(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 3 820 629 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
**27.11.2024 Bulletin 2024/48**

(21) Numéro de dépôt: **19791310.6**

(22) Date de dépôt: **08.07.2019**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
***B05D 7/14*** *(2006.01)*

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
**B05D 7/14; B05D 7/142;** B05D 2202/00

(86) Numéro de dépôt international:
**PCT/FR2019/051692**

(87) Numéro de publication internationale:
**WO 2020/012102 (16.01.2020 Gazette 2020/03)**

# (54) PROCÉDÉ DE FORMATION D'UN FILM ORGANIQUE POLYMERIQUE A LA SURFACE D'UN SUBSTRAT METALLIQUE METTANT EN OEUVRE UN GEL

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES POLYMEREN ORGANISCHEN FILMS AUF DER OBERFLÄCHE EINES METALLSUBSTRATS MITTELS EINES GELS

PROCESS FOR FORMING A POLYMERIC ORGANIC FILM AT THE SURFACE OF A METAL SUBSTRATE USING A GEL

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

(30) Priorité: **09.07.2018 FR 1856296**

(43) Date de publication de la demande:
**19.05.2021 Bulletin 2021/20**

(73) Titulaires:
- **Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives**
  **75015 Paris (FR)**
- **Centre National de la Recherche Scientifique**
  **75794 Paris Cedex 16 (FR)**
- **Protec Industrie**
  **95870 Bezons (FR)**

(72) Inventeurs:
- **CHARRIER, Gaëlle**
  **78000 VERSAILLES (FR)**
- **DOUBLET, Aurélien**
  **75014 PARIS (FR)**
- **DENIAU, Guy**
  **78690 LES ESSARTS-LE-ROI (FR)**
- **CORNUT, Renaud**
  **92320 CHATILLON (FR)**

(74) Mandataire: **Brevalex**
**Tour Trinity**
**1 B Place de la Défense**
**92400 Courbevoie (FR)**

(56) Documents cités:
**EP-A1- 2 676 740** **WO-A1-2012/126943**
**FR-A1- 2 916 766** **FR-A1- 3 014 116**

- **CATHERINE COMBELLAS ET AL: "Spontaneous Grafting of Iron Surfaces by Reduction of Aryldiazonium Salts in Acidic or Neutral Aqueous Solution. Application to the Protection of Iron against Corrosion", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 17, no. 15, 1 July 2005 (2005-07-01), pages 3968 - 3975, XP055416126, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm050339q**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 3 820 629 B1

## Description

### DOMAINE TECHNIQUE

**[0001]** L'invention se rapporte à un procédé de formation d'un film organique polymérique du type polyarylène à la surface d'un substrat métallique spécifique qui ne nécessite pas l'intervention d'une cellule électrochimique et/ou d'une initiation électrique extérieure, par exemple, par application d'un potentiel, la formation du film organique se produisant de manière spontanée par simple mise en contact entre les précurseurs du film et le substrat métallique à revêtir.

**[0002]** Le procédé selon l'invention, qui permet de greffer une grande diversité de films polymères sur des surfaces elles-mêmes très diverses, tant sur le plan de leurs dimensions que de leur configuration, est susceptible de trouver des applications dans tous les domaines où l'on peut souhaiter doter de telles surfaces de propriétés particulières comme, par exemple, des propriétés de résistance à la corrosion, des propriétés tribologiques, des propriétés d'hydrophilie ou, au contraire, des propriétés d'hydrophobie et des propriétés d'isolation électrique.

**[0003]** Le procédé selon l'invention peut aussi être utilisé pour recouvrir la surface d'un substrat métallique par un film polymérique propre à servir de primaire d'adhésion pour la fixation ultérieure, sur cette même surface, de molécules d'intérêt comme, par exemple, des substances biologiquement actives, pour la fixation de peintures notamment dans le domaine aéronautique, ferroviaire ou automobile ou encore pour la complexation d'élément(s) métallique(s) propre(s) à être réduit(s) ultérieurement pour former une couche de métallisation.

### ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

**[0004]** Plusieurs types de procédé permettent de former un film polymérique à la surface d'un substrat et notamment la formation d'un film par greffage covalent de celui-ci à la surface d'un substrat conducteur ou semi-conducteur de l'électricité.

**[0005]** Ainsi, il a été développé des procédés de greffage mettant en œuvre la réduction électrochimique d'un sel d'aryldiazonium, tel que celui décrit par M. Delamar et al. dans Journal of the American Chemical Society 1992, 114, 5883-5884).

**[0006]** Plus spécifiquement, ce procédé consiste à réduire, par application d'un courant cathodique, les cations diazonium du sel d'aryldiazonium, en solution dans un solvant, en radicaux aryles. Les radicaux aryles ainsi formés peuvent ensuite réagir, de manière covalente, avec la surface sur laquelle doit être réalisé le greffage et former une couche organique de groupes aryles sur cette surface. Ces groupes aryles peuvent être substitués par un ou plusieurs groupes fonctionnels, par exemple du type nitro, si le groupe aryle du sel d'aryldiazonium que l'on utilise est lui-même substitué par ce ou ces groupes fonctionnels.

**[0007]** Le greffage par réduction électrochimique d'un sel d'aryldiazonium présente un certain nombre d'avantages comme ceux :

- de pouvoir être appliqué aussi bien à des surfaces carbonées, des surfaces métalliques, des surfaces en semi-conducteurs que des surfaces en oxydes conducteurs ;
- de conduire à la formation de films organiques qui sont solidement greffés et dont l'épaisseur peut varier, selon les conditions opératoires utilisées, d'une monocouche de groupes aryles à plusieurs centaines de nanomètres ; et
- de pouvoir être mis en œuvre aussi bien en solution aqueuse qu'en solution organique.

**[0008]** Toutefois, de par son caractère électrochimique, il présente l'inconvénient de requérir, pour chaque surface conductrice ou semi-conductrice que l'on souhaite revêtir d'un film de polyarylène, l'utilisation d'une cellule électrochimique et de connectiques associées, ce qui rend la mise en œuvre de ce type de greffage particulièrement compliquée.

**[0009]** Pour essayer de pallier les inconvénients susmentionnés, il a été proposé de réduire le sel d'aryldiazonium, non plus par voie électrochimique, mais par voie chimique (P. Abiman, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, Journal of Physical Organic Chemistry 2008, 21(6), 433-439 ; M. Pandurangappa, T. Ramakrishnappa, Journal of Solid State Electrochemistry 2008, 12(11), 1411-1419).

**[0010]** Pour ce faire, un réducteur chimique du type acide hypophosphoreux ($H_3PO_2$), acide ascorbique, poudre de fer ou hydroquinone, est ajouté à la solution de sel d'aryldiazonium.

**[0011]** Si le greffage par réduction chimique d'un sel d'aryldiazonium s'est avéré être une voie intéressante pour fonctionnaliser une large gamme de matériaux carbonés dont, notamment, des nanotubes de carbone (NTC) ainsi que des métaux tels que l'or, le platine et le nickel, il conduit toutefois à la formation de films organiques dont l'épaisseur est généralement inférieure à quelques dizaines de nanomètres et ne correspond parfois qu'à une bicouche de groupes aryles. De plus, toutes les combinaisons sel d'aryldiazonium/réducteur chimique ne sont pas possibles, ce qui limite l'éventail des fonctionnalités susceptibles d'être apportées à une surface par ce type de greffage.

**[0012]** En parallèle, certaines équipes ont également observé le greffage spontané de groupes aryles sur des surfaces carbonées (en particulier, sur des nanotubes de carbone), certaines surfaces métalliques et certaines surfaces en semi-conducteurs (F. Barrière, A. J. Downard, Journal of Solid State Electrochemistry 2008, 12(10), 1231-1244).

**[0013]** Chemistry of Materials (Vol. 17, n°15, p.3968-3975) traite du greffage spontané d'un film orga-

nique à la surface d'une pièce en fer à partir d'une solution d'acide sulfurique comprenant un sel de diazonium.

**[0014]** Ainsi, la simple immersion de ces surfaces dans une solution d'un sel d'aryldiazonium remplace l'application d'un courant cathodique ou l'introduction d'un réducteur chimique dans cette solution.

**[0015]** Cependant, il conduit généralement à la formation de films organiques dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques dizaines de nanomètres. En outre, toutes les combinaisons sel d'aryldiazonium/surface ne semblent pas être possibles, ce qui, là encore, limite l'éventail des fonctionnalités susceptibles d'être apportées à une surface par ce type de greffage.

**[0016]** Enfin, que ce soit pour cette dernière technique ou pour les autres techniques mentionnées ci-dessus impliquant l'application d'un courant électrique externe, la formation d'un film nécessite une immersion totale de la surface du substrat à revêtir dans la solution comprenant les précurseurs et donc, un travail pouvant nécessiter la mise en place de cuve(s) susceptible(s) de pouvoir accueillir le substrat ce qui rend cette technique difficilement applicable en milieu industriel et à des substrats de grandes dimensions. Qui plus est, l'utilisation d'une solution comprenant les précurseurs rend difficile la possibilité de réaliser un greffage localisé, c'est-à-dire un greffage sur uniquement une partie d'un substrat, sauf à réaliser une épargne ou un masquage des parties de surface qui ne doivent pas être greffées, ceci s'avérant difficile voire impossible pour des pièces de grandes dimensions.

**[0017]** Compte tenu de ce qui précède, les Inventeurs se sont donc fixé pour but de fournir un procédé qui permette de former un film polymérique, et plus spécifiquement, un film polymérique du type polyarylène sur un substrat métallique spécifique, qui ne nécessite pas le concours d'une cellule électrochimique pour l'application d'un courant et qui permette, qui plus est, l'obtention d'un film polymérique localisé sans nécessiter d'étape d'épargne ou de masquage des parties de substrat qui ne doivent pas être revêtues du film.

## EXPOSÉ DE L'INVENTION

**[0018]** Ainsi l'invention a trait à un procédé de formation d'un film polymérique du type polyarylène sur tout ou partie d'un substrat métallique, caractérisé en ce que le film est formé spontanément par le simple fait d'une mise en contact de la ou les parties du substrat à revêtir du film avec un gel comprenant au moins un sel d'aryldiazonium et au moins un agent gélifiant et caractérisé en ce que le substrat métallique est un substrat métallique réducteur.

**[0019]** Ainsi, selon le procédé de l'invention, la formation d'un film polymérique du type polyarylène s'effectue par simple mise en contact de la ou les parties d'un substrat métallique réducteur que l'on souhaite revêtir avec un gel comprenant au moins un sel d'aryldiazonium et au moins un agent gélifiant. Par simple mise en contact, il s'entend que la formation du film s'effectue par le simple fait de cette mise en contact, c'est-à-dire sans traitement de réduction autre que la mise en contact du gel avec le substrat métallique réducteur, par exemple, sans que soit nécessaire l'application d'un potentiel de réduction externe (à savoir, par exemple, par le biais d'une cellule électrochimique connectée au substrat à revêtir) ou d'un autre traitement de réduction, tel qu'un traitement irradiation UV ou visible.

**[0020]** Les auteurs de la présente invention sont ainsi allés à l'encontre d'un *a priori* technique consistant à penser qu'il n'est pas envisageable de procéder à la formation spontanée d'un film polymérique au moyen d'un gel sans application d'un traitement de réduction externe, par exemple, l'application d'un potentiel de réduction au substrat à revêtir pour réduire le sel d'aryldiazonium et ce notamment pour des questions de cinétique de diffusion du sel d'aryldiazonium vers la surface du substrat. Or, contre toute attente, la simple mise en contact d'un gel comprenant au moins un sel d'aryldiazonium et au moins un agent gélifiant avec la surface d'un substrat métallique réducteur permet la réduction spontanée dudit sel au contact de cette surface et concomitamment la formation spontanée d'un film polymérique du type polyarylène sur cette surface.

**[0021]** Grâce à l'utilisation d'un gel pour procéder à la formation d'un film, il est possible d'accéder aux avantages suivants :

- l'affranchissement vis-à-vis de l'utilisation d'une solution liquide, ce qui constitue un gain important en termes de portabilité et d'adaptabilité du procédé et rendant ainsi possible le traitement de très grandes pièces (par exemple, des pièces relevant du domaine de l'aéronautique) sans avoir besoin de disposer de cuves, ce qui garantit un gain de temps, d'espace, de transport et de coûts ;
- la possibilité de traiter une zone définie d'une pièce (notamment de réaliser des motifs de film précis) sans avoir besoin de passer par une étape d'épargne ou de masquage, comme cela est le cas pour l'utilisation d'une solution ;
- la possibilité de procéder à des retouches sur une pièce abîmée sur certaines zones par simple mise en contact du gel sur les zones concernées ;
- le caractère modulable du procédé, du fait que le gel peut être intégré dans différents dispositifs d'application (par exemple, un stylo d'application, un tube ou un dispositif du type « *roll-on* ») et peut voir sa composition adaptée en fonction des besoins et du résultat recherché (par exemple, par le choix du ou des agents gélifiants, du ou des sels d'aryldiazonium, la concentration en sel(s) d'aryldiazonium, la durée de mise en contact) ;
- la possibilité de pouvoir traiter plusieurs pièces ou plusieurs endroits d'une même pièce avec le même gel, le gel mis en contact une première fois pouvant être retiré après avoir agi et repositionné sur une

autre pièce ou sur un autre endroit de la même pièce, ce retrait et repositionnement pouvant être réitérés, dès lors que la concentration initiale du gel en espèces actives (en l'occurrence, ici, le ou les sels d'aryldiazonium) est suffisante.

**[0022]** Ainsi, l'invention met en œuvre un gel comprenant au moins un sel d'aryldiazonium et au moins un agent gélifiant pour la formation spontanée d'un film à la surface d'un substrat métallique réducteur.

**[0023]** On précise que, par gel, on entend, classiquement, au sens de l'invention, un système chimique consistant en un réseau tridimensionnel constitué d'agent(s) gélifiant(s) (pouvant être qualifiés également de composé(s) à propriété(s) colloïdale(s)) formant une matrice (qui constitue une phase continue solide), au sein de laquelle une phase liquide est piégée (en l'occurrence, la phase liquide piégée au sein de la matrice comprend, classiquement, selon l'invention, le sel d'aryldiazonium).

**[0024]** Plus spécifiquement, les gels utilisés dans le procédé de l'invention peuvent comprendre, comme agent(s) gélifiant(s) (ou composé(s) à propriété(s) colloïdale(s)) :

- des polysaccharides, par exemple, choisis parmi les agaroses, les chitosanes, les xanthanes, les carrhagénanes, les gommes de guar et les mélanges de ceux-ci ;
- des gélatines et, plus spécifiquement, des mélanges de protéines issus d'hydrolyse partielle de peaux, os et/ou cartilages d'origine animale.

**[0025]** Avantageusement, le ou les agents gélifiants utilisés pour la mise en œuvre du procédé de l'invention sont des polysaccharides de la famille des gommes de guar ou sont des gélatines.

**[0026]** Il s'entend que la quantité d'agents gélifiants sera choisie en fonction de la viscosité souhaitée pour le gel, celle-ci pouvant être notamment tributaire de la technique de dépôt retenue pour la mise en contact du gel avec le substrat métallique, à la surface duquel on souhaite former un film.

**[0027]** La phase liquide comprise dans le gel comprend, classiquement, un ou plusieurs solvants, dans lequel ou lesquels le ou les sels d'aryldiazonium sont classiquement dissous.

**[0028]** Plus spécifiquement, le ou les solvants peuvent être des solvants organiques, de l'eau et des mélanges de ceux-ci.

**[0029]** Plus particulièrement, la phase liquide comprise dans le gel peut consister en une solution aqueuse acide comprenant le ou les sels d'aryldiazonium, avantageusement, sous une forme dissoute. A titre d'exemples de solution aqueuse acide, il peut être fait mention d'une solution aqueuse comprenant au moins un acide fort et, plus particulièrement, un acide minéral, tel que :

- l'acide sulfurique $H_2SO_4$, notamment lorsque le substrat métallique réducteur est en aluminium ou alliage d'aluminium ;
- l'acide chlorhydrique en mélange avec de l'acide sulfurique, notamment lorsque le substrat métallique réducteur est en fer ou alliage de fer ;
- l'acide nitrique en mélange avec de l'acide sulfurique, notamment lorsque le substrat métallique réducteur est en cuivre ou alliage de cuivre ;
- l'acide nitrique, l'acide fluorhydrique et les mélanges de ceux-ci, notamment lorsque le substrat métallique réducteur est en titane ou alliage de titane ;
- l'acide nitrique, l'acide sulfurique, les mélanges d'acide nitrique et d'acide sulfurique, l'acide chromique, l'acide phosphorique, notamment lorsque le substrat métallique est en magnésium ou alliage de magnésium.

**[0030]** L'utilisation d'une solution aqueuse acide, outre le fait de faciliter la solubilisation du ou des sels d'aryldiazonium, peut contribuer à supprimer, le cas échéant, la couche de passivation existant à la surface du substrat métallique réducteur, laquelle couche de passivation est classiquement une couche d'oxyde formée spontanément lorsque le substrat métallique réducteur est exposé à l'air et peut gêner ainsi la formation du film.

**[0031]** Selon l'invention, le sel d'aryldiazonium, qui est choisi notamment en fonction de l'utilisation finale du substrat métallique et des éventuelles fonctionnalités que l'on souhaite apporter à ce substrat par le film de polyarylène, peut être tout sel de formule $^{+}N_2$-Ar,$X^{-}$ dans laquelle :

- Ar représente un groupe aryle, ce groupe aryle pouvant comprendre un ou plusieurs cycles aromatiques ou hétéroaromatiques condensés ou non, ce cycle ou l'un au moins de ces cycles pouvant être mono- ou polysubstitué ; et
- $X^{-}$ représente un anion monovalent.

**[0032]** Le ou les substituants portés par le cycle aromatique ou l'un au moins des cycles aromatiques du groupe aryle peuvent être choisis parmi de très nombreux groupes chimiques parmi lesquels on peut notamment citer, à titre d'exemples, les groupes alkyles, halogénoalkyles du type chloro- ou fluoroalkyles, alcoxy, halogénoalcoxy, nitro, cyano, aldéhyde, hydroxyle, cétone, carbonyle, carboxyle, ester, éther, amine, amide, nitrile, sulfonique, les atomes d'halogène.

**[0033]** Avantageusement, le groupe Ar représente un groupe phényle éventuellement substitué par au moins un substituant choisi parmi les groupes alkyles, halogénoalkyles du type chloro- ou fluoroalkyles, alcoxy, halogénoalcoxy, nitro, cyano, aldéhyde, hydroxyle, cétone, carbonyle, carboxyle, ester, éther, amine, amide, nitrile, sulfonique, les atomes d'halogène, le substituant étant, par exemple, un groupe nitro.

**[0034]** Plus spécifiquement, le groupe Ar peut repré-

senter un groupe phényle substitué par au moins un groupe nitro.

**[0035]** De préférence, X est un anion inorganique tel qu'un ion halogénure comme un ion bromure ($Br^-$), iodure ($I^-$) ou chlorure ($Cl^-$), un ion tétrahalogénoborate comme un ion tétrafluoroborate ($BF_4^-$), un ion hydrogénosulfate ($HSO_4^-$), un ion dihydrogénophosphate ($H_2PO_4^-$), un ion nitrate ($NO_3^-$) ou encore un ion chlorate ($ClO_3^-$).

**[0036]** Toutefois, il peut également s'agir d'un anion organique comme un ion acétate ($CH_3CO_2^-$) ou un ion formiate ($HCO_2^-$).

**[0037]** A titre d'exemples de sels d'aryldiazonium susceptibles d'être utilisés, on peut citer le tétrafluoroborate de phényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-méthylphényldiazonium, le tétrafluorobrate de 4-nitrophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-carboxyphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-carboxyméthylphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-chlorométhylphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-bromophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-diéthylaminophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-cyanophényldiazonium, le chlorure de 4-aminophényldiazonium, le chlorure de 4-aminométhylphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-méthoxyphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-heptadécylfluorooctylphényldiazonium et le tétrafluoroborate de 4-acétamido-phényldiazonium.

**[0038]** De manière particulièrement préférée, le groupe aryle du sel d'aryldiazonium est un groupe phényle, portant éventuellement un ou plusieurs substituants, moyennant quoi le film de polyarylène qui est greffé est un film d'un polyphénylène. De manière encore plus spécifique, le groupe aryle du sel d'aryldiazonium est un groupe phényle substitué par un groupe nitro, auquel cas le film formé est un film d'un poly(nitrophénylène).

**[0039]** Conformément à l'invention, le substrat, à la surface duquel se forme un film polymérique du type polyarylène, est un substrat métallique réducteur, c'est-à-dire un substrat comprenant un ou plusieurs éléments métalliques, dont l'un au moins de ces éléments métalliques est apte à réduire le ou les sels d'aryldiazonium.

**[0040]** Avantageusement, un substrat métallique réducteur approprié pour la mise en œuvre de l'invention peut être un substrat comprenant (ou constitué de) de l'aluminium, du titane, du magnésium, du zinc, du cuivre, du fer, du manganèse, du cobalt, du nickel et des alliages de ceux-ci. En particulier, lorsqu'il s'agit d'alliages, il peut s'agir spécifiquement d'alliages d'aluminium, d'alliages de cuivre et de zinc (comme le laiton) ou d'alliages de fer (comme les aciers inoxydables).

**[0041]** La durée de mise en contact pourra être choisie par l'homme du métier de sorte à obtenir le film souhaité, l'obtention du film pouvant être vérifiée par des techniques d'analyse telles que la spectroscopie infrarouge.

**[0042]** Pour déterminer au mieux cette durée de mise en contact, il est envisageable d'effectuer des essais préalables pour déterminer la durée de mise en contact appropriée pour obtenir le film souhaité en fonction de la nature du substrat et du gel.

**[0043]** La mise en contact du gel avec le substrat métallique réducteur peut être effectuée par toutes techniques de dépôt compatibles avec un gel et, en particulier, par l'une des techniques suivantes :

- l'enduction au pinceau ou au rouleau ;
- l'enduction à la racle (connue également sous l'appellation anglo-saxonne « *doctor blade coating* ») ;
- l'enduction via un stylo préalablement rempli par le gel à déposer ;
- l'enduction via un système d'application du type « roll-on » (pouvant être dénommé également applicateur à bille, étant entendu que la bille est l'élément distributeur du gel) ;
- l'enduction via une poche à douille préalablement remplie par le gel à déposer.

**[0044]** L'utilisation du gel et la possibilité d'utiliser ces différentes techniques de dépôt rendent possible le dépôt localisé de gel et, de manière concomitante, la formation d'un film localisé, ce qui rend ce procédé applicable pour :

- la réparation de pièces partiellement abîmées par application localisée du gel sur les zones abîmées ;
- la réalisation de motifs de films précis à la surface d'un substrat, sans avoir besoin de passer par une étape d'épargne ou de masquage des zones du substrat, qui doivent être dépourvues dudit film.

**[0045]** En variante, si la viscosité du gel est suffisamment importante, la mise en contact peut être effectuée par la découpe préalable d'une pièce formée dudit gel et le dépôt de ladite pièce sur la surface du substrat, sur laquelle on souhaite obtenir la formation d'un film.

**[0046]** Le procédé de l'invention peut en outre comprendre une étape préalable de préparation du gel comprenant une étape de mise en contact des différents ingrédients constitutifs du gel, les modalités de cette mise en contact étant fonction des ingrédients employés (notamment, la nature de l'agent gélifiant employé).

**[0047]** Par exemple, lorsque l'agent gélifiant utilisé est une gomme de guar sous forme de poudre, la préparation peut comprendre, par exemple, les opérations suivantes :

- une opération de préparation d'une solution aqueuse acide (par exemple, une solution aqueuse d'acide sulfurique) comprenant le ou les sels d'aryldiazonium ;
- une opération d'ajout au mélange obtenu ci-dessus d'une poudre de gomme de guar.

**[0048]** En revanche, lorsque l'agent gélifiant utilisé est une gélatine sous forme de feuille(s), la préparation du gel peut comprendre, par exemple, les opérations sui-

vantes :

- une opération de préparation d'une solution aqueuse acide (par exemple, une solution aqueuse d'acide sulfurique) comprenant le ou les sels d'aryldiazonium ;
- une opération d'hydratation de la gélatine sous forme de feuille(s) ;
- une opération d'ajout de la gélatine ainsi hydratée à la solution aqueuse acide susmentionnée, cette solution étant préalablement chauffée (par exemple, une température supérieure ou égale à 40°C) pour faciliter la formation du gel.

**[0049]** Les gels préparés peuvent être, avantageusement, stockés dans une enceinte froide, par exemple, un réfrigérateur.

**[0050]** Sans être lié par la théorie, la formation du ou des films à la surface du substrat métallique réducteur selon le procédé de l'invention résulte en un greffage covalent, c'est-à-dire un greffage qui implique la formation de liaisons covalentes entre le film de polyarylène et le substrat métallique réducteur.

**[0051]** Le ou les films revêtant, en tout ou partie, le substrat, peuvent servir de couche primaire d'adhésion, c'est-à-dire d'une couche qui va permette grâce aux groupes chimiques qu'elles portent l'adhésion d'une autre couche. Plus spécifiquement, le ou les films peuvent servir de couche primaire d'adhésion en vue de l'application d'une peinture.

**[0052]** Le ou les films revêtant, en tout ou partie, le substrat, peuvent également assurer la fonction de couche de complexation d'élément(s) métallique(s), dès lors que ce ou ces films comportent au moins un groupe organique apte à complexer (par exemple, un groupe carboxyle ou carboxylate) le ou les éléments métalliques souhaités. Le ou les éléments métalliques ainsi complexés peuvent ensuite être réduits pour former une couche de métallisation à la surface du ou des films.

**[0053]** D'autres caractéristiques et avantages du procédé selon l'invention apparaîtront à la lecture du complément de description qui suit et qui se rapporte à des exemples de mise en œuvre de ce procédé.

**[0054]** Bien entendu, ces exemples ne sont donnés qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne constituent en aucun cas une limitation de cet objet.

## BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

**[0055]** Les figures 1 à 3 représentent des spectres IR illustrant l'évolution de la transmittance T (en %) en fonction du nombre d'ondes N (en $cm^{-1}$), ces spectres étant obtenus dans le cadre de la mise en œuvre des exemples 1 et 2 exposés ci-dessous.

## EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE MISE EN ŒUVRE PARTICULIERS

EXEMPLE 1

**[0056]** Cet exemple illustre la formation d'un film de poly(4-nitrophénylène) à la surface d'un substrat en alliage d'aluminium conformément au procédé de l'invention, les réactifs et objets mis en jeu étant les suivants :

- du tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium ;
- une solution aqueuse d'acide sulfurique $H_2SO_4$ 1 M ;
- en tant qu'agent gélifiant, de la gomme de guar ;
- un substrat en un alliage d'aluminium, dit alliage Al2024.

**[0057]** L'alliage Al2024 est un alliage de haute résistance à l'effort, généralement utilisé dans le domaine de l'aéronautique et considéré comme idéal pour le façonnage et l'usinage.

**[0058]** La composition de cet alliage est la suivante :

| Elément | Teneur (en %) |
|---|---|
| Si | 0,5 |
| Fe | 0,5 |
| Cu | 3,8-4,9 |
| Mn | 0,3-0,9 |
| Mg | 1,2-1,8 |
| Cr | 0,10 |
| Zn | 0,25 |
| Ti | 0,15 |
| Autres éléments | 0,15 |
| Aluminium | Le reste |

**[0059]** Du tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium sous forme de poudre (876,6 mg pour 1L) est ajouté à une solution aqueuse d'acide sulfurique 1 M (1 L), la concentration en tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium étant ainsi de $3,7 * 10^{-3}$ M. Le mélange résultant est passé aux ultrasons pendant 10 minutes.

**[0060]** Puis l'agent gélifiant du type gomme de guar (16 g pour 1L) est ajouté progressivement, à température ambiante et de façon manuelle au moyen d'une spatule.

**[0061]** Le gel obtenu est ensuite appliqué à la spatule à raison d'environ 0,2 $mL/cm^2$ sur le substrat en alliage Al2024 et laissé en pose pendant 5 minutes.

**[0062]** Le substrat ainsi revêtu est ensuite abondamment rincé à l'eau puis séché sous air comprimé.

**[0063]** Le substrat ainsi traité est caractérisé par spectroscopie infrarouge, le spectre obtenu étant illustré par la figure 1 jointe en annexe. Il ressort, de ce spectre, deux bandes intenses à 1350 et 1520 $cm^{-1}$ caractéristiques de la présence de groupes nitro $-NO_2$ et une autre bande à

1600 $cm^{-1}$ caractéristique de la présence de groupes phényles. Ce spectre confirme la présence d'un film en poly(4-nitrophényle) à la surface du substrat.

**[0064]** Le substrat est ensuite passé aux ultrasons pendant 5 minutes dans l'éthanol. A l'issue de ce traitement, un spectre IR est à nouveau enregistré comme illustré par la figure 2 jointe en annexe. Il demeure inchangé par rapport au spectre précédent, ce qui atteste du fait que le film n'est pas physisorbé mais est greffé de manière covalente au substrat.

EXEMPLE 2

**[0065]** Cet exemple illustre la formation d'un film de poly(4-nitrophénylène) à la surface d'un substrat en alliage d'aluminium conformément au procédé de l'invention, les réactifs et objets mis en jeu étant les suivants :

- du tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium ;
- une solution aqueuse d'acide sulfurique $H_2SO_4$ 1 M ;
- en tant qu'agent gélifiant, de la gélatine ;
- un substrat en un alliage d'aluminium, dit alliage Al2024, de composition identique à celui de l'exemple 1 ci-dessus.

**[0066]** Du tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium sous forme de poudre (876,6 mg pour 1L) est ajouté à une solution aqueuse d'acide sulfurique 1 M (1 L), la concentration en tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium étant ainsi de 3,7 * $10^{-3}$ M. Le mélange résultant est passé aux ultrasons pendant 10 minutes.

**[0067]** En parallèle, l'agent gélifiant du type gélatine (18,9 g pour 1L) est plongé dans de l'eau froide pendant 5 minutes pour l'hydrater. Il est ensuite égoutté et ajouté au mélange précédent à 40°C. Un mélange manuel est réalisé avec une spatule et le tout est placé au réfrigérateur pendant 3 heures.

**[0068]** Le gel obtenu est ensuite appliqué à la spatule à raison d'environ 0,2 $mL/cm^2$ sur un substrat en alliage Al2024 et laissé en pose pendant 5 minutes.

**[0069]** Le substrat ainsi revêtu est ensuite abondamment rincé à l'eau puis séché sous air comprimé.

**[0070]** Le substrat ainsi traité est caractérisé par spectroscopie infrarouge, le spectre obtenu étant illustré par la figure 3 jointe en annexe. Il ressort, de ce spectre, deux bandes intenses à 1350 et 1520 $cm^{-1}$ caractéristiques de la présence de groupes nitro -$NO_2$ et une autre bande à 1600 $cm^{-1}$ caractéristique de la présence de groupes phényles. Ce spectre confirme la présence d'un film en poly(4-nitrophényle) à la surface du substrat.

## Revendications

1. Procédé de formation d'un film polymérique du type polyarylène sur tout ou partie d'un substrat métallique, **caractérisé en ce que** le procédé consiste en les étapes suivantes :

   - mise en contact de la ou les parties du substrat à revêtir du film avec un gel comprenant au moins un sel d'aryldiazonium et au moins un agent gélifiant ; et
   - formation spontanée dudit film,

   où le substrat métallique est un substrat métallique réducteur.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le ou les agents gélifiants sont choisis parmi :

   - les polysaccharides, par exemple, choisis parmi les agaroses, les chitosanes, les xanthanes, les carrhagénanes, les gommes de guar et les mélanges de ceux-ci ;
   - les gélatines et, plus spécifiquement, des mélanges de protéines issus d'hydrolyse partielle de peaux, os et/ou cartilages d'origine animale.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le ou les agents gélifiants sont choisis parmi des polysaccharides de la famille des gommes de guar.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le ou les agents gélifiants sont choisis parmi les gélatines.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le gel comprend une phase liquide comprenant un ou plusieurs solvants.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel la phase liquide consiste en une solution aqueuse acide.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la solution aqueuse acide est une solution comprenant au moins un acide fort.

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, dans lequel la solution aqueuse acide est une solution aqueuse d'acide sulfurique $H_2SO_4$.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le sel d'aryldiazonium répond à la formule $^+N_2$-Ar,$X^-$ dans laquelle :

   - Ar représente un groupe aryle, ce groupe aryle pouvant comprendre un ou plusieurs cycles aromatiques ou hétéroaromatiques condensés ou non, ce cycle ou l'un au moins de ces cycles pouvant être mono- ou polysubstitué ; et
   - $X^-$ représente un anion monovalent.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel Ar représente un groupe phényle éventuellement substitué par au moins un substituant choisi parmi les

groupes alkyles, halogénoalkyles du type chloro- ou fluoroalkyles, alcoxy, halogénoalcoxy, nitro, cyano, aldéhyde, hydroxyle, cétone, carbonyle, carboxyle, ester, éther, amine, amide, nitrile, sulfonique, les atomes d'halogène.

**11.** Procédé selon la revendication 9 ou 10, dans lequel Ar représente un groupe phényle substitué par au moins un groupe nitro.

**12.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, dans lequel X est :

- un anion inorganique choisi parmi les ions halogénures, les ions tétrahalogénoborates, un ion hydrogénosulfate ($HSO_4^-$), un ion dihydrogéno-phosphate ($H_2PO_4$), un ion nitrate ($NO_3^-$), un ion chlorate ($ClO_3^-$) ;
- un anion organique choisi parmi un ion acétate ($CH_3CO_2^-$) ou un ion formiate ($HCO_2^-$).

**13.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le sel d'aryldiazonium est choisi parmi le tétrafluoroborate de phényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-méthyl-phényldiazonium, le tétrafluorobrate de 4-nitrophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-carboxyphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-carboxyméthylphényl-diazonium, le tétrafluoroborate de 4-chlorométhylphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-bromophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-diéthylaminophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-cyanophényldiazonium, le chlorure de 4-aminophényldiazonium, le chlorure de 4-aminométhylphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-méthoxyphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-heptadécylfluorooctylphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-acétamido-phényldiazonium.

**14.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat métallique réducteur est un substrat comprenant de l'aluminium, du titane, du magnésium, du zinc, du cuivre, du fer, du manganèse, du cobalt, du nickel et des alliages de ceux-ci.

**15.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la mise en contact du gel avec le substrat métallique réducteur est effectuée par l'une des techniques suivantes :

- l'enduction au pinceau ou au rouleau ;
- l'enduction à la racle ;
- l'enduction via un stylo préalablement rempli par le gel à déposer ;
- l'enduction via un système du type « roll-on » ; ou
- l'enduction via une poche à douille préalablement remplie par le gel à déposer.

**Patentansprüche**

**1.** Verfahren zum Bilden eines Polymerfilms vom Typ Polyarylen auf einem Metallsubstrat oder einem Teil davon, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren aus den folgenden Schritten besteht:

- Inkontaktbringen des oder der Teile des mit dem Film zu beschichtenden Substrats mit einem Gel, das mindestens ein Aryldiazoniumsalz und mindestens ein Geliermittel umfasst; und
- spontanes Bilden des Films,

wobei das Metallsubstrat ein reduzierendes Metallsubstrat ist.

**2.** Verfahren nach Anspruch 1, wobei dem das oder die Geliermittel ausgewählt sind aus:

- Polysacchariden, die zum Beispiel aus Agarosen, Chitosanen, Xanthanen, Carrageenen, Guargummen und Mischungen davon ausgewählt werden;
- Gelatine und insbesondere Mischungen von Proteinen, die aus der partiellen Hydrolyse von Häuten, Knochen und/oder Knorpeln tierischen Ursprungs stammen.

**3.** Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das oder die Geliermittel aus Polysacchariden der Guargummenfamilie ausgewählt werden.

**4.** Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das oder die Geliermittel aus Gelatine ausgewählt werden.

**5.** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gel eine flüssige Phase umfasst, die ein oder mehrere Lösungsmittel umfasst.

**6.** Verfahren nach Anspruch 5, wobei die flüssige Phase aus einer sauren wässrigen Lösung besteht.

**7.** Verfahren nach Anspruch 6, wobei die saure wässrige Lösung eine Lösung ist, die mindestens eine starke Säure umfasst.

**8.** Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei die saure wässrige Lösung eine wässrige Schwefelsäurelösung $H_2SO_4$ ist.

**9.** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Aryldiazoniumsalz der Formel $^+N_2$-Ar,$X^-$ entspricht, in der:

- Ar für eine Arylgruppe steht, wobei die Aryl-

gruppe einen oder mehrere aromatische oder heteroaromatische Ringe, kondensiert oder nicht, umfassen kann, wobei der Ring oder mindestens einer der Ringe mono- oder polysubstituiert sein kann; und
- $X^-$ für ein einwertiges Anion steht.

**10.** Verfahren nach Anspruch 9, wobei Ar für eine Phenylgruppe steht, die gegebenenfalls durch mindestens einen Substituenten substituiert ist, der aus Alkyl-, Halogenalkyl- vom Typ Chlor- oder Fluoralkyl, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, Nitro-, Cyano-, Aldehyd-, Hydroxyl-, Keton-, Carbonyl-, Carboxyl-, Ester-, Ether-, Amin-, Amid-, Nitril- und Halogenatomen ausgewählt wird.

**11.** Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, wobei Ar für eine Phenylgruppe steht, die durch mindestens eine Nitrogruppe substituiert ist.

**12.** Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei X:

- ein anorganisches Anion ist, das aus Halogenid-Ionen, Tetrahalogenborat-Ionen, einem Hydrogensulfat-Ion ($HSO_4^-$), einem Dihydrogenphosphat-Ion ($H_2PO_4^-$), einem Nitrat-Ion ($NO_3^-$) und einem Chlorat-Ion ($ClO_3^-$) ausgewählt wird;
- ein organisches Anion ist, das aus einem Acetat-Ion ($CH_3CO_2^-$) oder einem Formiat-Ion ($HCO_2^-$) ausgewählt wird.

**13.** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Aryldiazoniumsalz aus Phenyldiazoniumtetrafluorborat, 4-Methylphenyldiazoniumtetrafluorborat, 4-Nitrophenyldiazoniumtetrafluorbrat, 4-Carboxyphenyldiazoniumtetrafluorborat, 4-Carboxymethylphenyldiazoniumtetrafluorborat, 4-Chlormethylphenyldiazoniumtetrafluorborat, 4-Bromphenyldiazoniumtetrafluorborat, 4-Diethylaminophenyldiazoniumtetrafluorborat, 4-Cyanophenyldiazoniumtetrafluorborat, 4-Aminophenyldiazoniumchlorid, 4-Aminomethylphenyldiazoniumchlorid, 4-Methoxyphenyldiazoniumtetrafluorborat, 4-Heptadecylfluoroctylphenyldiazoniumtetrafluorborat und 4-Acetamidophenyldiazoniumtetrafluorborat ausgewählt wird.

**14.** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das reduzierende Metallsubstrat ein Substrat ist, das Aluminium, Titan, Magnesium, Zink, Kupfer, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und Legierungen davon umfasst.

**15.** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Inkontaktbringen des Gels mit dem reduzierenden Metallsubstrat durch eine der folgenden Techniken erfolgt:

- Beschichten mit einem Pinsel oder einer Rolle;
- Rakelbeschichten;
- Beschichten mithilfe eines Stifts, der zuvor mit dem aufzutragenden Gel befüllt wurde;
- Beschichten mithilfe eines "Roll-on"-Systems; oder
- Beschichten mithilfe eines Spritzbeutels, der zuvor mit dem aufzutragenden Gel befüllt wurde.

**Claims**

**1.** Method for forming a polymeric film of the polyarylene type over all or part of a metal substrate, **characterised in that** the method consists of the following steps:

- putting the part or parts of the substrate to be coated with the film in contact with a gel comprising at least one aryldiazonium salt and at least one gelling agent; and
- spontaneously forming said film,

wherein said metal substrate is a reducing metal substrate.

**2.** Method according to claim 1, wherein the gelling agent or agents are selected from:

- polysaccharides, for example selected from agaroses, chitosans, xanthans, carrageenans, guar gums and mixtures thereof;
- gelatins, and more specifically mixtures of proteins resulting from the partial hydrolysis of skins, bones and/or cartilages of animal origin.

**3.** Method according to claim 1 or 2, wherein the gelling agent or agents are selected from polysaccharides of the guar gum family.

**4.** Method according to claim 1 or 2, wherein the gelling agent or agents are selected from gelatins.

**5.** Method according to any one of the preceding claims, wherein the gel comprises a liquid phase comprising one or more solvents.

**6.** Method according to claim 5, wherein the liquid phase consists of an acid aqueous solution.

**7.** Method according to claim 6, wherein the acid aqueous solution is a solution comprising at least one strong acid.

**8.** Method according to claim 6 or 7, wherein the acid

aqueous solution is an aqueous solution of sulphuric acid $H_2SO_4$.

**9.** Method according to any one of the preceding claims, wherein the aryldiazonium salt complies with the formula $^+N_2$-Ar,$X^-$ wherein:

- Ar represents an aryl group, this aryl group being able to comprise one or more aromatic or heteroaromatic rings, condensed or not, this ring or at least one of these rings being able to be mono- or polysubstituted; and
- $X^-$ represents a monovalent anion.

**10.** Method according to claim 9, wherein Ar represents a phenyl group optionally substituted with at least one substituent selected from the alkyl or halogenoalkyl groups of the chloro- or fluoroalkyl, alkoxy, halogenoalkoxy, nitro, cyano, aldehyde, hydroxyl, ketone, carbonyl, carboxyl, ester, ether, amine, amide, nitrile or sulfonic type or halogen atoms.

**11.** Method according to claim 9 or 10, wherein Ar represents a phenyl group substituted with at least one nitro group.

**12.** Method according to any one of claims 9 to 11, wherein X is:

- an inorganic anion selected from halide ions, tetrahalogenoborates ions, a hydrogen sulfate ion ($HSO_4^-$), a dihydrogen phosphate ion ($H_2PO_4^-$), a nitrate ion ($NO_3^-$), a chlorate ion ($ClO_3^-$);
- an organic anion selected from an acetate ion ($CH_3CO_2^-$) or a formiate ion ($HCO_2^-$).

**13.** Method according to any one of the preceding claims, wherein the aryldiazonium salt is selected from phenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-methylphenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-nitrophenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-carboxyphenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-carboxymethylphenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-chloromethylphenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-bromophenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-diethylaminophenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-cyanophenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-aminophenyldiazonium chloride, 4-aminomethylphenyldiazonium chloride, 4-methoxyphenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-heptadecylfluorooctylphenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-acetamido-phenyldiazonium tetrafluoroborate.

**14.** Method according to any one of the preceding claims, wherein the reducing metal substrate is a substrate comprising aluminium, titanium, magnesium, zinc, copper, iron, manganese, cobalt, nickel and alloys thereof.

**15.** Method according to any one of the preceding claims, wherein putting the gel in contact with the reducing metal substrate is implemented by one of the following techniques:

- coating by brush or roller,
- coating by doctor blade,
- coating via a pen previously filled with the gel to be deposited;
- coating via a system of the roll-on type; or
- coating via a piping bag previously filled with the gel to be deposited.

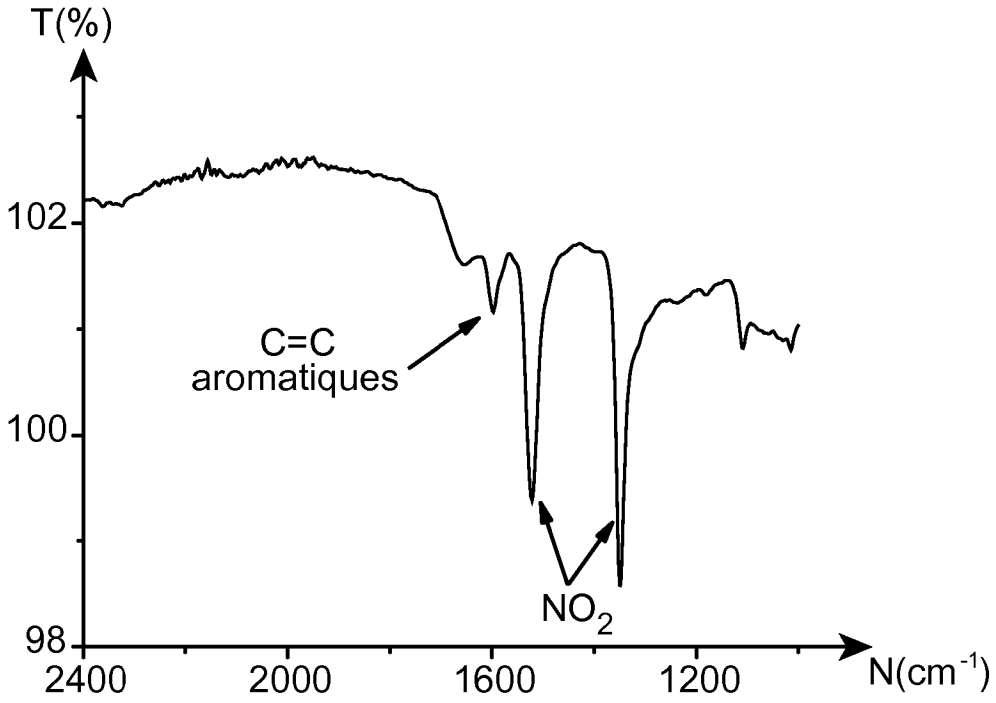
T(%)
102
100
98
C=C
aromatiques
NO2
2400
2000
1600
1200
N(cm-1)

FIG. 1

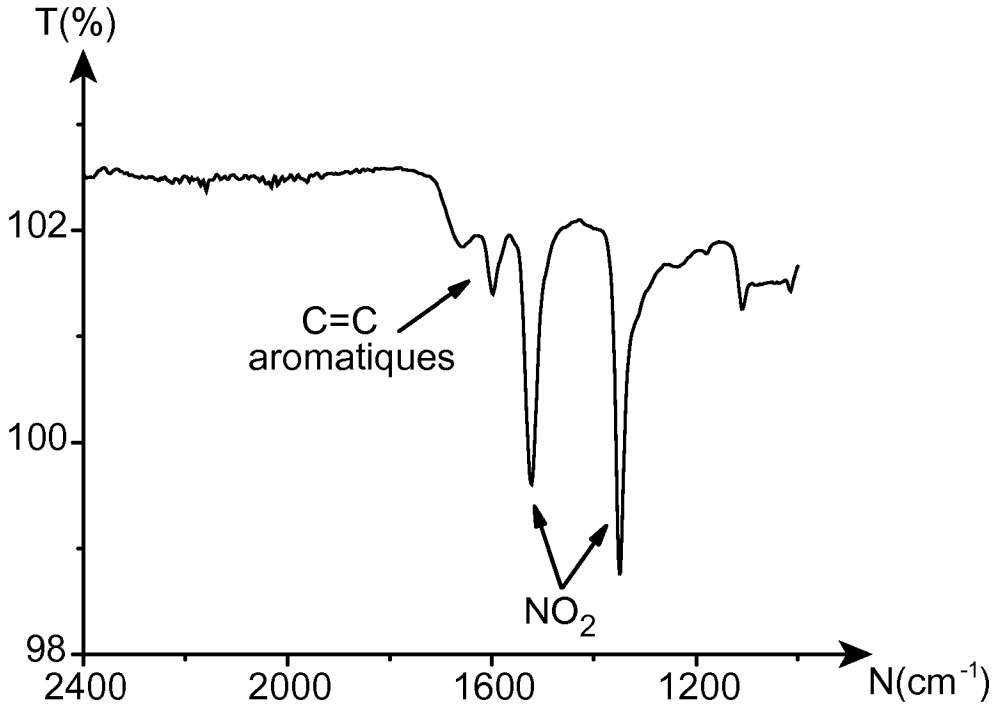
T(%)
102
100
98
C=C
aromatiques
NO2
2400
2000
1600
1200
N(cm-1)

FIG. 2

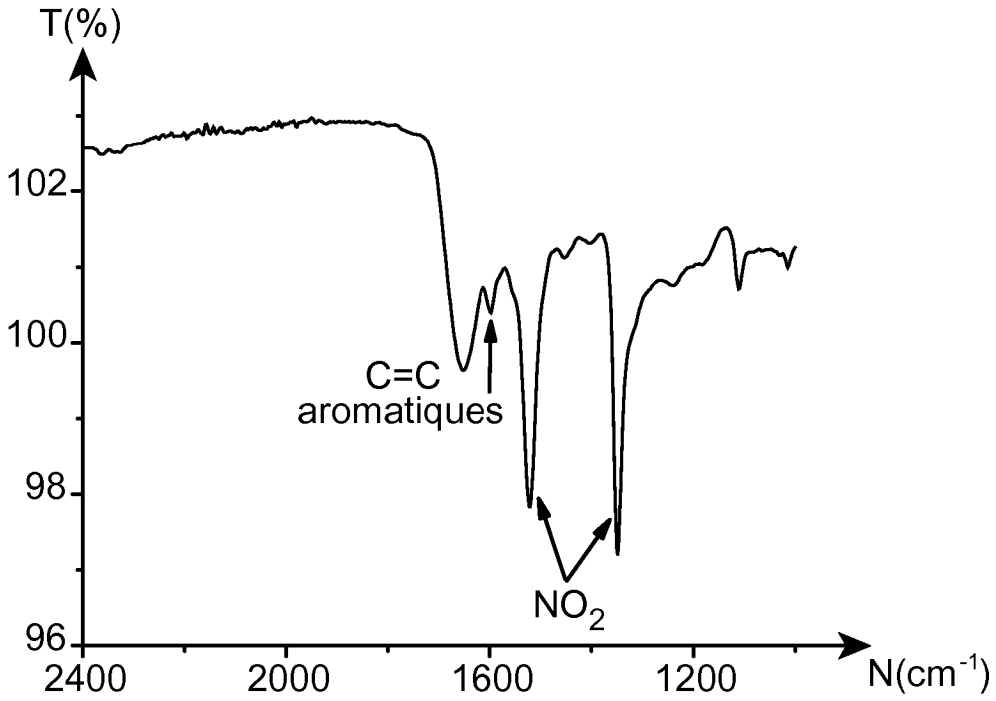


FIG. 3

## RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

### Littérature non-brevet citée dans la description


- **M. DELAMAR et al.** *Journal of the American Chemical Society*, 1992, vol. 114, 5883-5884 **[0005]**
- **P. ABIMAN** ; **G. G. WILDGOOSE** ; **R. G. COMPTON**. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2008, vol. 21 (6), 433-439 **[0009]**
- **M. PANDURANGAPPA** ; **T. RAMAKRISHNAPPA**. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, vol. 12 (11), 1411-1419 **[0009]**
- **F. BARRIÈRE** ; **A. J. DOWNARD**. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, vol. 12 (10), 1231-1244 **[0012]**
- *Chemistry of Materials*, vol. 17 (15), 3968-3975 **[0013]**