

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 78400001.0

(51) Int. Cl.²: **C 08 G 65/44, C 25 D 13/06,**
C 25 D 13/08

(22) Date de dépôt: 01.06.78

(30) Priorité: 10.06.77 FR 7717851

(43) Date de publication de la demande:
20.12.78 Bulletin 78/1

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE FR GB NL SE

(71) Demandeur: **AGENCE NATIONALE DE VALORISATION
DE LA RECHERCHE (ANVAR),
13, Rue Madeleine Michelis,
F-92522 Neuilly-sur-Seine (FR)**

(72) Inventeur: **Dubois, Jacques Emile,
100 rue de Rennes,
F-75006 Paris (FR)**

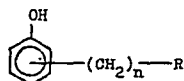
(72) Inventeur: **Pham, Minh-Chau,
45 bis route de Montesson,
F-78110 Le Vesinet, Yvelines (FR)**

(72) Inventeur: **Lacaze, Pierre Camille,
Fondation Avicenne 27 boulevard Jourdan,
F-75690 Paris Cédex 14 (FR)**

(74) Mandataire: **Akerman, Casimir et al,
23 boulevard de Strasbourg,
F-75010 Paris (FR)**

(54) **Films d'oxydes de polyphénylène comportant des groupes réactifs, leur préparation par voie électrochimique et leur usage.**

(57) **Films d'oxydes de polyphénylène comportant des groupes réactifs et leur préparation par voie électrochimique.**
Films obtenus à partir de monomères répondant à la formule:



dans laquelle

R représente un groupe acyle de 1 à 7 atomes de carbone, un groupe hydroxy, carboxy, alcoxy-carbonyle, amino, alkylamino ou phénylamino, et n est un nombre entier qui peut être nul dans le cas où R est un groupe acyle.

Usage pour la fixation par voie chimique d'enzymes, résines, laques ou peintures, notamment sur des surfaces métalliques ou métallisées.

EP 0 000 107 A1

1

TITRE MODIFIÉ
voir page de garde

Films d'oxydes de polyphénylène comportant des groupes réactifs et leur préparation par voie électrochimique.

La présente invention a pour objet des films d'oxydes de polyphénylène comportant des groupes réactifs
5 et leur préparation par voie électrochimique.

L'invention concerne plus particulièrement de nouveaux polymères comportant des groupes chimiques réactifs et qui sont préparés par voie électrolytique et déposés sous forme de films sur des surfaces métalliques.

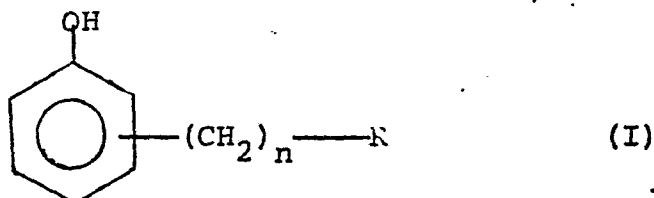
10 La polymérisation par oxydation électrolytique du phénol et de certains de ses dérivés ainsi que le dépôt sur des surfaces métalliques des films polymères obtenus sont connus d'après le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2.961.384. Par ailleurs, l'obtention de films
15 polymères à partir de phénols disubstitués en positions 2 et 6 et leur dépôt électrolytique sur des métaux tels que le fer, le cuivre et le nickel sont décrits dans le brevet français N° 74.16158. Ces couches polymères sont très adhérentes, hydrophobes et uniformes et trouvent leur
20 application dans la protection des métaux.

Bien entendu, les divers polymères ainsi obtenus ne comportent pas de groupes réactifs. Certains auteurs ont cependant réussi à introduire des groupes chimiques réactifs dans des films polymères par des méthodes
25 physiques élaborées. Dans un tel cas, des groupes carbonyles ont été introduits sur la surface du polymère (poly-

propylène) par action de l'oxygène après une irradiation de la surface par UV ou électrons (K. KATO, J. of Applied Polymer Science, 19 (1975), p.951-957). On a également pu introduire des groupes NH_2 par le procédé de la décharge électrique. (J.R. Hollahan et Coll. J. Appl. Polym. Science, 13, (1969), p.807). Les rares groupes réactifs ainsi introduits dans les films sont distribués au hasard et par ailleurs les films ont tendance à vieillir en raison du grand nombre d'espèces radicalaires piégées (M. MILLARD, Synthesis of Organic Polymer Films in Plasmas, Chap. V, p.177, dans technics and Application of Plasma Chemistry. J.H. HOLLAHAN et A.T. BELL, 1974, J. WILEY).

Le but de la présente invention est de réaliser, par le procédé de polymérisation électrolytique mentionné ci-dessus, la synthèse de polymères réactifs qui se caractérisent par la présence, dans chaque maillon de leur chaîne, de groupes fonctionnels capables de réagir selon une réaction chimique spécifique.

Les films polymères de l'invention sont obtenus à partir de phénols répondant à la formule



dans laquelle

- R représente un groupe acyle de 1 à 7 atomes de carbone, un groupe hydroxy, carboxy, alcoxycarbonyle, amino, alkylamino ou phénylamino, et
- n est un nombre entier, qui peut être nul dans le cas où R est un groupe acyle.

L'invention concerne plus particulièrement les films polymères obtenus à partir de monomères de formule (I) dans laquelle $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}$ représente un groupe formyle, acétyle, propionyle, benzoyle, oxo-3 butyle, hydroxyméthyle, carboxyméthyle aminoéthyle ou anilinoéthyle.

Les polymères de l'invention comportent donc comme groupe fonctionnel réactif un groupe carbonyle, hydroxy, carboxy ou amino par motif.

Selon l'invention les films polymères sont préparés par oxydation anodique des phénols monomères (I) dans un bain électrolytique alcoolique et fortement basique. Les polymères formés se déposent directement sur l'anode, le cas échéant un substrat conducteur - ou rendu conducteur - que l'on désire revêtir d'une mince couche de polymère.

Les alcools utilisables pour le bain sont des alcools inférieurs, tels que le méthanol, éthanol, propanol ou isopropanol, ou un mélange d'alcool inférieur et de polyol tel que le glycol ou le glycérol.

Les bases fortes peuvent être par exemple l'hydroxyde de sodium ou de potassium, ou bien l'amidure de sodium. Leur concentration peut être de 0,05 à 1 M, de préférence 0,1 à 0,3 M pour assurer le bon déroulement de l'électrolyse.

Le phénol monomère est utilisé à des concentrations d'au moins 6 g/l d'électrolyte, de préférence de 12 à 25 g/l.

Par ailleurs il est recommandé de prévoir environ 3 g de monomère par dm^2 de substrat à revêtir.

L'anode ou le substrat conducteur devant être recouvert par le polymère de l'invention peut être constitué par la plupart des métaux courants tels que le fer, l'argent, le nickel, le chrome, le cuivre, l'or, le platine, etc., ou leurs alliages.

L'électrolyse est effectuée dans une cuve (par exemple en acier) de manière habituelle à température ambiante avec une tension de sortie initiale du générateur de l'ordre de 10 Volt et une densité de courant initiale de 0,1 à 1 A/dm^2 . Le film polymère se forme rapidement sur la surface de l'anode (ou du substrat) et un recouvrement total, obtenu en général entre 5 à 30 minutes, peut être décelé lorsque le courant devient très faible.

Après l'électrolyse, le substrat revêtu du film polymère est lavé à l'eau puis à l'alcool afin d'éliminer les traces résiduelles de base, de phénol monomère et des produits secondaires éventuels.

Les films polymères obtenus selon l'invention sont

homogènes, continus, uniformes, de faible épaisseur (300 à 3500 Å selon le polymère) insolubles dans l'eau et les alcools, très adhérents et hydrophiles selon le groupe réactif qu'ils comportent.

5 Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemple 1 :

Polymère de l'alcool métahydroxybenzylique ou poly(oxyde de hydroxyméthyl-2 phénylène-1,4).

On effectue l'électrolyse d'une solution de 0,62 g
10 (0,1 M) d'alcool métahydroxybenzylique et 0,6 g d'hydroxyde de sodium (0,3 M) dans 50 cm³ d'alcool méthylique en utilisant comme anode du cuivre massif ayant une surface de 12 cm². On applique une différence de potentiel

$\Delta V = 0,94$ volt par rapport à une électrode de calomel saturé (ECS). La densité de courant est initialement $i_i =$
15 2 mA/cm² et tombe à $i_f = 0,5$ mA/cm² au bout de $t =$ 40 minutes.

On obtient un film ayant une épaisseur de 2500 Å mesuré avec un appareil interférentiel Tolansky monté sur
20 un microscope métallographique Leitz.

Exemple 2 :

Polymère de l'acide o-hydroxyphénylacétique ou poly(oxyde de carboxyméthyl-2 phénylène-1,4).

De la même manière que dans l'exemple 1, on effectue l'électrolyse d'une solution de 0,76 g (0,1 M) d'acide
25 salicylique et 0,6 g de NaOH dans 50 cm³ d'alcool méthylique, en utilisant comme anode un miroir de fer (fer évaporé sur une plaque de verre) et en appliquant une tension de $\Delta V = 0,85$ V/ECS

30 $i_i = 3$ mA/cm² $i_f = 0,1$ mA/cm² $t = 25$ mn

On obtient un film polymère ayant 1200 Å d'épaisseur.

Exemple 3 :

Polymère de la p-hydroxyphényl-2 éthylamine ou poly(oxyde d'aminoéthyl-4 phénylène-1,2).

35 a) De la même manière que dans l'exemple 1, on effectue l'électrolyse d'une solution méthanolique (50 cm³) de

0,68 g de parahydroxyphényl-2 éthylamine (Tyramine) et de 0,6 g de NaOH en utilisant une anode en cuivre massif de 18 cm^2 . $\Delta V = 0,5 \text{ V/ECS}$.

$$i_i = 1,55 \text{ mA/cm}^2 \quad i_f = 0,06 \text{ mA/cm}^2 \quad t = 40 \text{ mn}$$

5 Le film obtenu a $2\ 500 \text{ \AA}$ d'épaisseur.

b) On a répété l'expérience ci-dessus en remplaçant l'anode de cuivre par un miroir de fer de $8,8 \text{ cm}^2$. $\Delta V = 0,9 \text{ V/ECS}$.

$$i_i = 3,8 \text{ mA/cm}^2 \quad i_f = 0,1 \text{ mA/cm}^2 \quad t = 30 \text{ mn}$$

Exemple 4 :

10 Polymère de N-o-hydroxybenzyl-aniline ou poly (oxyde d'anilino-méthyl-2 phénylène-1,4).

a) On a effectué l'électrolyse de la même manière que dans les exemples précédents mais en faisant varier la différence de potentiel ΔV de 0 à $1,3 \text{ V/ECS}$ et en utilisant
15 un miroir de fer de 9 cm^2 .

$$i_{\text{max}} \simeq 10 \text{ mA} \quad i_f = 0,8 \text{ mA} \quad t = 8 \text{ mn (temps de balayage)}.$$

Epaisseur du film : $3000 \text{ \AA}$

b) On a répété l'expérience avec du fer massif (7 cm^2) et tension constante.

$$20 \quad \Delta V = 0,7 \text{ V. } i_i = 2,2 \text{ mA/cm}^2 \quad i_f = 0,03 \text{ mA/cm}^2 \\ t = 4 \text{ mn}$$

Exemple 5 :

Polymère de p-hydroxyphényl-4 butanone-2.

a) De la même manière que dans les exemples 1 à 3,
25 on effectue l'électrolyse de 0,82 g (0,1M) de p-hydroxyphényl-4 butanone-2 en utilisant une anode de fer massif de 5 cm^2 .

$$i_i = 36 \text{ mA/cm}^2 \quad i_f = 7 \text{ mA/cm}^2 \quad t = 5 \text{ mn}$$

épaisseur du film : $3\ 500 \text{ \AA}$.

30 b) on utilise une anode d'acier de 10 cm^2 .

$$i_i = 40 \text{ mA/cm}^2 \quad i_f = 22 \text{ mA/cm}^2 \quad t = 1 \text{ mn.}$$

c) On utilise une anode en titane massif de 16 cm^2 .

$$i_i = 21 \text{ mA/cm}^2 \quad i_f = 0,18 \text{ mA/cm}^2 \quad t = 5 \text{ mn.}$$

Dans le tableau I ci-joint sont rassemblés, en plus des exemples précédents, divers phénols substitués qui ont été polymérisés selon l'invention. Toutes les polymérisations ont été suivies in situ par polaromicrotri-
5 bométrie (PMT) qui permet de détecter les modifications physicochimiques sur la surface métallique (voir par exemple J.E. DUBOIS, P.C. LACAZE, R. COURTEL, C.C. HERMANN, D. MAUGIS, J. of Electrochem. Soc., 122, (1975) p 1574).

TABLEAU I

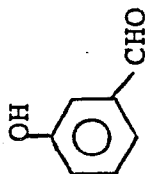
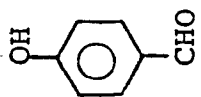
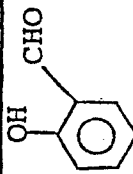
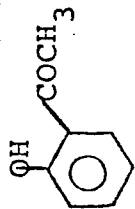
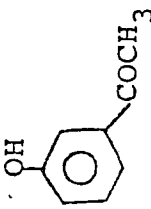
Composé N°	Monomère	Epaisseur (Å)	Potentiel d'oxydation E _{ox} / ECS (V)				
			Fe	Cu	Pt	Ni	
1		400	0,57	0,29	0,35	0,41	
2		300	0,47	0,33	0,34	0,41	
3		300	0,53	0,37	0,41	0,45	
4		400	0,49	0,34	0,35	0,39	
5		300	0,47	0,32	0,32	0,34	

TABLEAU (SUITE)

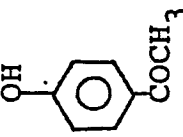
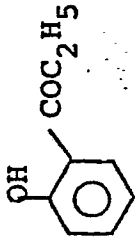
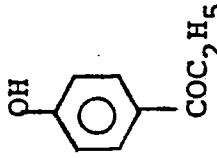
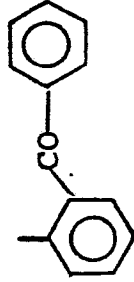
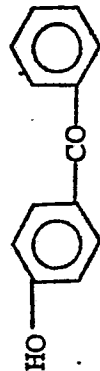
Composé N°	Monomère	Epaisseur (A)	Potentiel d'oxydation $E_{ox} / ECS (V)$				
			Fe	Cu	Pt	Ni	
6		300	0,47	0,33	-	0,41	
7		700	0,57	0,36	0,54	0,36	
8		300	0,5	0,3	0,43	0,4	
9		300	0,45	0,36	0,39	-	
10		300	0,45	0,28	-	0,34	

TABLEAU I (SUITE)

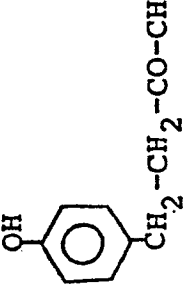
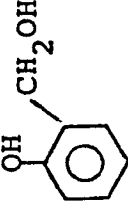
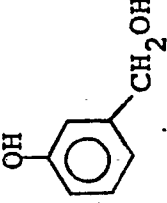
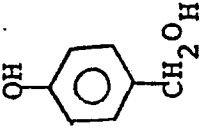
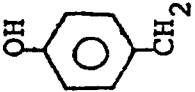
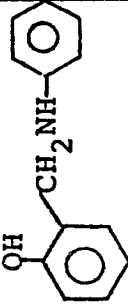
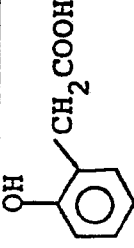
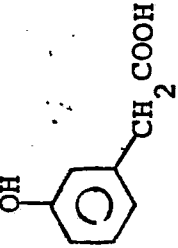
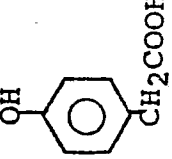
Composé N°	Monomère	Epaisseur (Å)	Potentiel d'oxydation E _{ox} / ECS (V)				
			Fe	Cu	Pt	Ni	
11		3500	0,46	0,23	0,18	0,22	
12		2500	0,42	0,22	0,20	0,22	
13		2500	0,51	0,51	0,25	0,28	
14		2500	0,46	0,24	0,16	0,31	

TABLEAU (SUITE ET FIN)

Composé N°	Monomère	Epaisseur (A)	Potentiel d'oxydation E _{ox} / ECS (V)				
			Fe	Cu	Pt	Ni	
15		2500	0,32	—	0,18	0,37	
16		3000	0,46	—	0,13	—	
17		1200	0,49	0,18	0,12	—	
18		1500	0,52	0,27	0,18	0,55	
19		1150	0,49	—	0,15	0,56	

Les films polymères ont été traités par des agents chimiques caractéristiques pour la vérification de la présence et de la réactivité des groupes chimiques fonctionnels. Les polymères comportant le groupe carbonyle ont
5 été traités par une solution éthanolique de 1 % de dinitro-2,4 phényl-hydrazine (2,4 DNPH) et de 2 % HCl concentré ; les électrodes étaient trempées pendant 5 minutes dans cette solution à l'ébullition puis lavées dans de l'éthanol par agitation ultrasonique. Les polymères compor-
10 tant le groupe hydroxy ou amino ont été traités par du chlorure d'acétyle.

Les films polymères de l'invention ainsi que les films traités par les agents chimiques ont été identifiés par spectroscopie IR à réflexions multiples et/ou par
15 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

Dans le tableau II suivant sont indiqués les pics caractéristiques des groupes chimiques pour des polymères dont les spectres IR sont bien résolus, tandis que des résultats obtenus en ESCA seront donnés dans le tableau III
20 pour les autres.

Dans tous les spectres IR obtenus, la bande correspondant au groupe OH phénolique est complètement absente ; par contre le pic caractérisant le groupe polyoxyde apparaît aux environs de 1200 cm^{-1} . La présence de très
25 intenses bandes d'absorption C=O , correspondant soit à la fonction aldéhyde (1700 cm^{-1}) soit cétone (1680 cm^{-1}) prouve que ces groupes restent inattaqués durant l'électrolyse.

TABLEAU II (I.R.)

Polymères de :	Avant traitement		Après traitement avec 2,4-DNPH	
	C = O (cm ⁻¹)	C - O - C (cm ⁻¹)	$r = \frac{I(C=O)_{final}}{I(C=O)_{initial}}$	C = N (cm ⁻¹)
m-hydroxybenzaldéhyde	1700	1240, 1150, 1050	0,38	1610
p-hydroxybenzaldéhyde	1680	1210, 1150		
o-hydroxypropionophénone	1680	1270, 1155, 1120, 1070	0,88	1610
(p-hydroxyphényl)-4 butanone-2	1700	1210, 1160	0,69	1615
o-hydroxyacétophénone	1680	1280, 1210, 1070 (w) (i)		
m-hydroxyacétophénone	1670	1265, 1190 (i) (w)		
p-hydroxyacétophénone	1670	1260, 1210, 1065, (w) (w) 1015		
o-hydroxybenzophénone	1660	1280 1230 1140, (w) (i) 1015		

r = rapport des intensités d'absorption de C = O après et avant traitement avec 2,4-DNPH
 w = faible
 i = intense

TABLEAU II (I.R.) (suite)

Polymères de :	Avant traitement		Après traitement avec CH_3COCl	
	$\text{C} = \text{O}$ (cm^{-1})	$\text{C} - \text{O} - \text{C}$ (cm^{-1})	$\text{C} - \text{O} - \text{C}$	$-\text{COO}-$
alcool o-hydroxybenzylique		1220	1220	1735
alcool m-hydroxybenzylique		1230	1230	1735
alcool p-hydroxybenzylique		1210	1210	1736
acide o-hydroxy- phénylacétique	1730	1220		
acide m-hydroxy- phénylacétique	1740	1230		
acide p-hydroxy- phénylacétique	1725	1200		

L'analyse ESCA des anodes confirme aussi la présence des polymères sur leur surface. Les spectres C_{1s} mettent en évidence les groupes chimiques distincts par les valeurs des énergies de liaison caractéristiques. On obtient les mêmes résultats pour les dérivés ortho, méta ou para.

TABLEAU III (ESCA)

10	Polymère de	Spectre du carbone		Spectre de N ou O	
		liaison	énergie (eV)	liaison	énergie (eV)
15	Aldéhydes et cétones (N° 1 à 11)	C - C	285		
		C - O - C	286		
		C = O	288		
20	Alcools hydroxyphényl-benzyliques	C - C	285		
		C - O - C	286		
		-COO-R (après traitement CH_3COCl)	289,2		
25	p-hydroxyphényl-éthylamine	C - C	285	N - H	399,7
		C - O - C	286,6		
30	N-(o-hydroxybenzyl)-aniline	C - C	285	N - H	399,3
		C - O - C	286,2		
35	Acides hydroxyphényl-acétiques	C - C	285	C - O - C	533,1
		C - O - C	286,4	-COO [⊖]	532
		-COO [⊖]	288,6		

Compte tenu de la présence d'un groupe chimique réactif sur toute la surface les films polymères de l'invention peuvent être utilisés pour le greffage de diverses matières réagissant sur ces fonctions.

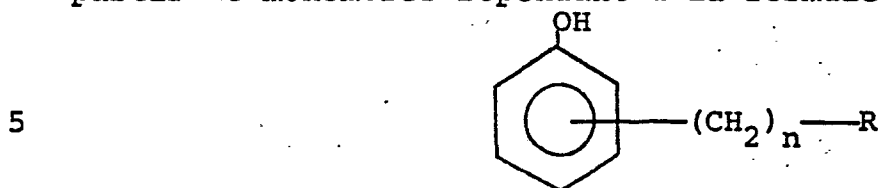
Ainsi il est possible de fixer des enzymes ou bien de faire réagir d'autres composés comportant des groupes réactifs, par exemple des chlorures ou anhydrides d'acides.

sur les films polymères portant un groupe hydroxy ou amine (ce qui permet d'obtenir une surface de poly-ester et respectivement poly-amide). Cette propriété permet l'utilisation des films polymères de l'invention comme

5 couches intermédiaires pour la fixation des résines, laques et peintures, notamment sur les métaux auxquels celles-ci adhèrent très mal.

REVENDICATIONS

1.- Films d'oxydes de polyphénylène obtenus à partir de monomères répondant à la formule :



dans laquelle :

R représente un groupe acyle de 1 à 7 atomes de carbone, un groupe hydroxy, carboxy, alcoxy-carbonyle, amino, alkylamino ou phénylamino, et
 10 n est un nombre entier qui peut être nul dans le cas où R est un groupe acyle.

2.- Films d'oxydes de polyphénylène selon la revendication 1, obtenus à partir de monomères répondant à la formule (I) dans laquelle $-(CH_2)_n-R$ représente un groupe
 15 formule, acétyle, propionyle, benzoyle, oxo-3 butyle, hydroxyméthyle, carboxyméthyle, aminoéthyle ou anilino-méthyle.

3.- Films polymères obtenus à partir d'ortho-, méta- ou para-hydroxybenzaldéhyde.

20 4.- Films polymères obtenus à partir d'ortho-, méta- ou para-hydroxyacétophénone.

5.- Films polymères obtenus à partir d'ortho- ou para-hydroxypropiophénone.

25 6.- Films polymères obtenus à partir d'ortho- ou para-hydroxybenzophénone.

7.- Films polymères obtenus à partir de para-hydroxyphényl-4 butanone-2.

8.- Films polymères obtenus à partir d'alcool ortho-, méta- ou para-hydroxy-benzylique.

30 9.- Films polymères obtenus à partir de p-hydroxy-phényl-2 éthylamine.

10.- Films polymères obtenus à partir de N-ortho-hydroxybenzyl-aniline.

35 11.- Films polymères obtenus à partir d'acide ortho-, méta- ou para-hydroxyphénylacétique.

12.- Procédé de préparation par voie électrolytique des films d'oxydes de polyphénylène définis dans la revendication 1 ou la revendication 2, procédé caractérisé en ce qu'on effectue une oxydation anodique de phénols de
5 formule (I) dans un bain électrolytique alcoolique et fortement basique.

13.- Application des films polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la fixation d'enzymes.

10 14.- Application des films polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour le greffage de résines.

15 15.- Application des films polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la fixation de laques ou de peintures notamment sur des surfaces métalliques ou métallisées.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ³)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendica- tion concernée	
D.	<u>FR - A - 2 270 338</u> (ANVAR) * Revendications *	1-15	C 08 G 65/44 C 25 D 13/06 C 25 D 13/08
A	<u>FR - A - 2 013 259</u> (PHILIPS) * Revendications; page 5, lignes 1-15 *	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³)
			C 08 G 65/38 C 08 G 65/44 C 25 D 13/06 C 25 D 13/08
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
			&: membre de la même famille, document correspondant
 Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 14-08-1978	Examineur DERAEDT