

(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
20 décembre 2012 (20.12.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/172066 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
B05D 1/36 (2006.01) *C25D 13/04* (2006.01)
B05D 3/06 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/061478
- (22) Date de dépôt international :
15 juin 2012 (15.06.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
11 55356 17 juin 2011 (17.06.2011) 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) : **VIEL, Pascal** [FR/FR]; 93 rue de Paris, F-92190 Meudon (FR). **BERTHELOT, Thomas** [FR/FR]; Résidence Les Vignes de Bures - Appt. 611 - Bât A6, Avenue de Champagne, F-91940 Les Ulis (FR).
- (74) Mandataires : **AUGARDE, Eric** et al.; Brevallex, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))



WO 2012/172066 A1

(54) Title : PROCESS FOR FUNCTIONALIZING A SURFACE WITH AN OBJECT OR MOLECULE OF INTEREST

(54) Titre : PROCÉDÉ POUR FONCTIONNALISER UNE SURFACE AVEC UN OBJET OU UNE MOLÉCULE D'INTÉRÊT

(57) Abstract : The present invention relates to a process for functionalizing at least one zone of a surface with at least one molecule or object of interest, said process involving a chemical grafting or an electrografting and a photografting.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé pour fonctionnaliser au moins une zone d'une surface avec au moins une molécule ou un objet d'intérêt, ledit procédé impliquant un greffage chimique ou un électrogreffage et un photogreffage.

**PROCÉDÉ POUR FONCTIONNALISER UNE SURFACE
AVEC UN OBJET OU UNE MOLÉCULE D'INTÉRÊT**

DESCRIPTION

5 **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention concerne le domaine de la fonctionnalisation des surfaces.

Plus particulièrement, la présente invention propose un procédé permettant de fonctionnaliser une
10 surface électriquement isolante, semi-conductrice ou conductrice, avec une molécule d'intérêt, telle qu'un polymère ou une biomolécule, ou avec un objet d'intérêt tel qu'un nano-objet.

L'invention est également relative aux
15 différentes utilisations d'un tel procédé et notamment en électronique moléculaire, en bioélectronique, dans le domaine des biopuces, des biocapteurs, des dispositifs médicaux, des dispositifs « anti-fouling » et/ou pour modifier les propriétés de surface de
20 matériaux.

La présente invention propose l'utilisation d'un composé présentant deux fonctions réactives et successivement mises en œuvre permettant de conférer à la surface à fonctionnaliser un caractère contrôlable
25 de surface adhérente.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

La fonctionnalisation des surfaces trouve de nombreuses applications dans différents domaines qui
30 englobent notamment la micro-électronique, les

biopuces, les biocapteurs, les dispositifs médicaux. La fonctionnalisation de surfaces peut également être utilisée pour modifier les propriétés de ces dernières en terme d'hydrophilie, d'hydrophobie ou de résistance
5 aux frottements ou à l'usure.

Il est donc nécessaire de trouver de nouveaux matériaux, outils et techniques de fabrication permettant de mettre en œuvre une telle fonctionnalisation avec des surfaces de différentes
10 natures et susceptibles d'être utilisées pour diverses applications.

La demande internationale WO 2009/121944 propose, dans la partie « Etat de la technique antérieure », une revue quant aux différentes
15 techniques déjà utilisées pour fonctionnaliser des surfaces. L'homme du métier pourra s'y référer pour connaître l'état de la technique de la présente invention. De son côté, la demande internationale WO 2009/121944 propose d'enduire la surface à
20 fonctionnaliser d'un apprêt comportant un primaire d'adhésion, tel qu'un sel d'aryle diazonium supporté, ou un précurseur de ce dernier. Les techniques d'enduction envisagées sont le dépôt par trempage, à la tournette, au pinceau ou par pression et contact direct
25 si l'enduit est solide. Pour que l'apprêt soit lié, de manière covalente, à la surface de base, l'enduction pourra être effectuée par greffage chimique tel que décrit dans [Chem. Mater. **2007**, 19, 6323-6330] ou par électrogreffage.

30 De plus, l'immobilisation par électro-adressage de biomolécules reposant sur l'électro-réduction des

sels de diazonium n'est, à l'heure actuelle, que très peu développée et ce, même si plusieurs publications envisagent une telle immobilisation. Ce procédé repose sur les propriétés particulières de greffage des sels d'aryl-diazonium introduit par Delamar *et al.*, 1992 [Journal of The American Chemical Society, 114, 5883-5884] :

(a) les sels de diazonium peuvent être formés à partir de dérivés de l'aniline, dans une solution acide de NaNO_2 ;

(b) ce sel de diazonium peut alors être électroréduit pour conduire à la libération d'azote, et à la formation d'un radical aryle de forte réactivité ;

(c) ce dernier se greffe, sur la surface de l'électrode qui a fourni l'électron nécessaire à son électro-réduction. Il se forme une liaison covalente de type C-X, où X peut être de l'or, du cobalt, du nickel, du zinc, de l'ITO (film d'oxyde d'indium-étain), du platine, du cuivre, du graphite, du diamant, ou du silicium. Récemment, un type de couche activée a été obtenu par électrodéposition de sels de diazonium préalablement modifiés par un groupement maléimide. La couche ainsi obtenue peut être par la suite fonctionnalisée par des molécules ou des agents biologiques contenant une fonction thiol libre susceptible de réagir avec ledit groupement maléimide.

L'électro-adressage de sels de diazonium a été mise en œuvre pour la première fois sur des électrodes de carbone vitreux, afin d'immobiliser de manière indirecte une enzyme. La réaction d'électro-greffage était alors utilisée afin de fonctionnaliser l'ensemble

de la surface de carbone vitreux et ainsi d'obtenir une couche d'acétate de phényle. Cette méthode a été utilisée pour dérivatiser la surface afin de réaliser un greffage covalent par couplage chimique de la glucose oxydase. Il s'agit donc ici d'une méthode indirecte d'électro-adressage.

La réaction de diazotation sur un dérivé aniline a été également utilisée afin de greffer une monocouche de biotine. Un conjugué biotine-aniline a alors été diazoté pour former un dérivé biotine-aryldiazonium, puis greffé par électro-réduction à la surface d'une électrode de carbone sérigraphiée. Ainsi, la surface de l'électrode devient un point d'ancrage covalent pour la streptavidine. Cette surface va permettre la fixation de la phosphatase alcaline marquée à la streptavidine.

Une méthode d'électro-adressage direct pour la peroxydase du raifort (HRP) a été développée. Un couplage entre le 4-carboxyphényldiazonium et la HRP, via un carbodiimide est réalisé, puis l'adduit HRP-aryldiazonium est électro-adressé sur une électrode de carbone vitreux. Il en résulte la formation d'une couche sensible d'HRP fixée covalamment, permettant de détecter le peroxyde d'hydrogène par voltamétrie cyclique. Il est envisageable d'étendre cette méthode à une plus large variété de supports, sur lesquels il a été montré que les sels d'aryle diazonium pouvaient se greffer tels que le fer, le platine, le cobalt, le nickel, le zinc, le cuivre, l'or, l'ITO et le silicium.

Récemment, un sel de diazonium préalablement modifié par un groupe maléimide a été fonctionnalisé

avec un ADN_{ss} [Harper *et al.*, 2008, *Langmuir*, 24, 2206-2211] puis a été électro-adressé avec succès.

Evrard *et al.* a décrit un procédé basé sur l'électrogreffage de sels de diazonium possédant une
5 fonction azoture [Chemistry-a European Journal, 2008, 14, 9286-9291]. Cette dernière permet par une réaction de « Click Chemistry » de former une liaison covalente entre une molécule ou un objet d'intérêt préalablement
10 modifié avec un alcyne terminal. Cette interaction covalente se matérialise par la création d'un lien 1,2,3-triazole.

De même, l'équipe de Chehimi modifie par électrochimie des surfaces de matériaux conducteurs par
des sels de diazonium bromés [Gam-Derouich *et al.*,
15 2010, *Langmuir*, 26, 11830-11840]. La couche organique ainsi obtenue est modifiée par réaction de NaN₃ afin d'obtenir une couche organique présentant des azotures. Ces fonctions peuvent par la suite réagir avec des
20 molécules présentant des alcynes terminaux par Click Chemistry.

Une autre stratégie pour la modification de surface a récemment été décrite [Gross *et al.*, 2010, *Langmuir*, 26, 7285-7292]. Cette stratégie implique,
25 tout d'abord, le greffage d'une couche organique sur un substrat de type conducteur par électrogreffage, suivi du greffage, sur cette dernière, par photogreffage, de molécules portant des azotures (Schémas 1c et 1d, page 7287). Dans ce cas, l'azoture se greffe sur la
30 surface : il s'agit d'une démarche du haut vers le bas relative à l'azoture. Cette dernière implique qu'il faut pour accrocher une molécule d'intérêt qu'elle soit

fonctionnalisée avec un azoture, ce qui demande une chimie lourde et dangereuse pour la biologie (altération du centre enzymatique par exemple) puisqu'une petite molécule porteuse de l'azoture devra réagir avec une plus grosse (la molécule d'intérêt). Nous tenons à faire remarquer que, suite à l'étape d'électrogreffage, la surface du carbone vitreux est fonctionnalisée par une molécule présentant soit un groupement -COOH (cas du CB_D), soit un groupement -NO₂ (cas du NP_D). Aucune étape ou aucun protocole n'est décrit dans l'article de Gross et al., 2010 qui pourrait transformer ces groupements en groupements photoactivables préalablement à l'étape de photogreffage, d'autant plus que le groupement photoactivable impliqué dans cette étape est porté par la molécule d'intérêt.

En effet, le photogreffage est également une technique mise en œuvre pour fonctionnaliser des supports avec des molécules ou des objets d'intérêt. Ainsi, il a été envisagé de modifier une protéine artificielle présentant un domaine de capture protéique par une fonction arylazoture, cette fonction permettant de greffer, par photolyse, la protéine sur un substrat isolant [Zhang et al., 2005, Journal of the American Chemical Society, 127, 10136-10137].

Les travaux de Ziani-Cherif et al. portent sur des polymères comportant des unités diazoniums ou azotures qui permettent de greffer ces polymères sur un substrat par photochimie [1999, Macromolecules, 32, 3438-3447]. Ces travaux ont été menés dans le but de

développer des surfaces « anti-fouling » (ou anti-salissures).

Enfin, dans l'article de Mahouche et al., 2009 [Surface Science, 603, 3205-3211], il est envisagé de greffer électrochimiquement un sel de diazonium qui porte un précurseur d'azoture. Une fois le greffage réalisé, une réaction de « Click Chemistry » très classique avec des acétyléniques et nécessitant du cuivre I peu apprécié pour des applications dans le domaine biologique est mise en œuvre. L'article de Ortega-Muñoz et al., décrit une surface pré-activée consistant en un support en silice fonctionnalisé par des groupements vinyl-sulfone. Cette surface pré-activée est capable de former des liaisons covalentes par addition de type Michaël avec des groupements thiol ou amine notamment portés par des biomolécules [2010, J. Mat. Chem., 20, 7189-7196].

L'immobilisation covalente d'objets biologiques ou de molécules biologiquement actives peut passer soit par l'activation d'une surface préalablement modifiée, soit par la modification de l'objet biologique ou de la molécule biologiquement active avant son immobilisation sur le support. Ces étapes d'activation sont généralement effectuées dans des milieux incompatibles avec les milieux biologiques et entraînent la formation de produits secondaires pouvant entraîner des biais lors de la mesure.

Les modifications d'objets biologiques ou de molécules biologiquement actives peuvent entraîner une perte d'activité de ces dernières. De plus, ces

dernières ne s'effectuent généralement pas de façon contrôlée, leur purification et leur étude restant longues et coûteuses surtout en présence d'un nombre important d'objets modifiés.

5 Les inventeurs se sont fixés pour but de créer, à la surface de matériaux conducteurs ou non, une couche organique de grande qualité d'adhésion pouvant réagir par la suite avec une molécule ou un objet d'intérêt afin de créer un lien covalent entre la
10 surface et cette molécule ou cet objet. Cette liaison covalente doit être obtenue, de manière spontanée, sans utiliser d'activateurs chimiques traditionnels, ou facilement contrôlable, sans produire de produits secondaires pouvant être délétères pour le système
15 ainsi créé. Cette liaison covalente doit être établie par un système le plus universel possible, c'est-à-dire apte à réagir avec le plus grand nombre de fonctions chimiques présentes à la surface de la molécule ou de l'objet d'intérêt. Ce système devra être en outre
20 capable de réagir avec des groupes alkyles et donc d'établir un lien covalent entre la surface et une chaîne d'alcane par exemple.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

25 La présente invention permet de résoudre les problèmes techniques tels que précédemment définis et d'atteindre le but que se sont fixés les inventeurs.

En effet, les travaux des inventeurs ont permis de mettre au point un procédé permettant de
30 fonctionnaliser toute sorte de surface qu'elle soit électriquement isolante, semiconductrice ou conductrice

avec une large gamme de molécules ou d'objets d'intérêt ne nécessitant pas leur modification préalable.

La présente invention est basée sur l'utilisation d'un composé à réactivité double et
5 avantageusement orthogonale. La notion d'orthogonalité réside dans le fait que le composé mis en œuvre dans le cadre de la présente invention possède deux types de fonctions « fonctionnalisables » qui peuvent ne pas être activées en même temps par un même procédé. Une
10 fonction est, par exemple, activée par un processus auquel l'autre fonction est insensible et vice versa.

Le composé mis en œuvre dans le cadre de la présente invention présente, d'une part, un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci et, d'autre
15 part, un groupement $-N_2^+$ ou un précurseur de celui-ci. Chacun de ces groupements est activable de façon séquentielle pour permettre, tout d'abord, le greffage, avantageusement contrôlé ou spontané, sur la surface à fonctionnaliser, puis le greffage, avantageusement
20 contrôlé ou spontané, de la molécule ou de l'objet d'intérêt. Grâce aux groupements mis en œuvre, la présente invention s'applique à un grand nombre de surfaces, de molécules d'intérêt et d'objets d'intérêt puisqu'aucune réelle contrainte telle que la présence
25 de groupements particuliers, définis et limités, n'existe à leur niveau.

Ainsi, la présente invention concerne un procédé pour fonctionnaliser au moins une zone d'une surface avec au moins une molécule ou un objet
30 d'intérêt, comprenant les étapes successives consistant à :

i) faire réagir, sur ladite zone, au moins un sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci ;

5 ii) faire réagir la zone obtenue à l'étape (i) avec ladite molécule ou ledit objet d'intérêt ;

l'étape (i) impliquant un greffage chimique ou un électrogreffage et l'étape (ii) un photogreffage, ou

l'étape (i) impliquant un photogreffage et
10 l'étape (ii) un greffage chimique,

un premier groupement du sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable étant mis en œuvre à l'étape (i) et un autre groupement à l'étape (ii).

15 L'expression « un premier groupement du sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable étant mis en œuvre à l'étape (i) et un autre groupement à l'étape (ii) » est équivalente à
20 l'expression « le groupement diazonium du sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable étant mis en œuvre lors de l'étape de greffage chimique ou d'électrogreffage et le groupement photoactivable étant photoactivé lors de l'étape de photogreffage ». Les deux expressions ci-dessus sont
25 utilisables de façon interchangeable.

Le procédé selon la présente invention se distingue des procédés de l'état de la technique notamment tel que l'article de Gross et al., 2010 par
30 la présence du groupement photoactivable ou de son précurseur au niveau de la surface à fonctionnaliser.

Cette surface possède, à elle seule, le potentiel d'adhésion, la molécule ou l'objet d'intérêt n'a pas besoin d'être préparé(e). Il s'agit d'un processus dans lequel l'attaque chimique se fait à partir de la surface i.e. vers la molécule ou l'objet d'intérêt, par rapport au groupement photoactivable tel qu'un groupement azoture. On peut définir ce processus de processus de type « Grafting from ».

De plus, la mise en œuvre de groupements photoactivables permet de travailler plus facilement dans les milieux aqueux et biologiques, compte tenu de la stabilité de ces groupements. Leur réactivité directement contrôlée par la lumière à l'endroit et au moment où on le souhaite. Cette situation chimique représente, de façon imagée, un « interrupteur chimique ».

Il convient de noter que la présente invention permet d'améliorer encore la technologie décrite dans la demande internationale WO 2008/078052 en apportant une solution à des situations particulières, par exemple, cas des matériaux solubles dans les milieux aqueux et/ou acides.

Le caractère remarquable, fruit de la mise en œuvre d'un greffage par activation lumineuse est tout d'abord, le contrôle de l'instant de ce greffage par déclenchement optique, permettant de fait d'en optimiser les conditions. D'autre part, la force chimique (l'efficacité) et surtout le spectre de réaction d'insertion spécifique de molécules comme les nitrènes, qui sont notamment produits par un processus optique de clivage, est très large. On peut citer,

comme exemple particulier, le fait que la réaction de ces nitrènes est possible avec des groupes alkyls qui sont particulièrement inertes à toute réaction chimique !

5

Par « fonctionnaliser au moins une zone d'une surface avec au moins une molécule ou un objet d'intérêt », on entend, dans le cadre de la présente invention, l'immobilisation d'au moins une molécule ou
10 d'au moins un objet d'intérêt sur au moins une zone de la surface, cette immobilisation impliquant une ou plusieurs liaisons covalentes. On peut donc parler d'immobilisation covalente. Il est évident qu'une même zone d'une surface peut être fonctionnalisée par
15 plusieurs molécules d'intérêt identiques ou différentes et/ou par plusieurs objets d'intérêt identiques ou différents. De même, sur la zone de la surface à fonctionnaliser, peuvent être greffées plusieurs molécules, identiques ou différentes, obtenues à partir
20 d'un (ou plusieurs) sel(s) d'aryle diazonium substitué(s) par au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci.

Au sens de la présente invention, par
25 « surface » il faut entendre la partie extérieure d'un corps ou d'un support solide, qui le limite en tout sens. L'invention s'applique à tout type de surface quelle que soit sa géométrie. Cette dernière peut être simple, comme une surface parfaitement plane, ou
30 complexe, comme une surface rugueuse, ou présentant des cavités non obstruées i.e. accessibles à la lumière et

ce quel que soit le matériau constituant la surface et le reste du corps ou du support solide dont elle dépend.

L'invention est applicable à une grande
5 diversité de surface d'intérêt dont la composition peut-être choisie parmi une grande variété de matériaux car le procédé peut mettre à profit un mécanisme réactionnel de nature ionique et/ou radicalaire et généralement de nature radicalaire ou impliquant des
10 lacunes et paires de Lewis simultanément les rendant très réactives ce qui est la spécificité des carbènes ou nitrènes. Dans le procédé selon l'invention, la nature de la surface mise en œuvre influe peu sur le procédé de l'invention. Ainsi, la surface mise en œuvre
15 dans le cadre de la présente invention peut être de nature organique ou non organique, et/ou de nature composite avec éventuellement une composition non uniforme. Elle peut être isolante, semi-conductrice ou conductrice de l'électricité.

20 Toute surface 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 que CH, les carbonyles (cétone, ester, acide, aldéhyde), OH, SH, les éthers,
25 les amines, les halogènes, comme F, Cl, Br, est, notamment et non exclusivement, concernée par la présente invention.

Les surfaces de nature inorganique peuvent être notamment choisies parmi les matériaux conducteurs
30 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. Il peut également s'agir de matériaux semi-conducteurs comme Si, SiC, AsGa, Ga, etc. Il est également possible d'appliquer le procédé à des surfaces non conductrices
5 comme les oxydes non conducteurs. De manière plus générale, une surface inorganique peut être constituée, par exemple, d'un matériau amorphe ou encore une céramique, aussi bien que cristallin comme le diamant ou du graphite pouvant être plus ou moins organisé.

10 A titre de surface de nature organique, on peut citer notamment des polymères naturels comme le latex ou le caoutchouc, ou artificiels comme les dérivés de polyamide ou de polyéthylène, et notamment les polymères présentant des liaisons de type π comme les
15 polymères portant des liaisons éthyléniques, des groupements carbonyles ou imine. Il est également possible d'appliquer le procédé à des surfaces organiques plus complexes telles que des surfaces comprenant des polysaccharides, comme la cellulose pour
20 le bois ou le papier, des fibres artificielles ou naturelles, comme le coton ou le feutre, ainsi que des polymères fluorés tels que le polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou encore à des polymères porteurs de groupements basiques comme des amines tertiaire ou
25 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 nitrogénés.

Avantageusement, la surface mise en œuvre dans
30 le cadre de la présente invention est constituée d'un matériau choisi dans le groupe constitué par les

métaux, les alliages métalliques, le bois, le papier, le coton, le feutre de carbone, le silicium et les matériaux organiques tels que les polymères organiques, les polymères fluorés ou non fluorés et le diamant.

5 La zone de la surface impliquée dans le procédé de fonctionnalisation selon l'invention peut être de taille et/ou de forme variable. La forme de cette zone peut être simple ou complexe. Elle peut occuper de 0,01 % à 100 % de la surface totale de la surface mise
10 en œuvre. Cette zone varie généralement entre l'échelle métrique et nanométrique et notamment entre l'échelle centimétrique et micrométrique.

 Par « molécule d'intérêt », on entend, dans le
15 cadre de la présente invention, toute molécule, et plus particulièrement toute molécule de nature organique, susceptible de réagir avec une entité radicalaire, une entité ionique ou une entité présentant un (ou plusieurs) électron(s) non apparié(s), des lacunes
20 acides de Lewis, des paires de Lewis (ou doublets bases de Lewis), un état singulet et/ou un état triplet.

 A titre d'exemples de molécules d'intérêt utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment :

25 - les molécules organiques comportant des bases organiques faibles comme CO_2^- , SO_3^{2-} , les amines et les molécules aromatiques azotées ;

 - les macromolécules organiques comme les porphyrines, les phtalocyanines et les dendrimères ;

30 - les molécules biologiques comme les peptides, les protéines telles que les enzymes, les anticorps ou

fragments d'anticorps, les récepteurs cellulaires ou membranaires, les polysaccharides, les lipides, les cellules ou parties cellulaires telles que des organites ou des membranes cellulaires et les acides
5 nucléiques tels que ADN et ARN ;

- les polymères ;
- les molécules hydrophobes telles que définies ci-après.

Avantageusement, la molécule d'intérêt,
10 lorsqu'elle est mise en contact avec la surface portant des groupements photoactivables, des groupements diazonium ou leurs précurseurs, i.e. la surface adhésive, se présente sous forme pure telle qu'un liquide ou une huile.

15 Lorsque la molécule d'intérêt mise en œuvre pour fonctionnaliser au moins une zone d'une surface est une molécule biologique telle que précédemment définie, le procédé selon l'invention peut être utilisé pour préparer une biopuce ou un biocapteur.

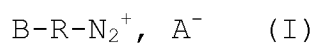
20 Par « objet d'intérêt », on entend, dans le cadre de la présente invention, un objet dont la taille varie généralement entre l'échelle micrométrique et nanométrique. Avantageusement, l'objet d'intérêt est un
25 nano-objet (NB). Par « nano-objet », on entend, dans le cadre de la présente invention, un objet, organique ou inorganique, de taille nanométrique i.e. dont au moins une de ses dimensions externes est de taille nanométrique. Il peut s'agir d'un nano-objet choisi
30 parmi un feuillet tel qu'un feuillet de graphène, un nanofil, une nanoparticule, un nanotube et un agrégat

et notamment parmi une nanoparticule métallique, un agrégat métallique ou en alliage métallique, un nanotube de carbone (CNT) simple-paroi (SWCNT) ou multi-parois (MWCNT), un feuillet de graphène, un fullerène, du graphite et notamment du graphite dit HOPG (pour « Highly Ordered Pyrolytic Graphite »), un nanofil de silicium ou une nanoparticule métallique.

Avantageusement, le nano-objet mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est en un matériau carboné.

Par « sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci », on entend, dans le cadre de la présente invention, (1) un sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable, (2) un sel d'aryle diazonium substitué par au moins un précurseur d'un groupement photoactivable, (3) un précurseur d'un sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable et (4) un précurseur d'un sel d'aryle diazonium substitué par au moins un précurseur d'un groupement photoactivable.

Typiquement, un sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable est un composé de formule (I) suivante :



dans laquelle :

- B représente un groupement photoactivable,
- A représente un anion monovalent et
- R représente un groupe aryle.

A titre de groupe aryle R susceptible d'être mis en œuvre dans le cadre de la présente invention, notamment pour le composé de formule (I) ci-dessus, on peut avantageusement citer une structure carbonée aromatique ou hétéroaromatique, éventuellement mono- ou polysubstituée, constituée 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 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 notamment.

Avantageusement, le groupe aryle susceptible d'être mis en œuvre dans le cadre de la présente invention, notamment pour le composé de formule (I) ci-dessus est un composé comprenant un seul cycle (hétéro)aromatique éventuellement substitué, notamment un seul cycle aromatique éventuellement substitué et, en particulier, un seul cycle aromatique à 6 atomes de carbone éventuellement substitué. Le cycle aromatique tel que précédemment décrit peut n'être substitué par aucun autre groupement que le groupement photoactivable (B). En variante, le cycle aromatique est substitué par au moins un autre substituant en plus du groupement photoactivable (B), notamment par un, deux, trois ou quatre autre(s) substituant(s), identiques ou différents, en plus du groupement photoactivable (B). Par exemple, le cycle aromatique et notamment le cycle aromatique à 6 atomes de carbone est substitué par un, deux, trois ou quatre atomes de fluor. Quelle que soit la variante envisagée, le groupement photoactivable et

le groupement $-N_2^+$ sont avantageusement disposés, en para, sur le groupe aryle.

Dans la formule (I), 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.

Par « groupement photoactivable », on entend un groupement fonctionnel chimique qui, lorsque exposé à une énergie électromagnétique et notamment à une longueur d'onde adaptée du spectre électromagnétique est converti en une espèce réactive telle qu'une espèce radicalaire, un nitrène ou un carbène, apte à former une liaison covalente avec une autre espèce similairement réactive d'un type identique ou différent. Tout groupement photoactivable connu de l'homme du métier est utilisable dans le cadre de la présente invention. De préférence, dans le cadre de la présente invention, un groupement photoactivable n'est pas un sel de diazonium.

Avantageusement, le groupement photoactivable susceptible d'être mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est choisi parmi un groupement thiol, un groupement $-C(O)-R_1$ avec R_1 représentant un groupement aryle notamment tel que précédemment défini, un groupement azoture ($-N_3$), un groupement arylazide $-R_2-N_3$ avec R_2 représentant un groupement aryle notamment tel que précédemment défini ou un groupement diazirine $-C(N_2)-R_3$ avec R_3 représentant un groupement

alkyle notamment un groupement alkyle linéaire ou branché, de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué.

En particulier, le groupement photoactivable susceptible d'être mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est choisi parmi -SH, -N₃ ou -C(O)-C₆H₅.

Dans l'étape (i) du procédé selon la présente invention, l'expression « faire réagir » englobe non seulement la réaction du composé sur la zone de la surface mais aussi l'éventuelle transformation d'un précurseur en ledit composé.

Le procédé selon la présente invention implique un greffage chimique ou un électrogreffage à l'étape (i) et un photogreffage à l'étape (ii) ou un photogreffage à l'étape (i) et un greffage chimique à l'étape (ii). Ce qui signifie que le procédé selon l'invention prévoit trois variantes principales :

- la 1^{ère} dans laquelle le greffage chimique et le photogreffage interviennent respectivement à l'étape (i) et à l'étape (ii) ;
- la 2^{nde} dans laquelle le greffage chimique et le photogreffage interviennent respectivement à l'étape (ii) et à l'étape (i) et
- la 3^{ième} dans laquelle l'électrogreffage et le photogreffage interviennent respectivement à l'étape (i) et à l'étape (ii).

Dans le cadre de la 1^{ère} variante, comme le greffage chimique est réalisé d'abord faisant intervenir le groupement $-N_2^+$ qui participe, suite à sa réduction, à la liaison covalente de la molécule avec la surface à fonctionnaliser, la molécule greffée présente donc au moins un groupement photoactivable, ou un précurseur de celui-ci, qui intervient durant la fixation covalente de la molécule ou de l'objet d'intérêt.

10 Ainsi, dans cette 1^{ère} variante, le procédé comprend les étapes successives consistant à :

a₁) mettre en contact la zone de la surface à fonctionnaliser avec au moins un sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci dans des conditions non électrochimiques permettant de greffer sur ladite zone, par greffage chimique, au moins une molécule présentant au moins un groupement photoactivable, ou un précurseur de celui-ci ;

20 b₁) éventuellement transformer ledit au moins un précurseur présent sur la molécule greffée suite à l'étape (a₁) en groupement photoactivable ;

c₁) photoactiver la molécule greffée obtenue suite à l'étape (a₁) ou éventuellement suite à l'étape (b₁), en présence de ladite molécule ou dudit objet d'intérêt moyennant quoi ladite molécule greffée forme une liaison avec ladite molécule ou ledit objet d'intérêt.

30 Le terme « greffage chimique » se réfère notamment à l'utilisation d'entités moléculaires extrêmement réactives radicalaires ou ioniques et

notamment cationiques 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 destinées à être greffées, sans que la surface à greffer ne doive obligatoirement être soumise à un quelconque traitement.

Il convient toutefois de remarquer que, sans être obligatoire, la surface peut être soumise, préalablement à tout greffage, à un pré-traitement oxydant tel que décrit dans la demande internationale WO 2010/125190.

Dans le cadre de la présente invention, les expressions « greffage chimique » et « greffage chimique radicalaire » peuvent être utilisées de façon équivalente et interchangeable.

Par « conditions non électrochimiques », on entend, dans le cadre de la présente invention, en absence de tension électrique externe. Ainsi, les conditions non électrochimique mises en œuvre dans le procédé selon l'invention et notamment à l'étape (a₁) du procédé selon l'invention sont des conditions qui permettent la formation d'entités radicalaires et/ou ioniques à partir du sel d'aryle diazonium utilisé, en l'absence de l'application d'une quelconque tension électrique à la surface à fonctionnaliser ou à la solution contenant le sel d'aryle diazonium. 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 électrochimiques permettant la formation d'entités radicalaires sont nombreuses et ce type de réaction est connu et étudié en détail dans l'art
5 antérieur (Rempp & Merrill, Polymer Synthesis, 1991, 65-86, Hüthig & Wepf).

L'étape (a₁) est basée sur le procédé tel que décrit dans la demande internationale WO 2008/078052. Ainsi, toutes les variantes de conditions
10 non électrochimiques décrites dans cette demande internationale sont utilisables dans le cadre de la présente invention. Dans cette variante, la molécule obtenue à partir d'un sel d'aryle diazonium substitué par un groupement photoactivable ou un précurseur de
15 celui-ci est avantageusement de type (co)polymérique et se présente notamment sous forme d'un film organique.

Il est ainsi par exemple possible d'agir sur l'environnement thermique, cinétique, chimique, photochimique du sel d'aryle diazonium afin de le
20 déstabiliser pour qu'il forme une entité radicalaire et/ou ionique. Il est bien entendu possible d'agir simultanément sur plusieurs de ces paramètres. Lorsque l'environnement photochimique ou radiochimique est mis en œuvre pour former une entité radicalaire et/ou
25 ionique à partir du sel d'aryle diazonium substitué par un groupement photoactivable et pour garantir l'orthogonalité des deux groupements réactifs (i.e. groupements -N₂⁺ et photoactivable), on utilise soit un groupement photoactivable qui n'est pas activé à la
30 longueur d'ondes d'activation du groupement -N₂⁺, soit un précurseur d'un groupement photoactivable. Dans ce

dernier cas, il est évident que le précurseur du groupement photoactivable ne doit pas être activé à la longueur d'ondes d'activation du groupement $-N_2^+$.

Dans le cadre de la présente invention, les conditions non électrochimiques permettant la formation d'entités radicalaires et/ou ioniques sont typiquement choisies dans le groupe constitué par les conditions thermiques, cinétiques, chimiques, photochimiques, radiochimiques et leurs combinaisons. Avantageusement, les conditions non électrochimiques sont choisies dans le groupe constitué par les conditions thermiques, chimiques, photochimiques et leurs combinaisons entre elles et/ou avec les conditions cinétiques.

L'environnement thermique est fonction de 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 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 au système pour que le sel d'aryle diazonium soit déstabilisé et puisse former des espèces réactives, radicalaires et/ou ioniques.

Enfin, l'action de rayonnements divers tels que rayonnements dans le visible, rayons UV notamment aux moyens d'une lampe UV, d'une lampe excimère ou d'un

laser. La longueur d'onde employée sera choisie en fonction du sel utilisé de manière à activer la fonction diazonium sans activer la fonction photoactivable, comme expliqué ci-après.

5 Dans le cadre des conditions chimiques, on emploie dans le milieu réactionnel un ou plusieurs amorceur(s) chimique(s). La présence d'amorceurs chimiques est souvent couplée à des conditions environnementales non chimiques, telles qu'exposées ci-
10 dessus. Typiquement, un amorceur chimique, dans les conditions environnementales choisies, agit sur le sel d'aryle diazonium et engendre la formation d'entités radicalaires et/ou ioniques à partir de ce dernier i.e. sa réduction. Il est également possible d'employer des
15 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
20 exemple au solvant si un solvant est employé.

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

- les amorceurs thermiques dont les plus
25 courants sont les peroxydes ou les composés azoïques. 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
30 l'amorceur. Ce type d'amorceurs chimiques est en 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 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 I_2 appartiennent aux amorceurs photochimiques ou radiochimiques. Si des amorceurs photochimiques ou radiochimiques sont mis en œuvre, ces derniers doivent, pour garantir l'orthogonalité des deux groupements réactifs (i.e. groupements $-\text{N}_2^+$ et photoactivable), doivent être activés à une longueur d'ondes d'activation à laquelle le groupement photoactivable n'est pas activé ou il convient d'utiliser un précurseur du groupement photoactivable. Dans ce dernier cas, il est évident que le précurseur du groupement photoactivable ne doit pas être activé à la longueur d'ondes d'activation des amorceurs photochimiques ou radiochimiques mis en œuvre.

- les amorceurs essentiellement chimiques, ce type d'amorceurs agissant rapidement et dans des conditions normales de température et de pression sur le sel d'aryle diazonium pour lui permettre de former des radicaux et/ou des ions. De tels amorceurs ont généralement un potentiel d'oxydoréduction qui est inférieur au potentiel de réduction du sel d'aryle diazonium utilisé dans les conditions de réaction. Selon la nature du sel d'aryle diazonium, il peut ainsi s'agir par exemple d'un métal réducteur, tel que du

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

Selon les conditions employées lors de l'étape (a_1) du procédé selon l'invention, il est bien entendu possible d'utiliser un solvant. Ainsi, par exemple,
25 lorsque des conditions chimiques sont employées et qu'un amorceur est utilisé, celui-ci sera avantageusement placé dans une solution au contact de la surface réactive pour permettre la déstabilisation du sel d'aryle diazonium et la formation des espèces
30 réactives. Avantageusement, le solvant sera choisi de telle sorte qu'il ne réagisse pas de manière

significative avec la surface réactive. Ainsi, par exemple, il est recommandé d'employer un solvant non-protique.

Il est utile de se reporter à l'article de
5 Mévellec et al., 2007 [Chem. Mater., 19, 6323-6330]
pour la formation d'espèces actives et à la demande
internationale WO 2008/078052.

L'étape (b₁) consiste à transformer le
10 précurseur du groupement photoactivable en ledit
groupement photoactivable et ce, pour que l'étape (c₁)
puisse être mise en œuvre.

Par « précurseur du groupement
photoactivable », il faut comprendre un groupement
15 séparé du groupement photoactivable par une ou deux
étapes opératoires uniques et aisées à mettre en œuvre.
Généralement mais pas obligatoirement, les précurseurs
présentent une stabilité plus importante que les
groupements photoactivables dans les mêmes conditions
20 environnementales. L'homme du métier connaît différents
couples « précurseur de groupement photoactivable/
groupement photoactivable ». Ainsi, par exemple, les
groupements -NH₃⁺ et -NH₂ sont des précurseurs du
groupement -N₃. En effet, par simple réaction
25 d'oxydation, par exemple, avec NaNO₂ dans un milieu
aqueux acide, il est possible de former un groupement
-N₂⁺ à partir des groupements -NH₃⁺ et -NH₂, puis de
former un groupement -N₃ par réaction du groupement
-N₂⁺ avec NaN₃. De même, un groupement -X avec X pouvant
30 être idéalement du brome ou de l'iode et se présentant
sous forme d'un groupement -(CH₂)_m-X avec m un nombre

entier choisi entre 1, 2, 3 ou 4 est un précurseur du groupement $-N_3$. La conversion du groupement $-(CH_2)_m-X$ en groupement $-(CH_2)_m-N_3$ peut être faite par une simple immersion de plusieurs heures dans une solution de NaN_3 typiquement à 10^{-2} M dans la DMF. Par « plusieurs heures », on entend avantagement entre 2 et 15 h, notamment entre 4 et 12 h et, en particulier, de l'ordre de 8 h (i.e. $8 \text{ h} \pm 1 \text{ h}$).

10 L'étape (c_1) consiste à soumettre la molécule greffée sur la zone de la surface à fonctionnaliser et, plus particulièrement, le groupement photoactivable qu'elle comprend à un rayonnement lumineux apte à déstabiliser ledit groupement et entraîner sa réaction
15 avec la molécule ou l'objet d'intérêt.

Le rayonnement lumineux et notamment la longueur d'onde utilisée et le temps d'application du rayonnement sont des paramètres que l'homme du métier saura déterminer en fonction du groupement
20 photoactivable mis en œuvre.

Ce rayonnement lumineux peut être un rayonnement visible tel qu'un rayonnement visible bleu ou un rayonnement ultraviolet tel qu'un rayonnement UVA, UVB, UVC ou UV proche visible.

25 A titre d'exemples non limitatifs de longueurs d'onde de rayonnement utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer :

- une longueur d'onde inférieure ou égale à 500 nm, notamment inférieure ou égale à 400 nm et, en particulier de 365 nm lorsque le groupement
30 photoactivable est un groupement thiol ;

- une longueur d'onde comprise entre 200 et 500 nm, notamment entre 300 et 400 nm et, en particulier, de 365 nm lorsque le groupement photoactivable est un groupement $-C(O)-R_1$ avec R_1 5 représentant un groupement aryle tel que précédemment défini ;

- une longueur d'onde comprise entre 200 et 500 nm, notamment entre 240 et 430 nm et, en particulier, de 254 nm lorsque le groupement 10 photoactivable est un groupement azoture ($-N_3$) ;

- une longueur d'onde comprise entre 200 et 500 nm et notamment entre 240 et 430 nm, lorsque le groupement photoactivable est un groupement diazirine 15 comme un groupement de formule $-C(N_2)-R_3$ avec R_3 tel que précédemment défini.

Comme précédemment expliqué, les espèces réactives obtenues à partir des groupements photoactivables suite à l'application du rayonnement lumineux, i.e. les espèces radicalaires, les nitrènes 20 et les carbènes sont susceptibles de réagir avec différents types de groupements portés par la molécule d'intérêt ou l'objet d'intérêt. Il convient de noter que, lorsque le groupement photoactivable est un groupement thiol, l'espèce réactive obtenue après 25 l'application du rayonnement lumineux est un radical sulfényl de formule $RS\cdot$, ce dernier réagissant avantageusement avec un groupement alcène ou alcyne terminal porté par la molécule d'intérêt ou l'objet d'intérêt.

Dans le cadre de la 2^{nde} variante, comme le photogreffage est réalisé d'abord en faisant intervenir le groupement photoactivable qui participe à la liaison covalente de la molécule avec la surface à fonctionnaliser, la molécule greffée présente donc un
5 groupement $-N_2^+$ ou un précurseur de celui-ci qui intervient durant la fixation covalente de la molécule ou de l'objet d'intérêt.

Ainsi, dans cette 2^{nde} variante, le procédé
10 comprend les étapes successives consistant à :

a₂) mettre en contact la zone de la surface à fonctionnaliser avec au moins un sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci sous un rayonnement lumineux
15 permettant de greffer sur ladite zone, par photogreffage, au moins une molécule présentant au moins un groupement $-N_2^+$ ou un précurseur de celui-ci ;

b₂) éventuellement transformer ledit au moins un précurseur présent sur la molécule greffée suite à
20 l'étape (a₂) en groupement $-N_2^+$;

c₂) soumettre à des conditions non électrochimiques la molécule aromatique greffée obtenue suite à l'étape (a₂) ou éventuellement suite à l'étape (b₂), en présence de ladite molécule ou dudit
25 objet d'intérêt moyennant quoi ladite molécule greffée forme une liaison avec ladite molécule ou ledit objet d'intérêt.

Dans cette 2^{nde} variante, il est évident que la longueur d'onde utilisée pour activer le groupement
30 photoactivable lors de l'étape (a₂) doit être distincte d'une longueur d'onde capable d'activer le diazonium du

sel d'aryle diazonium mis en œuvre. En variante, on peut mettre en œuvre, lors de l'étape (a₂), un précurseur du -N₂⁺ du sel d'aryle diazonium. Dans ce dernier cas, il est évident que le précurseur du
5 groupement -N₂⁺ ne doit pas être activé à la longueur d'ondes d'activation du groupement photoactivable.

Ces conditions sont nécessaires pour garantir que le groupement diazonium et que le groupement photoactivable sont bien des fonctions orthogonales
10 pouvant être activées de façon séquentielle et distincte. Comme précédemment explicité, il faut avoir deux systèmes d'illumination de longueurs d'ondes différentes pour activer soit le diazonium, soit le groupement photoactivable. Cette propriété est
15 directement reliée à la nature chimique du composé intégrant la fonction diazonium et le groupement photoactivable.

Tout ce qui a été précédemment explicité pour
20 l'étape (c₁) s'applique *mutatis mutandis* à l'étape (a₂) de la 2^{nde} variante. Tous les groupements photoactivables envisagés sont utilisables lors de l'étape (a₂). Avantageusement, ces groupements photoactivables sont choisis parmi les groupements
25 -C(O)-R₁ avec R₁ représentant un groupement aryle tel que précédemment défini, un groupement azoture (-N₃) ou un groupement arylazide comme un groupement de formule -R₂-N₃ avec R₂ représentant un groupement aryle tel que précédemment défini. Avantageusement encore, l'étape
30 (c₁) ou (a₂) est mise en œuvre à sec ou en présence de peu de solvant.

L'étape (b₂) consiste à transformer le précurseur du groupement -N₂⁺ en ledit groupement -N₂⁺ et ce, pour que l'étape (c₂) puisse être mise en œuvre.

Par « précurseur du groupement -N₂⁺ », il faut
5 comprendre un groupement séparée du groupement -N₂⁺ par une étape opératoire unique et aisée à mettre en œuvre. Généralement les précurseurs des sels d'aryle diazonium utilisés sont les arylamines présentant une stabilité plus importante que lesdits sels. En effet, par simple
10 réaction d'oxydation, par exemple, avec NaNO₂ dans un milieu aqueux acide, ou avec NOBF₄ en milieu organique, il est possible de former les sels d'aryle diazonium correspondant.

Il convient de remarquer qu'une étape
15 comparable à l'étape (b₂) peut être mis en œuvre préalablement à l'étape (a₁) de la 1^{ère} variante et ce, notamment s'il s'agit d'un précurseur de sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci qui est mis
20 en œuvre.

De même, une étape comparable à l'étape (b₁) peut être mis en œuvre préalablement à l'étape (a₂) de la 2^{nde} variante et ce, notamment s'il s'agit d'un sel d'aryle diazonium substitué par au moins un précurseur
25 d'un groupement photoactivable ou un précurseur d'un sel d'aryle diazonium substitué par au moins un précurseur d'un groupement photoactivable qui est mis en œuvre.

Enfin, tout ce qui a été précédemment explicité
30 pour l'étape (a₁) s'applique *mutatis mutandis* à l'étape (c₂) de la 2^{nde} variante. Il convient de remarquer

qu'une fois la molécule présentant au moins un groupement $-N_2^+$ ou un précurseur d'un tel groupement greffée par photogreffage, le procédé est comparable à un sel d'aryle diazonium ou précurseur de celui-ci supporté tel que décrit dans la demande internationale WO 2009/121944. L'homme du métier pourra par conséquent se référer à cette dernière et aux différentes variantes envisagées pour la mise en œuvre de l'étape (c₂) du procédé selon l'invention.

10 Les étapes (c₁) et (c₂) peuvent être subdivisées en deux sous-étapes qui peuvent être mises en œuvre simultanément ou l'une après l'autre. Ces deux sous-étapes consistent, tout d'abord, à soumettre la molécule présentant un groupement photoactivable ou un
15 groupement $-N_2^+$ respectivement à un rayonnement lumineux ou à des conditions non électrochimiques puis à mettre en présence cette molécule activée avec la molécule ou l'objet d'intérêt.

20 Dans le cadre de la 3^{ème} variante, comme l'électrogreffage est réalisé d'abord faisant intervenir le groupement $-N_2^+$ qui participe, suite à son électroréduction, à la liaison covalente de la molécule avec la surface à fonctionnaliser, la molécule greffée
25 présente donc au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci qui intervient durant la fixation covalente de la molécule ou de l'objet d'intérêt. Il convient de souligner que cette variante ne s'applique qu'aux surfaces conductrices ou semi-
30 conductrices de l'électricité.

Ainsi, dans cette 3^{ème} variante, le procédé comprend les étapes successives consistant à :

a₃) mettre en contact la zone de la surface à fonctionnaliser avec au moins un sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci dans des conditions permettant de greffer sur ladite zone, par électrogreffage, au moins une molécule présentant au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci ;

b₃) éventuellement transformer ledit au moins un précurseur présent sur la molécule greffée suite à l'étape (a₃) en groupement photoactivable ;

c₃) photoactiver la molécule greffée obtenue suite à l'étape (a₃) ou éventuellement suite à l'étape (b₃), en présence de ladite molécule ou dudit objet d'intérêt moyennant quoi ladite molécule greffée forme une liaison avec ladite molécule ou ledit objet d'intérêt.

Le terme « électrogreffage » se réfère notamment à un procédé de greffage électro-initié et localisé du sel d'aryle diazonium substitué susceptible d'être électriquement activé, sur une surface comprenant des portions conductrices et/ou semi-conductrices de l'électricité, par mise en contact desdits sels d'aryle diazonium substitués avec ladite surface. Dans ce procédé, le greffage est réalisé électrochimiquement en une seule étape sur des zones choisies, définies, desdites portions conductrices et/ou semi-conductrices. Lesdites zones sont portées 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 dudit sel d'aryle diazonium substitué. Une fois ledit sel greffé, ce dernier présente 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, l'étape (a₃) comprend les sous-étapes consistant à :

- mettre en contact ladite surface conductrice ou semi-conductrice avec une solution comprenant au moins un sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci ;

- polariser ladite surface à un potentiel électrique plus cathodique que le potentiel de réduction dudit sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci ;

l'ordre des sous-étapes étant quelconque.

Selon l'invention, il est préférable que le potentiel électrique employé à l'étape (a₃) du procédé selon la présente invention soit proche du potentiel de réduction du sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci mis en œuvre et qui réagit en surface. Cette variante de la présente invention peut être mise en œuvre dans une cellule d'électrolyse comportant différentes électrodes : une première 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 métier et notamment en conditions de voltampérométrie linéaire ou cyclique, en conditions potentiostatiques, potentiodynamiques, intensiostatiques, galvanostatiques, galvanodynamiques ou par chronoampérométrie simple ou pulsée. Avantageusement, le procédé selon la présente invention est réalisé en conditions voltampérométrie cyclique. Tout ce qui a été précédemment explicité pour les étapes (b₁) et (c₁) s'applique *mutatis mutandis* aux étapes (b₃) et (c₃) respectivement.

La molécule greffée suite aux étapes (a₁), (a₂) et (a₃) du procédé et présentant soit au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci, soit au moins un groupement -N₂⁺ ou un précurseur de celui-ci est une molécule organique, comprenant de quelques atomes à plusieurs dizaines voire centaines d'atomes. Cette molécule peut donc être une molécule simple et notamment du type aryle substitué ou une molécule présentant une structure plus complexe telle qu'une structure polymère.

Avantageusement, dans cette 3^{ème} variante, le sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci mis en œuvre lors de l'étape (a₃) n'est substitué ni par un groupement -COOH, ni par un groupement -NO₂.

De plus, le procédé selon l'invention peut comprendre une étape additionnelle de structuration de la zone de la surface mise en œuvre. Cette structuration consiste à modifier la zone ou la surface et, plus particulièrement, à diminuer la taille de cette zone ou de cette surface et/ou à diminuer le nombre d'entités radicalaires et/ou ioniques sur cette zone ou cette surface.

Cette structuration peut intervenir une fois la molécule présentant au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci (ou présentant un groupement $-N_2^+$ ou un précurseur de celui-ci) greffée sur la zone de la surface i.e. suite à l'étape (a₁) et éventuellement (b₁), suite à l'étape (a₂) et éventuellement (b₂) ou suite à l'étape (a₃) et éventuellement (b₃).

En effet, dans la 1^{ère} et la 3^{ème} variantes du procédé selon l'invention, il est possible de ne photoactiver que certains des groupements photoactivables greffés sur la zone de la surface à fonctionnaliser en utilisant un masque également connu sous le nom de « photomasque ». Ce dernier ne laisse pas passer le rayonnement lumineux utilisé pour activer le groupement photoactivable.

De même, dans la 2^{nde} variante du procédé selon l'invention, la zone ou la surface obtenue suite à l'étape (a₂) ou éventuellement suite à l'étape (b₂) peut être soumise à un rayonnement UV sous une lampe UV (spectre 200-500 nm, 200 W), notamment à l'air, pendant quelques minutes. Typiquement pour une couche portant des groupements $-N_2^+$, un temps d'exposition aux UV de 3

à 10 min permet la destruction de tous les groupements présents à la surface. La couche ainsi obtenue est appelée « couche morte » et ne permet plus la fonctionnalisation de cette couche par une molécule ou un objet d'intérêt.

Le temps d'exposition aux rayonnements UV pour obtenir la « couche morte » est fonction de l'épaisseur de cette dernière i.e. de l'épaisseur de la molécule présentant au moins un groupement $-N_2^+$. En variant le temps d'exposition et/ou l'intensité de l'exposition (puissance inférieure), la densité des entités radicalaires et/ou ioniques au niveau de la zone de la première surface peut être contrôlée permettant de moduler le nombre de sites actifs par unité de surface. Ce procédé permet de moduler la densité de molécules ou d'objets d'intérêt par unité de surface.

De même, une grille ou un masque déposé(e) sur la zone de la surface possédant une géométrie particulière permet l'obtention de plot (carré, cercle...) puis l'ensemble est soumis à un rayonnement UV. Les zones présentant des groupements $-N_2^+$ irradiées à l'UV sont maintenant considérées comme inactives. Les zones présentant des groupements $-N_2^+$ non irradiées par l'UV sont toujours considérées comme actives.

En variante encore, la structuration de la zone de la surface mise en œuvre dans le procédé de la présente invention peut être effectuée préalablement au greffage de la molécule présentant au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci (ou présentant un groupement $-N_2^+$ ou un précurseur de

celui-ci) i.e. préalablement aux étapes (a₁), (a₂) ou (a₃).

Cette variante implique l'utilisation d'un tampon à appliquer sur la surface ou le support. Ce tampon qui peut être assimilé à un masque correspond typiquement à une entité physique qui n'est ni greffée à la surface, 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 tampon permet de « masquer » localement la réactivité chimique de la surface à l'égard des radicaux, carbène ou nitrène générés durant l'une des deux variantes du procédé et entraîne ainsi le greffage de la molécule présentant au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci (ou présentant un groupement -N₂⁺ ou un précurseur de celui-ci) uniquement sur les parties de la surface exposées à la solution, les zones de la surface équipées par le masque étant préservées dudit greffage. Après élimination du masque en fin d'opération, la surface qui était protégée, contrairement à celle qui n'était pas équipée d'un masque, ne comporte pas de molécule greffée.

De préférence, le masque sera 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 elle ne nécessite pas d'employer des conditions

extrêmes nuisibles à la molécule greffée pour être éliminée. Typiquement les conditions douces correspondent à un simple lavage chimique, effectué généralement à l'aide d'un solvant dans lequel le masque est soluble, à un traitement aux ultrasons dans un solvant dans lequel le masque est soluble ou à une élévation de la température.

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

Le masque peut réagir avec les radicaux, ions, nitrènes ou carbènes générés au cours du procédé. Dans tous les cas, il est possible de l'éliminer pour découvrir les zones de la surface du support solide protégées du greffage sur lesquelles aucune molécule présentant au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci (ou présentant un groupement $-N_2^+$ ou un précurseur de celui-ci) ne sera observée (assimilable aux méthodes dites de « lift-off » en lithographie).

Les techniques de dépôts 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 d'une surface complexante pour les atomes de soufre, comme une surface d'or, dans ce cas le masque sera généralement composé d'alkylthiols, 5 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 10 former le masque : spin-coating, puis insolation à travers un masque physique ou via un faisceau de lumière ou de particules pilotable, puis révélation.

De plus, dans la 3^{ème} variante, la structuration peut être obtenue en utilisant une surface composite 15 comme décrit dans la demande internationale WO 02/070148.

La présente invention concerne également l'utilisation d'un sel d'aryle diazonium substitué par 20 au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci tel que précédemment défini pour fonctionnaliser, par greffage chimique ou électrogreffage et par photogreffage, au moins une zone d'une surface avec au moins une molécule ou un objet 25 d'intérêt. L'expression « pour fonctionnaliser, par greffage chimique ou électrogreffage et par photogreffage » implique que la fonctionnalisation met en œuvre un greffage chimique et un photogreffage ou un électrogreffage et un photogreffage.

30 Avantageusement, le sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable ou

un précurseur de celui-ci est choisi parmi $N_3-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; $N_3-C_6H_4-NH_2$; $C_6H_5-C(O)-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; $C_6H_5-C(O)-C_6H_4-NH_2$; $I-(CH_2)_m-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; $I-(CH_2)_m-C_6H_4-NH_2$; $Br-(CH_2)_m-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; $Br-(CH_2)_m-C_6H_4-NH_2$; $^+H_3N-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; $^+H_3N-C_6H_4-NH_2$; $H_2N-C_6H_4-NH_2$; $HS-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; et $HS-C_6H_4-NH_2$, $N_3-(CH_2)_m-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; $N_3-(CH_2)_m-C_6H_4-NH_2$; $C_6H_5-C(O)-(CH_2)_m-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; $C_6H_5-C(O)-(CH_2)_m-C_6H_4-NH_2$; $^+H_3N-(CH_2)_m-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; $^+H_3N-(CH_2)_m-C_6H_4-NH_2$; $H_2N-(CH_2)_m-C_6H_4-NH_2$; $HS-(CH_2)_m-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; et $HS-(CH_2)_m-C_6H_4-NH_2$, avec A^- représentant un anion monovalent tel que précédemment défini et notamment un chlorure ou un tétrafluorure et m choisi entre 1, 2, 3 et 4.

La 1^{ère} et la 3^{ème} variantes du procédé selon l'invention avec un greffage chimique ou un électrogreffage suivi d'un photogreffage se caractérise par le fait que la liaison à la surface du support de la molécule présentant au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci relie généralement un atome de carbone d'un cycle aryle à un atome de la surface.

La 2^{nde} variante du procédé selon l'invention avec un photogreffage suivi d'un greffage chimique se caractérise par le fait que la liaison de la molécule présentant au moins un groupement $-N_2^+$ ou un précurseur de celui-ci à la surface du support solide relie à un atome de la surface au moins un atome issu du groupement photoactivable qui peut être, par exemple, un atome d'azote (cas du groupement photoactivable $-N_3$), un atome de soufre (cas du groupement photoactivable $-SH$) ou un atome de carbone substitué

par un groupement -OH et par un groupement aryle $-R_1$ et notamment par un groupement $-C_6H_5$ (cas du groupement photoactivable $-C(O)-R_1$ avec R_1 représentant un groupement aryle).

5 La présente invention concerne également un support solide dont la surface présente au moins une zone susceptible d'être obtenue après l'une quelconque des étapes (a_1) , (b_1) , (a_2) , (b_2) , (a_3) et (b_3) du procédé.

10 Avantageusement, la présente invention concerne un support solide dont la surface présente au moins une zone susceptible d'être obtenue après l'étape (a_2) ou l'étape (b_2) du procédé.

15 Plus particulièrement, la présente invention concerne un support solide dont la surface présente au moins une zone susceptible d'être obtenue après l'étape (a_2) ou l'étape (b_2) du procédé, à condition que le sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable ou le précurseur de celui-ci mis en
20 œuvre à l'étape (a_2) n'est pas un composé de formule $N_3-C_6H_4-NH_2$. En d'autres termes, la présente invention concerne un support solide dont la surface présente au moins une zone susceptible d'être obtenue après l'étape
25 (a_2) ou l'étape (b_2) du procédé, à condition que la molécule aromatique greffée sur le support ne soit pas de formule $-N-R-NH_2$ avec R représentant un groupe aryle tel que précédemment défini.

30 La présente invention concerne aussi l'utilisation d'un support solide tel que précédemment défini pour préparer une biopuce ou un biocapteur et

une biopuce ou un biocapteur comprenant un support solide dont la surface présente au moins une zone avec au moins une molécule présentant un groupement $-N_2^+$ ou un groupement photoactivable ayant réagi avec un

5 élément biologique choisi dans le groupe constitué par les peptides ; les protéines telles que la gélatine, la protéine A, la protéine G, la streptavidine, la biotine, une enzyme ; les anticorps et fragments d'anticorps ; les récepteurs cellulaires ou

10 membranaires ; les lipides ; les polysaccharides comme les glycoaminoglycanes et notamment l'héparine ; des cellules ou parties cellulaires telles que des organites ou des membranes cellulaires et les acides nucléiques tels que ADN et ARN.

15

En effet, la présente invention trouve des applications particulièrement intéressantes dans le domaine de la biologie. En effet, la surface sur laquelle le procédé selon l'invention est mise en œuvre

20 peut être la surface d'un support se présentant sous diverses formes, de taille variable et utiles en biologie. A titre d'exemples et de façon non exhaustive, il peut se présenter sous forme de lames, de microplaques notamment de microplaques à 12, 24 ou

25 96 puits, de microplaquettes, de particules, de billes, de microbilles, de fibres, de feutres, de tubes tels que des tubes à hémolyse ou de microcanaux de type capillaires, des colonnes ou des microcolonnes telles que des colonnes SPIN™, de supports utilisés pour les

30 biocapteurs ou les biopuces ou de dispositifs médicaux. Ces différents types de support peuvent avoir des

tailles variant de quelques centaines de micromètres à plusieurs centimètres. Dans ces applications en biologie, les molécules d'intérêt à assembler ou à immobiliser, ci-après désignées par « molécules biologiques ou biologiquement actives » seront
5 avantageusement choisies dans le groupe constitué par les peptides ; les protéines telles que la gélatine, la protéine A, la protéine G, la streptavidine, la biotine, une enzyme ; les anticorps et fragments
10 d'anticorps ; les récepteurs cellulaires ou membranaires ; les lipides ; les polysaccharides comme les glycoaminoglycanes et notamment l'héparine ; des cellules ou parties cellulaires telles que des organites ou des membranes cellulaires et les acides
15 nucléiques tels que ADN et ARN.

Ainsi, comme précédemment expliqué, la présente invention peut être utilisée pour la préparation de biopuces ou de biocapteurs. Cette préparation peut présenter différents modes de réalisation des étapes
20 (c₁), (c₂) et (c₃) avec :

- la molécule biologique ou biologiquement active déposée sur toute la surface à fonctionnaliser,
- ou la molécule biologique ou biologiquement active est déposée grâce à un système de micro ou nano-fluidique de façon directe ou séquentielle sous la
25 forme de goutte, une autre molécule pouvant ainsi être introduite grâce au dépôt d'une goutte et ainsi de suite,
- ou la surface est trempée dans la solution
30 contenant la molécule biologique ou la molécule biologiquement active.

La présente invention concerne également un kit d'éléments susceptible d'être utilisé lors de la mise en œuvre d'un procédé tel que précédemment défini. Un tel kit comprend notamment :

- dans un premier compartiment, un support solide dont la surface présente au moins une zone susceptible d'être obtenue après l'une quelconque des étapes (a₁), (b₁), (a₂), (b₂), (a₃) et (b₃) du procédé,
- 10 - éventuellement, dans un second compartiment, au moins un élément nécessaire pour élaborer le groupement -N₂⁺ à partir de son précurseur -NH₂ (par exemple, une solution de NaNO₂ dans un milieu aqueux acide, ou une solution de NOBF₄, en milieu organique)
- 15 et/ou au moins un élément nécessaire pour élaborer une espèce radicalaire et/ou ionique à partir du groupement -N₂⁺ tel qu'un amorceur chimique,
- éventuellement, dans un troisième compartiment, au moins un élément nécessaire pour
- 20 élaborer un groupement photoactivable à partir de son précurseur,
- éventuellement, dans un quatrième compartiment, une molécule d'intérêt telle que définie à la revendication 3 ou un objet d'intérêt tel que
- 25 défini à la revendication 4 à immobiliser.

La présente invention concerne également l'utilisation d'un support solide dont la surface présente au moins une zone susceptible d'être obtenue après l'une quelconque des étapes (a₁), (b₁), (a₂), (b₂), (a₃) et (b₃) du procédé pour immobiliser sur ce

dernier une molécule d'intérêt telle que précédemment définie ou un objet d'intérêt tel que précédemment défini. Ainsi, la présente invention concerne l'utilisation d'un support solide dont la surface présente au moins une zone susceptible d'être obtenue après l'une quelconque des étapes (a₁), (b₁), (a₂), (b₂), (a₃) et (b₃) du procédé pour immobiliser sur ce dernier un nanotube de carbone, simple paroi ou multi parois, un feuillet de graphène ou un nanofil de silicium.

Plus particulièrement, la présente invention concerne l'utilisation d'un procédé tel que précédemment décrit ou d'un support solide dont la surface présente au moins une zone susceptible d'être obtenue après l'une quelconque des étapes (a₁), (b₁), (a₂), (b₂), (a₃) et (b₃) du procédé pour exfolier des feuillets de graphène.

De plus, la présente invention concerne l'utilisation d'un procédé tel que précédemment décrit ou d'un support solide dont la surface présente au moins une zone susceptible d'être obtenue après l'une quelconque des étapes (a₁), (b₁), (a₂), (b₂), (a₃) et (b₃) du procédé pour métalliser la zone de ladite surface. En effet, dans le cas où l'objet d'intérêt mis en œuvre est un nano-objet (NB) et notamment une nanoparticule (NP), il est possible d'employer une solution comportant un ou plusieurs sels métalliques susceptibles d'être réduits par le NB immobilisé sur la surface suite à la mise en œuvre du procédé selon l'invention. En général, le support sur lequel est immobilisé le NB sera directement plongé dans une

solution comportant un ou plusieurs sels métalliques susceptibles d'être réduits par le NB.

D'autres méthodes de métallisation connues de l'homme du métier peuvent être mises en œuvre en utilisant un procédé tel que précédemment décrit ou un support solide dont la surface présente au moins une zone susceptible d'être obtenue après l'une quelconque des étapes (a₁), (b₁), (a₂), (b₂), (a₃) et (b₃) du procédé de l'invention.

10

La présente invention trouve également une application dans le domaine du traitement des surfaces. En effet, elle peut être mise en œuvre pour traiter, de façon durable, un matériau et notamment pour modifier les propriétés telles que l'énergie de surface également appelée « tension de surface », « tension superficielle », « énergie d'interface » ou « tension interfaciale » d'au moins une de ses surfaces et ainsi pour modifier la mouillabilité de cette surface. L'invention permet notamment de modifier les propriétés d'interface entre ledit matériau et un liquide.

Par « modifier l'énergie de surface », on entend dans le cadre de la présente invention aussi bien augmenter que diminuer l'énergie de surface notamment par rapport à un liquide donné qu'il soit hydrophile ou hydrophobe. Le procédé selon la présente invention permet de modifier (i.e. augmenter ou diminuer) l'angle de contact d'un liquide disposé sur la surface ainsi traitée par rapport à l'angle de contact du même liquide disposé sur ladite surface non traitée. Avantageusement, le procédé selon la

30

présente invention est un procédé qui permet de modifier (i.e. augmenter ou diminuer) la mouillabilité de ladite surface.

Les molécules hydrophobes sont typiquement insolubles dans les solvants protiques et particulièrement dans l'eau. La solubilité de ces molécules est finie et elles peuvent former des phases non miscibles avec les solvants protiques tels que l'eau. Elles comprennent généralement au moins un groupe chimique qui est qualifié d'hydrophobe. Le groupement hydrophobe participe à la modification de l'énergie de surface. Le groupement hydrophobe est choisi, de façon avantageuse, dans le groupe constitué par

15 - un alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, en C3 à C50, notamment en C6 à C30 et, en particulier, en C10 à C20 pouvant comporter éventuellement au moins une insaturation (double ou triple liaison), au moins un hétéroatome et/ou au moins une substitution,

20 - un aryle en C3 à C50, notamment en C6 à C30 et, en particulier, en C10 à C20 pouvant comporter éventuellement au moins une substitution, cette substitution peut être un alkyle linéaire, branché ou cyclique en C3 à C50, notamment en C6 à C30 et, en particulier, en C10 à C20 qui peut éventuellement comprendre au moins une insaturation (double ou triple liaison) et/ou au moins un hétéroatome, et

25 - un (poly)cycle en C6 à C50, notamment en C6 à C30 et, en particulier, en C10 à C20 pouvant comporter éventuellement au moins une insaturation (double ou

30

triple liaison), au moins un hétéroatome et/ou au moins une substitution.

Ladite substitution est avantageusement une substitution par un alkyle en C1 à C6 et/ou par un (ou 5 plusieurs) halogène(s) et notamment par un (ou plusieurs) fluor(s).

Une molécule d'intérêt utilisable pour cette application est notamment un tensioactif et, en particulier, un tensioactif fluoré tel que ceux 10 contenus dans les compositions commercialisés par DuPont sous la marque Zonyl.

La présente invention concerne donc un procédé pour modifier l'énergie de surface d'au moins une surface d'un solide consistant à fonctionnaliser ladite 15 surface avec une molécule hydrophobe telle que précédemment définie et ce, selon un procédé de fonctionnalisation tel que précédemment défini.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront encore à l'homme du 20 métier à la lecture des exemples ci-dessous donnés à titre illustratif et non limitatif.

EXPOSE DETAILLE DE MODES DE REALISATION PARTICULIERS

25 Les exemples qui suivent ont été réalisés, sauf mention contraire, dans des conditions normales de température et de pression (environ 25°C sous environ 1 atm) à l'air ambiant. Sauf mention contraire, les réactifs employés ont été directement obtenus dans le 30 commerce sans purification supplémentaire.

I. Protocole de greffage électrochimique de azido aniline, immobilisation protéine A ou G, reconnaissance auto-immune anticorps /antigènes par SPRI.

5 I.1. Préparation du tétrafluoroborate d'azido phényl diazonium.

Une solution de 10^{-3} M d'hydrochlorure de 4-azidoaniline [CAS 91159-79-4] dans HBF₄ [CAS 16872-11-0] typiquement à 50% dans l'eau est préparée.

10 Un ajout stœchiométrique de NaNO₂ à température ambiante fait précipiter le sel de diazonium. Celui est filtré puis recristallisé dans l'éther à froid. Le composé est stocké à froid et à l'abri de la lumière.

15 I.2. Dépôt électrochimique de la couche de polyazidophénylène.

Une solution de tétrafluoroborate d'azido phényl diazonium $5 \cdot 10^{-2}$ M et de perchlorate de tétraéthylammonium $5 \cdot 10^{-2}$ M dans l'acétonitrile est
20 préparée idéalement en boîte à gants.

Une voltamétrie cyclique de un ou plusieurs cycle(s) de balayage entre le potentiel d'équilibre défini par une électrode de référence Ag⁺/Ag et -1 V permet de déposer un film de polyazidophénylène sur une
25 lame de verre dorée. La vitesse de balayage est idéalement de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Le premier cycle permet d'observer la réduction électrochimique du sel de diazonium. Un second balayage permet de vérifier que la couche est construite par l'absence presque totale de
30 passage de courant. La contre-électrode est typiquement en graphite.

Après rinçage de la lame échantillon à l'acétone et séchage naturel, une analyse IR est faite qui permet de vérifier la présence de la vibration à 2130 cm^{-1} qui témoigne de la présence des fonctions azides dans le dépôt. L'épaisseur du dépôt est typiquement de quelques nanomètres. Le film de polyazidophénylène est relativement stable et peut être simplement et idéalement stocké à l'abri de la lumière.

10 I.3. Immobilisation de la protéine A ou G.

La protéine A ou G sert à immobiliser et à orienter de façon préférentielle les anticorps. La protéine A ou G est mise en solution d'eau déionisée à la concentration de 1 mg/mL.

15 Une quantité de 30 μl de cette solution est déposée à la micropipette sur une lame de polyazidophénylène puis cette gouttelette de solution est aplatie sur la lame par une lamelle de verre de type microscopie. Un séchage de l'eau est opéré sous vide primaire. La lamelle de verre est retirée. Idéalement une couche mince de protéine G est formée. La lame est alors exposée 30 min à une lampe UV à 254 nm.

25 Les zones non revêtues de polyazidophénylène ne retiennent pas la protéine A ou G après rinçage prolongé dans l'eau déionisée.

I.4. Immobilisation des anticorps.

30 Quatre anticorps ont été sélectionnés : l'anti-ovalbumine, l'anti-streptavidine, l'anti-lectine et une

immunoglobuline g de souris qui servira d'anticorps témoin.

Les anticorps sont déposés sur la lame de polyazidophénylène ayant greffé de la protéine A ou G par un spotter selon une grille définie de 36 plots (9 plots par anticorps). Les plots font 500 µm et sont espacés de 800 µm. Les plots sont laissés une nuit à incuber dans une atmosphère humide réalisée dans une boîte de pétri.

10

I.5. Détection des antigènes par SPRI.

Une lame incubée avec les anticorps est placée dans le dispositif SPRI. Les 3 antigènes sont l'ovalbumine (ova), la lectine (lec), et la streptavidine (strep) correspondants respectivement à l'anti-ovalbumine (antiova), l'anti-lectine (antilec) et l'anti-streptavidine (antistrep).

15

Dans la boucle d'injection on injecte successivement 200 µl des antigènes ovalbumine, streptavidine et lectine. A chaque injection d'antigènes, les plots des anticorps correspondant sont analysés et uniquement la variation de réflectivité est enregistrée. L'enregistrement correspondant à chaque antigène est obtenu sur la moyenne des neufs plots.

20

On peut également observer la formation du complexe antigène/anticorps en regardant l'image de la puce enregistrée sur la caméra CCD. Les plots où l'antigène a été capté deviennent plus clairs voire même blancs. Cela correspond à une prise de masse des zones concernées.

25

30

I.6. Régénération des spots d'anticorps.

La régénération qui a pour objectif de dissocier les complexes immuns sans pour autant détacher l'anticorps de la protéine est réalisée avec l'injection de 100 µL d'une solution de régénération typiquement composée d'un mélange glycine/HCl à 0,1 M. La première régénération conduit à une perte de matière liée à des anticorps insuffisamment accrochés à la couche de protéine A ou G. Les cycles d'injection/régénération suivants conduisent à des résultats stables montrant le bon accrochage de la sous-couche de protéine A ou G. Sur la couche de polyphénylène formée et du fait de leur activité, les structures 3D de la protéine A ou G ont été préservées. Ceci se traduit par le fait de la « bonne attache » des anticorps sur ces couches de protéines A ou G.

Les exemples de réalisation suivants varient de l'exemple I uniquement sur l'étape de fabrication de la couche de polyazidophénylène.

II. Protocole de greffage chimique d'une couche de polyazidophénylène.

Des lames de verre recouvertes d'une couche Cr/Au ont été plongées durant 40 min dans un mélange comportant 2 ml d'une solution aqueuse d'hydrochlorure de 4-azidoaniline ($5 \cdot 10^{-3}$ M dans HCl 0,5 M), 2 ml de solution aqueuse de NaNO_2 ($5 \cdot 10^{-3}$ M) et 80 mg de limaille de fer. La réaction est idéalement réalisée à température ambiante afin d'éviter la dégradation thermique des fonctions azotures.

Les films obtenus ont typiquement des épaisseurs de quelques nanomètres. Un spectre infrarouge (IR) de l'échantillon analysé après 40 min de réaction permet de montrer la présence de la vibration à 2130 cm^{-1} correspondant aux fonctions azotures.

A cette étape, la suite du mode de réalisation reprend celui présenté au point I.3 et suivants.

10 **III. Protocole de greffage d'une couche de polyazidophénylène via le greffage chimique ou l'électrogreffage d'une couche de polydiazophénylène.**

III.1. Formation de la couche de polyaminophénylène.

15 A. Par greffage chimique à partir de 1,4-phenylènediamine.

Des lames de verre recouvertes d'une couche Cr/Au ont été plongées durant 40 min dans un mélange comportant 2 ml d'une solution aqueuse de 1,4-phenylènediamine ($\text{NH}_2\text{-Ph-NH}_2$; $5 \cdot 10^{-3}$ M dans HCl 0,5 M), 2 ml de solution aqueuse de NaNO_2 ($5 \cdot 10^{-3}$ M) et 80 mg de limaille de fer.

25 B. Par électrogreffage à partir de 1,4-phenylènediamine.

La réaction a été réalisée dans une cellule électrochimique contenant 10 ml d'une solution électrochimique correspondant à une solution aqueuse de 1,4-phenylènediamine (10^{-2} M, 1,4 eq.) et de NaNO_2 ($5 \cdot 10^{-3}$ M, 0,5 eq.) dans HCl 0,5 M.

30

Le dépôt des films a été fait de façon potentiostatique (le potentiel choisi se situant dans la barrière d'électroactivité du sel de diazonium) ou de façon potentiodynamique (voltamétrie cyclique) avec
5 une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} .

Dans les protocoles des points III.1.A et III.1.B, la mise en contact de la 1,4-phenylènediamine en présence de NaNO_2 dans les quantités décrites permet
10 de diazotiser un équivalent des groupements $-\text{NH}_2$ créant de fait le composé $\text{NH}_2\text{-Ph-N}_2^+$ qui présente l'orthogonalité mise en œuvre dans le cadre de la présente invention.

15 III.2. Formation de la couche de polydiazophénylène.

Les couches obtenues en III.1 sont plongées dans une solution de HCl (0,1 N) et NaN_2 ($5 \cdot 10^{-3}$ mol) pendant 2 min pour donner une couche de
20 polydiazophénylène.

III.3. Formation du polyazidophénylène.

Une fois obtenue la couche de polydiazophénylène obtenue en III.2, la conversion de
25 cette dernière en couche de polyazidophénylène peut être faite par une simple immersion de plusieurs heures dans une solution de NaN_3 typiquement 10^{-2} M dans la DMF. Un rinçage DMF puis acétone permet typiquement de sécher la surface.

30 La couche ainsi obtenue peut être soumise à un traitement tel que présenté au point I.3 et suivants.

IV. Protocole de greffage d'une couche de polyazidophénylène via le greffage chimique ou l'électrogreffage d'une couche de polyhalogénobenzyle.

5 Cet exemple de réalisation permet de réaliser une couche porteuse de fonctions halogénobenzyle (Phy-CH₂-X), X pouvant être idéalement du brome ou de l'iode.

10 La fabrication du sel de diazonium qui porte la fonction CH₂-X est réalisée de la façon suivante. La molécule commerciale 4-(hydroxyméthyl)aniline est mise en contact avec le bromure de tétrabutylammonium pour préparer, idéalement selon la procédure de l'article de S. Mahouche, Surface Science, 603, 3205-3211, 2009, la
15 molécule suivante : BF₄⁻N₂⁺-Phy-CH₂-Br.

La procédure de greffage de ce sel de diazonium est à nouveau chimique ou électrochimique selon les protocoles présentés au point III.1 ci-dessus. La couche finale porte des fonctions halogénobenzyl.

20 Une fois obtenue la couche de polyhalogénobenzyle, la conversion de cette dernière peut être faite par une simple immersion de plusieurs heures dans une solution de NaN₃ typiquement 10⁻² M dans la DMF. Un rinçage DMF puis acetone permet typiquement
25 de sécher la surface.

La couche ainsi obtenue peut être soumise à un traitement tel que présenté au point I.3 et suivants.

REVENDICATIONS

1) Procédé pour fonctionnaliser au moins une zone d'une surface avec au moins une molécule ou un objet d'intérêt, comprenant les étapes successives consistant à :

i) faire réagir, sur ladite zone, au moins un sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci ;

ii) faire réagir la zone obtenue à l'étape (i) avec ladite molécule ou ledit objet d'intérêt ;

l'étape (i) impliquant un greffage chimique ou un électrogreffage et l'étape (ii) un photogreffage, ou

l'étape (i) impliquant un photogreffage et l'étape (ii) un greffage chimique,

le groupement diazonium du sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable étant mis en œuvre lors de l'étape de greffage chimique ou d'électrogreffage et le groupement photoactivable étant photoactivé lors de l'étape de photogreffage.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite surface est constituée d'un matériau choisi dans le groupe constitué par les métaux, les alliages métalliques, le bois, le papier, le coton, le feutre de carbone, le silicium et les matériaux organiques tels que les polymères organiques, les polymères fluorés ou non fluorés et le diamant.

3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite molécule d'intérêt est choisie parmi les molécules organiques comportant des bases organiques faibles, les macromolécules organiques, les molécules biologiques, les polymères et les molécules hydrophobes.

4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit objet d'intérêt est un nano-objet choisi parmi un feuillet, un nanofil, une nanoparticule, un nanotube et un agrégat.

5) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit groupement photoactivable est choisi parmi un groupement thiol, un groupement $-C(O)-R_1$ avec R_1 représentant un groupement aryle, un groupement azoture ($-N_3$), un groupement arylazide $-R_2-N_3$ avec R_2 représentant un groupement aryle ou un groupement diazirine $-C(N_2)-R_3$ avec R_3 représentant un groupement alkyle.

6) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit groupement photoactivable est choisi parmi $-SH$, $-N_3$ ou $-C(O)-C_6H_5$.

7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit procédé comprend les étapes successives consistant à :

a₁) mettre en contact la zone de la surface à fonctionnaliser avec au moins un sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci dans des conditions non électrochimiques permettant de greffer sur ladite zone, par greffage chimique, au moins une molécule présentant au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci ;

b₁) éventuellement transformer ledit au moins précurseur présent sur la molécule greffée suite à l'étape (a₁) en groupement photoactivable ;

c₁) photoactiver la molécule greffée obtenue suite à l'étape (a₁) ou éventuellement suite à l'étape (b₁), en présence de ladite molécule ou dudit objet d'intérêt moyennant quoi ladite molécule greffée forme une liaison avec ladite molécule ou ledit objet d'intérêt.

8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit procédé comprend les étapes successives consistant à :

a₂) mettre en contact la zone de la surface à fonctionnaliser avec au moins un sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci sous un rayonnement lumineux permettant de greffer sur ladite zone, par photogreffage, au moins une molécule présentant au moins un groupement $-N_2^+$ ou un précurseur de celui-ci ;

b₂) éventuellement transformer ledit au moins un précurseur présent sur la molécule greffée suite à l'étape (a₂) en groupement $-N_2^+$;

c₂) soumettre à des conditions non électrochimiques la molécule aromatique greffée obtenue suite à l'étape (a₂) ou éventuellement suite à l'étape (b₂), en présence de ladite molécule ou dudit objet d'intérêt moyennant quoi ladite molécule greffée forme une liaison avec ladite molécule ou ledit objet d'intérêt.

9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit procédé comprend les étapes successives consistant à :

a₃) mettre en contact la zone de la surface à fonctionnaliser avec au moins un sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci dans des conditions permettant de greffer sur ladite zone, par électrogreffage, au moins une molécule présentant au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci ;

b₃) éventuellement transformer ledit au moins précurseur présent sur la molécule greffée suite à l'étape (a₃) en groupement photoactivable ;

c₃) photoactiver la molécule greffée obtenue suite à l'étape (a₃) ou éventuellement suite à l'étape (b₃), en présence de ladite molécule ou dudit objet d'intérêt moyennant quoi ladite molécule greffée forme une liaison avec ladite molécule ou ledit objet d'intérêt.

10) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit

procédé comprend une étape additionnelle de structuration de la zone de la surface mise en œuvre consistant à modifier la zone ou la surface et, plus particulièrement, à diminuer la taille de cette zone ou de cette surface et/ou à diminuer le nombre d'entités radicalaires et/ou ioniques sur cette zone ou cette surface.

11) Utilisation d'un sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci pour fonctionnaliser, par greffage chimique ou électrogreffage et par photogreffage, au moins une zone d'une surface avec au moins une molécule ou un objet d'intérêt.

12) Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce que ledit sel d'aryle diazonium substitué par au moins un groupement photoactivable ou un précurseur de celui-ci est choisi parmi $N_3-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; $N_3-C_6H_4-NH_2$; $C_6H_5-C(O)-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; $C_6H_5-C(O)-C_6H_4-NH_2$; $I-(CH_2)_m-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; $I-(CH_2)_m-C_6H_4-NH_2$; $Br-(CH_2)_m-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; $Br-(CH_2)_m-C_6H_4-NH_2$; $^+H_3N-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; $^+H_3N-C_6H_4-NH_2$; $H_2N-C_6H_4-NH_2$; $HS-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; et $HS-C_6H_4-NH_2$, $N_3-(CH_2)_m-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; $N_3-(CH_2)_m-C_6H_4-NH_2$; $C_6H_5-C(O)-(CH_2)_m-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; $C_6H_5-C(O)-(CH_2)_m-C_6H_4-NH_2$; $^+H_3N-(CH_2)_m-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; $^+H_3N-(CH_2)_m-C_6H_4-NH_2$; $H_2N-(CH_2)_m-C_6H_4-NH_2$; $HS-(CH_2)_m-C_6H_4-N_2^+$, A^- ; et $HS-(CH_2)_m-C_6H_4-NH_2$, avec A^- représentant un anion monovalent et m choisi entre 1, 2, 3 et 4.

30

13) Utilisation d'un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour préparer une biopuce ou un biocapteur.

5 14) Utilisation d'un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour exfolier des feuillets de graphène.

10 15) Procédé pour modifier l'énergie de surface d'au moins une surface d'un solide consistant à fonctionnaliser ladite surface avec une molécule hydrophobe selon un procédé de fonctionnalisation tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 5 à 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/061478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B05D1/36 B05D3/06 C25D13/04
 ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B05D C25D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GROSS A J ET AL: "Two-component mixed and patterned films on carbon surfaces through the photografting of arylazides", LANGMUIR, vol. 26, no. 10, 18 May 2010 (2010-05-18), pages 7285-7292, XP002670730, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY USA DOI: 10.1021/LA904442U cited in the application experimental section -----	1-3,5,6, 9-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 September 2012	19/09/2012

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2012/061478

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B05D1/36 B05D3/06 C25D13/04 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B05D C25D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GROSS A J ET AL: "Two-component mixed and patterned films on carbon surfaces through the photografting of arylazides", LANGMUIR, vol. 26, no. 10, 18 mai 2010 (2010-05-18), pages 7285-7292, XP002670730, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY USA DOI: 10.1021/LA904442U cité dans la demande experimental section -----	1-3,5,6, 9-12
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">12 septembre 2012</p>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">19/09/2012</p>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Slembrouck, Igor</p>