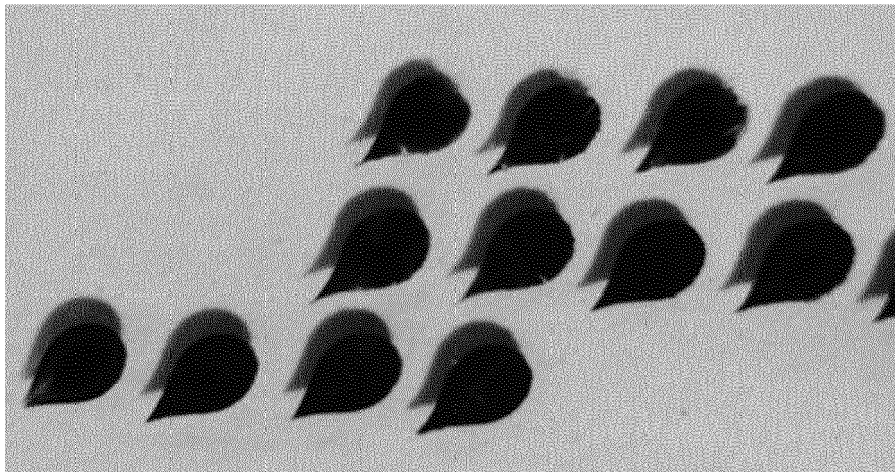


FIGURE 2

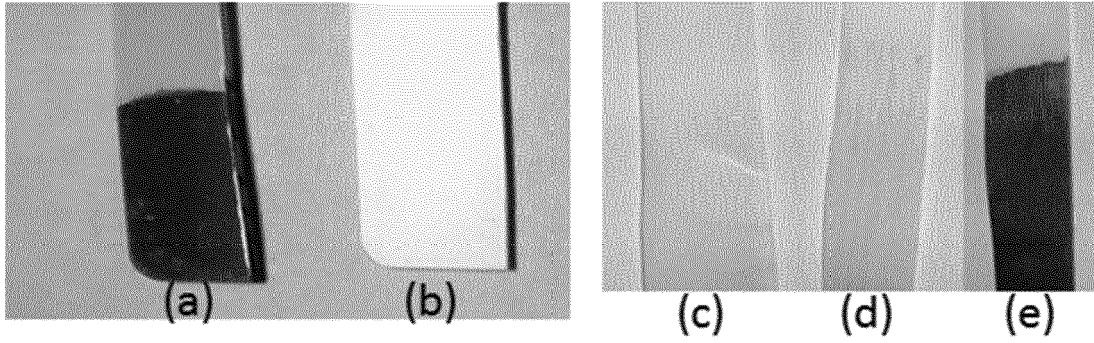


FIGURE 3

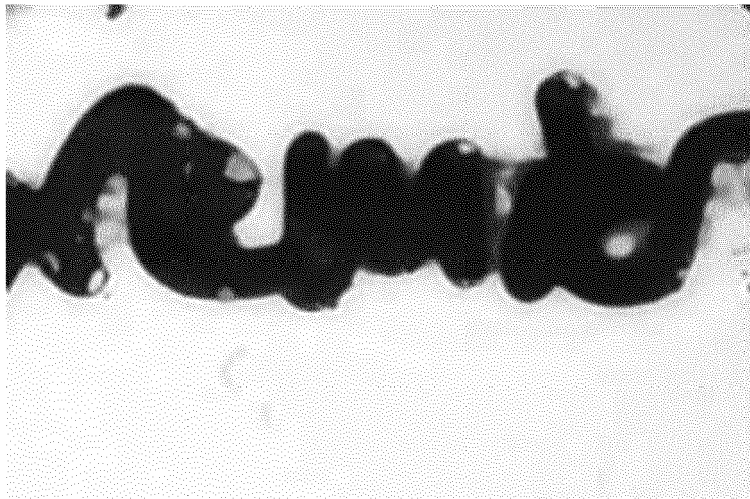


FIGURE 4

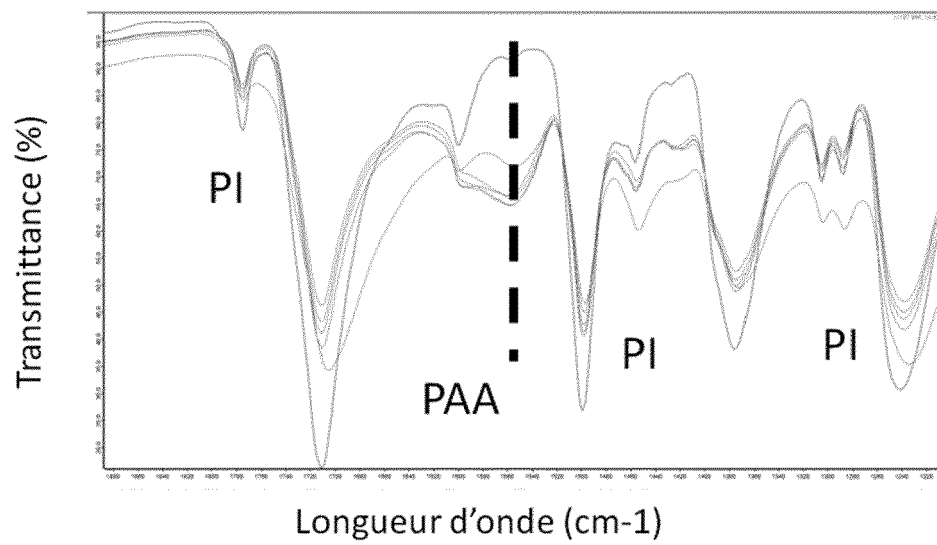


FIGURE 5

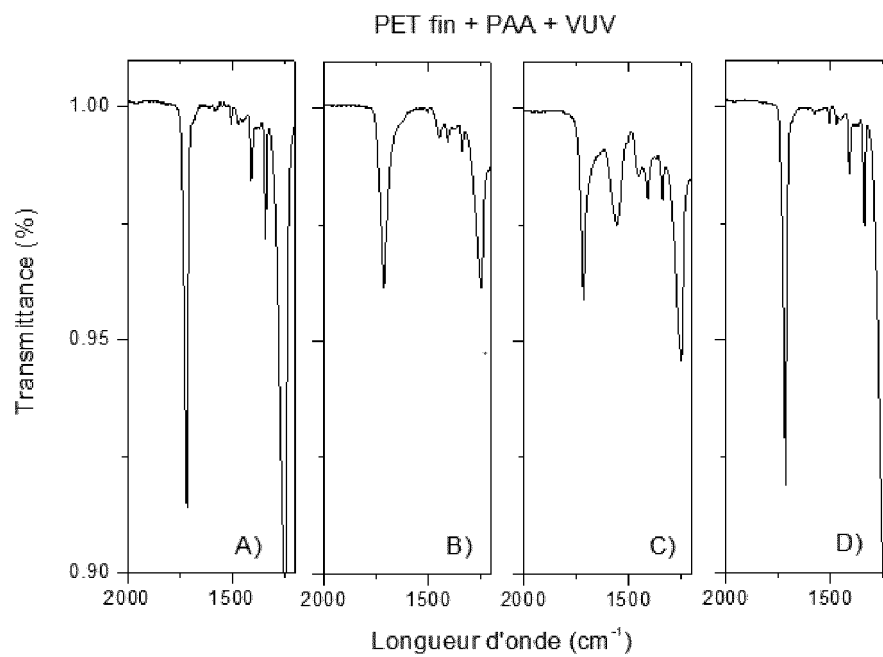


FIGURE 6

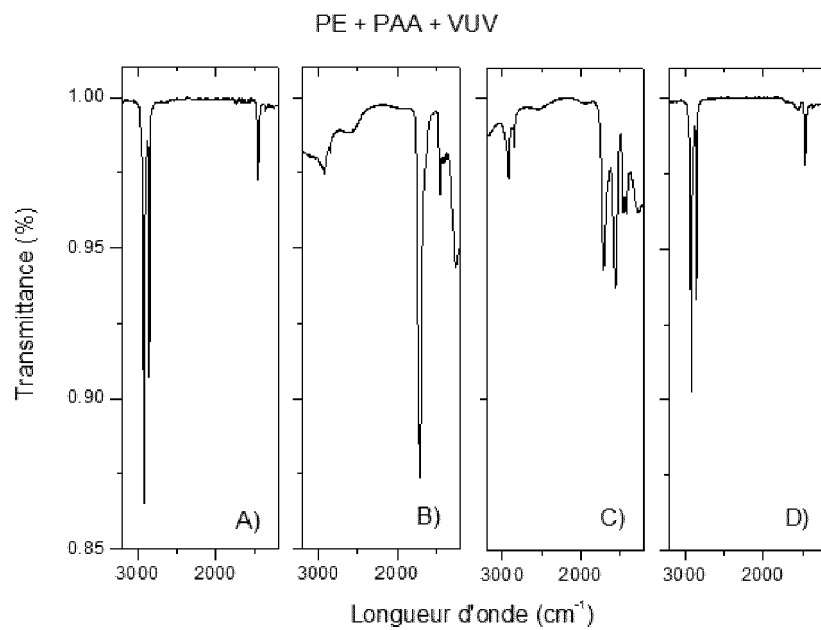


FIGURE 7

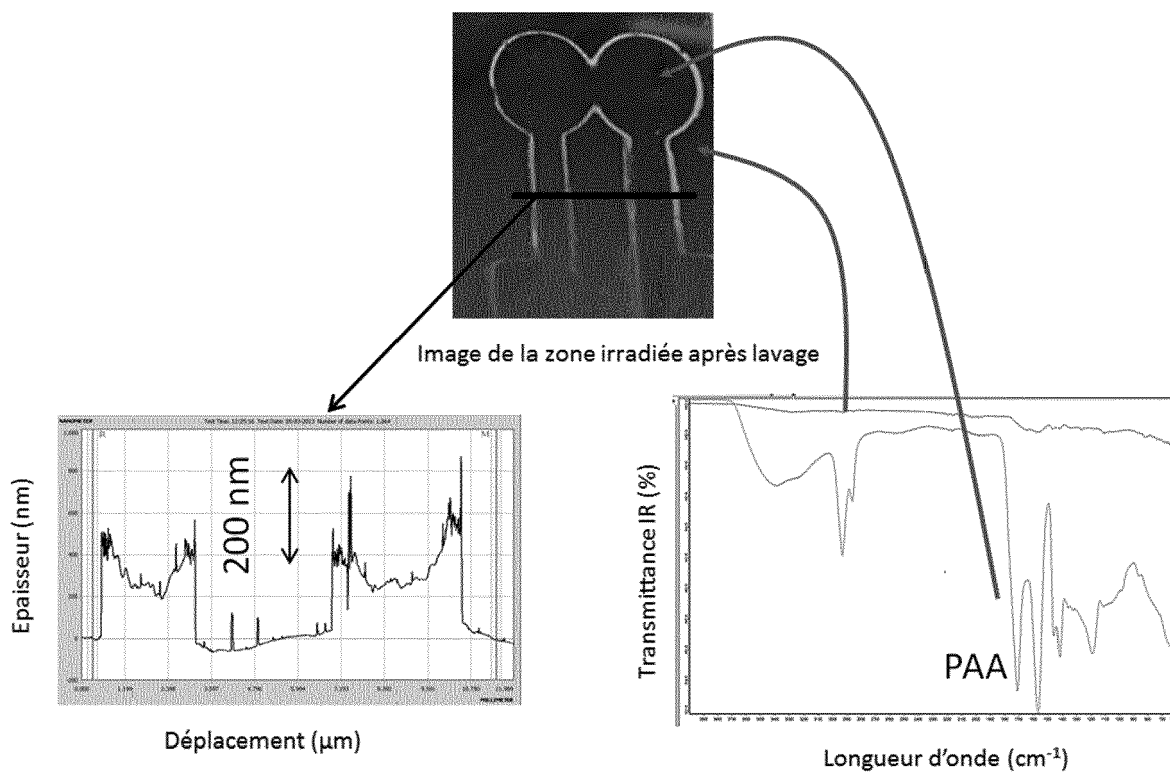


FIGURE 8

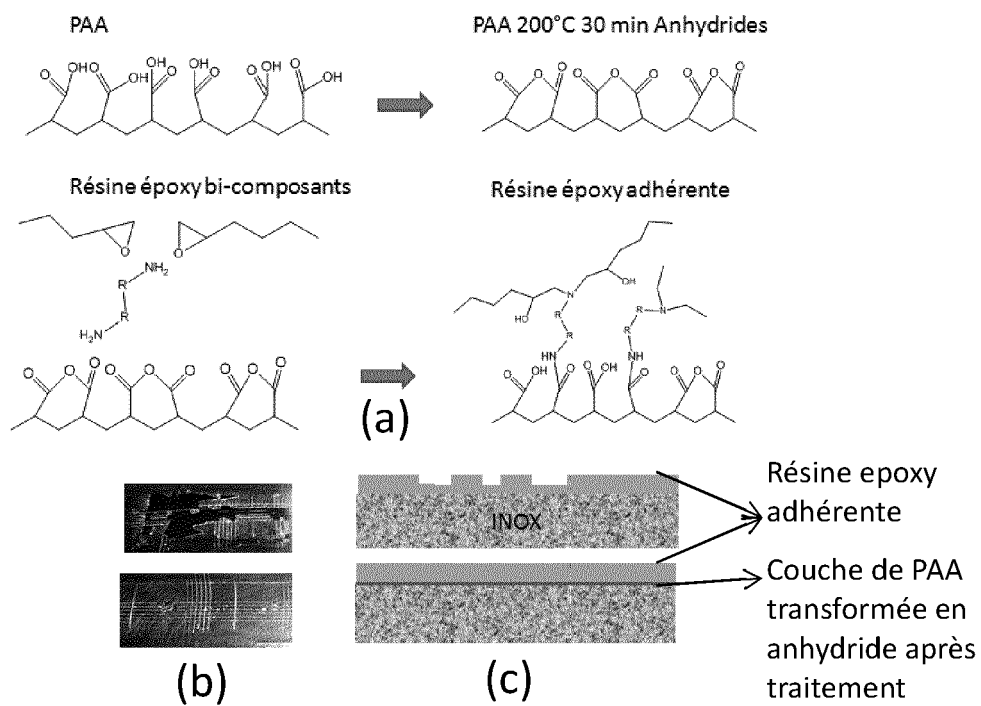


FIGURE 9

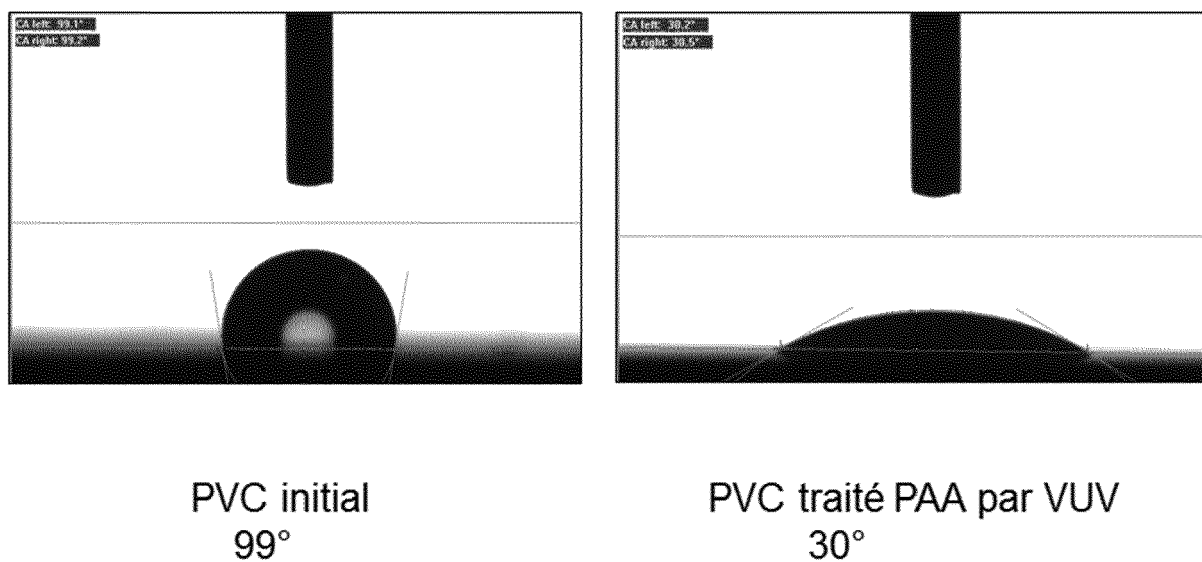


FIGURE 10

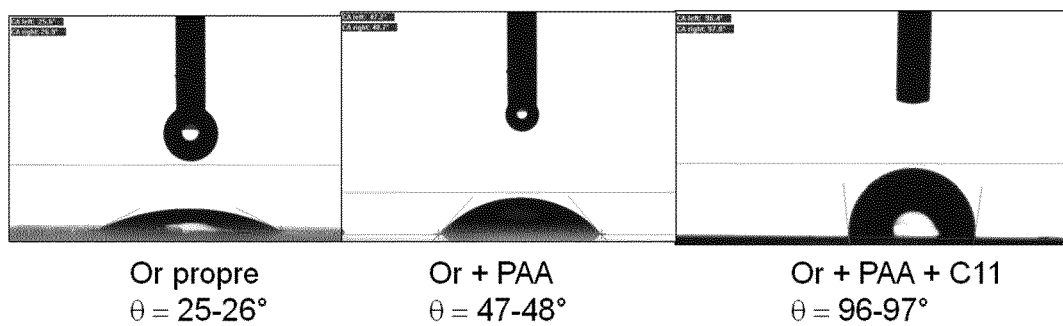
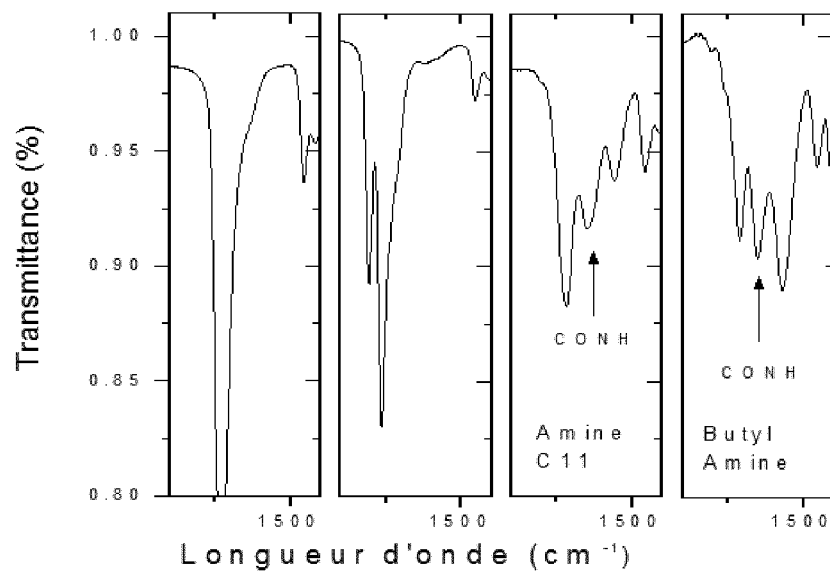


FIGURE 11

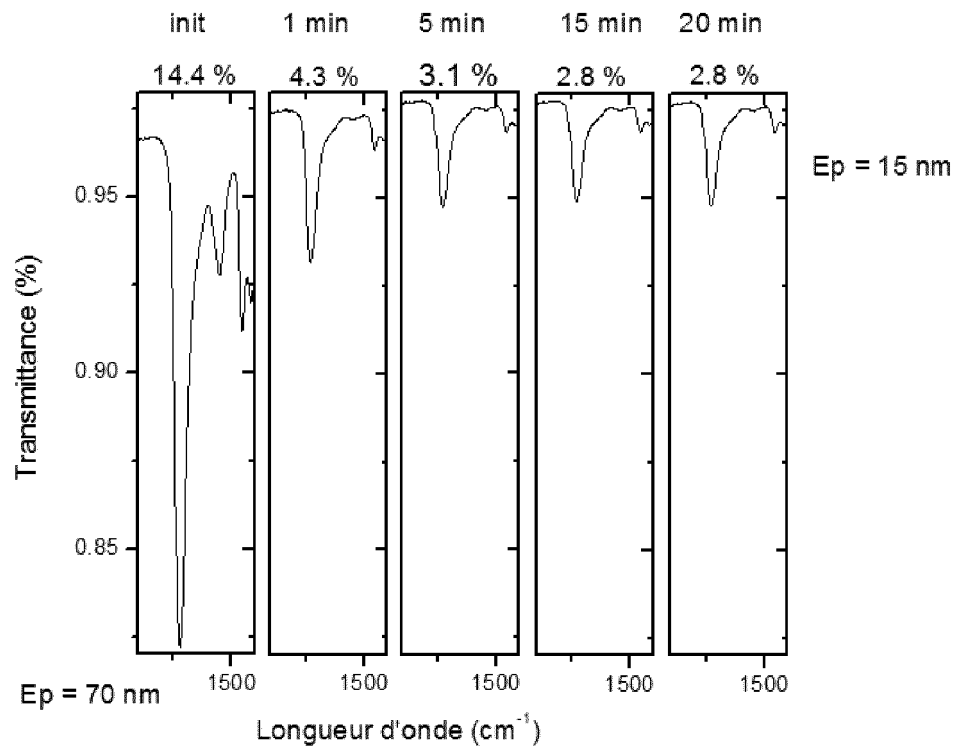


FIGURE 12

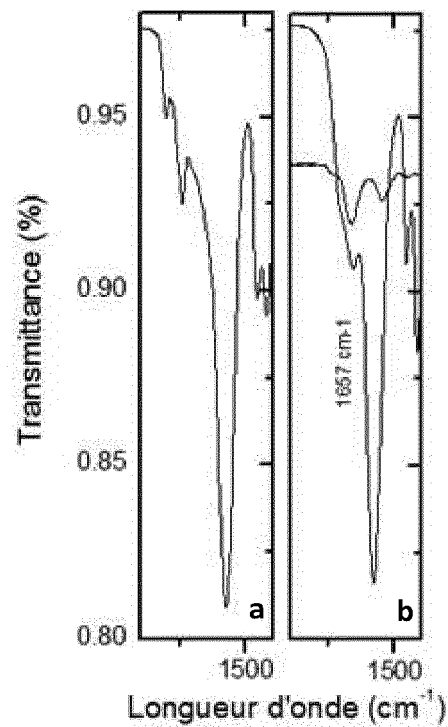


FIGURE 13

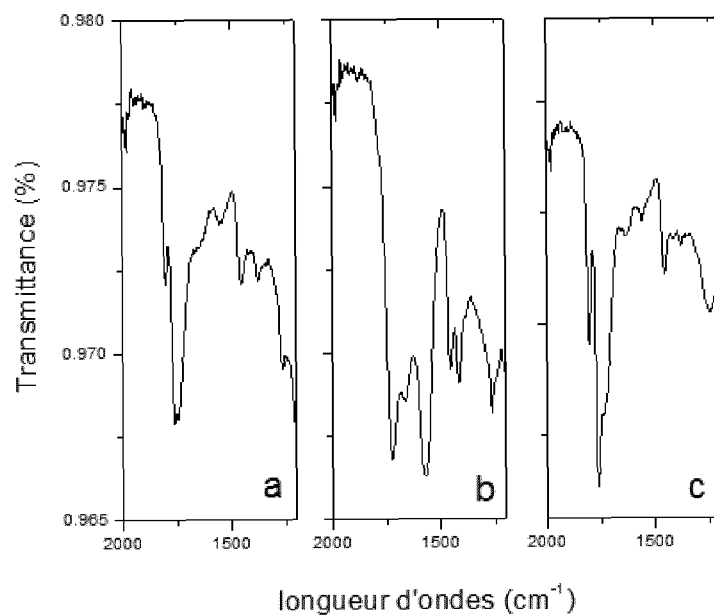


FIGURE 14

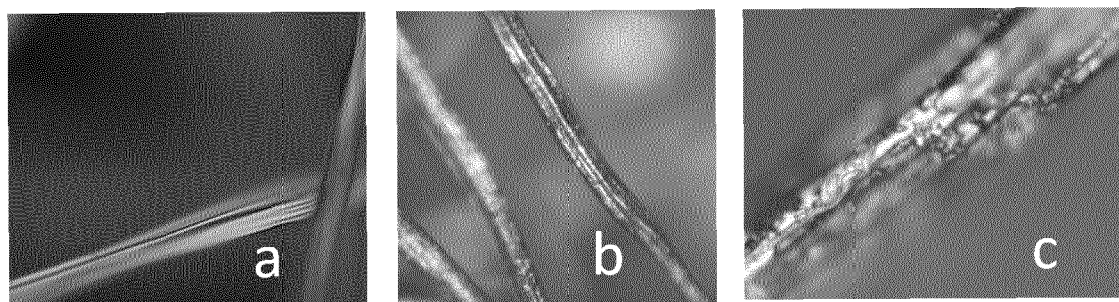


FIGURE 15

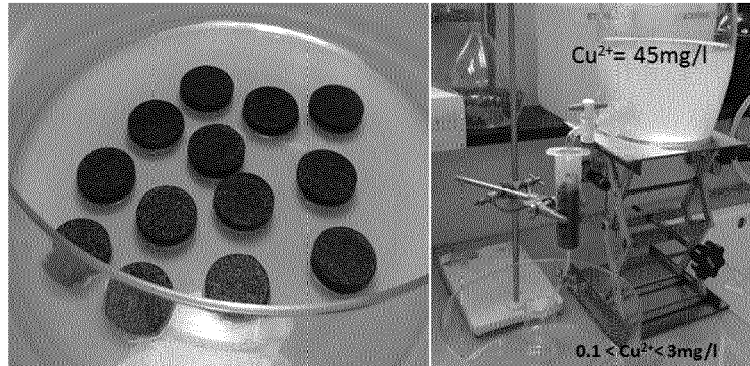


FIGURE 16

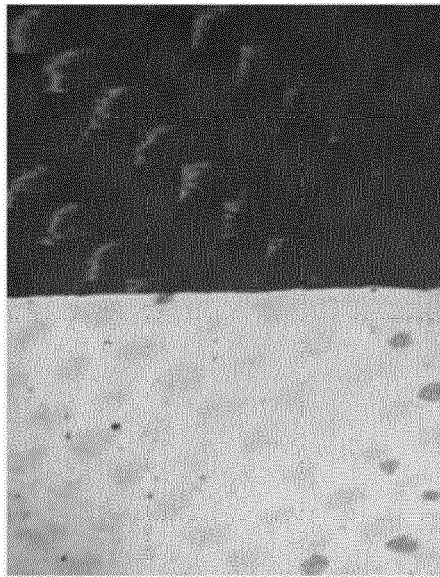


FIGURE 17



## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 22 16 7257

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                            | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes                                                                                                                                               | Revendication concernée                                                                                                                                                                                                                                                  | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)                                                                                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                    | US 3 998 602 A (HOROWITZ CARL ET AL)<br>21 décembre 1976 (1976-12-21)<br>* revendications 1,11,14,16,19; exemple 1 *<br>* colonne 6, ligne 49 - ligne 50 *<br>-----                                                           | 1-9                                                                                                                                                                                                                                                                      | INV.<br>B05D1/18<br>B05D3/02<br>B05D7/02                                                                                |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                    | US 2009/269696 A1 (OHSAWA YOUICHI [JP] ET AL)<br>29 octobre 2009 (2009-10-29)<br>* alinéas [0320], [0378], [0379];<br>exemple 1 *<br>-----                                                                                    | 1-9                                                                                                                                                                                                                                                                      | ADD.<br>B05D3/06<br>B05D3/10<br>C23C18/16<br>C23C18/18<br>C23C18/20<br>C23C18/30<br>C23C18/36<br>C23C18/38<br>C23C18/40 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                    | WO 2006/075796 A1 (FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP]; KANO TAKEYOSHI [JP]; KAWAMURA KOICHI [JP])<br>20 juillet 2006 (2006-07-20)<br>* exemples 1,4 *<br>-----                                                                       | 1-9                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                         |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                    | GB 2 169 925 A (CANNING W MATERIALS LTD)<br>23 juillet 1986 (1986-07-23)<br>* page 3, ligne 14 - ligne 29;<br>revendications; exemples *<br>-----                                                                             | 1-9                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                         |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                    | US 6 211 283 B1 (HONDA TAKUMI [JP] ET AL)<br>3 avril 2001 (2001-04-03)<br>* colonne 3, ligne 30 - page 34 *<br>* colonne 5, ligne 36 - ligne 42 *<br>* colonne 5, ligne 43 - ligne 46 *<br>-----                              | 1-9                                                                                                                                                                                                                                                                      | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)<br>B05D                                                                            |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                    | US 4 160 756 A (NISHIDA TAKAO ET AL)<br>10 juillet 1979 (1979-07-10)<br>* colonne 5, ligne 54 - colonne 5, ligne 17 *<br>* colonnes 13-14; exemples 80-83; tableau 4 *<br>* colonne 6, ligne 11 - ligne 14 *<br>-----<br>-/-- | 1-9                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                         |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                         |
| Lieu de la recherche<br><b>La Haye</b>                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                               | Date d'achèvement de la recherche<br><b>14 juin 2022</b>                                                                                                                                                                                                                 | Examineur<br><b>Slembrouck, Igor</b>                                                                                    |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES<br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                                                                                                                                                               | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                                                                                                         |



## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 22 16 7257

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                           | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes                                                                                                                                         | Revendication concernée                                                                                                                                                                                                                                                  | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)       |
| X                                                                                                                                                                                                                                   | US 6 033 492 A (HONDA TAKUMI [JP] ET AL)<br>7 mars 2000 (2000-03-07)<br>* colonne 5, ligne 29 - ligne 32;<br>revendications *<br>* colonne 9, ligne 39 *                                                                | 1-9                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                      |
| X                                                                                                                                                                                                                                   | WO 97/04880 A1 (HENKEL CORP [US]; HONDA TAKUMI [JP]; HIROTA MUTSUMI [JP]; HATANO NORIF) 13 février 1997 (1997-02-13)<br>* page 4, ligne 17 - ligne 28;<br>revendications; exemples *<br>* page 14, ligne 9 - ligne 10 * | 1-9                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                      |
| X                                                                                                                                                                                                                                   | DE 10 2011 076148 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE])<br>22 novembre 2012 (2012-11-22)<br>* revendications; exemples *                                                                                                   | 1-9                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                      |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                          | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) |
| Lieu de la recherche                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                         | Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                                                        | Examineur                            |
| La Haye                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                         | 14 juin 2022                                                                                                                                                                                                                                                             | Slembrouck, Igor                     |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                         | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                      |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                      |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 22 16 7257

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

14-06-2022

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| <b>US 3998602 A</b>                             | <b>21-12-1976</b>      | <b>AUCUN</b>                            |                        |
| <b>US 2009269696 A1</b>                         | <b>29-10-2009</b>      | <b>EP 2112554 A2</b>                    | <b>28-10-2009</b>      |
|                                                 |                        | <b>JP 4998746 B2</b>                    | <b>15-08-2012</b>      |
|                                                 |                        | <b>JP 2009263487 A</b>                  | <b>12-11-2009</b>      |
|                                                 |                        | <b>KR 20090112587 A</b>                 | <b>28-10-2009</b>      |
|                                                 |                        | <b>TW 201004985 A</b>                   | <b>01-02-2010</b>      |
|                                                 |                        | <b>US 2009269696 A1</b>                 | <b>29-10-2009</b>      |
| <b>WO 2006075796 A1</b>                         | <b>20-07-2006</b>      | <b>CN 101103138 A</b>                   | <b>09-01-2008</b>      |
|                                                 |                        | <b>EP 1859074 A1</b>                    | <b>28-11-2007</b>      |
|                                                 |                        | <b>JP 4528634 B2</b>                    | <b>18-08-2010</b>      |
|                                                 |                        | <b>JP 2006193780 A</b>                  | <b>27-07-2006</b>      |
|                                                 |                        | <b>KR 20070094624 A</b>                 | <b>20-09-2007</b>      |
|                                                 |                        | <b>US 2009004465 A1</b>                 | <b>01-01-2009</b>      |
|                                                 |                        | <b>WO 2006075796 A1</b>                 | <b>20-07-2006</b>      |
| <b>GB 2169925 A</b>                             | <b>23-07-1986</b>      | <b>GB 2169925 A</b>                     | <b>23-07-1986</b>      |
|                                                 |                        | <b>JP S61210183 A</b>                   | <b>18-09-1986</b>      |
| <b>US 6211283 B1</b>                            | <b>03-04-2001</b>      | <b>AUCUN</b>                            |                        |
| <b>US 4160756 A</b>                             | <b>10-07-1979</b>      | <b>AUCUN</b>                            |                        |
| <b>US 6033492 A</b>                             | <b>07-03-2000</b>      | <b>AUCUN</b>                            |                        |
| <b>WO 9704880 A1</b>                            | <b>13-02-1997</b>      | <b>BR 9609702 A</b>                     | <b>23-03-1999</b>      |
|                                                 |                        | <b>CA 2227587 A1</b>                    | <b>13-02-1997</b>      |
|                                                 |                        | <b>EP 0871549 A1</b>                    | <b>21-10-1998</b>      |
|                                                 |                        | <b>JP H0938573 A</b>                    | <b>10-02-1997</b>      |
|                                                 |                        | <b>TR 199800113 T1</b>                  | <b>21-05-1998</b>      |
|                                                 |                        | <b>WO 9704880 A1</b>                    | <b>13-02-1997</b>      |
|                                                 |                        | <b>ZA 966294 B</b>                      | <b>11-02-1997</b>      |
| <b>DE 102011076148 A1</b>                       | <b>22-11-2012</b>      | <b>AUCUN</b>                            |                        |

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

## RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

### Documents brevets cités dans la description

- WO 1998044172 A [0006]
- WO 2007048894 A [0006]
- EP 2121814 B1 [0007]
- WO 2009121944 A [0008]
- WO 2012172066 A [0008]
- WO 2010125189 A [0008]
- WO 2012126943 A [0008] [0061]

### Littérature non-brevet citée dans la description

- *Chem. Rev*, 2005, vol. 105 (4), 1103-1170 [0004]
- **K. L. MITTAL**. Silanes and Other Coupling Agents. CRC Press, 2007, vol. 4 [0005]
- *ChemPhysChem*, 2004, vol. 5, 1469-1481 [0006]
- **MÉVELLEC et al.** *Chem. Mater.*, 2007, vol. 19, 6323-6330 [0007]
- **U. LOHBAUER**. *Materials*, 2010, vol. 3, 76-96 [0036]
- **GREG T HERMANSON**. Bioconjugate Techniques. Elsevier, 2008 [0232]