

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 novembre 2010 (04.11.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/125189 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C23C 18/16 (2006.01) B05D 5/00 (2006.01)
C23C 18/18 (2006.01) B05D 7/16 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2010/055920

(22) Date de dépôt international :
30 avril 2010 (30.04.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
09 52891 30 avril 2009 (30.04.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25, rue
Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
BERTHELOT, Thomas [FR/FR]; Résidence Villa Saint-
Côme, 9 Avenue Georges Pompidou, F-91140 Villebon
sur Yvette (FR). VIEL, Pascal [FR/FR]; 93, rue de Paris,
F-92190 Meudon (FR). GARCIA, Alexandre [FR/FR];
106 rue Molière, F-94200 Ivry sur Seine (FR).
ROUSSEL, Sébastien [FR/FR]; 20 ter rue des Carrières,
F-91450 Soisy sur Seine (FR).

(74) Mandataires : AUGARDE, Eric et al.; Brevaux, 56
boulevard de l'Embouchure, B.P. 27519, F-31075
Toulouse Cedex 2 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)

(54) Title : METHOD FOR PREPARING A METALLISED SUBSTRATE, THE RESULTING SUBSTRATE AND THE USES THEREOF

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN SUBSTRAT MÉTALLISÉ, LEDIT SUBSTRAT ET SES UTILISATIONS

(57) Abstract : The invention relates to a method for preparing a metallised substrate, comprising the following steps consisting in: grafting a polymer-type compound to the substrate, said compound optionally having a group capable of chelating at least one metal ion; bringing the aforementioned compound, which is capable of chelating at least one metal ion, into contact with at least one metal ion, exposing said polymer-type compound to conditions that allow the reduction of the chelated metal ion(s) and repeating the chelation/reduction steps until a metallised substrate is obtained. The invention also relates to the resulting substrates and to the uses thereof.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé pour préparer un substrat métallisé comprenant les étapes consistant à : greffer sur ledit substrat un composé de type polymère présentant éventuellement un groupement apte à chélater au moins un ion métallique; mettre ledit composé de type polymère apte à chélater au moins un ion métallique, en contact avec au moins un ion métallique et soumettre le composé de type polymère à des conditions permettant la réduction dudit (ou desdits) ion (s) métallique (s) chélaté(s) et répéter les étapes de chélation/réduction jusqu'à l'obtention d'un substrat métallisé. La présente invention concerne aussi les substrats obtenus durant ce procédé et leurs utilisations.



WO 2010/125189 A2

**PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN SUBSTRAT MÉTALLISÉ,
LEDIT SUBSTRAT ET SES UTILISATIONS**

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

L'invention appartient au domaine technique des revêtements de surface.

Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de métallisation mettant
10 en œuvre des substrats revêtus de films organiques aptes à développer des interactions du type chélation ou complexation avec des ions métalliques. La présente invention concerne également les produits,
intermédiaires ou finaux, obtenus lors de ce procédé de
15 métallisation ainsi que leur utilisation dans divers domaines d'application.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

La métallisation qui consiste à revêtir la surface d'une pièce d'une couche mince de métal est
20 utilisée dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique, l'automobile où certains accessoires sont revêtus de chrome, l'électronique, la robinetterie, la décoration notamment avec la vaisselle plaquée à l'argent, la cosmétique, les conteneurs à
25 aliments plaqués à l'étain etc... Il y a donc un grand intérêt dans la mise au point d'un procédé de métallisation.

L'état de la technique connaît déjà différentes techniques permettant d'obtenir une telle
30 métallisation. Par exemple, l'électrodéposition

utilisant une solution contenant le sel du métal à électro déposer et dans laquelle l'objet à métalliser, qui est conducteur, est placé, est la technique généralement mise en œuvre. Pour obtenir un revêtement
5 métallique régulier, présentant une bonne qualité de grains et lié, de façon solide et étroite, à l'objet à métalliser, l'électro déposition nécessite des conditions rigoureusement contrôlées telles que la densité de courant et la température utilisées ainsi
10 qu'un nettoyage soigné de la surface de l'objet.

La métallisation de la surface d'objets de petite taille tels que des particules ou des nanoparticules est utile dans le domaine médical aussi bien thérapeutique que diagnostique. En effet, afin
15 d'obtenir des images extrêmement spécifiques et localisées du phénomène biologique étudié, il est nécessaire de corrélér au moins deux types d'imagerie. Actuellement, certaines plateformes d'imagerie couplant l'Imagerie de Résonance Magnétique (IRM) et la
20 fluorescence ont montré leur efficacité dans l'étude du développement tumoral chez le petit animal. Cependant, en raison de l'atténuation de la fluorescence par les tissus, ce type de systèmes ne peut permettre la visualisation d'une tumeur profonde sur l'homme et donc
25 de superposer les deux images.

Les (nano)particules magnétiques, i.e. comprenant un métal magnétique ou revêtues d'un tel métal sont largement utilisées dans diverses applications biomédicales notamment en tant qu'agents
30 de contraste en IRM, mais aussi pour la vectorisation de principes actifs, le traitement d'anémie ou le

diagnostic de cancer. Parmi elles, les oxydes de fer superparamagnétiques sont utilisés comme agents de contraste en IRM et pour le traitement du cancer par hyperthermie en raison de leur haut degré d'efficacité
5 (relaxivité) et de leur biorésorbabilité intrinsèque.

La mise au point de méthodes de détection du ^{19}F par RMN à très haut champ magnétique semble ouvrir des nouvelles perspectives. En effet, le fluor est considéré comme un oligo-élément présent à l'état
10 de trace dans le corps humain (os et dents). La détection de molécules perfluorées permet donc d'avoir un rapport signal/bruit très important (Srinivas et al., Magnetic Resonance in Medicine, 2007, 58, 725-734 ; Neubauer et al., Journal of Cardiovascular
15 Magnetic Resonance, 2007, 9, 565-573 ; Brix et al., Magnetic Resonance Imaging, 2005, 23, 967-976 ; Neubauer et al., Circulation, 2006, 114, 251-251).

Actuellement, il existe peu d'exemples faisant intervenir agent de contraste/molécules
20 perfluorées. Seuls des liposomes utilisés notamment pour l'imagerie des intégrines utilisent fluor et gadolinium (Winter et al., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005, 293, 540-545 ; Morawski, et al., Magnetic Resonance in Medicine, 2004, 52, 1255-
25 1262 ; Morawski et al., Current Opinion in Biotechnology, 2005, 16, 89-92 ; Anderson et al., Magnetic Resonance in Medicine, 2000, 44, 433-439 ; Caruthers et al., Investigative Radiology, 2006, 41, 305-312). Ces systèmes souffrent cependant d'une taille
30 imposante (> 150 nm) rendant leur utilisation pour certaines applications peu probable.

La conception de nanoparticules incorporant des métaux, des oxydes métalliques ou des ions métalliques tels que des oxydes de fer et des molécules perfluorées permettrait d'obtenir des agents de
5 contraste bimodal (IRM ^1H à fort contraste et ^{19}F), la corrélation des deux signaux permettant l'obtention d'images plus précises.

Il existe donc un réel besoin pour un procédé de métallisation pour obtenir des
10 (nano)particules incorporant des métaux ou oxydes métalliques et des molécules perfluorées et, plus généralement, pour un procédé de métallisation facile à mettre en œuvre et adaptable à toutes les surfaces rencontrées dans les domaines pré-cités.

15

EXPOSÉ DE L'INVENTION

La présente invention permet de répondre à cette attente et aux inconvénients de l'état de la technique. En effet, elle propose un procédé utilisable
20 pour des (nano)particules utiles en thérapie et en imagerie diagnostique, mais aussi pour tout type de surface, permettant d'obtenir un objet métallisé en surface et/ou dans son épaisseur, présentant un revêtement métallique régulier, avec une bonne qualité
25 de grains et solidement lié audit objet. L'invention permet également de se passer de catalyseurs de métallisation comme les particules de platine.

Ainsi, la présente invention propose un procédé pour préparer un substrat métallisé comprenant
30 les étapes consistant à :

a) greffer sur ledit substrat un composé de type polymère présentant éventuellement un groupement (ou une structure) apte à chélater au moins un ion métallique ;

5 b) éventuellement soumettre ledit composé de type polymère à des conditions permettant de le fonctionnaliser par un groupement (ou une structure) apte à chélater au moins un ion métallique ;

10 c) mettre ledit composé de type polymère apte à chélater au moins un ion métallique obtenu après l'étape (a) ou (b), en contact avec au moins un ion métallique ;

15 d) soumettre le composé de type polymère obtenu à l'étape (c) à des conditions permettant la réduction dudit (ou desdits) ion(s) métallique(s) chélaté(s) ;

 e) éventuellement répéter les étapes (c) et (d) jusqu'à l'obtention d'un substrat métallisé.

20 Par « substrat métallisé », on entend dans le cadre de la présente invention un substrat :

25 - revêtu en surface par une couche mince, typiquement de quelques nanomètres à plusieurs micromètres, d'un métal et/ou d'un oxyde métallique et/ou

 - comprenant dans son volume des métaux et/ou des oxydes métalliques, dispersés et/ou répartis en domaine.

30 Parmi les substrats métallisés, on peut notamment distinguer les substrats métallisés uniquement par un métal ou uniquement par un oxyde

métallique, des substrats métallisés par les deux types d'entités métalliques.

Lors de l'étape (a) du procédé selon l'invention, est utilisable toute technique permettant le greffage d'un composé de type polymère sur un substrat, i.e. toute technique permettant la formation d'au moins une liaison covalente entre un atome appartenant audit substrat et un atome appartenant audit composé de type polymère. La technique de greffage peut consister à :

- générer à proximité du substrat une 1^{ère} entité réactive telle qu'une entité issue d'un primaire d'adhésion qui se greffe sur le substrat et initie la formation subséquente du composé de type polymère, notamment par polymérisation radicalaire, et/ou

- générer à la surface du substrat une entité réactive telle qu'une entité radicalaire qui initie la formation subséquente du composé de type polymère.

De ce fait, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre avec tout type de substrat, inorganique ou organique, présentant un ou plusieurs atome(s) ou groupement(s) d'atomes pouvant être impliqué(s) dans une réaction d'addition ou de substitution radicalaire, tel(s) que CH, les carbonyles (cétone, ester, acide, aldéhyde), -OH, -SH, les phosphates, les éthers, les amines ou les halogènes, comme F, Cl, Br.

Le substrat de nature inorganique peut être notamment en un matériau choisi parmi les matériaux conducteurs comme les métaux, les métaux nobles, les

métaux oxydés, les métaux de transition, les alliages métalliques et par exemple Ni, Zn, Au, Pt, Ti ou l'acier.

Le substrat peut également être choisi en
5 un matériau choisi parmi les matériaux semi-conducteurs comme Si, SiC, AsGa ou Ga. On entend par « semi-conducteur », un matériau organique ou inorganique présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les métaux et les isolants. Les propriétés de
10 conductivité d'un semi-conducteur sont influencées principalement par les porteurs de charge (électrons ou trous) que présente le semi-conducteur. Ces propriétés sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières appelées la bande de valence
15 (correspondant aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes) et la bande de conduction (correspondant aux électrons dans un état excité et capables de se déplacer dans le semi-conducteur). Le
20 « gap » représente la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. Un semi-conducteur correspond également, à la différence des isolants ou des métaux, à un matériau dont la conductivité électrique peut être contrôlée, dans une large mesure, par ajout d'agents dopants qui
25 correspondent à des éléments étrangers insérés dans le semi-conducteur.

Le substrat peut également être choisi en un matériau choisi parmi les matériaux semi-conducteurs photosensibles i.e. des matériaux semi-conducteurs dont
30 la conductivité peut être modulée par des variations de champ magnétique, de température ou d'illumination, qui

influent sur les paires électrons-trous et la densité des porteurs de charge. Ces propriétés sont dues à l'existence du gap tel que défini précédemment. Ce gap n'excède généralement pas 3,5 eV pour les semi-conducteurs, contre 5 eV dans les matériaux considérés comme isolants. Il est donc possible de peupler la bande de conduction par excitation des porteurs au travers du gap, notamment sous illumination. Les éléments du groupe IV du tableau périodique, tels que le carbone (sous forme diamant), le silicium, le germanium présentent de telles propriétés. Des matériaux semi-conducteurs peuvent être formés de plusieurs éléments, tant du groupe IV, comme le SiGe ou le SiC, que du groupe III et V, comme GaAs, InP ou GaN, ou encore du groupe II et VI, comme CdTe ou ZnSe.

Avantageusement, dans le cadre de la présente invention, le substrat semi-conducteur photosensible est de nature inorganique. Ainsi, le semi-conducteur photosensible mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est choisi dans le groupe constitué par les éléments du groupe IV (plus particulièrement, le silicium et le germanium) ; les alliages d'éléments du groupe IV (plus particulièrement, les alliages SiGe et SiC) ; les alliages d'éléments du groupe III et du groupe V (appelés composés « III-V », tels que AsGa, InP, GaN) et les alliages d'éléments du groupe II et du groupe VI (appelés composés « II-VI », tels que CdSe, CdTe, Cu₂S, ZnS ou ZnSe). Le semi-conducteur photosensible préféré est le silicium.

En variante, il est possible que le semi-conducteur photosensible soit dopé par un (ou plusieurs) agent(s) dopant(s). L'agent dopant est choisi en fonction du semi-conducteur, et le dopage est

5 de type p ou n. Le choix de l'agent dopant et les technologies de dopage sont des techniques de routine pour l'homme du métier. De façon plus particulière, l'agent dopant est choisi dans le groupe constitué par le bore, l'azote, le phosphore, le nickel, le soufre,

10 l'antimoine, l'arsenic et les mélanges de ceux-ci. A titre d'exemples, pour un substrat de silicium, parmi les agents dopants les plus employés de type p, on peut notamment citer le bore et, pour les dopants de type n, l'arsenic, le phosphore et l'antimoine.

15 Il est également possible d'appliquer le procédé à des substrats en un matériau non conducteur comme les oxydes non conducteurs tels que SiO_2 , Al_2O_3 et MgO .

De manière plus générale, un substrat

20 inorganique peut être constitué, par exemple, d'un matériau amorphe, tel qu'un verre contenant généralement des silicates ou encore une céramique, aussi bien que cristallin comme le diamant, du graphite pouvant être plus ou moins organisé, comme du graphène,

25 du graphite hautement orienté (HOPG), ou des nanotubes de carbone.

A titre d'autres substrats de nature organique, on peut citer notamment des polymères naturels comme le latex ou le caoutchouc, ou

30 artificiels comme le polyamide et les dérivés de polyamide, les dérivés de polyéthylène, et notamment

les polymères présentant des liaisons de type π comme les polymères portant des liaisons éthyléniques, des groupements carbonyles ou imine. A titre d'exemples particuliers de tels polymères, on peut citer

5 l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) et l'acrylonitrile butadiène styrène/polycarbonate (ABS/PC). Il est également possible d'appliquer le procédé à des substrats organiques plus complexes tels que du cuir, des substrats comprenant des

10 polysaccharides, comme la cellulose pour le bois ou le papier, des fibres artificielles ou naturelles, comme le coton ou le feutre, ainsi qu'à une matrice polymérique ou encore à des polymères porteurs de groupements basiques comme des amines tertiaire ou

15 secondaire et par exemple les pyridines, comme les poly-4 et poly-2-vinylpyridines (P4VP et P2VP) ou plus généralement des polymères porteurs de groupements aromatiques et aromatiques nitrés. Par « matrice polymérique », on entend dans le cadre de la présente

20 invention une matrice en un polymère choisi parmi les polyuréthanes, les polyoléfines, les polycarbonates, les polyéthylènetéréphtalates, ces polymères étant avantageusement fluorés voire perfluorés. De façon avantageuse, la matrice polymérique peut être choisie

25 parmi les matrices en polymères fluorés tels que le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), les copolymères de tétrafluoroéthylène et de tétrafluoropropylène (FEP), les copolymères d'éthylène et de tétrafluoroéthylène

30 (ETFE), les copolymères d'hexafluoropropène et de fluorure de vinylidène (HFP-co-VDF), de fluorure de

vinylidène et de trifluoroéthylène (VDF-co-TrFE) et de fluorure de vinylidène, de trifluoroéthylène et de monochlorotrifluoroéthylène (VDF-co-TrFE-co-chloro-TrFE).

5 La taille du substrat mis en œuvre dans le cadre de la présente invention peut être nanométrique, micrométrique, millimétrique ou métrique. En effet, la présente invention s'applique à des nanoparticules, des microparticules, des éléments électroniques, des
10 miroirs, des objets de décoration, des disques optiques de stockage de données (disques compacts), des éléments de carrosserie, etc....

Avantageusement, le greffage de l'étape (a)
15 du procédé selon l'invention est un greffage choisi dans le groupe constitué par un greffage chimique, un électro-greffage et un greffage radiochimique.

Par « greffage chimique », on entend, dans le cadre de la présente invention, un greffage
20 utilisant des entités moléculaires extrêmement réactives (typiquement radicalaires) capables de former des liaisons de type liaison covalente avec une surface d'intérêt, lesdites entités moléculaires étant générées indépendamment de la surface sur laquelle elles sont
25 destinées à être greffées. Ainsi, le « greffage radicalaire » est un tel « greffage chimique ».

Plus particulièrement, l'étape de greffage (a) impliquant un greffage chimique comprend les étapes consistant à :

30 a₁) mettre en contact le substrat à métalliser avec une solution S₁ comprenant au moins un

primaire d'adhésion et éventuellement au moins un monomère différent du primaire d'adhésion et polymérisable par voie radicalaire ;

b₁) soumettre ladite solution S₁ à des conditions non-électrochimiques permettant la formation d'entités radicalaires à partir dudit primaire d'adhésion.

Par « primaire d'adhésion », on entend, dans le cadre de la présente invention, toute molécule organique susceptible, sous certaines conditions non-électrochimiques ou électrochimiques, de former soit des radicaux, soit des ions, et particulièrement des cations, et ainsi de participer à des réactions chimiques. De telles réactions chimiques pourront notamment être une chimisorption et en particulier un greffage chimique ou un électrogreffage. Ainsi, un tel primaire d'adhésion est capable, sous des conditions non-électrochimiques ou électrochimiques, de se chimisorber sur la surface du substrat, notamment par réaction radicalaire, et de présenter une autre fonction réactive vis-à-vis d'un autre radical après cette chimisorption. Ainsi, la réaction radicalaire conduit à la formation de liaisons covalentes entre la surface et le dérivé du primaire d'adhésion greffé puis entre ledit dérivé greffé et des molécules présentes dans son environnement telles que les monomères polymérisables par voie radicalaire ou d'autres primaires d'adhésion.

Le primaire d'adhésion est avantageusement un sel d'aryle clivable choisi dans le groupe constitué par les sels d'aryle diazonium, les sels d'aryle

d'ammonium, les sels d'aryle phosphonium, les sels d'aryle iodonium et les sels d'aryle sulfonium. Dans ces sels, le groupe aryle est un groupe aryle qui peut être représenté par R tel que défini ci-après.

5 Parmi les sels d'aryle clivables, on peut en particulier citer les composés de formule (I) suivante :



dans laquelle :

- 10 - A représente un anion monovalent et
 - R représente un groupe aryle.

A titre de groupe aryle des sels d'aryle clivables et notamment des composés de formule (I) ci-dessus, on peut avantageusement citer les structures
15 carbonées aromatiques ou hétéroaromatiques, éventuellement mono- ou polysubstituées, constituées d'un ou plusieurs cycles aromatiques ou hétéroaromatiques comportant chacun de 3 à 8 atomes, le ou les hétéroatomes pouvant être N, O, P ou S. Le ou
20 les substituants peuvent contenir un ou plusieurs hétéroatomes, tels que N, O, F, Cl, P, Si, Br ou S ainsi que des groupes alkyles en C1 à C6 ou des groupes thioalkyles en C4 à C12 notamment.

Au sein des sels d'aryle clivables et
25 notamment des composés de formule (I) ci-dessus, R est de préférence choisi parmi les groupes aryles substitués par des groupements attracteurs d'électrons tels que -NO₂, les cétones, -CN, -CO₂H, les esters et leurs sels.

30 Au sein des composés de formule (I) ci-dessus, A peut notamment être choisi parmi les anions

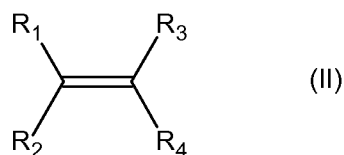
inorganiques tels que les halogénures comme I^- , Br^- et Cl^- , les halogénoborates tels que le tétrafluoroborate, les perchlorates et les sulfonates et les anions organiques tels que les alcoolates et les carboxylates.

5 A titre de composés de formule (I), il est particulièrement avantageux d'utiliser un composé choisi dans le groupe constitué par le tétrafluoroborate de 4-nitrobenzènediazonium, le tétrafluoroborate de tridécylfluorooctylsulfamylbenzène
10 diazonium, le tétrafluoroborate de phényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-bromophényldiazonium, le chlorure de 4-aminophényldiazonium, le chlorure de 2-méthyl-4-chlorophényldiazonium, le tétrafluoroborate
15 de 4-benzoylbenzènediazonium, le tétrafluoroborate de 4-cyanophényldiazonium, le tétrafluoroborate du 4-carboxyphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-acétamidophényldiazonium, le tétrafluoroborate de l'acide 4-phénylacétique diazonium, le sulfate de
20 2-méthyl-4-[(2-méthylphényl)diazényl]benzènediazonium, le chlorure de 9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracènediazonium, le tétrafluoroborate de 4-nitronaphtalènediazonium et le tétrafluoroborate de naphtalènediazonium.

25 Par « dérivé du primaire d'adhésion », on entend, dans le cadre de la présente invention, une unité chimique résultant du primaire d'adhésion, après que ce dernier a réagi avec la surface, par greffage chimique, et éventuellement, par réaction radicalaire,
30 avec une autre molécule présente dans son environnement telle qu'un primaire d'adhésion ou un monomère

polymérisable par voie radicalaire, ladite autre molécule donnant le second motif du film organique. Ainsi, le premier motif du film organique est un dérivé du primaire d'adhésion qui a réagi avec la surface et
5 avec une autre molécule présente dans son environnement.

Le (ou les) monomère(s) polymérisable(s) par voie radicalaire mis en œuvre dans le cadre du procédé de l'invention correspondent aux monomères
10 susceptibles de polymériser en condition radicalaire après amorçage par une entité chimique radicalaire. Typiquement, il s'agit de molécules comportant au moins une liaison de type éthylénique. En particulier, le (ou les) monomère(s) polymérisable(s) est(sont) choisi(s)
15 parmi les monomères de formule (II) suivante :



dans laquelle les groupes R_1 à R_4 , identiques ou différents, représentent un atome monovalent non métallique tel qu'un atome d'halogène,
20 un atome d'hydrogène, un groupe chimique saturé ou insaturé, tel qu'un groupe alkyle, aryle, un groupe $-\text{COOR}_5$ ou $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_5$ dans lequel R_5 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ et de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_6$, un nitrile, un carbonyle, une amine
25 ou un amide.

Les monomères polymérisables par voie radicalaire sont avantageusement choisis dans le groupe constitué par les esters vinyliques tels que l'acétate de vinyle, l'acide acrylique, l'acrylonitrile, le

méthacrylonitrile, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, le
5 méthacrylate de glycidyle et leurs dérivés ; les acrylamides et notamment les méthacrylamides d'amino-éthyle, propyle, butyle, pentyle et hexyle, les cyanoacrylates, les di-acrylates et di-méthacrylates, les tri-acrylates et tri-méthacrylates, les tétra-
10 acrylates et tétra-méthacrylates (tels que le pentaérythritol tétra-méthacrylate), le styrène et ses dérivés, le parachloro-styrène, le pentafluoro-styrène, la N-vinyl pyrrolidone, la 4-vinyl pyridine, la 2-vinyl pyridine, les halogénures de vinyle, d'acryloyle ou de
15 méthacryloyle, le di-vinylbenzène (DVB), et plus généralement les agents réticulants vinyliques ou à base d'acrylate, de méthacrylate, et de leurs dérivés.

La solution S_1 peut comprendre en outre un solvant. Ce dernier peut être un solvant protique ou un
20 solvant aprotique. Il est préférable que le primaire d'adhésion qui est employé soit soluble dans le solvant de la solution S_1 .

Par « solvant protique », on entend, dans le cadre de la présente invention, un solvant qui
25 comporte au moins un atome d'hydrogène susceptible d'être libéré sous forme de proton.

Le solvant protique est avantageusement choisi dans le groupe constitué par l'eau, l'eau désionisée, l'eau distillée, acidifiées ou non, l'acide
30 acétique, les solvants hydroxylés comme le méthanol et l'éthanol, les glycols liquides de faible poids

moléculaire tels que l'éthylèneglycol, et leurs mélanges. Dans une première variante, le solvant protique utilisé dans le cadre de la présente invention n'est constitué que par un solvant protique ou par un
5 mélange de différents solvants protiques. Dans une autre variante, le solvant protique ou le mélange de solvants protiques peut être utilisé en mélange avec au moins un solvant aprotique, étant entendu que le mélange résultant présente les caractéristiques d'un
10 solvant protique.

Par « solvant aprotique », on entend, dans le cadre de la présente invention, un solvant qui n'est pas considéré comme protique. De tels solvants ne sont pas susceptibles de libérer un proton ou d'en accepter
15 un dans des conditions non extrêmes.

Le solvant aprotique est avantageusement choisi parmi la diméthylformamide (DMF), l'acétone, le tétrahydrofurane (THF), le dichlorométhane, l'acétonitrile, le diméthyl sulfoxyde (DMSO), l'acétate
20 d'éthyle et leurs mélanges.

Il est préférable que le primaire d'adhésion soit soluble dans le solvant de la solution S_1 . Au sens de l'invention, un primaire d'adhésion est considéré comme soluble dans un solvant donné s'il
25 demeure soluble jusqu'à une concentration de 0,5 M, i.e. que sa solubilité soit au moins égale à 0,5 M dans les conditions normales de température et de pression (CNTP). La solubilité est définie comme la composition analytique d'une solution saturée en fonction de la
30 proportion d'un soluté donné dans un solvant donné ; elle peut notamment s'exprimer en molarité. Un solvant

contenant une concentration donnée d'un composé sera considéré comme saturé, lorsque la concentration sera égale à la solubilité du composé dans ce solvant. La solubilité peut être finie comme infinie. Dans ce
5 dernier cas, le composé est soluble en toute proportion dans le solvant considéré.

La quantité de primaire d'adhésion présente dans la solution S_1 utilisée conformément au procédé selon l'invention peut varier en fonction du souhait de
10 l'expérimentateur. Cette quantité est notamment liée à l'épaisseur de film organique désirée ainsi qu'à la quantité de primaire d'adhésion qu'il est possible et envisageable d'intégrer au film. Ainsi pour obtenir un film greffé sur l'ensemble de la surface en contact
15 avec la solution, il faut employer une quantité minimale de primaire d'adhésion qu'il est possible d'estimer par des calculs d'encombrement moléculaire. Selon une forme de réalisation particulièrement avantageuse de l'invention, la concentration en
20 primaire d'adhésion au sein de la solution liquide est comprise entre 10^{-6} et 5 M environ, de préférence entre 10^{-3} et 10^{-1} M.

Lorsque le solvant est un solvant protique, et avantageusement, dans le cas où le primaire
25 d'adhésion est un sel d'aryle diazonium, le pH de la solution est typiquement inférieur à 7. Il est recommandé de travailler à un pH compris entre 0 et 3 lorsque la préparation du primaire d'adhésion est effectuée dans le même milieu que celui du greffage. Si
30 nécessaire, le pH de la solution peut être ajusté à la valeur désirée à l'aide d'un ou plusieurs agents

acidifiants bien connus de l'homme du métier, par exemple à l'aide d'acides minéraux ou organiques tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, etc.

Le primaire d'adhésion peut soit être
5 introduit en l'état dans la solution S_1 telle que définie précédemment, soit être préparé *in situ* dans cette dernière. Ainsi, dans une forme de mise en œuvre particulière, le procédé selon la présente invention comporte une étape de préparation du primaire
10 d'adhésion, notamment lorsque celui-ci est un sel d'aryle diazonium. De tels composés sont généralement préparés à partir d'arylamine, pouvant comporter plusieurs substituants amine, par réaction avec NaNO_2 en milieu acide ou par réaction avec NOBF_4 en milieu
15 organique. Pour un exposé détaillé des modes expérimentaux utilisables pour une telle préparation *in situ*, l'homme du métier pourra se reporter à l'article de Belanger et al., 2006 (Chem. Mater., vol. 18, pages 4755-4763). De préférence, le greffage sera alors
20 réalisé directement dans la solution de préparation du sel d'aryle diazonium.

Les monomères polymérisables par voie radicalaire peuvent être solubles jusqu'à une certaine proportion dans le solvant de la solution S_1 , i.e. la
25 valeur de leur solubilité dans ce solvant est finie, notamment inférieure à 0,1 M, et, en particulier, entre $5 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-6} M. L'invention s'applique également à un mélange de deux, trois, quatre ou plus éléments choisis parmi les éléments précédemment décrits. La quantité de
30 ces monomères dans la solution S_1 peut varier en fonction du souhait de l'expérimentateur. Cette

quantité peut être supérieure à la solubilité de l'élément considéré dans le solvant de la solution S_1 employé et peut représenter par exemple de 18 à 40 fois la solubilité dudit élément dans la solution à une
5 température donnée, généralement la température ambiante ou celle de réaction. Dans ces conditions, il est avantageux d'employer des moyens permettant la dispersion des molécules de monomère dans la solution tels qu'un tensioactif ou des ultrasons.

10 La solution S_1 comprenant un primaire d'adhésion et éventuellement au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire peut en outre contenir au moins un tensioactif et ce, notamment pour améliorer la solubilité dudit (ou desdits) monomère(s).
15 Une description précise des tensioactifs utilisables dans le cadre de l'invention est donnée dans la demande de brevet FR 2 897 876 à laquelle l'homme du métier pourra se référer. Un seul tensioactif ou un mélange de plusieurs tensioactifs peut être utilisé.

20 Par « conditions non-électrochimiques » mises en œuvre à l'étape (b_1) du procédé selon l'invention, on entend dans le cadre de la présente invention en absence de tension électrique. Ainsi, les conditions non-électrochimiques mises en œuvre à
25 l'étape (b_1) du procédé selon l'invention sont des conditions qui permettent la formation d'entités radicalaires à partir du primaire d'adhésion, en l'absence de l'application d'une quelconque tension électrique à la surface sur laquelle le film organique
30 est greffé. Ces conditions impliquent des paramètres tels que, par exemple, la température, la nature du

solvant, la présence d'un additif particulier, l'agitation, la pression alors que le courant électrique n'intervient pas lors de la formation des entités radicalaires. Les conditions non-
5 électrochimiques permettant la formation d'entités radicalaires sont nombreuses et ce type de réaction est connu et étudié en détail dans l'art antérieur (Rempp & Merrill, Polymer Synthesis, 1991, 65-86, Hüthig & Wepf).

10 Il est ainsi par exemple possible d'agir sur l'environnement thermique, cinétique, chimique, photochimique ou radiochimique du primaire d'adhésion afin de le déstabiliser pour qu'il forme une entité radicalaire. Il est bien entendu possible d'agir
15 simultanément sur plusieurs de ces paramètres.

Dans le cadre de la présente invention, les conditions non-électrochimiques permettant la formation d'entités radicalaires sont typiquement choisies dans le groupe constitué par les conditions thermiques,
20 cinétiques, chimiques, photochimiques, radiochimiques et leurs combinaisons. Avantageusement, les conditions non-électrochimiques sont choisies dans le groupe constitué par les conditions thermiques, chimiques, photochimiques, radiochimiques et leurs combinaisons
25 entre elles et/ou avec les conditions cinétiques. Les conditions non-électrochimiques mises en œuvre dans le cadre de la présente invention sont plus particulièrement des conditions chimiques.

L'environnement thermique est fonction de
30 la température. Son contrôle est aisé avec les moyens de chauffage habituellement employés par l'homme du

métier. L'utilisation d'un environnement thermostaté présente un intérêt particulier puisqu'il permet un contrôle précis des conditions de réaction.

L'environnement cinétique correspond
5 essentiellement à l'agitation du système et aux forces de frottement. Il ne s'agit pas ici de l'agitation des molécules en elle-même (élongation de liaisons etc.), mais du mouvement global des molécules. L'application d'une pression permet notamment d'apporter de l'énergie
10 au système pour que le primaire d'adhésion soit déstabilisé et puisse former des espèces réactives, notamment radicalaires.

Enfin, l'action de rayonnements divers tels que rayonnements électromagnétiques, rayonnements γ ,
15 rayons UV, faisceaux d'électrons ou d'ions peut également déstabiliser suffisamment le primaire d'adhésion pour qu'il forme des radicaux et/ou des ions. La longueur d'onde employée sera choisie en fonction du primaire utilisé. Par exemple, une longueur
20 d'onde d'environ 306 nm sera utilisée pour le 4-hexylbenzènediazonium.

Dans le cadre des conditions chimiques, on emploie dans le milieu réactionnel un ou plusieurs amorceur(s) chimique(s). La présence d'amorceurs
25 chimiques est souvent couplée à des conditions environnementales non chimiques, telles qu'exposées ci-dessus. Typiquement, un amorceur chimique agira sur le primaire d'adhésion et engendrera la formation d'entités radicalaires à partir de ce dernier. Il est
30 également possible d'employer des amorceurs chimiques dont l'action n'est pas liée essentiellement aux

conditions environnementales et qui peuvent agir sur de vastes plages de conditions thermiques ou encore cinétiques. L'amorceur sera de préférence adapté à l'environnement de la réaction, par exemple au solvant.

5 Il existe de nombreux amorceurs chimiques. On en distingue généralement trois types en fonction des conditions environnementales employées :

- les amorceurs thermiques dont les plus courants sont les peroxydes ou les composés azoïques. 10 Sous l'action de la chaleur, ces composés se dissocient en radicaux libres. Dans ce cas, la réaction est effectuée à une température minimum correspondant à celle nécessaire à la formation de radicaux à partir de l'amorceur. Ce type d'amorceurs chimiques est en 15 général utilisé spécifiquement dans un certain intervalle de températures, en fonction de leur cinétique de décomposition ;

- les amorceurs photochimiques ou radiochimiques qui sont excités par le rayonnement 20 déclenché par irradiation (le plus souvent par UV, mais aussi par radiations γ ou par faisceaux d'électrons) permettent la production de radicaux par des mécanismes plus ou moins complexes. Le Bu_3SnH et l' I_2 appartiennent aux amorceurs photochimiques ou radiochimiques ;

25 - les amorceurs essentiellement chimiques, ce type d'amorceurs agissant rapidement et dans des conditions normales de température et de pression sur le primaire d'adhésion pour lui permettre de former des radicaux et/ou des ions. De tels amorceurs ont 30 généralement un potentiel d'oxydoréduction qui est inférieur au potentiel de réduction du primaire

d'adhésion utilisé dans les conditions de réaction. Selon la nature du primaire, il peut ainsi s'agir par exemple d'un métal réducteur, tel que du fer, zinc, nickel ; d'un métallocène tel que du ferrocène ; d'un
5 réducteur organique comme l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2) ou l'acide ascorbique ; d'une base organique ou inorganique dans des proportions suffisantes pour permettre une déstabilisation du primaire d'adhésion. Avantageusement, le métal réducteur utilisé en tant
10 qu'amorceur chimique se présente sous forme finement divisée, comme de la laine (également appelée plus communément « paille ») métallique ou de la limaille métallique. Généralement, lorsqu'une base organique ou inorganique est utilisée comme amorceur chimique, un pH
15 supérieur ou égal à 4 est généralement suffisant. Des structures de type réservoir de radicaux, comme des matrices polymériques préalablement irradiées par un faisceau d'électrons ou par un faisceau d'ions lourds et/ou par l'ensemble des moyens d'irradiations cités
20 précédemment, peuvent également être employées en tant qu'amorceurs chimiques pour déstabiliser le primaire d'adhésion et conduire notamment à la formation d'entités radicalaires à partir de ce dernier.

Il est utile de se reporter à l'article de
25 Mévellec et al., 2007 (Chem. Mater., vol. 19, pages 6323-6330) pour la formation d'espèces actives.

Dans une deuxième variante de l'étape (a) du procédé selon l'invention, le greffage mis en œuvre
30 est un électrogreffage.

Par « électrogreffage », on entend, dans le cadre de la présente invention, un procédé de greffage électro-initié et localisé d'un primaire d'adhésion susceptible d'être électriquement activé, sur une surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité ou une surface composite comprenant des portions conductrices et/ou semi-conductrices de l'électricité, par mise en contact desdits primaires d'adhésion avec ladite surface. Dans ce procédé, le greffage est réalisé électrochimiquement en une seule étape sur la surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité ou sur des zones choisies, définies, desdites portions conductrices et/ou semi-conductrices. Ladite surface (ou lesdites zones) est(sont) portée(s) à un potentiel supérieur ou égal à un potentiel électrique seuil déterminé par rapport à une électrode de référence, ledit potentiel électrique seuil étant le potentiel au-delà duquel se produit le greffage desdits primaires d'adhésion. Une fois lesdits primaires d'adhésion greffés, ces derniers présentent une autre fonction réactive vis-à-vis d'un autre radical et apte à enclencher une polymérisation radicalaire qui ne dépend d'aucun potentiel électrique.

Avantageusement, cette seconde variante comprend les étapes consistant à :

a₂) mettre en contact le substrat conducteur ou semi-conducteur avec une solution S₂ comprenant au moins un primaire d'adhésion et éventuellement au moins un monomère polymérisable différent dudit primaire d'adhésion et polymérisable par voie radicalaire notamment tel que précédemment défini ;

b₂) polariser ledit substrat à un potentiel électrique plus cathodique que le potentiel de réduction du primaire d'adhésion mis en œuvre à l'étape (a₂),

5 l'ordre des étapes (a₂) et (b₂) étant quelconque.

Cette variante s'applique aux substrats conducteurs ou semi-conducteurs tels que précédemment définis.

10 Ainsi, si le substrat mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est en un matériau semi-conducteur photosensible tel que précédemment défini, le procédé comprend en outre une étape (c₂) consistant à exposer ledit substrat à un rayonnement lumineux dont
15 l'énergie est au moins égale à celle du gap dudit semi-conducteur. Pour plus de détails sur cette mise en œuvre particulière, il convient de se reporter à la demande de brevet publiée sous le numéro FR 2 921 516.

Tout ce qui a été décrit, dans le cadre du greffage chimique, pour le primaire d'adhésion, pour le
20 (ou les) monomère(s) polymérisable(s) par voie radicalaire, pour la solution S₁ à savoir le solvant, les quantités de primaires d'adhésion et de monomères polymérisables, la préparation du primaire d'adhésion
25 *in situ* et l'éventuelle présence d'un tensioactif s'applique également à l'électrogreffage. Il convient toutefois de remarquer que le solvant de la solution S₂ est avantageusement un solvant protique tel que précédemment défini.

30 Selon l'invention, il est préférable que le potentiel électrique employé à l'étape (b₂) du procédé

selon la présente invention soit proche du potentiel de réduction du primaire d'adhésion mis en œuvre et qui réagit en surface. Ainsi la valeur du potentiel électrique appliqué peut être jusqu'à 50% plus élevée
5 que le potentiel de réduction du primaire d'adhésion, plus typiquement elle ne sera pas supérieure à 30%.

Cette variante de la présente invention peut être mise en œuvre dans une cellule d'électrolyse comportant différentes électrodes : une première
10 électrode de travail constituant la surface destinée à recevoir le film, une contre électrode, ainsi qu'éventuellement une électrode de référence.

La polarisation de ladite surface peut être effectuée par toute technique connue de l'homme du
15 métier et notamment en conditions de voltampérométrie linéaire ou cyclique, en conditions potentiostatiques, potentiodynamiques, intensiostatiques, galvanostatiques, galvanodynamiques ou par chronoampérométrie simple ou pulsée. Avantageusement,
20 le procédé selon la présente invention est réalisé en conditions de chronoampérométrie statique ou pulsée. En mode statique, l'électrode est polarisée pour une durée généralement inférieure à 2 h, typiquement inférieure à 1 h et par exemple inférieure à 20 min. En mode pulsé,
25 le nombre de pulsations sera compris, de manière préférentielle, entre 1 et 1000 et, encore plus préférentiellement, entre 1 et 100, leur durée étant généralement comprise entre 100 ms et 5 s, typiquement 1 s.

Par « greffage radiochimique », on entend dans le cadre de la présente invention un greffage par réaction notamment radicalaire impliquant un substrat, tel qu'une matrice polymérique, préalablement irradié.

5 Ainsi, cette variante s'applique principalement aux substrats organiques et, en particulier, les substrats de type matrice polymérique telle que précédemment définie.

Plus particulièrement, l'étape de greffage
10 impliquant un radiogreffage comprend les étapes consistant à :

a₃) irradier un substrat de type matrice polymérique notamment telle que précédemment définie ;

b₃) mettre le substrat irradié obtenu à
15 l'étape (a₃) au contact d'au moins un primaire d'adhésion et/ou d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire.

L'étape (a₃) d'irradiation a pour fonction de créer des radicaux libres dans le matériau
20 constitutif de la matrice, cette création de radicaux libres étant une conséquence du transfert d'énergie durant l'irradiation dudit matériau.

Dans une première variante de l'étape (a₃), cette dernière peut consister à soumettre la matrice
25 polymérique à un faisceau d'électrons (variante appelée « irradiation électronique »). Plus particulièrement, cette étape peut consister à balayer la matrice polymérique avec un faisceau d'électrons accélérés, notamment émis par un accélérateur d'électrons (par
30 exemple, un accélérateur Van de Graaf, 2,5 MeV). Dans le cas de l'irradiation par faisceau d'électrons, le

dépôt d'énergie est homogène, ce qui signifie que les radicaux libres créés par cette irradiation seront répartis uniformément dans le volume de la matrice. La dose d'irradiation varie généralement de 10 à 500 kGy et notamment de 50 à 150 kGy.

Dans une seconde variante de l'étape (a₃), cette dernière peut consister à soumettre la matrice polymérique à un bombardement par des ions lourds et notamment par un faisceau d'ions lourds. Par « ions lourds », on entend des ions, dont la masse est supérieure à celle du carbone. Généralement, il s'agit d'ions choisis parmi le krypton, le plomb et le xénon.

D'un point de vue mécanistique, lorsque l'ion lourd vecteur d'énergie traverse la matrice, sa vitesse diminue. L'ion cède son énergie, en créant des zones endommagées, dont la forme est approximativement cylindrique. Ces zones appelées « traces latentes » comprennent deux régions : le cœur et le halo de la trace. Le cœur de la trace est une zone totalement dégradée, à savoir une zone où il y a rupture des liaisons constitutives du matériau générant des radicaux libres. Ce cœur est également la région où l'ion lourd transmet une quantité considérable d'énergie aux électrons du matériau. Puis, à partir de ce cœur, il y a émission d'électrons secondaires, qui vont provoquer des défauts loin du cœur, générant ainsi un halo.

Dans le cas de l'irradiation par ions lourds, le dépôt d'énergie se répartit en fonction de l'angle d'irradiation et est inhomogène. Il est possible de créer des traces disposées selon un schéma

prédéterminé, et d'induire ainsi par voie de conséquence le greffage d'unités issues des primaires d'adhésion et/ou des monomères polymérisables par voie radicalaire uniquement dans les traces susmentionnées qui forment ainsi des « domaines de greffage ». Ainsi, il est possible d'induire différents schémas de greffage notamment en modulant l'angle d'irradiation par rapport à la normale des faces de la matrice. La dose d'irradiation varie généralement de 1 à 1000 kGy.

10 Dans une troisième variante de l'étape (a₃), cette dernière peut consister à soumettre la matrice polymérique à (i) une irradiation par des ions lourds (ii) suivie d'une révélation chimique, généralement par hydrolyse, des traces latentes créées par le passage
15 des ions lourds, à l'issue de laquelle l'on obtient des canaux ouverts puis à (iii) une irradiation électronique telle que précédemment définie desdits canaux ouverts, à partir desquels pourra se dérouler le radiogreffage. La révélation chimique consiste à mettre
20 en contact la matrice avec un réactif apte à hydrolyser les traces latentes présentant des chaînes courtes de polymères formées par scission des chaînes existantes lors du passage d'un ion lourd dans la matière durant l'irradiation (i), de façon à former des canaux creux à
25 la place de celles-ci, la vitesse d'hydrolyse lors de la révélation étant plus importante que celle des parties non irradiées. Les réactifs susceptibles d'assurer la révélation des traces latentes qui peut être sélective sont fonction du matériau constitutif de
30 la matrice. On peut utiliser, pour des matrices polymériques fluorées telles que précédemment décrites,

une solution fortement basique et oxydante, comme une solution KOH 10N en présence de KMnO_4 à 0,25% en poids à une température de 65°C et, pour des polymères tels que du polyéthylentéréphthalate ou du polycarbonate, une solution basique, éventuellement couplée avec une sensibilisation des traces par UV. Le traitement conduit à la formation de pores cylindriques creux dont le diamètre est modulable en fonction du temps d'attaque avec la solution basique et oxydante. Généralement l'irradiation par ions lourds sera effectuée de telle sorte que la membrane comporte un nombre de traces par cm^2 compris entre 10^6 et 10^{11} , notamment entre $5 \cdot 10^7$ et $5 \cdot 10^{10}$, plus spécialement vers 10^{10} . D'autres informations concernant les réactifs et les conditions opératoires utilisables pour la révélation chimique en fonction du matériau constitutif de la matrice peuvent être trouvées dans Rev. Mod. Phys., 1983, 55, p-925.

Après cette étape de révélation, l'irradiation aux électrons (iii) est effectuée pour induire la formation de radicaux libres sur la paroi des canaux, la mise en œuvre étant dans ce cas similaire à celle qui a été exposée pour l'irradiation électronique en général et permet la formation d'un revêtement polymérique pour combler les pores. Généralement le faisceau est orienté dans une direction normale à la surface de la membrane et la surface de celle-ci est balayée de façon homogène. La dose d'irradiation varie généralement de 10 à 200 kGy pour le radiogreffage ultérieur, elle sera typiquement proche de 100 kGy pour le PVDF. La dose est

généralement telle qu'elle est supérieure à la dose gel, qui correspond à la dose à partir de laquelle les recombinaisons entre radicaux sont favorisées entraînant la création de liaisons interchaînes menant à la formation d'un réseau tridimensionnel (ou encore réticulation) c'est-à-dire la formation d'un gel, afin d'induire en même temps des réticulations permettant ainsi d'améliorer les propriétés mécaniques du polymère final. Ainsi, pour le PVDF, il est recommandé, que la dose soit au moins égale à 30 kGy.

Dans une quatrième variante de l'étape (a₃), cette dernière peut consister à soumettre la matrice polymérique à un rayonnement UV. Dans cette variante, le rayonnement UV en fonction de son intensité et de sa durée peut entraîner la formation de radicaux libres répartis uniformément dans le volume de la matrice ou uniquement en surface. De plus, comme présenté au paragraphe I.1.g. de la partie expérimentale, l'irradiation aux UV peut entraîner une activation des défauts et impuretés de la matrice polymérique préalablement à la création de radicaux libres. Avantagusement, le rayonnement UV peut être généré par toute lampe à rayonnement UV telle qu'une lampe excimère émettant un rayonnement incohérent dans le V-UV, notamment à 172 nm (modification en surface et dans le volume de la matrice polymérique) ou une lampe UV émettant à 320-500 nm (modification en surface de la matrice polymérique). L'irradiation peut être continue ou séquentielle. La durée d'une irradiation continue varie généralement de 5 min à 1 h et notamment de 15 à 45 min. Dans le cas d'une irradiation séquentielle, la

matrice polymérique peut être soumise à plus de deux irradiations, de durée et d'intensité, identiques ou différentes. La durée de ces irradiations varie généralement de 5 à 30 min et notamment de 10 à 20 min.

5 Comme mentionné précédemment, l'étape d'irradiation (a_3) de la matrice polymérique permet de créer des radicaux libres généralement via la création préalable d'espèces réactives non radicalaires issues de l'activation des défauts et impuretés dans le
10 matériau de la matrice.

 Les radicaux et espèces réactives, présents dans une telle matrice irradiée et obtenus après une quelconque des variantes de l'étape (a_3), peuvent être piégés dans des cristaux de polymère, qui correspondent
15 à des domaines cristallins au sein d'un matériau polymère et sont généralement appelés cristallites, afin de prolonger la durée de vie de la matrice sous forme irradiée. Il est donc recommandé d'employer des matrices comportant des cristallites et de préférence
20 entre 30% et 50%, généralement 40%. Ainsi, de telles matrices irradiées peuvent être employées immédiatement ou stockées sous atmosphère inerte, comme de l'azote, et généralement au froid (-18°C), durant plusieurs mois avant leur utilisation et notamment la mise en œuvre de
25 l'étape (b_3).

 Lors de l'étape (b_3), le primaire d'adhésion et le monomère polymérisable par voie radicalaire sont tels que précédemment définis et se présentent notamment sous la forme d'un composé de formule (I) ou
30 (II) telle que précédemment définie. Ce primaire ou ce monomère est apte à réagir avec un radical libre pour,

d'une part, former une liaison covalente avec la matrice et, d'autre part, initier une réaction de polymérisation radicalaire impliquant d'autres primaires et/ou d'autres monomères polymérisables par
5 voie radicalaire. Avantageusement, le (ou le mélange) de primaire(s) et/ou le (ou le mélange) de monomère(s) mis en œuvre lors de l'étape (b₃) se trouve(nt) dans une solution S₃ en présence d'un solvant protique ou non protique tel que précédemment défini. A titre de
10 solvant protique et de solvant non protique utilisables lors de l'étape (b₃), on peut citer respectivement l'eau et l'acétate d'éthyle.

Les quantités de primaire(s) d'adhésion et/ou de monomère(s) présentes dans la solution S₃ sont
15 identiques aux quantités de ces éléments dans les solutions S₁ et S₂ telles que précédemment définies. La présence de tensioactifs tels que précédemment définis est également possible. A titre d'exemples, lorsque la solution S₃ ne contient qu'un (ou un mélange de)
20 monomère(s), sa(leur) quantité est comprise entre 10 et 90% en poids dans la solution S₃. La solution S₃ peut également contenir un composé limitant l'homopolymérisation des monomères utilisés, tel que du sel de Mohr et ce, dans des quantités comprises entre
25 0,01 et 1% en masse et notamment entre 0,05 et 0,5% en masse.

A l'issue des étapes (b₁), (b₂) et (b₃) et donc à l'issue de l'étape (a) selon l'invention, le substrat présente au moins un composé de type polymère
30 greffé sur sa surface et/ou dans son volume.

Le composé de type polymère mis en œuvre dans le cadre de la présente invention peut être préparé à partir :

(i') d'un (ou d'un mélange de) primaire(s) d'adhésion tel(s) que précédemment défini(s) (greffage chimique, électrogreffage ou radiogreffage) ;

(ii') d'un (ou d'un mélange de) primaire(s) d'adhésion tel(s) que précédemment défini(s) en mélange avec un (ou un mélange de) monomère(s) polymérisable(s) par voie radicalaire tel(s) que précédemment défini(s) (greffage chimique, électrogreffage ou radiogreffage) ;

(iii') d'un (ou d'un mélange de) monomère(s) polymérisable(s) par voie radicalaire tel(s) que précédemment défini(s) (radiogreffage).

Ainsi, le composé obtenu suite à l'étape de greffage est polymère ou copolymère, lorsque le greffage est du type radiogreffage et que ce composé est issu de plusieurs unités monomériques d'espèces chimiques identiques ou différentes que sont le (ou les) monomère(s) polymérisable(s) par voie radicalaire mis en œuvre lors de ce greffage.

Le composé obtenu peut aussi être « essentiellement » polymère ou copolymère, issu de plusieurs unités monomériques polymérisables par voie radicalaire identiques ou différentes et/ou de molécules de primaire d'adhésion (cas (ii') ci-dessus). Les composés obtenus sont « essentiellement » du type polymère dans la mesure où le film incorpore également des espèces issues du primaire d'adhésion et pas

uniquement des monomères présents. Le composé obtenu suite à l'étape de greffage présente une séquence en unités (ou motifs) monomériques dans laquelle le premier motif (ou première unité) est constitué(e) par un dérivé du primaire d'adhésion ou issu(e) d'un primaire d'adhésion, les autres motifs (ou unités) étant indifféremment dérivé(e)s ou issu(e)s des primaires d'adhésion et/ou des monomères polymérisables.

De plus, il convient de remarquer que, dans le cas (i') ci-dessus, les molécules de primaire d'adhésion peuvent être qualifiées de polymérisables dans la mesure où, par réaction radicalaire, elles peuvent conduire à la formation de molécules de masse moléculaire relativement élevée dont la structure est formée essentiellement d'unités à multiples répétitions dérivées, de fait ou d'un point de vue conceptuel, de molécules de primaire d'adhésion. Dans le cas où l'étape de greffage chimique, d'électrogreffage ou de radiogreffage n'est réalisée qu'en présence de molécules de primaires d'adhésion identiques ou différentes, le composé obtenu après cette étape peut être uniquement constitué d'unités dérivées ou issues de primaires d'adhésion identiques ou différents.

Pour ces raisons, le composé obtenu après l'une quelconque des variantes de l'étape (a) est un composé de type polymère.

La longueur moyenne du (ou des) composé(s) de type polymère est aisément contrôlable et ce, quelle que soit la variante du procédé de greffage de la présente invention mise en œuvre. Pour chacun des

paramètres tel que la durée de l'étape (b_1), (b_2) ou (b_3) et en fonction des réactifs qu'il emploiera, l'homme du métier sera à même de déterminer par itération les conditions optimales pour obtenir un
5 composé de longueur donnée. Comme plusieurs composés de type polymère peuvent être greffés sur le substrat (potentiellement sur chaque radical libre créé sur le substrat (radiogreffage ou électrogreffage) ou greffé sur le substrat (greffage chimique)), les composés de
10 type polymère obtenus suite à l'étape (a) peuvent se présenter sous forme d'un film organique.

Avantageusement, le procédé selon la présente invention comporte une étape supplémentaire, préalablement au greffage (chimique, électrochimique ou
15 radiogreffage), de nettoyage de la surface sur laquelle on souhaite greffer le film organique, notamment par ponçage, polissage, traitement oxydatif et/ou traitement abrasif. Un traitement supplémentaire aux ultrasons avec un solvant organique comme l'éthanol,
20 l'acétone ou la diméthylformamide (DMF) est même recommandé. Il est préférable que le solvant choisi n'altère pas le substrat.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier le substrat subit un prétraitement oxydatif
25 avant l'étape (a). Cette modalité s'applique particulièrement aux substrats de nature organique et plus spécifiquement aux polymères. De tels traitements sont décrits notamment dans Garbassi, F. Morra, M. Occhiello, E. Polymer Surfaces From Physics to
30 Technology. 1995. John Wiley & Sons Ltd, England.

L'application du prétraitement permet l'oxydation de la surface et/ou son abrasion.

On peut distinguer les traitements oxydatifs physiques des traitements oxydatifs chimiques. Parmi les traitements physiques, on peut notamment citer :

- le « traitement par flamme » ou « flammage » : exposition à une flamme,
- le traitement par l'effet corona :
10 exposition au milieu ionisé entourant un conducteur électrique porté à un potentiel électrique particulier n'entraînant pas la formation d'un arc électrique,
- le traitement par plasma : exposition à un plasma, généralement un plasma froid pour lequel le
15 taux d'ionisation des espèces réactives contenues dans le plasma est inférieur à 10^{-4} (globalement moins de 5000 K),
- le traitement aux UV : exposition à un rayonnement UV en présence d'oxygène ou d'ozone,
- 20 - traitement aux rayons X ou γ : exposition à des photons de grande énergie en présence d'oxygène,
- traitement par irradiation aux électrons ou aux ions lourds : exposition à un faisceau d'électrons ou d'ions lourds en présence d'oxygène
25 (Zenkiewicz, M. et al. Applied Surface Science. 2007. 253, 8992-8999).

Parmi les traitements chimiques, on peut notamment citer :

- les réaction chimique de type Fenton :
30 correspondent à une oxydation en présence d'ions métalliques et de peroxyde d'hydrogène,

- l'oxydation par la potasse alcoolique,
- le traitement par des oxydants chimiques tels que, et à titre non limitatif, $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{KClO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

5 - le traitement à l'ozone : exposition à un flux d'ozone,

 - les traitements électrochimiques : exposition à un bain électrolytique en présence d'une tension électrique (Brewis, D.M. ; Dahm, R.H. International Journal of Adhesion & Adhesives. 2001. 21, 397-409).

Le traitement oxydatif permet notamment d'améliorer la qualité du greffage ainsi que la diminution du temps de réaction lors de cette étape

15

Avantageusement, le composé de type polymère greffé suite à l'étape (a) du procédé selon l'invention est, par nature, apte à chélater (complexer) au moins un ion métallique. En effet, grâce
20 au(x) monomère(s) polymérisable(s) par voie radicalaire et/ou au(x) primaire(s) d'adhésion dont il est issu, le film organique présente au moins un groupement ou une structure apte à chélater (complexer) au moins un ion métallique. Dans cette variante, l'étape (b) du procédé
25 est facultative.

Un groupement (ou une structure) apte à chélater (complexer) au moins un ion métallique est une structure moléculaire avantageusement neutre permettant la complexation des cations, i.e. une structure
30 présentant des doublets libres, donc contenant des atomes d'azote non quaternisés, des atomes de soufre ou

des atomes d'oxygène. Avantageusement, un groupement (ou une structure) apte à chélater (complexer) au moins un ion métallique est choisi(e) dans le groupe constitué par un groupement parmi les amines, les amides, les éthers, les carbonyles, les carboxyles, les carboxylates, les phosphines, les oxydes de phosphines, les thio-éthers, les disulfures, les urées, les éther-couronnes, les aza-couronnes, les thio-couronnes, les cryptands, les sépulcrands (en anglais « sepulcrates »), les podands, les porphyrines comme la tétrakis (acide bezoïque)- 4,4',4'',4'''-(porphyrine-5,10,15,20-tétrayle), les calixarènes comme le calix[4]arène, les pyridines, les bipyridines, les terpyridines, les quinoléines, les composés de l'orthophénantroline, les naphtols, les iso-naphtols, les thiourées, les sidérophores, les antibiotiques, l'éthylène glycol, les cyclodextrines (CD) comme les cyclodextrines naturelles et les dérivés de peranhydrocyclodextrines, ainsi que les structures moléculaires substituées et/ou fonctionnalisées à partir de ces groupes fonctionnels, et/ou une ou plusieurs cavité(s) complexante(s) de type verrous redox. Pour plus de détails sur de tel(le)s groupements (ou structures), l'homme du métier pourra consulter les demandes de brevet FR 2 813 208 et FR 2 851 181.

Ainsi, les primaires d'adhésion et les monomères polymérisables par voie radicalaire utilisables dans cette variante présentent au moins un des groupes parmi R , R_1 , R_2 , R_3 et R_4 tels que précédemment définis qui est un groupement (ou une structure) apte à chélater (complexer) au moins un ion

métallique tel(le) que listé(e) ci-dessus ou qui est substitué par un tel groupement. A titre d'exemples, on peut citer l'acide acrylique ; le tétrafluoroborate du 4-carboxyphényldiazonium ; le méthyle méthacrylate dans
5 lequel le groupement méthyle de l'ester a été remplacé par un éther couronne ; la 4-vinyl pyridine et les méthacrylamides d'amino-éthyle, propyle, butyle, pentyle et hexyle.

En variante, le composé de type polymère
10 greffé suite à l'étape (a) du procédé selon l'invention n'est pas apte à chélater (complexer) au moins un ion métallique. Ainsi, ce composé de type polymère doit être soumis à des conditions permettant de le fonctionnaliser par un groupement ou une structure apte
15 à chélater au moins un ion métallique et l'étape (b) du procédé selon l'invention est obligatoire.

Ainsi, si le (ou les) primaire(s)
d'adhésion et/ou le (ou les) monomère(s)
polymérisable(s) par voie radicalaire présentent un (ou
20 des) précurseur(s) de groupements ou structures aptes à chélater des ions métalliques, l'étape (b) consiste à effectuer une modification du (ou des) précurseur(s) que comporte le composé de type polymère à l'aide d'une (ou plusieurs) réaction(s) chimique(s) simple(s). A
25 titre d'exemple, pour un composé de type polymère dont au moins un motif est issu de tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium, la fonction nitro peut être réduite par le fer pour donner un composé de type polymère ayant une amine comme groupement apte à
30 chélater des ions métalliques. De même, un polymère de polyacrylonitrile comportant un groupement nitrile

permet, après traitement au LiAlH_4 , d'accéder à un composé comportant une amine comme groupement apte à chélater des ions métalliques. Utilement l'homme du métier pourra se reporter à la demande internationale
5 WO 2004/005410.

De même, cette fonctionnalisation peut impliquer d'autres réactions chimiques telles que additions et substitutions nucléophiles, additions et substitutions électrophiles, cycloadditions, réarrangements, transpositions et métathèses, ainsi que
10 d'une manière plus générale les réactions de click-chemistry (Sharples et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 2004-2021). De telles réactions peuvent être mises en œuvre pour fonctionnaliser le composé de type polymère obtenu à l'étape (a) avec une structure
15 comprenant une cyclodextrine, un calixarène ou une porphyrine, ladite structure comprenant également un autre groupement apte à réagir avec un groupement du composé de type polymère.

20 La fonctionnalisation du composé de type polymère peut impliquer des groupements à la surface de ce composé mais également des groupements un peu moins accessibles notamment lorsque ce composé a été radiogreffé sur une matrice polymérique irradiée par
25 des ions lourds et donc présentant des traces latentes. L'étape (b) pourra mettre en œuvre une solution et un solvant de gonflement. Un solvant de gonflement correspond à un solvant susceptible de pénétrer au sein du composé de type polymère. De tels solvants
30 lorsqu'ils sont mis au contact du composé de type polymère entraînent généralement le gonflement de ce

composé de manière perceptible par des moyens optiques, à vue d'œil, ou par simple microscopie optique. Un test standard pour déterminer si un solvant est particulièrement adapté à un composé de type polymère

5 consiste à déposer une goutte de solvant sur la surface du composé et à observer si la goutte est absorbée au sein du composé. Il est souhaitable d'employer parmi un ensemble de solvants testés ceux pour lesquels l'absorption est la plus rapide. L'utilisation d'un tel

10 solvant conduit à une fonctionnalisation plus profonde au sein du composé de type polymère. Bien entendu, il est également préférable que les réactifs utilisés pour faire la réaction soient solubles dans un tel solvant.

15 L'étape (c) du procédé selon la présente invention consiste à mettre le composé de type polymère apte à chélater (ou complexer) les ions métalliques en présence de tels ions métalliques. Cette étape (c) est donc une étape de chélation (ou complexation).

20 Par « ion métallique », on entend, dans le cadre de la présente invention un ion de type M^{n+} , avec M représentant un métal et n un nombre entier compris entre 1 et 7, et généralement entre 1 et 4. Typiquement il s'agit d'un ion d'un métal alcalin, d'un métal

25 alcalino-terreux, d'un métal pauvre (notamment Al, Ga, In, Sn, Pb, Tl, Bi) ou d'un métal de transition. La présente invention concerne plus particulièrement les ions d'un métal de transition. Avantageusement, un ion métallique selon l'invention est choisi dans le groupe

30 constitué par Ag^+ , Ag^{2+} , Ag^{3+} , Au^+ , Au^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pd^+ , Pt^+ , Ti^{4+} et Zn^{2+} .

Lors de l'étape (c) du procédé selon l'invention, l'ion métallique se trouve dans une solution saline S_4 , avantageusement dans une solution saline aqueuse, en présence d'un contre-ion anionique.

5 A titre de contre-ions anioniques utilisables, on peut citer un chlorure (Cl^-) un bromure (Br^-), un fluorure (F^-), un iodure (I^-), un sulfate (SO_4^{2-}), un nitrate (NO_3^-) ou un phosphate (PO_4^{3-}).

Il peut être nécessaire de contrôler le pH
10 de la solution saline utilisée lors de l'étape (c) notamment pour que les groupements (ou structures) aptes à chélater les ions métalliques portés par le composé de type polymère soient sous une forme adéquate pour cette chélation, par exemple, sous une forme
15 ionisée. L'homme du métier saura en fonction des groupements chélateurs portés par le composé de type polymère et de la solution S_4 , s'il est nécessaire ou non de modifier le pH de cette solution. Dans l'affirmative, l'homme du métier connaît différents
20 couples acide/base aptes à modifier le pH tels que $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_3$ ou $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaOH}$.

Enfin, l'étape (c) de chélation peut être effectuée sous agitation notamment en utilisant un agitateur, un barreau magnétique, un bain à ultrasons
25 ou un homogénéisateur et à une température inférieure à 60°C , notamment comprise entre 5 et 50°C et, en particulier, comprise entre 10 et 40°C . L'étape (c) selon l'invention est réalisée, dans une forme de mise en œuvre plus particulière, à température ambiante. Par
30 « température ambiante », on entend une température de $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.

Selon une modalité particulière, les étapes (a), (b) et (c) sont réalisées simultanément. Dans ces conditions, les solutions qui peuvent être employées correspondent à une seule et même solution réactive S_0 qui contient les espèces nécessaires à la réalisation des étapes considérées.

L'étape (d) du procédé selon l'invention consiste à réduire les ions métalliques chélatés (ou complexés) par le composé de type polymère. Toute technique de réduction connue de l'homme du métier est utilisable lors de cette étape. Avantageusement, cette étape de réduction est une réduction chimique, une photoréduction ou une réduction électrochimique, notamment lorsque le substrat est conducteur.

Lorsque l'étape (d) selon l'invention est une étape de réduction chimique, cette dernière met en œuvre une solution réductrice S_5 . Avantageusement, la solution réductrice S_5 est basique. La solution réductrice S_5 comprend un agent réducteur, notamment choisi dans le groupe constitué par le borohydrure de sodium (NaBH_4), le diméthylamineborane (DMAB - $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_3$ et l'hydrazine (N_2H_4). Lorsque l'agent réducteur est NaBH_4 , le pH de la solution réductrice S_5 est neutre ou basique, alors que, pour du DMAB, le pH de la solution S_5 est basique. L'agent réducteur est présent dans la solution réductrice S_5 à une concentration comprise entre 10^{-4} et 5 M, notamment entre 0,01 et 1 M et, en particulier, de l'ordre de 0,1 M (i.e. $0,1 \text{ M} \pm 0,01 \text{ M}$). L'étape de réduction chimique peut être effectuée à une température omprise

entre 30 et 90°C, notamment, entre 40 et 80°C et, en particulier, entre 50 et 80°C. De plus, l'étape (d) réduction chimique peut durer entre 30 sec et 1 h, notamment entre 1 et 30 min et, en particulier, entre 2 et 20 min.

Lorsque l'étape (d) selon l'invention est une étape de réduction électrochimique, cette dernière peut mettre en œuvre une cellule électrochimique dans laquelle le substrat obtenu suite à l'étape (c) (i.e. substrat sur lequel est greffé un composé de type polymère chélatant des ions métalliques) sert d'électrode de mesure, en présence d'une électrode de référence telle qu'une électrode au calomel à KCl saturée et d'une contre-électrode telle qu'une contre-électrode au graphite.

Dans cette cellule électrochimique, les électrodes sont mises dans une solution S_6 comprenant un solvant polaire, au moins un ion métallique et au moins un contre-ion tels que précédemment définis. La quantité (ions + contre-ions) peut varier de 0,1 à 100 g/L, notamment entre 0,5 et 50 g/L et, en particulier, entre 1 et 20 g/L de solution S_6 . A partir des ions et contre-ions présents dans la solution S_6 du potentiel initial de cette dernière, l'homme du métier sera à même de déterminer par itération les conditions optimales pour l'étape de réduction (c) telles que la durée et le profil du cycle de voltamétrie et la tension imposée lors de ce cycle.

L'étape (d) selon l'invention peut être une étape de photoréduction. Typiquement des ions Ag^+ , Pt^+ , Pd^+ , et Au^+ peuvent être réduits par irradiation UV

(Redjala T & al., New Journal Of Chemistry, Vol. 32, Issue 8, 2008. ; Eda Ozkaraoglu, Ilknur Tunc and Sefik Suzer, Polymer, Vol.50, Issue 2, 2009). Généralement, cette réduction fait intervenir un intermédiaire qui
5 peut être typiquement un contre-ion ou une molécule organique qui, soumis à une irradiation UV, fournit les électrons nécessaires à la réduction des ions métalliques. De plus, ce type de procédé peut faire intervenir des phénomènes d'optique linéaire et
10 d'optique non linéaire (typiquement un processus multiphotonique). L'utilisation de laser peut permettre d'obtenir une nano- ou microstructuration du dépôt métallique (Tanaka T, Ishikawa A, Kawata S, Applied Physics Letters, vol 88, Issue 8, 2006. ; Kaneko K, Sun
15 HB, Duan XM, Kawata S, Applied physics Letters, Vol. 83, Issue 7, 2003). Cette photoréduction est avantageusement effectuée dans une solution S₇. Les différentes caractéristiques et propriétés de la solution S₆ telle que précédemment définie s'appliquent
20 également à la solution S₇.

La réduction chimique des ions métalliques chélatés sur ou dans le composé de type polymère greffé sur le substrat ou le dépôt électrochimique d'un métal sur l'électrode de mesure, i.e. sur ou dans le composé
25 de type polymère greffé sur le substrat, est facilement vérifiable, typiquement, visuellement et notamment à l'œil nu.

Il convient de remarquer que la mise en œuvre d'une seule étape (c) et d'une seule étape (d)
30 peut ne pas suffire pour atteindre la métallisation souhaitée. Dans ce cas, au moins un nouveau cycle avec

une nouvelle étape (c) et une nouvelle étape (d), doit être réalisé. On peut envisager de réaliser, après le 1^{er} cycle de chélation/réduction, de 1 à 20 cycles supplémentaires, notamment de 1 à 15 cycles supplémentaires et, en particulier de 1 à 10 cycles supplémentaires. Par « cycle supplémentaire », on entend une étape (c) suivie d'une étape (d). D'un cycle à l'autre, les conditions peuvent :

- être les mêmes (même conditions lors de l'étape de chélation et notamment même solution S₅ de chélation ou solution S₅ de chélation de même composition ; même type et conditions de réduction ; même solution S₆ de réduction ou solution S₆ de réduction de même composition) ;
- légèrement différer (conditions lors de l'étape de chélation proche et notamment solution S₅ de chélation de composition proche et/ou même type de réduction avec des conditions proches et notamment une solution S₆ de réduction de composition proche) ;
- être différentes avec notamment un changement de type de réduction. A titre d'exemples, on peut envisager un premier cycle avec une réduction chimique suivie par un second cycle avec une réduction électrochimique telles que celles précédemment définies.

Il convient également de souligner que, malgré plusieurs cycles de chélation/réduction, il est possible qu'il n'y ait pas formation d'un métal mais seulement d'une forme plus réduite que celle de l'ion métallique à savoir un oxyde métallique. Cette variante est fonction du métal considéré, des conditions lors

des étapes de réduction et de l'environnement notamment de la présence d'oxygène. Un choix adapté des conditions (potentiel d'oxydoréduction du réducteur dans le cadre de la réduction chimique par exemple) permet d'obtenir le type d'entité métallique désiré. En modulant les conditions expérimentales, il est ainsi possible d'obtenir des substrats métallisés comportant différentes entités métalliques : métal ou oxyde métallique et également des ions métalliques.

10

Selon une modalité de mise en œuvre de l'invention, le procédé est appliqué à une partie seulement du substrat, il est ainsi possible de préparer un substrat métallisé de manière sélective.

15 Pour cela, il est possible de n'exposer sélectivement qu'une (ou plusieurs) surface(s) déterminée(s) du substrat à certaines étapes du procédé ou encore de masquer une (ou plusieurs) surface(s) qui ne doi(ven)t pas être traitée(s) selon le procédé.

20 Un masque, ou tampon, correspond typiquement à une entité physique qui n'est ni greffée à la surface qui ne doit pas être traitée, ni liée de manière covalente à celle-ci. Il peut notamment s'agir d'un matériau massif ou d'une mince couche de matière, typiquement de quelques Angstroms à quelques microns, généralement de nature organique, déposé(e) sur la surface.

Le masque permet de « masquer » localement la réactivité chimique du substrat, les zones de la surface du substrat équipées par le masque étant 30 préservées de l'environnement réactionnel (par exemple

chimique ou radiochimique). Après élimination du masque, la surface qui était protégée, contrairement à celle qui n'était pas équipée d'un masque, n'aura pas réagi.

5 Le masque peut par exemple être constitué d'une mince couche de matière inorganique ou organique agissant comme une couche de moindre cohésion aisément éliminable dans des conditions douces. Une couche de matière est considérée comme telle dans la mesure où
10 elle ne nécessite pas d'employer des conditions extrêmes nuisibles au substrat métallisé pour être éliminée. Typiquement les conditions douces correspondent à un simple lavage chimique, effectué généralement à l'aide d'un solvant dans lequel le
15 masque est soluble, à un traitement ultrasonore dans un solvant dans lequel le masque est soluble ou à une élévation de la température. Il est bien entendu souhaitable que le masque ne soit pas soluble dans le solvant employé à l'étape considérée. Ainsi il est
20 recommandé d'employer un masque qui présente une affinité pour la surface supérieure à celle qu'il présente pour le solvant de réaction.

 La matière constituant le masque peut ainsi être choisie dans une large gamme. Elle sera
25 généralement choisie en fonction de la nature du substrat.

 Le masque peut réagir avec les entités générés au cours du procédé. Dans tous les cas, il est possible de l'éliminer pour découvrir les zones de la
30 surface du substrat protégées (assimilable aux méthodes dites de « lift-off » en lithographie).

Les techniques de dépôt de masque sont bien connues de l'homme du métier. Il peut s'agir notamment d'enduction, de vaporisation ou encore d'immersion. Ainsi, le masque, sous forme d'une mince couche de matière, peut-être par exemple déposé soit par dessin direct à partir d'un feutre (type crayon) imprégné de la matière choisie. Sur du verre, il est, par exemple, possible d'employer, à titre de masque, un marqueur tel que ceux proposés en papeterie ou encore des corps gras. Il est également possible d'employer le procédé dit « du tampon ». Cette technique est applicable notamment dans le cas de substrats présentant une surface complexante pour les atomes de soufre, comme une surface d'or, dans ce cas le masque sera généralement composé d'alkylthiols, en particulier d'alkylthiols à longue chaîne, souvent en C15-C20 et typiquement en C18 (technique dite « de la microimpression » ou « microcontact printing » en anglais). Plus généralement, les techniques de lithographie classiques peuvent être employées pour former le masque : spin-coating, puis insolation à travers un masque physique ou via un faisceau de lumière ou de particules pilotable, puis révélation.

La présente invention concerne également le substrat susceptible d'être obtenu suite à l'étape (a) ou à l'étape (b) du procédé de l'invention telles que précédemment définies, ledit substrat étant greffé par au moins un composé de type polymère apte à chélater au moins un ion métallique, ci-après désigné « substrat A ». Toutes les variantes en terme de substrat, de

composé de type polymère, de type de greffage s'appliquent au substrat A selon l'invention.

Le substrat A peut avantageusement être utilisé pour complexer au moins un ion métallique et
5 notamment pour purifier une solution susceptible de contenir au moins un ion métallique. Ainsi, la présente invention concerne un procédé de purification d'une solution susceptible de contenir au moins un ion métallique consistant à mettre ledit substrat A en
10 contact avec ladite solution puis à soumettre ledit substrat à au moins une étape de réduction telle que précédemment définie (étape (d) précédemment définie). La solution susceptible d'être utilisée pour ce procédé de purification peut être toute solution susceptible de
15 contenir un (ou plusieurs) ion(s) métallique(s). Avantageusement, ladite solution est choisie dans le groupe constitué par tout échantillon d'eaux usées, d'eau de ville, de rivière, de mer, de lac et souterraine. Un substrat particulièrement adaptée à
20 cette utilisation est un substrat, notamment d'une surface de 1 cm^2 à 10 m^2 , en une matrice polymérique telle que précédemment définie, notamment irradiée par un faisceau d'électrons et qui présente donc des composés de type polymère greffés dans tout son volume.
25 De plus, le procédé de purification peut comprendre une étape additionnelle, suite à la réduction, de récupération des métaux ou oxydes métalliques.

La présente invention concerne aussi le
30 substrat susceptible d'être obtenu suite à l'étape (c) du procédé de l'invention telle que précédemment

définie, ledit substrat étant greffé par au moins un composé de type polymère chélatant au moins un ion métallique, ci-après désigné « substrat B ». Toutes les variantes en terme de substrat, de composé de type polymère, de type de greffage et d'ion métallique s'appliquent au substrat B selon l'invention.

Le substrat B peut avantageusement être utilisé pour ses propriétés particulières telles que antifongiques ou antibactériennes. En effet, un substrat B sur ou dans lequel sont chélatés des ions Cu^{2+} ou Fe^{2+} peut par exemple être utilisé en tant qu'antifongique, un substrat B sur ou dans lequel sont chélatés des ions, notamment ceux précisés dans la demande internationale WO 2001/05233, et particulièrement les ions d'argent, comme Ag^+ , Ag^{2+} ou Ag^{3+} , peut être utilisé en tant qu'antibactérien et/ou antifongique. A titre d'exemple de substrat B utilisable pour ces applications, on peut citer des substrats revêtus par un film organique constitué par plusieurs composés de type polymère, notamment utiles dans le domaine médical tels qu'un tissu, un implant, un dispositif chirurgical, un conteneur pour des produits alimentaires ou pharmaceutiques.

La présente invention concerne enfin le substrat susceptible d'être obtenu par le procédé de l'invention tel que précédemment défini, ci-après désigné « substrat C ».

Le substrat C peut se présenter sous forme d'un substrat tel que précédemment défini (i.e. inorganique ou organique, conducteur, semi-conducteur

ou isolant), revêtu (i.e. greffé) par un film organique métallique ou d'oxyde métallique. A titre d'exemples d'un tel substrat C, on peut citer un élément de robinetterie, un accessoire d'automobile, de la
5 vaisselle, un conteneur pour produits alimentaires, cosmétiques ou thérapeutiques, des (micro)particules utilisées en cosmétique, etc...

En variante, le substrat C peut présenter, à sa surface et/ou dans son volume, plusieurs composés
10 de type polymère greffés, métalliques ou d'oxyde métallique, dispersés ou regroupés en nanodomaine(s). Cette variante s'applique tout particulièrement aux substrats obtenus par la mise en œuvre d'un procédé selon l'invention utilisant une matrice polymérique et
15 le radiogreffage tels que précédemment définis.

En effet, la Figure 1 propose différentes particules telles que des micro- ou nanoparticules, susceptibles d'être obtenues en combinant le procédé de l'invention avec une matrice polymérique et du
20 radiogreffage.

La Figure 1A correspond au cas d'une particule sous forme de matrice polymérique de type PVDF, soumise à une irradiation aux UV n'ayant entraîné une modification de la matrice et donc le greffage de
25 PAA qu'en surface, métaux et oxydes métalliques se trouvant donc en surface de cette particule. La particule de la Figure 1A est un exemple de particule cœur organique (1), coquille métallique (2).

Les Figure 1B et 1C correspondent au cas
30 d'une particule sous forme de matrice polymérique de type PVDF, soumise à une irradiation par des électrons

ou éventuellement à une irradiation par des UV telles que précédemment définies, ayant entraîné une modification de la matrice et donc le greffage de PAA en surface et dans tout le volume de la particule, métaux et oxydes métalliques se trouvent en surface et dans tout le volume de cette particule. La Figure 1C et la Figure 1D se distinguent l'une de l'autre de part le fait que les métaux et oxydes métalliques sont dispersés au sein de la matrice (Figure 1B), alors que la particule de la Figure 1C est complètement métallisée. La particule de la Figure 1B est métallisée par deux entités métalliques : un oxyde métallique en cœur (3) et un métal en surface (4), elle peut être obtenue par modulation des conditions réactionnelles des étapes c), d) et e) du procédé.

Dans le cas des Figures 1B et 1C, il existe une modulation de la conductivité en épaisseur de la membrane métallisée.

En fonction du type d'ion métallique mis en œuvre dans le procédé selon l'invention, le substrat C obtenu peut être magnétique et utilisé pour cette propriété. A titre d'exemple, on peut citer un substrat C se présentant comme une membrane clapet, métallisée, magnétique et utilisée avec un électroaimant dans un système d'ouverture/fermeture de clapet.

De même, un substrat B ou un substrat C selon l'invention se présentant sous forme de micro- ou nanoparticules magnétiques selon l'invention peut être utile en imagerie et notamment pour détecter des ions par résonance paramagnétique (RPE). De plus, le PVDF qui constitue la matrice polymérique de ces particules

présente l'intérêt d'être un polymère fluoré présentant donc un grand nombre de fluor. Le signal en ^{19}F étant proportionnel à la quantité de fluor présent dans la molécule d'intérêt, il semble être un candidat de choix
5 pour l'imagerie en ^{19}F . De plus, en raison de sa structure et de sa méthode de polymérisation, le signal en ^{19}F du PVDF présente un signal intense relativement fin. En combinant l'effet induit sur la relaxation de l'eau par les métaux ou les oxydes métalliques ou les
10 ions métalliques ou les différentes combinaisons des différents éléments précédemment décrits présents, soit à la surface du système, soit dans son ensemble et le signal du fluor du polymère de base, on obtient un système bimodal H/F potentiel pour l'imagerie IRM.

15 Le substrat C selon l'invention peut également être utilisé pour constituer le point triple pour les piles à combustible (ou PEMFC pour « Proton Exchange Membrane Fuel Cells »). Le point triple ou zone de point triple est une zone dans une pile à
20 combustible alcaline permettant, à la fois, une conduction électronique, une conduction ionique et une réaction catalytique. Dans cette application, le substrat C se présente avantageusement sous forme d'une membrane souple métallisée par exemple avec du platine.

25 Enfin, le substrat C susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention peut présenter une molécule biologique ou biologiquement active immobilisée à sa surface. Par « molécule biologique ou biologiquement active », on entend dans le cadre de la
30 présente invention une molécule choisie dans le groupe constitué par les acides aminés ; les peptides ; les

protéines telles que la gélatine, la protéine A, la protéine G, la streptavidine, la biotine, une enzyme telle que la glucose oxydase ; les anticorps et fragments d'anticorps ; les récepteurs cellulaires ou
5 membranaires ; les polysaccharides comme les glycoaminoglycannes et notamment l'héparine ; les lipides ; des cellules ou parties cellulaires telles que des organites ou des membranes cellulaires et les acides nucléiques tels que ADN et ARN. La présente
10 invention concerne donc une biopuce comprenant un substrat C selon l'invention sur lequel est immobilisée au moins une molécule biologique ou biologiquement active telle que précédemment définie.

L'homme du métier connaît différentes
15 techniques permettant d'immobiliser sur un substrat C selon l'invention au moins une molécule biologique ou biologiquement active par fonctionnalisation de ce dernier avec ou non implication d'agents de couplage. En variante, le substrat C peut présenter au moins une
20 molécule biologique ou biologiquement active immobilisée à sa surface et ce, sans fonctionnalisation. Le substrat C peut ainsi être utilisé comme une biopuce à adressage magnétique ou magnéto-puce.

25 Quelle que soit la variante, un substrat C sur lequel est immobilisée, avec ou sans fonctionnalisation, une molécule biologique ou biologiquement active telle que précédemment définie, et de préférence métallisée selon une cartographie
30 déterminée, peut être utilisé comme biopuce ou pour

suivre un phénomène biologique du type oxydoréduction ou impliquant un transfert d'électrons.

A titre d'exemple d'application particulière, le substrat C selon l'invention peut
5 immobiliser des catalyseurs biologiques ou non pour dissocier l'hydrogène, la couche métallique dudit substrat C permettant de récupérer les électrons.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront encore à l'homme du
10 métier à la lecture des exemples ci-dessous donnés à titre illustratif et non limitatif, en référence aux figures annexées.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

15 La Figure 1 schématise différents substrats métallisés, susceptibles d'être obtenus par le procédé selon l'invention.

La Figure 2 présente le spectre IR d'une membrane métallisée par du Nickel suite au 1^{er} bain de
20 chélation, suite au 2nd bain de chélation et suite à la 2^{nde} réduction, une membrane vierge est utilisée comme contrôle.

La Figure 3 présente le spectre de la couche Ni2p d'une membrane métallisée par du Nickel.

25 La Figure 4 présente le spectre IR d'une membrane métallisée par du Cuivre suite à la 3^{ième} réduction, une membrane vierge servant de contrôle.

La Figure 5 présente le spectre de la couche Cu2p d'une membrane métallisée par du Cuivre.

La Figure 6 présente le spectre IR d'une membrane métallisée par du Cobalt suite à la 3^{ième} réduction, une membrane vierge servant de contrôle.

La Figure 7 présente le spectre IR d'une
5 membrane de PVDF radiogreffée avec du PAA et métallisée par du Nickel suite au 1^{er} bain de chélation et suite à la 2^{ième} réduction, une membrane de PVDF radiogreffée avec du PAA vierge servant de contrôle.

La Figure 8 présente le spectre IR d'une
10 membrane de PVDF radiogreffée avec du PAA et métallisée par du Nickel suite au 1^{er} bain de chélation, suite à la 1^{ère} réduction et suite à la 2^{ième} réduction, une membrane de PVDF radiogreffée avec du PAA vierge servant de contrôle.

15 La Figure 9 correspond à la voltamétrie cyclique mise en œuvre lors de la réduction électrochimique de l'exemple V.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

20 Dans les exemples qui suivent, différents substrats ont été traités selon l'invention pour conduire à des produits et dispositifs particuliers dont les propriétés et applications sont exposées. Les exemples présentés sont résumés dans le tableau 1 ci-
25 après.

SUBSTRAT	GREFFAGE	FILM	IONS	REDUCTION (totale ou partielle)	REDUCTION POUSSEE	TEST
PVDF matrice	radio greffage (ions lourds (Xe))	AA	$\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$	Fe, Cu		
	radiogreffage (électrons)		$\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+},$ $\text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ag}^+$	Fe, Cu, Ni, Co, Mn, Ag	Ni, Cu, Fe, Co (chimique) Ni, Cu (électroréduction)	
	radiogreffage (électrons) une face		Ni^{2+}	Ni	Ni (chimique)	
PVDF microparticules	radiogreffage (électrons)	AA	$\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+},$ Mn^{2+}	Fe, Co		$\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+},$ Mn^{2+} (magnétique)
	chimique	acide 4-aminobenzoïque acide 4-aminobenzoïque/AA	Co^{2+} $\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	Co Fe, Co		
PVDF nanoparticules	radiogreffage (électrons)	AA	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{+2}, \text{Mn}^{2+}$	Fe, Co		Fe, Co (magnétique)
	chimique	acide 4-aminobenzoïque acide 4-aminobenzoïque/AA acide 4-aminobenzoïque/AA (activé)	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}$			
Au	chimique	1-4phényldiamine/AA	Ni^{2+}	Ni	Ni (chimique)	
ABS						
ABS/PC						
polyamide						

Tableau 1

Afin d'effectuer des mesures précises, les substrats ont été nettoyés avec un grand soin, les résultats ont pu être reproduits avec succès dans des conditions moins rigoureuses.

Sauf précisions contraires, les substrats employés, lorsqu'ils sont du même type, présentent les mêmes caractéristiques et ont été obtenus auprès du même fournisseur.

Dans les protocoles présentés, le sel de Mohr a été employé afin de limiter l'homopolymérisation de l'acide acrylique (AA).

Les particules de PVDF illustrant les exemples peuvent être préparées selon le procédé exposé dans le brevet EP 1 454 927 correspondant au brevet US 7 012 122.

Le taux de greffage des films organiques sur les différents substrats a été déterminé par une mesure de la prise en masse constatée après traitement.

I- Préparation des substrats

I-1 Utilisation du radiogreffage

I-1-a Membranes hétérogènes

Dans un premier temps, une matrice en polyfluorure de vinylidène (PVDF) (6 x 30 cm, 9 µm d'épaisseur) a été soumise à un bombardement d'ions lourds Xe. La fluence a varié de $5 \cdot 10^7$ à $5 \cdot 10^{10}$ ions par cm^2 . Ceci correspond à une dose allant du Gy à 1000 kGy. L'angle d'irradiation a été fixé à 90° . Cette étape a permis la création de traces latentes comprenant des espèces radicalaires.

Les matrices préparées selon cette modalité peuvent être employées immédiatement ou stockées sous atmosphère inerte, comme de l'azote, et généralement au froid (-18°C), durant plusieurs mois avant leur utilisation.

Dans un deuxième temps, la matrice irradiée a été mise en contact avec de l'AA dans une solution aqueuse, ayant subi un barbotage à l'azote durant 15 min, contenant de 20% à 80% en masse d'acide et 0,1% en masse de sel de Mohr, à 60°C pendant 1 h sous agitation. Le même protocole a été réalisé avec de l'acétate d'éthyle à titre de solvant.

La membrane obtenue a alors été extraite de la solution puis nettoyée à l'eau et extraite à l'eau bouillante à l'aide d'un appareil de Soxhlet pendant 24 h. Elle a ensuite été séchée pendant 12 h sous vide poussé.

Le taux de greffage obtenu par ce protocole est compris généralement entre 10% et 300% en masse.

20

I-1.b Membranes homogènes avec irradiation électronique

Dans un premier temps, une matrice en PVDF (6 x 30 cm, 9 µm d'épaisseur) a été soumise à une irradiation électronique. La dose a varié de 50 à 150 kGy. L'angle d'irradiation a été fixé à 90°. Cette étape a permis la création de radicaux piégés au sein des cristallites du PVDF.

Dans un deuxième temps, la matrice irradiée a été mise en contact avec de l'AA. Pour cela, la matrice a été immergée dans une solution, préalablement

30

dégazée, comprenant de 20% à 80% en masse d'acide dans l'eau (ou l'acétate d'éthyle) et 0,1% en masse de sel de Mohr à 60°C pendant 1 h sous agitation. La membrane obtenue a alors été extraite et traitée comme précédemment.

Le taux de greffage obtenu par ce protocole est compris entre 10% et 120% en masse.

I-1.c *Membrane greffée une face*

L'irradiation électronique a été effectuée comme précédemment.

Dans un deuxième temps, la matrice irradiée a été disposée, pendant une durée comprise entre 10 min et 1 h, entre deux compartiments dont l'un contient une solution, préalablement dégazée et placée ensuite à 60°C sous agitation, comprenant de 20% à 80% en masse d'AA dans l'eau (ou l'acétate d'éthyle) et 0,1% en masse de sel de Mohr. La membrane obtenue a alors été extraite et traitée comme précédemment.

Le taux de greffage obtenu par ce protocole est compris entre 1% et 30% en masse. La modification d'une seule des faces a été confirmée par spectrométrie infra rouge (IR) à transformée de Fourier (FTIR).

I-1.d *Microparticules*

Dans un premier temps, des microparticules en PVDF de diamètre moyen allant de 1 à 8 µm ont été soumises à une irradiation électronique dont la dose a varié de 50 à 150 kGy.

Dans un deuxième temps, les microparticules ont été immergées dans une solution, préalablement

dégazée, comprenant de 20% à 80 % en masse d'AA telle que précédemment employée.

Les microparticules obtenues ont ensuite été isolées par filtration sur un fritté de taille adaptée puis nettoyées à l'eau. Puis, une solution bouillante de soude à 0,1 N a été ajoutée. Les microparticules ont alors été nettoyées deux fois à l'eau bouillante et traitées avec une solution de HCl à 1 N avant d'être isolées par filtration.

Après un séchage pendant 12 h sous vide poussé, il a été possible de constater un taux de greffage compris entre 10% et 120% en masse.

I-1.e Nanoparticules

Des nanoparticules de PVDF d'un diamètre moyen allant de 20 à 200 nm ont été traitées selon un protocole identique à celui employé pour les microparticules à ceci près que le greffage a été effectué sous ultrasons.

Le taux de greffage constaté est compris entre 10 et 120% en masse.

I-1.f Membranes homogènes - irradiation par

UV

Une membrane de PVDF (2,15 cm x 3,8 cm, 13,68 mg) a été fixée sur une plaque de verre et l'ensemble a été dégazé sous azote pendant 20 min. L'ensemble a alors été irradié pendant 30 min à l'aide d'une lampe excimère placée à 7 cm et émettant un rayonnement incohérent dans le V-UV à 172 nm. Une analyse RPE a confirmé la présence de radicaux dans le

PVDF. La membrane a ensuite été immergée dans une solution contenant 80% en poids d'acide acrylique dans l'eau. Après 15 min de barbotage sous azote, l'ensemble a été chauffé à 60°C pendant 1 h. Le rendement de polymérisation obtenu est de 260% après 18 h d'extraction à l'aide d'un appareil de Soxhlet et 2 h de séchage à l'étuve à vide.

La membrane modifiée a été analysée en FTIR en mode ATR et la présence de la bande du carbonyle de l'acide acrylique a été détectée à 1703 cm⁻¹.

La membrane a également été plongée dans une solution saturée de sulfate de cuivre afin d'échanger le proton de l'acide acrylique et de vérifier par EDX si la présence de Cu²⁺ est observée dans l'épaisseur de la membrane. Après analyse, il a été constaté que l'acide polyacrylique se situe dans toute l'épaisseur de la matrice.

La membrane a été modifiée dans l'épaisseur.

I-1.g *Modification de surface de membrane - irradiation par UV*

Une membrane de PVDF (1 cm x 4 cm x 9 µm) a été placée dans un tube supportant les chocs thermiques (pyrex[®]) puis a ensuite été dégazée pendant 30 min et placée sous atmosphère d'azote. Après cette période, le tube a été placé à 4 cm de la fibre optique d'une lampe U.V. (320 à 500 nm) et quatre irradiations, de 15 min chacune, ont été successivement effectuées. Après irradiation, la membrane a été placée sous atmosphère ambiante pendant 10 min avant d'être plongée dans une solution d'AA pur préalablement dégazée et ayant subi

un barbotage d'azote pendant la durée de l'irradiation. L'ensemble a ensuite été dégazé pendant 10 min avant d'être plongé dans un thermostaté à 60°C pendant 6 h.

La membrane modifiée extraite du milieu réactionnel a été nettoyée à l'eau pendant 15 min en présence d'ultrasons ou extraite à l'eau bouillante à l'aide d'un appareil de Soxhlet pendant 18 h puis séchée sous vide poussé.

Le spectre FTIR (ATR) de la membrane présente un pic d'absorbance à 1703 cm^{-1} caractéristique de la bande C=O du poly(acide acrylique). Des mesures d'angle de contact ont également été effectuées et ont confirmé une différence entre les angles de contact trouvés avant et après greffage, la membrane devenant plus hydrophile après le traitement.

Le signal observé en RPE en fonction du temps d'irradiation a permis de montrer que le mécanisme ne correspond pas à la création de radicaux mais à une « activation » des défauts ou impuretés préexistants dans la membrane et qui ne semblent pas détectables avant l'irradiation.

La membrane n'a dans ce cas été modifiée qu'en surface.

25 **I-2 Utilisation du greffage chimique**

I-2.a *Plaque de verre recouverte d'or*

Une solution d'un sel de diazonium a tout d'abord été préparée à partir de 10 ml d'une solution de 1-4 phenyldiamine à 0,1 M dans HCl (0,5 M), à laquelle ont été ajoutés 10 ml d'une solution de NaNO_2 à 0,1 M dans de l'eau. A cette solution de sel de

diazonium, ont été ajoutés 200 mg de limaille de fer, puis, après 5 min, 10 mL d'AA.

Une lame de verre (3,8 x 0,7 x 0,1 cm) recouverte d'une couche de chrome d'une épaisseur d'environ 9 nm, suivie d'une couche d'or d'une épaisseur d'environ 60 nm, préalablement nettoyée sous ozone pendant 10 min, a ensuite été introduite dans le milieu réactionnel pendant 2 h, avant d'être rincée à l'eau et introduite dans une solution de soude à pH de 9,5 en présence d'ultrasons de façon à solubiliser l'acide polyacrylique (PAA) non greffé. La lame, après rinçage à l'eau, a été séchée. L'épaisseur de la couche formée est de quelques nanomètres.

I-2.b *Plaques d'acrylonitrile butadiène styrène, de polyamide et d'acrylonitrile butadiène styrène/polycarbonate*

Le protocole employé pour la lame de verre recouverte d'or a été appliqué avec succès à des plaques (4 x 1 x 0,25 cm) d'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), d'acrylonitrile butadiène styrène/polycarbonate (ABS/PC) et de polyamide préalablement nettoyées sous ultrasons dans une solution d'eau savonneuse et dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,5 M.

I-2.c *Microparticules*

Un sel de diazonium a été préparé à partir de phényldiamine comme indiqué précédemment.

Selon un premier protocole, après 5 min, 2 g de microparticules de PVDF, de diamètre moyen

compris entre 1 et 8 μm , ont alors été introduites dans le milieu réactionnel pendant 2 h sous agitation, sous azote et à température ambiante. Les microparticules ainsi obtenues ont alors été isolées par filtration puis rincées à l'eau avant d'être lavées avec une solution de soude (0,1 N) en présence d'ultrasons, rincées deux fois avec de l'eau, avec une solution d'HCl (0,1 N) puis avec de l'eau et enfin séchées sous vide poussé pendant 12 h.

Selon un second protocole, après 5 min, 2 mL d'AA ont été ajoutés, puis, après 10 min, 2 g de microparticules de PVDF ont alors été introduits dans le milieu réactionnel qui a été placé pendant 2 h sous agitation, sous atmosphère d'azote et à température ambiante. Les microparticules ainsi obtenues ont été isolées par filtration puis rincées à l'eau, lavées avec une solution de soude (0,1 N) en présence d'ultrasons pendant 5 min avant d'être de nouveau isolées par filtration et rincées deux fois avec de l'eau, avec une solution d'HCl (0,1 N) puis avec de l'eau et enfin séchées sous vide poussé pendant 12 h.

I-2.d *Nanoparticules*

Des nanoparticules (1 g) ont pu être traitées selon les modalités exposées pour les microparticules.

Les protocoles ont également été mis en œuvre sur des nanoparticules activées. L'activation a été réalisée en ajoutant tout d'abord les nanoparticules à une solution de potasse alcoolique (3 g d'hydroxyde de potassium dans 15 mL d'éthanol

absolu) à température ambiante pendant 10 min. Par la suite, les nanoparticules ont été extraites par filtration puis rincées deux fois avec de l'éthanol puis à l'eau jusqu'à l'obtention d'un pH neutre du
5 filtrat. Cette étape a permis la création de liaisons insaturées du type $-\text{CH}=\text{CF}-$ à la surface des nanoparticules permettant ainsi une surface « activée » pour le greffage d'une couche par le procédé chimique.

10 I-3 Prétraitement oxydatif des substrats

Un prétraitement oxydatif a été effectué sur différents matériaux avant leur préparation. Différents protocoles ont été mis en œuvre pour des substrats des plaques d'ABS et d'ABS/PC.

15

I-3.a Réaction de Fenton à partir de sulfate de fer(II)

Les échantillons ont été immergés dans 25 ml d'une solution aqueuse de sulfate de fer (3,47 g, $5 \cdot 10^{-2}$ mol) et d'acide sulfurique (10^{-3} M). Cinq mL
20 ($6,2 \cdot 10^{-2}$ mol) de peroxyde d'hydrogène à 35% dans l'eau ont été ensuite ajoutés et le pH maintenu à 3. Après 25 min, les échantillons ont été rincés à l'eau MilliQ et exposés aux ultrasons dans de l'eau pendant 10 min
25 avant d'être séchés.

I-3.b Traitement avec le KMnO_4

Les échantillons ont été immergés dans 25 mL d'une solution de 0,75 g de permanganate de potassium ($5 \cdot 10^{-3}$ mol) dans l'acide sulfurique (3,3 M).
30 Après 15 min, les échantillons ont été rincés à l'eau

MilliQ et exposés aux ultrasons dans de l'eau pendant 10 min avant d'être séchés.

II- Chélation d'ions métalliques

5 Les matériaux revêtus de films organiques chélatant ont été introduits dans des solutions de sels métalliques pour des durées variables, des mesures de spectrométrie infra-rouge (IR) avant et après exposition ont permis de confirmer la complexation. Le
10 Tableau 2 ci-après présente la bande Infra-Rouge exprimée en cm^{-1} pour différents ions métalliques.

Ion métallique	Bande Infra-Rouge (cm^{-1})		
Co^{2+}	1633	1550	
Cu^{2+}	1611	1540	
Fe^{2+}	1631	1594	1545
Mn^{2+}	1628	1546	
Ni^{2+}	1630	1548	
Ag^+	1712	1539	

Tableau 2

Les paramètres employés sont exposés dans le
15 Tableau 3 ci-après.

Substrat	Sels	Concentration en sel (mol/L)	pH	T(°C)	Durée d'exposition	Sonication	Durée Rinçage final
Membrane PVDF radiogréffé PAA	Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+	0,1 M 0,32 M (Ag^+)	9 – 10 7 (Ag^+)	25	5-6, 76, 360 min	1 min	1 à 2 min avec ou sans US
ABS ABC-PC PA Lame d'or	Ni^{2+}	0,1 M	9 - 10	25	8 min	1 min	1 à 2 min avec US

Tableau 3

Les expériences ont été menées avec des solutions (0,1 M) aqueuses des sels suivants : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, AgSO_4 .

5 Le pH des solutions a été tamponné avec un mélange CH_3COOH (0,1 M) / NH_3 (0,6 M) ou CH_3COOH (0,1 M) / NaOH (0,1 M) afin que les fonctions acide carboxylique présentes sur le substrat soient sous forme ionisée. La solution de AgSO_4 n'a pas été tamponnée.

10 Durant l'exposition, les solutions salines ont été agitées et, pour certaines, exposées aux ultrasons (US). A l'issue de l'exposition, les matériaux ont été rincés à l'eau désionisée (18 M Ω , MilliQ), éventuellement en présence d'ultrasons. Dans
15 le cas des micro- et nanoparticules, celles-ci ont été extraites des solutions salines par filtration avant d'être rincées dans des solutions aqueuses et d'en être extraites.

Les matériaux chargés, i.e. comportant des
20 ions métalliques sous forme complexée, ont été séchés sous vide poussé après le rinçage pour faciliter les mesures de RPE.

A l'issue du traitement des solutions salines, des spectres de résonance paramagnétique
25 électronique ont été réalisés (spectrophotomètre Brüker ER-200D Bande X équipé d'un cryostat à l'hélium et à l'azote pour l'acquisition des spectres à basses températures) sur les micro- et nanoparticules après séchage. Des mesures ont été faites à 20 kelvins et à
30 293 kelvins et ont permis d'observer que la réponse de ces systèmes varie en fonction de la température et

qu'ils suivent une loi de Curie (effet super- et/ou paramagnétique).

Les résultats obtenus pour la chélation sont similaires avec les échantillons ayant subi un traitement oxydatif.

L'étape de préparation des films organiques chélatants sur un substrat présentée en I a également été réalisée avec succès de manière simultanée avec l'étape de chélation présentée en II.

III- Premier cycle de réduction

Les matériaux chargés, précédemment préparés, ont ensuite été traités à l'aide d'une solution réductrice aqueuse ou par photochimie pour effectuer la réduction des sels métalliques à l'intérieur des films. Les conditions figurent dans le Tableau 4 ci-après.

Substrat	Sel métallique chélaté	[Réducteur] (mol/L)	[NaOH] (mol/L)	pH	T(°C)	Durée d'exposition (min)	Sonication (min)	Durée Rinçage final (min)
Membrane PVDF radiogreffé PAA	Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ²⁺	0,1 à 0,15	0	5-7	50-80	2-15	1	1-2 avec US
Membrane PVDF radiogreffé PAA	Ag ⁺	Photoréduction, NaCl	0	5-7	T.Ambiante 25 ° C	5-15	/	/
Membrane PVDF radiogreffé PAA	Ni ²⁺ , Cu ²⁺	0,1 à 0,15	0,01	9-10	50-80	2-15	1	1-2 avec US
ABS ABC-PC (avec et sans traitement oxydatif) PA Lame d'or	Ni ²⁺	0,12	0,01	9-10	60-80	5-15	1	1-2 avec US

Tableau 4

III-1 Réduction chimique

Les solutions réductrices employées correspondaient à des solutions aqueuses de NaBH_4 (0,1 M) à pH neutre ou basique. Dans ce cas, le pH de la solution a été modifié à l'aide d'une solution de NaOH (0,01 M).

La réduction a été effectuée à une température comprise entre 50 et 80°C durant 2 à 20 min.

Après réaction, les échantillons traités ont été rincés à l'éthanol et à l'eau désionisée (18 M Ω , MilliQ), éventuellement en présence d'ultrasons. Dans le cas des micro- et nanoparticules, celles-ci ont été extraites des solutions par filtration avant d'être rincées dans des solutions aqueuses et d'en être extraites. Chacun des matériaux a ensuite été séché sous vide poussé.

La réduction des ions métalliques a été constatée en suivant l'évolution des spectres IR des matériaux.

A l'issue de cette première étape de réduction, de nouveaux spectres de résonance paramagnétique électronique ont été réalisés sur les micro- et nanoparticules (Figure 1). Des mesures ont été faites à 20 kelvins et à 293 kelvins et ont permis d'observer que la réponse de ces systèmes varie en fonction de la température et qu'ils suivent une loi de Curie (effet super et/ou paramagnétique).

Les matériaux, en fonction des ions qui ont été chélatés, présentent des propriétés magnétiques clairement observables à l'œil nu. En effet, la

proximité d'un aimant permet de les déplacer tant en solution que secs.

III-1 Réduction photochimique

5 Dans le cas des sels d'argent, la réduction a été réalisée par photochimie, il s'agit d'une photoréduction.

Différentes membranes ont été soumises à une irradiation UV (320 à 500 nm) sous atmosphère ambiante
10 ou dans une solution aqueuse de NaCl (9 g/L), à environ 3 cm de la lampe, durant 1 à 15 min.

Le traitement conduit à un brunissement de la membrane qui, après analyse, correspond à la métallisation. L'analyse XPS de la bande Ag 3d^{5/2}
15 présente une énergie de 368 eV correspondant à la présence dans et sur la membrane d'argent sous forme métallique Ag⁰.

IV- Cycles de chélation/réduction chimique

20 Afin d'obtenir des couches métalliques homogènes, les protocoles décrits précédemment (chélation et réduction) ont été réalisés de nouveau en alternant toujours une première phase de complexation suivie d'une phase de réduction. Le nombre de phases
25 complexation/réduction varie de 2 à 10 fois. A partir d'un cycle, la métallisation est détectable à l'œil nu suite au changement observé sur le matériau.

Les protocoles expérimentaux sont résumés dans les tableaux qui suivent.

30 Pour vérifier le caractère conducteur des couches déposées, la résistance a été mesurée à l'aide

d'un ohmmètre classique, pour les substrats à base de membranes PVDF (Résultats ci-après IV.1 à IV.5), en longueur et en épaisseur. Différentes longueurs ont été prises en compte (0,2 - 0,8 et 2 cm).

5 Pour vérifier la tenue mécanique des couches qui vont suivre, un test avec un ruban adhésif a été effectué. Il consiste à coller sur la couche un morceau de ruban adhésif puis de le retirer de la couche. Si la couche déposée part avec l'adhésif, la tenue mécanique
10 est considérée comme mauvaise. Si la couche reste insensible à l'adhésif, la tenue mécanique est considérée comme bonne. Le ruban adhésif qui a été utilisé est un ruban adhésif invisible haute performance, de marque PROGRESS.

15

IV-1 Création d'une couche métallique homogène de Ni sur une membrane de PVDF radiogreffée PAA

Cet exemple a été réalisé avec différents
20 réducteurs. Les conditions sont résumées dans les Tableaux 5 et 6.

Bain de chélation						
Réactifs bain		Cf (mol/L)	Cf M (g/L)			
Sel métallique	NiSO ₄ , 7 H ₂ O	0,1	5,9			
	Acide acétique CH ₃ COOH	0,1	/			
Base	NH ₃	0,6	/			
Bain réduction						
		Cf (mol/L)	C (g/l)	pH		
Red1	NaBH ₄	0,10	3,8	neutre		
Red2	NaBH ₄	Même solution		neutre		
Conditions opératoires						
	Chélation 1	Red1	Chélation 2	Red 2	Chélation 3	Red 3
t _{trempage} (min)	5	5	5	5	/	/
T (°C)	TA	50 - 80°C	TA	50 - 80°C	/	/
Mesure de la résistance (Ω)						
Longueur (cm)	Face A	Face B		épaisseur		
0,2	0,3 +/- 0,1 kΩ	0,2 +/- 0,1 kΩ		0,1 à 1 MΩ		
0,8	0,7 +/- 0,1 kΩ	0,75 +/- 0,25 kΩ				
2	1,5 +/- 0,5 kΩ	1,5 +/- 0,3 kΩ				

Tableau 5

La spectroscopie polarisée à réflectance totale atténuée ATR-FTIR a permis de déterminer la présence du proton sur le groupement COOH/COO^- du polyacide acrylique (Figure 2). En effet, la bande caractéristique de l'acide carboxylique COOH du polyacide acrylique autour de 1703 cm^{-1} est visible pour la membrane vierge. Une fois chélatée par les ions Ni^{2+} (1^{er} bain et 2^{ème} bain de chélation), c'est la bande COO^- du polyacide acrylique autour de 1542 cm^{-1} qui est observée. D'autre part, la déviation de la ligne de base d'absorption semble caractéristique de l'absorption des métaux, et ici du nickel.

Sur le spectre XPS, le pic d'énergie de liaison égale à 853 eV correspond au nickel sous sa forme réduite Ni^0 des électrons de la couche $2p_{3/2}$. Le pic à 856 eV met en avant la présence d'oxyde de nickel (Figure 3).

IV-2 Création d'une couche métallique de Cu homogène sur une membrane de PVDF radiogreffée PAA

Différents réducteurs ont été employés dans cet exemple. Les conditions sont résumées dans les Tableaux 7 à 9 ci-après.

Bain de chélation						
Réactifs bain		Cf (mol/L)	Cf (g/L)			
Sel métallique	CuSO ₄ , 5H ₂ O	0,1	6,4			
	Acide acétique CH ₃ COOH	0,1	/			
Base	NH ₃	0,6	/			
Agent réducteur						
		Cf (mol/L)	C (g/l)	pH		
Red1	NaBH ₄	0,105	4	neutre		
Red2	NaBH ₄	Même solution		neutre		
Red3	NaBH ₄	0,095	3,6	neutre		
Conditions opératoires						
	Chélation 1	Red1	Chélation2	Red 2	Chélation 3	Red 3
t _{trempage} (min)	5	2	5	5	5	5
T (°C)	TA	50 - 80°C	TA	50 - 80°C	TA	50 - 80°C
Mesure de la résistance (Ω)						
Longueur (cm)	Face A	Face B			épaisseur	
0,2	30 - 60 MΩ selon zone	=40 - 70 MΩ selon zone			20 à 30 MΩ	
0,8	50 - 80 MΩ selon zone	60 - 90 MΩ selon zone				
2	120 MΩ	150 MΩ				

Tableau 7

Bain de chélation						
Réactifs		Cf (mol/L)	Cf M (g/L)			
Sel métallique	CuSO ₄ , 5H ₂ O	0,1	6,4			
Acide acétique CH ₃ COOH		0,1	/			
Base	NH ₃	0,6	/			
Bain réduction						
Réducteur		Cf (mol/L)	C (g/l)	pH		
Red1	DMAB	0,08	15	9 - 10		
Red2	NaBH ₄	0,11	4	9 - 10		
Red3	Hydrazine N ₂ H ₄	16	800			
Conditions opératoires						
	Chélation 1	Red1	Chélation 2	Red 2	Chélation 3	Red 3
T ^{trempe} (min)	5	5	20	5		5
T (°C)	TA	70	TA	70		70-80
Mesure de la résistance						
Longueur	Face A		Face B		Epaisseur	
0,2 cm						
0,8 cm						
2 cm						
1 kΩ à quelques centaines de MΩ						

Tableau 9

Sur la Figure 4, la bande caractéristique de l'acide carboxylique COOH du polyacide acrylique autour de 1705 cm^{-1} est visible pour la membrane vierge. Après la chélation des ions Cu^{2+} (après 3^{ème} réduction), c'est la bande COO^- du polyacide acrylique autour de 1556 cm^{-1} qui est observée. D'autre part, la déviation de la ligne de base d'absorption semble caractéristique de l'absorption des métaux, et ici du cuivre.

Sur le spectre XPS, les pics en trait plein et pointillé à 933 et 953 eV confirment la présence de cuivre Cu^0 d'après les données de la littérature sur ce métal (Figure 5). Ils correspondent respectivement à $E_{2p3/2}$ et $E_{2p1/2}$.

IV-3 Création d'une couche métallique homogène de Fe sur une membrane de PVDF radiogreffée PAA

Les conditions expérimentales de cet exemple sont résumées dans le Tableau 10 ci-après.

Bain de chélation						
Réactifs bain		Cf (mol/L)	Cf M (g/L)			
Sel métallique	FeSO ₄ , 7 H ₂ O	0,1	5,6			
Acide acétique CH ₃ COOH		0,1	/			
Base	NaOH	0,1	/			
Bain de réduction						
		Cf (mol/L)	C (g/l)	pH		
Red1	NaBH ₄	0,095	3,6	~ 9 - 10		
Red2	NaBH ₄	0,105	4	~ 9 - 10		
Red3	NaBH ₄	0,12	4,4	~ 9 - 10		
Conditions opératoires						
	Chélation 1	Red1	Chélation 2	Red 2	Chélation 3	Red 3
t _{trempage} (min)	5	3	6	7	72 (pé jaune - orangé)	10
T (°C)	TA	50 - 80°C	TA	50 - 80°C	TA	20 - 80°C
Mesure de la résistance (Ω)						
Longueur (cm)	Face A		Face B		épaisseur	
0,2	220 MΩ		250 MΩ		300 MΩ	
0,8	250 MΩ		300 MΩ		300 MΩ	
2	300 MΩ		300 MΩ		300 MΩ	

Tableau 10

5

10

15

20

**IV-4 Création d'une couche métallique
homogène de Co sur une membrane de PVDF radiogreffée
PAA**

Les conditions expérimentales de cet
5 exemple sont résumées dans le Tableau 11 ci-après.

Bain de chélation						
Réactifs bain		Cf (mol/L)	Cf M (g/L)			
Sel métallique	CoSO ₄ , 7 H ₂ O	0,1	5,9			
Acide acétique CH ₃ COOH		0,1	/			
Base	NH ₃	0,6	/			
Bain de réduction						
		Cf (mol/L)	C (g/l)	pH		
Red1	NaBH ₄	0,105	4	~ 9 - 10		
Red2	NaBH ₄	0,105	4	~ 9 - 10		
Conditions opératoires						
	Chélation 1	Red1	Chélation 2	Red 2	Chélation 3	Red 3
t _{trempage} (min)	5	4	6	5	/	/
T (°C)	TA	50 - 80°C	TA	50 - 80°C	/	/
Mesure de la résistance (Ω)						
Longueur (cm)	Face A	Face B		épaisseur		
0,2	45 +/- 10 MΩ	40 +/- 10 MΩ		55+/- 15 MΩ		
0,8	60 +/- 15 MΩ	60 +/- 15 MΩ				
2	160 MΩ +/- 15 MΩ	130 MΩ +/- 20 MΩ				

Tableau 11

Figure 6, la bande caractéristique de l'acide carboxylique COOH du polyacide acrylique autour de 1705 cm^{-1} est visible pour la membrane vierge. Après chélation des ions Co^{2+} (après la 3^{ème} réduction), c'est la bande COO^- du polyacide acrylique autour de 1545 cm^{-1} qui est observée. D'autre part, la déviation de la ligne de base d'absorption semble caractéristique de l'absorption des métaux, et ici du cobalt.

IV-5 Création d'une couche métallique homogène de Ni sur une seule face d'une membrane de PVDF radiogreffée PAA

Les conditions expérimentales de cet exemple sont résumées dans le Tableau 12 ci-après.

Bain de chélation						
Réactifs bain		Cf (mol/L)	Cf M (g/L)			
Sel métallique	NiSO ₄ , 7 H ₂ O	0,1	5,9			
Acide acétique CH ₃ COOH		0,1	/			
Base	NH ₃	0,6	/			
Bain de réduction						
		Cf (mol/L)	C (g/l)	pH		
Red1	NaBH ₄	0,12	4,75	~ 9 - 10		
Red2	NaBH ₄	Même bain		~ 9 - 10		
Conditions opératoires						
	Chélation 1	Red1	Chélation 2	Red 2	Chélation 3	Red 3
t _{trempage} (min)	5	3	5	5		
T (°C)	TA	50 - 80°C	TA	50 - 80°C		
Mesure de la résistance (Ω)						
Longueur (cm)	Sur la surface métallisée			Sur la surface non métallisée		
0,2	0,1 MΩ			R = ∞		
1,2	2 MΩ					

Tableau 12

Figure 7, sur la surface avec PAA, la bande caractéristique de l'acide carboxylique COOH du polyacide acrylique autour de 1707 cm⁻¹ est visible pour la membrane vierge. Après la chélation des ions Ni²⁺ (1^{er} bain et 2^{ème} réduction), c'est la bande COO⁻ du polyacide acrylique autour de 1540-1542 cm⁻¹ qui est observée.

10 D'autre part, la déviation de la ligne de base d'absorption semble caractéristique de l'absorption des métaux, et ici du nickel.

Comme attendu, la présence de la bande caractéristique du groupement COOH/COO^- du PAA n'est quasiment pas observée (Figure 8). Sur la face sans PAA, quelques traces subsistent et ceci aux nombres
5 d'onde décrits précédemment. La métallisation n'est, quant à elle, pas du tout observée.

Cet exemple met en évidence l'importance du PAA. Sans chélation du PAA, il n'y pas de métallisation.

10

IV-6 Création d'une couche métallique homogène de Ni sur une plaque ABS chimie-greffée PAA

Les conditions expérimentales de cet exemple sont résumées dans le Tableau 13 ci-après, les
15 bains employés ont été élaborés sur la base de standards industriels.

Bain de chélation						
Réactifs bain		Cf (mol/L)	Cf M (g/L)			
Sel métallique	NiSO ₄ , 7 H ₂ O	0,1	5,9			
Acide acétique	CH ₃ COOH	0,1	/			
Base	NH ₃	0,6	/			
Bain de réduction						
		Cf (mol/L)	C (g/l)	pH		
Red1	NaBH ₄	0,12	4,5	~ 9 –10		
Red2		Même bain				
Red3		0,12	4,5	~ 9 –10		
Bain métallisation Nickel						
Réactifs bain		Cf (mol/L)	C M (g/l)	pH		
NiSO ₄ , 7 H ₂ O		0,1	5,9			
Citrate de sodium tribasique Na ₃ C ₃ H ₅ O(COO) ₃		0,2	/	9		
NaBH ₄		0,025 + 0,012 après 5 min de métallisation	/			
Conditions opératoires						
	Chélation 1	Red1	Chélation 2	Red 2	Chélation 3	Bain métallisation
t _{trempage} (min)	8	5	8	5	8	6 min 30 s
T (°C)	TA	60°C	TA	70°C	TA	70 – 80°C
Mesure de la résistance : Résistance non homogène						
Test adhésif : Tenue de la couche métallique						

Tableau 13

**IV-7 Création d'une couche métallique
homogène de Ni sur une plaque ABS/PC chimie-greffée PAA**

Les conditions expérimentales de cet exemple sont résumées dans le Tableau 14 ci-après.

Bain de chélation						
Réactifs bain		Cf (mol/L)	Cf M (g/L)			
Sel métallique	NiSO ₄ , 7 H ₂ O	0,1	5,9			
Acide acétique CH ₃ COOH		0,1	/			
Base	NH ₃	0,6	/			
Bain réduction						
		Cf (mol/L)	C (g/l)	pH		
Red1	NaBH ₄	0,12	4,5	~ 9 -10		
Red2		Même bain				
Red3		0,12	4,5	~ 9 -10		
Bain métallisation Nickel						
Réactifs bain		Cf (mol/L)	C M (g/l)	pH		
NiSO ₄ , 7 H ₂ O		0,1	5,9			
Citrate de sodium tribasique Na ₃ C ₃ H ₅ O(COO) ₃		0,2	/			
NaBH ₄		0,025 + 0,012 après 5 min de métallisation	/	9		
Conditions opératoires						
	Chélation 1	Red1	Chélation 2	Red 2	Chélation 3	Red 3
t _{trempage} (min)	8	5	8	5	8	15
T (°C)	TA	60°C	TA	70°C	TA	70°C
Mesure de la résistance : Résistance non homogène						
Test adhésif : Tenue de la couche métallique						
Bain métallisation						
6 min 30 s 70 - 80°C						

Tableau 14

IV-8 Création d'une couche métallique homogène de Ni sur une plaque de polyamide chimie-greffée PAA

5 Les conditions expérimentales de cet exemple sont résumées dans le Tableau 15 ci-après.

exemple sont résumées dans le Tableau 15 ci-après.

Bain de chélation						
Réactifs bain		Cf (mol/L)	Cf M (g/L)			
Sel métallique	NiSO ₄ , 7 H ₂ O	0,1	5,9			
Acide acétique	CH ₃ COOH	0,1	/			
Base	NH ₃	0,6	/			
Agent réducteur						
		Cf (mol/L)	C (g/l)	pH		
Red1	NaBH ₄	0,12	4,5	~ 9 -10		
Red2		Même bain				
Red3		0,12	4,5	~ 9 -10		
Bain métallisation Nickel						
		Cf (mol/L)	C M (g/l)	pH		
Réactifs bain	NiSO ₄ , 7 H ₂ O	0,1	5,9			
Citrate de sodium tribasique Na ₃ C ₃ H ₅ O(COO) ₃		0,2	/	9		
NaBH ₄		0,025 + 0,012 après 5 min de métallisation	/			
Conditions opératoires						
	Chélation 1	Red1	Chélation 2	Red 2	Chélation 3	Red 3
t _{trempage} (min)	8	5	8	5	8	15
T (°C)	TA	60 °C	TA	70 °C	TA	70 °C
Mesure de la résistance : Résistance non homogène						
Test adhésif : Tenue de la couche métallique						
Bain métallisation						
6 min 30 s						
70 - 80 °C						

Tableau 15

IV-5 Création d'une couche métallique homogène de Cu sur une plaque sur des plaques ABS/PC et PC chimie-greffée PAA et ayant subi un traitement oxydatif

5 Les conditions expérimentales sont résumées dans les tableaux 16 à 18.

Les prétraitements Fenton ou KMnO_4 améliorent le greffage et donc les propriétés des surfaces traitées.

Tableau 16

Prétraitement Fenton									
Réactifs Fenton			C (mol/L)			Remarques			
Sel de Fer FeSO ₄ , 7H ₂ O			0,42			Même protocole que brevet prétraitement Graftfast			
Acide sulfurique H ₂ SO ₄			0,83.10 ⁻³						
Eau oxygéné H2O2			5						
Bain de chélation									
Réactifs bain de chélation		Cf (mol/L)	Cf (g/L)		Remarques				
Sel métallique	CuSO ₄ , 5H ₂ O	0,1	6,4		Bain stable pendant plusieurs jours Même solution pour les 3 bains de chélation				
Acide acétique CH ₃ COONa		0,1	/						
Base	NH ₃	0,6	/						
Bain de réduction									
		Cf (mol/L)	C (g/l)		pH	Remarques			
Reduction N°1	Dimethylaminoborane	0,24	14,4		9-10	Chaque réduction est suivie d'un rincage à l'eau MQ + US			
Reduction N°2	Dimethylaminoborane	Même solution							
Reduction N°3	Dimethylaminoborane	0,97	57,6						
Bain de métallisation									
Réactifs		m(g) pour 100 mL	C (g/l)		Conditions opératoires				
CuSO ₄ , 7H ₂ O		0,5	5		T = 30 - 35°C pendant 10 min pH = 12 - 12,5				
Tartrate de dissodium C ₄ H ₄ Na ₂ O ₆		2,96	25						
NaOH		0,5	7						
Formaldehyde HCHO		1 mL	10 mL/L						
Conditions opératoires									
	Fenton	Chélation N°1	Réduction N°1	Chélation N°2	Réduction N°2	Chélation N°3	Réduction N°3	Bain métallisation	
T _{trempage} (min)	25	2	5	5	8	8	10	10	
π / °C	πA	πA	50 - 90°C	πA	50 - 90°C	πA	50 - 90°C	30-35	

Prétraitement KMnO4									
Réactifs KMnO4			C (mol/L)			Remarques			
KMnO4			0,2			Même protocole que brevet			
Acide sulfurique H2SO4			2,8			prétraitement Graftfast			
Bain de chélation									
Réactifs bain de chélation			Cf (mol/L)	Cf (g/L)		Remarques			
Sel métallique	CuSO4, 5H2O		0,1	6,4		Bain stable pendant plusieurs jours			
Acide acétique CH3COONa			0,1	/		Même solution pour les 3 bains de chélation			
Base	NH3		0,6	/					
Bain de réduction									
			Cf (mol/L)	C (g/L)		pH		Remarques	
Reduction N°1	Dimethylaminoborane		0,24	14,4		9-10		Chaque réduction est suivie d'un rinçage	
Reduction N°2	Dimethylaminoborane			Même solution				à l'eau MQ + US	
Reduction N°3	Dimethylaminoborane		0,97	57,6		9-10			
Bain de métallisation									
Réactifs	m(g) pour 100 mL		C (g/l)		Conditions opératoires				
CuSO4, 7H2O	0,5		5		T = 30 - 35°C pendant 10 min pH = 12 - 12,5				
Tartrate de dissodium C4H4Na2O6	2,96		25						
NaOH	0,5		7						
Formaldehyde HCHO	1 mL		10 mL/L						
Conditions opératoires									
	KMnO4	Chélation N°1	Réduction N°1	Chélation N°2	Réduction N°2	Chélation N°3	Réduction N°3	Bain métallisation	
Ttrempage (min)	15	2	5	5	8	8	10	10	10
T (°C)	TA	TA	50 - 80°C	TA	50 - 80°C	TA	50 - 80°C	30-35	30-35

Tableau 17

Tableau 18

Prétraitement KMnO4 + Fenton									
Réactifs KMnO4		C (mol/L)		Remarques					
KMnO4		0,2		Même protocole que brevet prétraitement Graftfast					
Acide sulfurique H2SO4		2,8							
Réactifs Fenton		C (mol/L)		Remarques					
Sel de Fer	FeSO4, 7H2O	0,42		Même protocole que brevet prétraitement Graftfast					
Acide sulfurique H2SO4		0,83.10 ⁻³							
Eau oxygéné H2O2		5							
Bain de chélation									
Réactifs bain de chélation		Cf (mol/L)	Cf (g/L)	Remarques					
Sel métallique	CuSO4, 5H2O	0,1	6,4	Bain stable pendant plusieurs jours Même solution pour les 3 bains de chélation					
	Acide acétique CH3COONa	0,1	/						
Base	NH3	0,6	/						
Bain de réduction									
		Cf (mol/L)	C (g/l)	pH	Remarques				
Reduction N°1	Diméthylaminoborane	0,24	14,4	9-10	Chaque réduction est suivie d'un rinçage à l'eau MQ + US				
Reduction N°2	Diméthylaminoborane		Même solution						
Reduction N°3	Diméthylaminoborane	0,97	57,6	9-10					
Bain de métallisation									
Réactifs		m(g) pour 100 mL	C (g/l)	Conditions opératoires					
CuSO4, 7H2O		0,5	5	T = 30 - 35°C pendant 10 min pH = 12 - 12,5					
Tartrate de disodium C4H4Na2O6		2,96	25						
NaOH		0,5	7						
Formaldehyde HCHO		1 mL	10 mL/L						
Conditions opératoires									
	KMnO4	Fenton	Chélation N°1	Réduction N°1	Chélation N°2	Réduction N°2	Chélation N°3	Réduction N°3	Bain métallisation
Ttrempe (min)	15	25	2	5	5	8	8	10	10
T (°C)	TA	TA	TA	50 - 80°C	TA	50 - 80°C	TA	50 - 80°C	30-35

V- Cycles de chélation/réduction
électrochimique

Une membrane de PVDF radiogreffée avec du
5 PAA ayant connu une première étape de
chélation/réduction chimique avec un sel de nickel a
été utilisée comme électrode de mesure. Le système
électrochimique mis en place était constitué d'une
électrode de référence au calomel à KCl saturée et
10 d'une contre-électrode au graphite.

Les électrodes ont été trempées dans une
solution de CuSO_4 à 10 g/L, le potentiel initial était
d'environ 0,1 V.

Un cycle de voltamétrie allant jusqu'à
15 -0,6 V en 60 s a été imposé au système. Lors de la
remontée en tension, l'expérience a été stoppée aux
alentours de -0,35 V (Figure 9).

Ce cycle a mis en évidence le dépôt de
cuivre sur l'électrode de mesure. En effet, le courant
20 a augmenté quand la tension a diminué et le cuivre
s'est déposé sur la membrane faisant office d'électrode
de mesure. La réduction du cuivre a eu lieu à
l'électrode de mesure.

La confirmation a pu en être faite
25 visuellement. En effet, la membrane, après
l'électroréduction présentait une couleur « Cuivre ».

REVENDICATIONS

1) Procédé pour préparer un substrat métallisé comprenant les étapes consistant à :

5 a) greffer sur ledit substrat un composé de type polymère présentant éventuellement un groupement (ou une structure) apte à chélater au moins un ion métallique ;

10 b) éventuellement soumettre ledit composé de type polymère à des conditions permettant de le fonctionnaliser par un groupement (ou une structure) apte à chélater au moins un ion métallique ;

15 c) mettre ledit composé de type polymère apte à chélater au moins un ion métallique obtenu après l'étape (a) ou (b), en contact avec au moins un ion métallique ;

20 d) soumettre le composé de type polymère obtenu à l'étape (c) à des conditions permettant la réduction dudit (ou desdits) ion(s) métallique(s) chélaté(s) ;

e) éventuellement répéter les étapes (c) et (d) jusqu'à l'obtention d'un substrat métallisé.

25 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le greffage de ladite étape (a) est un greffage choisi dans le groupe constitué par un greffage chimique, un électro-greffage et un greffage radiochimique.

3) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite étape de greffage (a) implique un greffage chimique comprenant les étapes consistant à :

5 a₁) mettre en contact le substrat à métalliser avec une solution S₁ comprenant au moins un primaire d'adhésion et éventuellement au moins un monomère différent du primaire d'adhésion et polymérisable par voie radicalaire ;

10 b₁) soumettre ladite solution S₁ à des conditions non-électrochimiques permettant la formation d'entités radicalaires à partir dudit primaire d'adhésion.

15 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite étape de greffage (a) implique un électrogreffage comprenant les étapes consistant à :

20 a₂) mettre en contact le substrat conducteur ou semi-conducteur avec une solution S₂ comprenant au moins un primaire d'adhésion et éventuellement au moins un monomère polymérisable différent dudit primaire d'adhésion et polymérisable par voie radicalaire ;

25 b₂) polariser ledit substrat à un potentiel électrique plus cathodique que le potentiel de réduction du primaire d'adhésion mis en œuvre à l'étape (a₂),

l'ordre des étapes (a₂) et (b₂) étant quelconque.

5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite étape de greffage (a) implique un radiogreffage comprenant les étapes consistant à :

5 a₃) irradier un substrat de type matrice polymérique ;

 b₃) mettre le substrat irradié obtenu à l'étape (a₃) au contact d'au moins un primaire d'adhésion et/ou d'au moins un monomère polymérisable
10 par voie radicalaire.

6) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite étape (a₃) consiste à soumettre la matrice polymérique à un faisceau
15 d'électrons.

7) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite étape (a₃) consiste à soumettre la matrice polymérique à un bombardement par
20 des ions lourds et notamment par un faisceau d'ions lourds.

8) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite étape (a₃) consiste à
25 soumettre la matrice polymérique à un rayonnement UV.

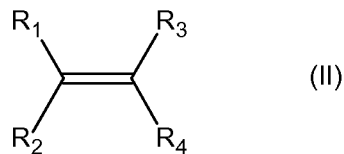
9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, caractérisé en ce que ledit primaire d'adhésion est un sel d'aryle clivable choisi
30 dans le groupe constitué par les sels d'aryle diazonium, les sels d'aryle d'ammonium, les sels

d'aryle phosphonium, les sels d'aryle iodonium et les sels d'aryle sulfonium.

10) Procédé selon l'une quelconque des
5 revendications 3 à 9, caractérisé en ce que ledit
primaire d'adhésion est un composé choisi dans le
groupe constitué par le tétrafluoroborate de 4-
nitrobenzènediazonium, le tétrafluoroborate de
tridécyfluorooctylsulfamylbenzène diazonium, le
10 tétrafluoroborate de phényldiazonium, le
tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium, le
tétrafluoroborate de 4-bromophényldiazonium, le
chlorure de 4-aminophényldiazonium, le chlorure de
2-méthyl-4-chlorophényldiazonium, le tétrafluoroborate
15 de 4-benzoylbenzènediazonium, le tétrafluoroborate de
4-cyanophényldiazonium, le tétrafluoroborate du
4-carboxyphényldiazonium, le tétrafluoroborate de
4-acétamidophényldiazonium, le tétrafluoroborate de
l'acide 4-phénylacétique diazonium, le sulfate de
20 2-méthyl-4-[(2-méthylphényl)diazényl]benzènediazonium,
le chlorure de 9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-
anthracènediazonium, le tétrafluoroborate de
4-nitronaphtalènediazonium et le tétrafluoroborate de
naphtalènediazonium.

25

11) Procédé selon l'une quelconque des
revendications 3 à 10, caractérisé en ce que le (ou
les) monomère(s) polymérisable(s) par voie radicalaire
est(sont) choisi(s) parmi les monomères de formule (II)
30 suivante :



dans laquelle les groupes R_1 à R_4 , identiques ou différents, représentent un atome monovalent non métallique tel qu'un atome d'halogène, un atome d'hydrogène, un groupe chimique saturé ou insaturé, tel qu'un groupe alkyle, aryle, un groupe -COOR₅ ou -OC(O)R₅ dans lequel R₅ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₂ et de préférence en C₁-C₆, un nitrile, un carbonyle, une amine ou un amide.

12) Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 11, caractérisé en ce que le (ou les) monomère(s) polymérisable(s) par voie radicalaire est(sont) choisi(s) parmi dans le groupe constitué par les esters vinyliques tels que l'acétate de vinyle, l'acide acrylique, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, le méthacrylate de glycidyle et leurs dérivés ; les acrylamides et notamment les méthacrylamides d'aminoéthyle, propyle, butyle, pentyle et hexyle, les cyanoacrylates, les di-acrylates et di-méthacrylates, les tri-acrylates et tri-méthacrylates, les tétra-acrylates et tétra-méthacrylates (tels que le pentaérythritol tétra-méthacrylate), le styrène et ses dérivés, le parachloro-styrène, le pentafluoro-styrène,

la N-vinyl pyrrolidone, la 4-vinyl pyridine, la 2-vinyl pyridine, les halogénures de vinyle, d'acryloyle ou de méthacryloyle, le di-vinylbenzène (DVB), et plus généralement les agents réticulants vinyliques ou à
5 base d'acrylate, de méthacrylate, et de leurs dérivés.

13) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit groupement (ou ladite structure) apte à chélater
10 (complexer) au moins un ion métallique est choisi(e) dans le groupe constitué par un groupement parmi les amines, les amides, les éthers, les carbonyles, les carboxyles, les carboxylates, les phosphines, les oxydes de phosphines, les thio-éthers, les disulfures, les
15 urées, les éther-couronnes, les aza-couronnes, les thio-couronnes, les cryptands, les sépulcrands (en anglais « sepulcrates »), les podands, les porphyrines, les calixarènes, les pyridines, les bipyridines, les terpyridines, les quinoléines, les composés de
20 l'orthophénantroline, les naphthols, les iso-naphthols, les thiourées, les sidérophores, les antibiotiques, l'éthylène glycol, les cyclodextrines, ainsi que les structures moléculaires substituées et/ou fonctionnalisées à partir de ces groupes fonctionnels,
25 et/ou une ou plusieurs cavité(s) complexante(s) de type verrous redox.

14) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, lors
30 de ladite étape (c), l'ion métallique est choisi dans le groupe constitué par Ag^+ , Ag^{2+} , Ag^{3+} , Au^+ , Au^{3+} , Cd^{2+} ,

Co^{2+} , Cr^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pd^+ , Pt^+ , Ti^{4+}
et Zn^{2+} .

15 15) Procédé selon l'une quelconque des
revendications précédentes, caractérisé en ce que
ladite étape (d) de réduction est une réduction
chimique, une photoréduction ou une réduction
électrochimique.

10 16) Procédé selon l'une quelconque des
revendications précédentes, caractérisé en ce que
ladite étape (d) est une étape de réduction chimique
mettant en œuvre une solution réductrice S_5 comprenant
un agent réducteur choisi dans le groupe constitué par
15 le tétrahydroborate de sodium (NaBH_4), le
diméthylaminoborane (DMAB) et l'hydrazine (N_2H_4).

 17) Procédé selon l'une quelconque des
revendications précédentes, caractérisé en ce que
20 ladite étape (d) est une étape de réduction
électrochimique mettant en œuvre une cellule
électrochimique dans laquelle le substrat obtenu suite
à l'étape (c) sert d'électrode de mesure, en présence
d'une électrode de référence et d'une contre-électrode.

25

 18) Substrat susceptible d'être obtenu
suite à l'étape (a) ou à l'étape (b) d'un procédé tel
que défini à l'une quelconque des revendications 1 à
17.

30

19) Utilisation d'un substrat selon la revendication 18, pour complexer au moins un ion métallique et notamment pour purifier une solution susceptible de contenir au moins un ion métallique.

5

20) Substrat susceptible d'être obtenu suite à l'étape (c) d'un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 17.

10

21) Utilisation d'un substrat selon la revendication 20, en tant qu'antifongique ou en tant qu'antibactérien.

22) Substrat susceptible d'être obtenu par un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 17.

23) Substrat selon la revendication 22, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'un élément de robinetterie, d'un accessoire d'automobile, de vaisselle, d'un conteneur pour produits alimentaires, cosmétiques ou thérapeutiques ou de (micro)particules utilisées en cosmétique.

24) Substrat selon l'une quelconque des revendications 22 ou 23, caractérisé en ce qu'il est magnétique.

25) Substrat selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, caractérisé en ce qu'il

présente une molécule biologique ou biologiquement active immobilisée à sa surface.

1/5

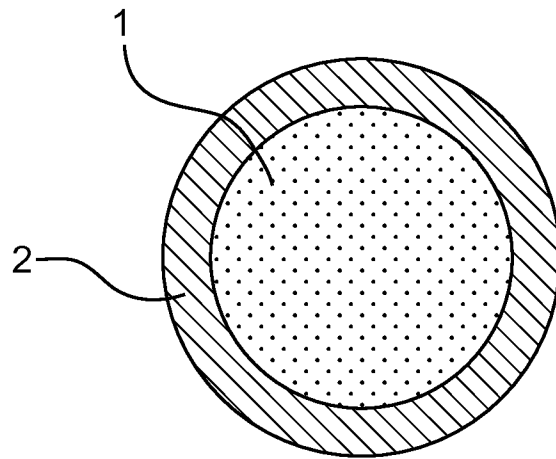


FIG. 1A

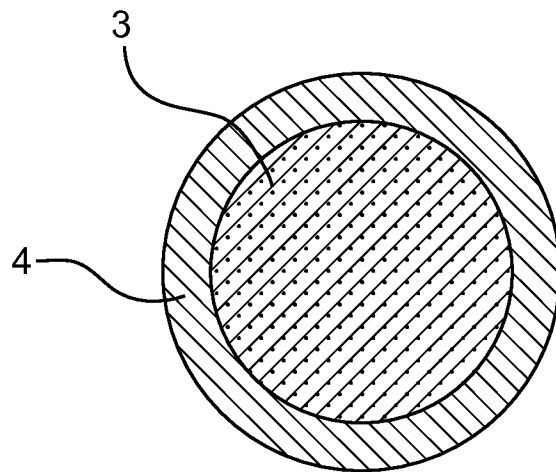


FIG. 1B

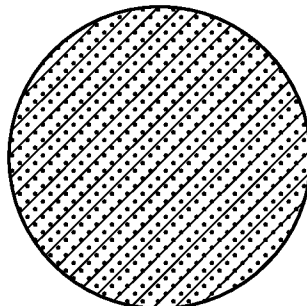


FIG. 1C

2/5

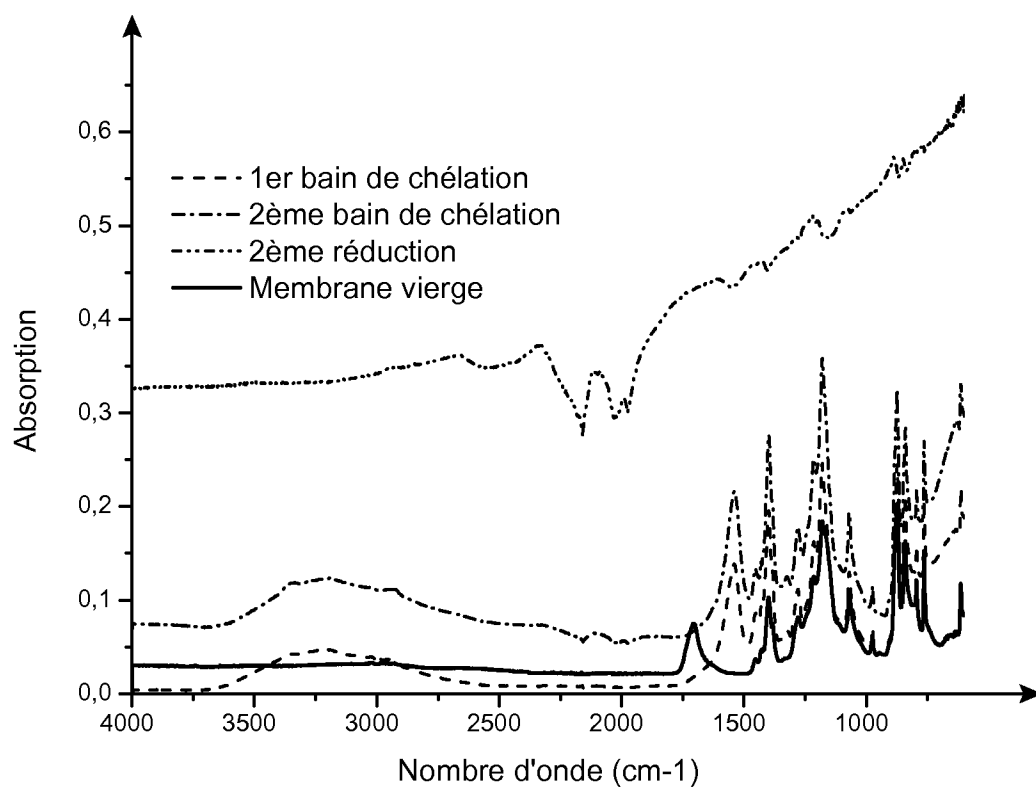


FIG.2

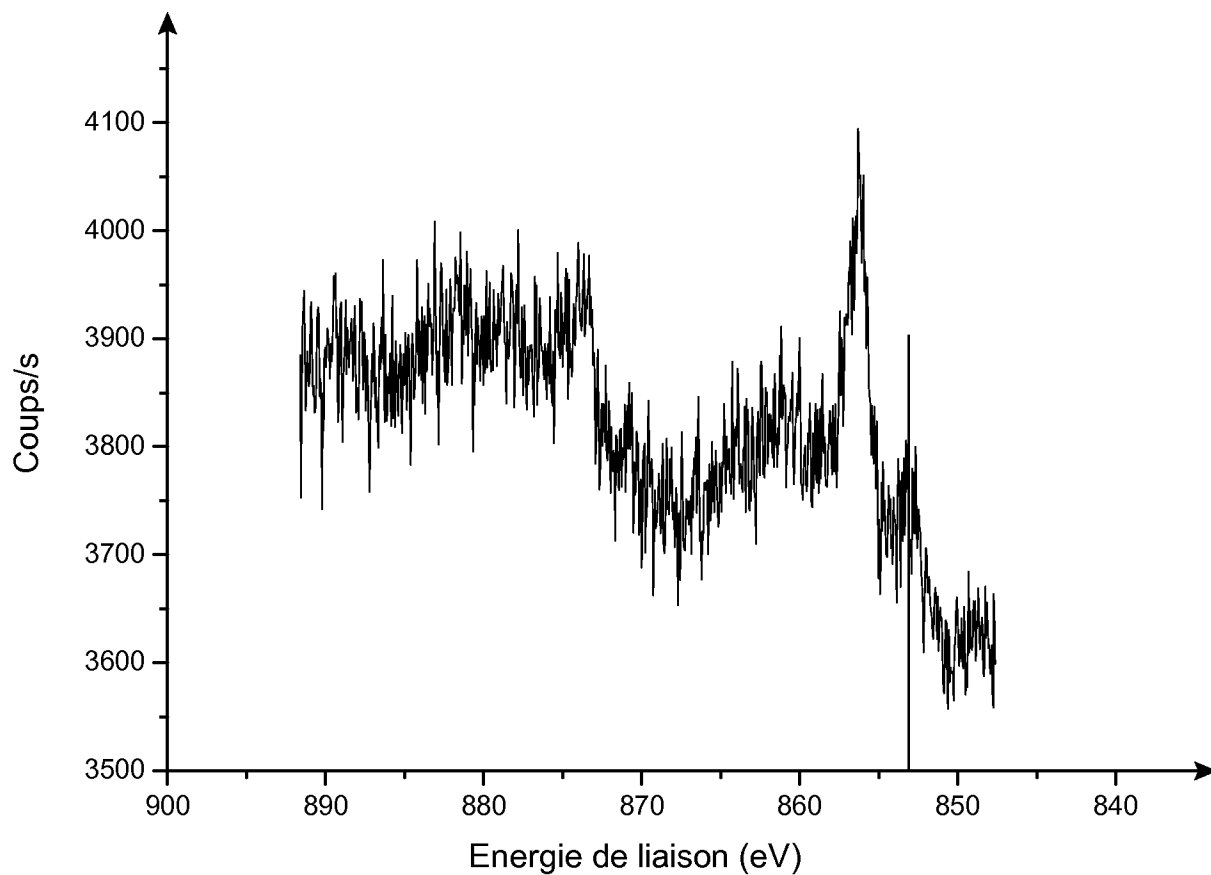


FIG.3

3/5

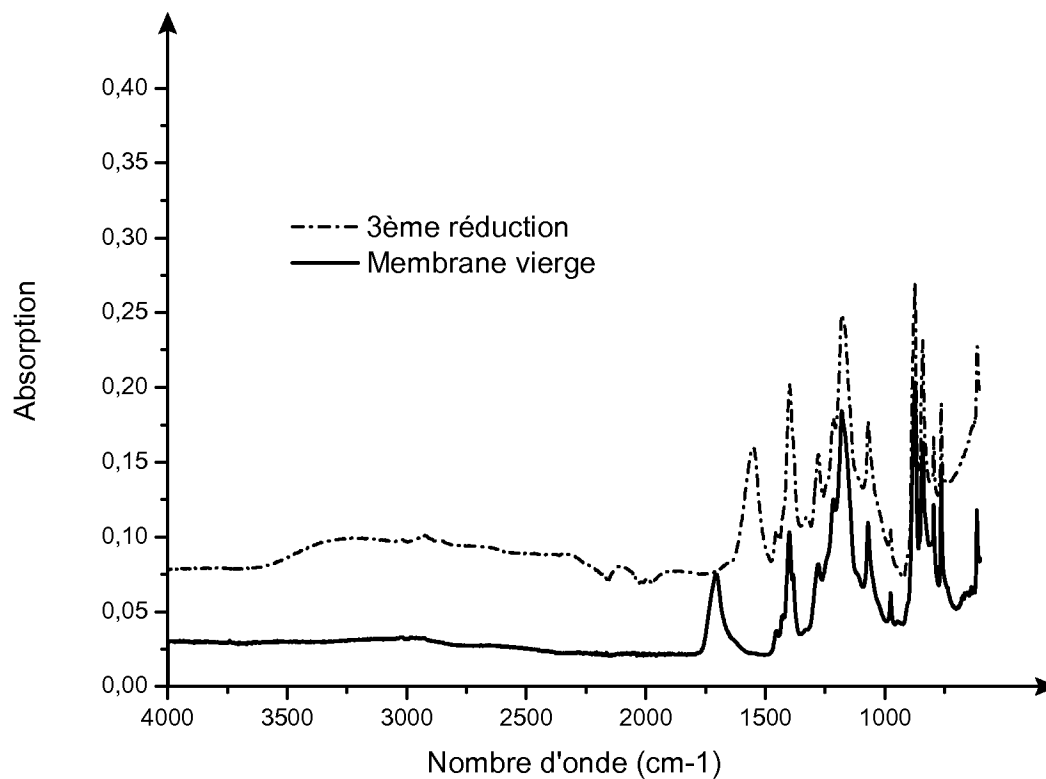


FIG.4

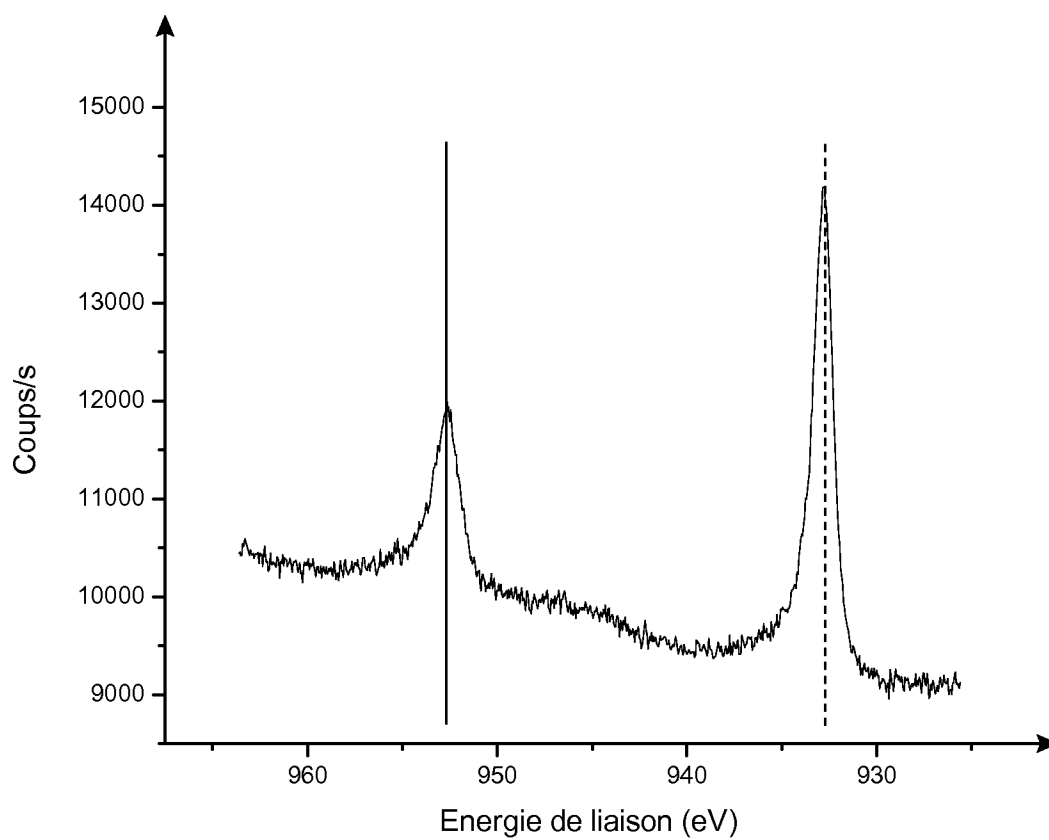


FIG.5

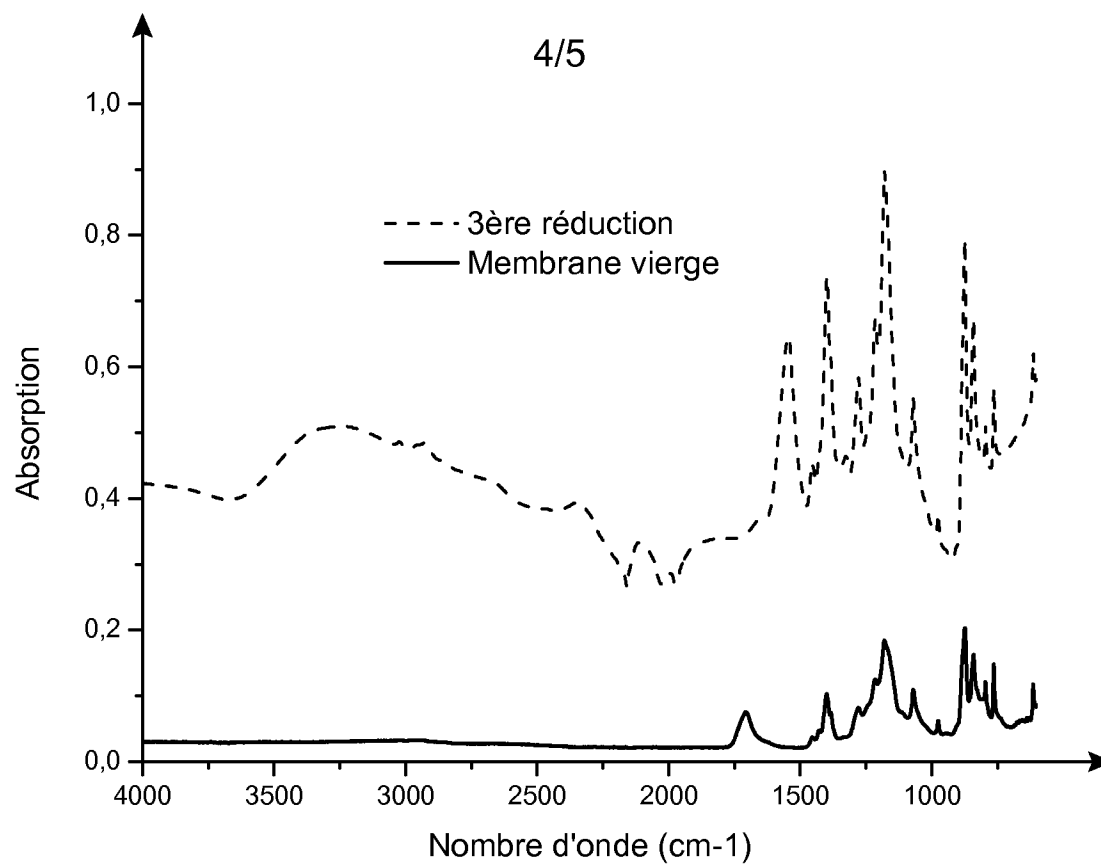


FIG.6

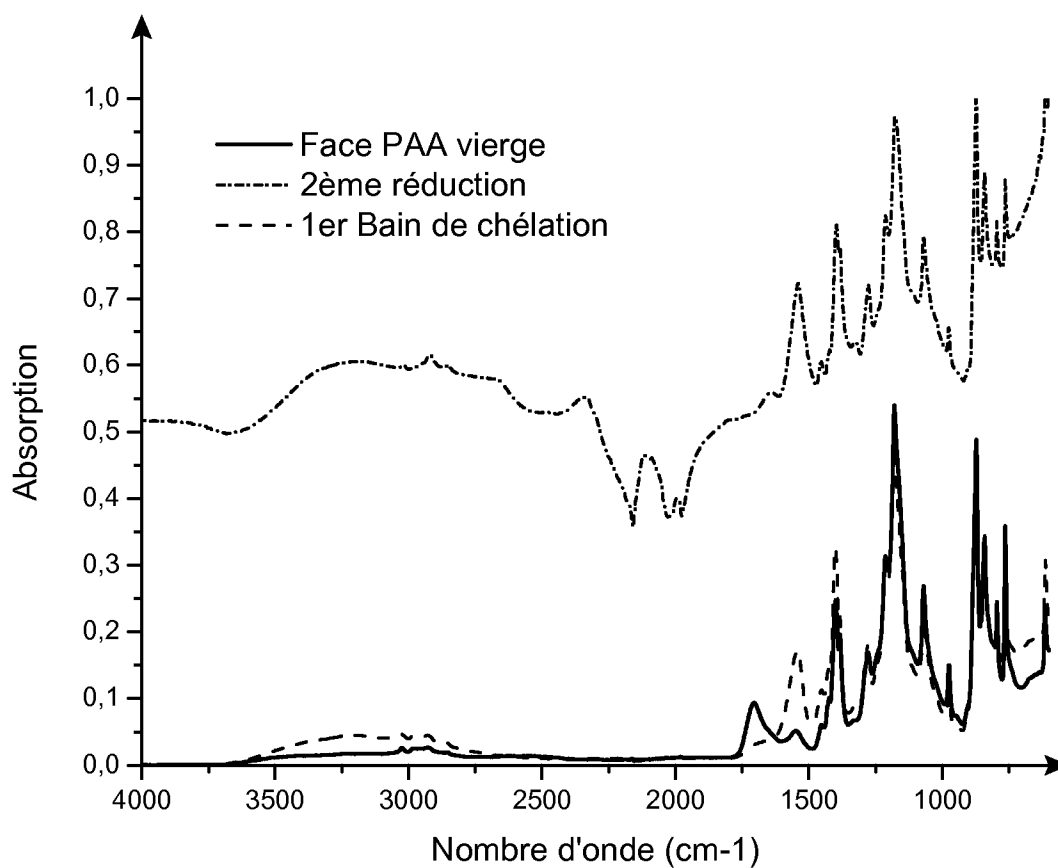


FIG.7

5/5

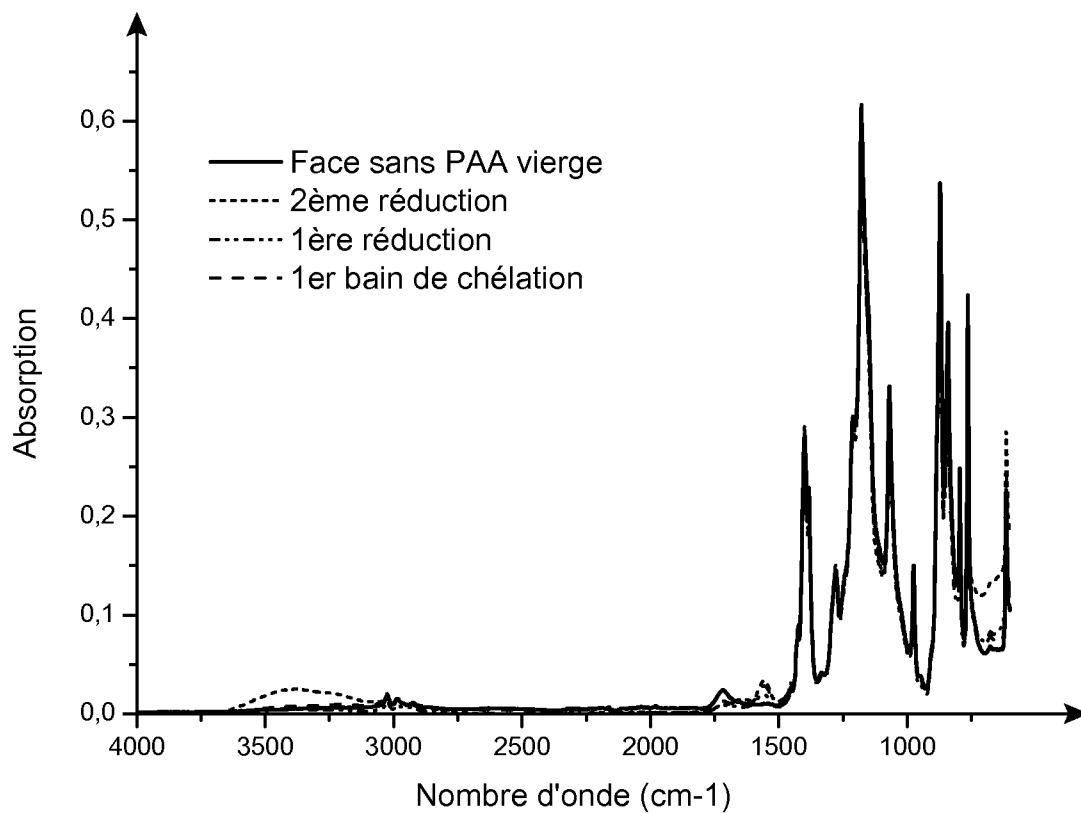


FIG.8

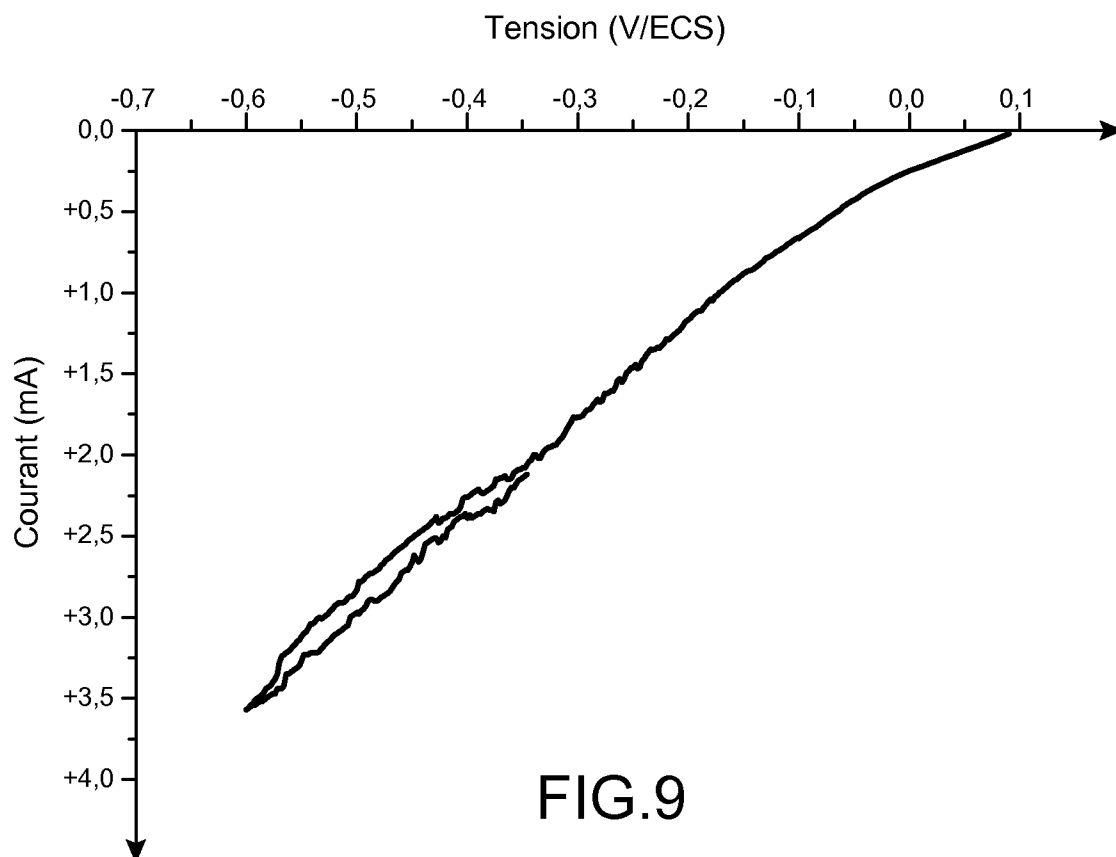


FIG.9