C. M. Bruneau [1],
A. Pleurdeau [1],
C. Potin [2]

Biocides macromoléculaires pour revêtements de peintures *

1. Introduction

Dans le domaine des peintures et vernis, la protection des revêtements et subjectiles contre l'attaque de micro-organismes ou le dépôt de salissures d'origine végétale ou animale est assurée par incorporation, lors de la formulation d'un ou plusieurs agents biocides.

Le choix du biocide dépendra de la nature de l'agent contaminant, celui-ci étant fonction de l'environnement du lieu et du support d'application.

Cependant, le mécanisme des agents biocides n'est pas clairement démontré et varie en fonction de la nature du composé retenu et de celle de l'organisme vivant qu'il doit combattre (destruction, compétition avec les enzymes, blocage des réactions de phosphorylation oxydative....).
De surcroît, il n'existe à ce jour aucun biocide « idéal » qui présente à la fois des propriétés de faible toxicité, de stabilité, de résistance au CO_2, de faible tension de vapeur... et de longue durée d'action. Les biocides organiques classiques, quelle que soit leur activité, n'assurent pas une protection significative au-delà d'une ou deux années, bien souvent moins et, pour beaucoup, présentent une toxicité élevée.
Le concept de biocide macromoléculaire, à savoir la fixation plus ou moins définitive sur un support polymère par l'intermédiaire d'une liaison covalente, a été introduit il y a quelques années pour tenter d'améliorer les performances du biocide.

2. Mise au point de biocides macromoléculaires

2.1. Généralités

Les premiers travaux de synthèse de biocides macromoléculaires peuvent être attribués à Montermoso et coll. (1) qui, en 1958, préparèrent des polymères thermiquement stables, à partir d'acrylate de tributylétain. Les dérivés organostanniques sont utilisés plus particulièrement dans les peintures marines antisalissures (antifouling).

Sur le plan de la synthèse, deux facteurs importants sont à considérer pour définir les divers schémas réactionnels d'obtention de biocides macromoléculaires :
- mode d'incorporation de l'entité active au sein d'un polymère (soit copolymérisation de monomères fonctionnalisés, soit modification chimique de polymères fonctionnalisés)
- nature de la liaison agent biocide-polymère dont dépend le caractère temporaire ou définitif de la fixation.

2.2. Synthèse de monomères porteurs de fonctions à propriétés biocides. Polymérisation-copolymérisation.

De nombreux monomères dérivés de composés organostanniques ont été synthétisés. Ce sont principalement des acrylates, méthacrylates, maléates et cinnamates de trialkylétain.
La plupart de ces composés ont été soit homopolymérisés, soit copolymérisés par un processus radicalaire en solution. Compte tenu de l'abondance de la littérature dans ce domaine de polymères, seuls deux exemples ont été retenus (2), (3).

D'autres polymères et copolymères, biologiquement actifs, ont également été synthétisés en vue de nouvelles formulations de revêtements antisalissures : polysiloxane de tributylétain (5); polymères organostanniques réticulés par des diépoxydes (6).

Il convient également de citer l'obtention d'oligomères organostanniques par télomérisation, par catalyse redox de monomères méthacryliques à base d'étain. L'agent de transfert

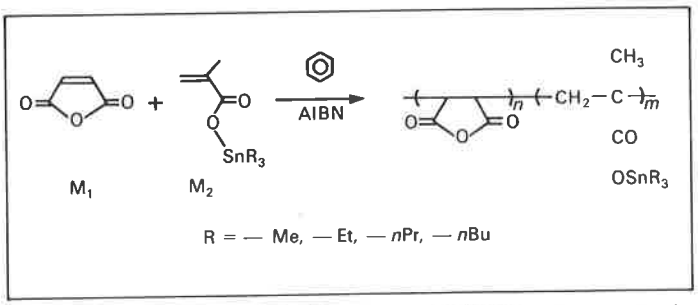

Figure 1. Copolymérisation radicalaire d'anhydride maléique et de méthacrylate de trialkylétain (2).

* *Extrait d'une analyse bibliographique.*
[1] *Laboratoire de physico-chimie macromoléculaire, Université du Maine, Route de Laval, 72000 Le Mans.*
[2] *Société Lebret Sedel (Revêtements Mauer), B.P. 20, 61600 La Ferté Macé.*

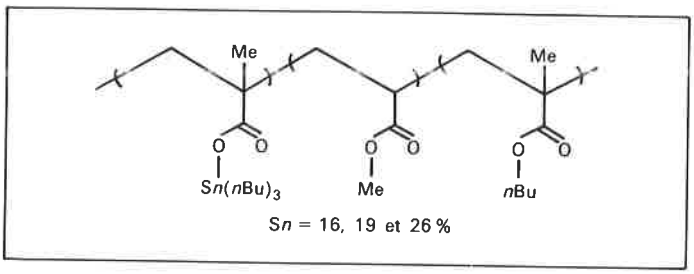

Figure 2. Copolymérisation radicalaire en solution (AIBN/toluène) d'acrylate de méthyle, de méthacrylate de *n*-butyle et de méthacrylate de tri *n*-butyle étain (4).
De bons résultats antifoulings ont été obtenus avec une peinture pigmentée (TiO_2) dont le polymère contenait 24 % d'étain.

permet d'introduire différentes fonctions (principalement chlorées) aux extrémités du télomère (7). L'analyse des propriétés biocides de ces copolymères organostanniques, principalement destinés à protéger des revêtements en milieu marin, fera l'objet d'un paragraphe ultérieur.

Les autres revêtements de peinture réclament, également, une protection efficace contre le développement de micro-organismes et des recherches analogues ont été entreprises, plus récemment, concernant la mise au point soit de nouveaux biocides, soit de nouvelles formes tels que les biocides macromoléculaires.

Les premiers travaux dans ce domaine reviennent à Pittman et coll. (8) qui, dès 1976, préparent de nouveaux monomères à partir de biocides reconnus efficaces pour ces revêtements. Ces monomères appartiennent à la classe des acryliques et des éthers vinyliques. Ils ont été pour la plupart homo et copolymérisés, par processus radicalaire, en masse, en solution ou en émulsion. Les copolymérisations en émulsion de monomères à propriétés biocides sont récentes.
L'obtention de latex dans lesquels le polymère est supposé présenter des propriétés biocides permet d'espérer la mise au point de formulations de peinture en dispersion aqueuse, biologiquement actives contre l'action de micro-organismes.

2.3. Modification chimique de polymères fonctionnels

Les modifications visant à l'introduction du squelette de molécules actives ont porté sur des polysaccharides et des copolymères linéaires possédant des fonctions carboxyle et anhydride libres.

Les matériaux cellulosiques (rayonne, coton, papier...) sont susceptibles d'être attaqués et partiellement dégradés par le développement de micro-organismes. La méthode de protection d'abord envisagée dans ce cas est la modification chimique du matériau macromoléculaire. Ainsi, Allan et coll. (9) ont effectué une modification chimique de la ligno-cellulose, préalablement activée au chlorure de cyanogène, par action du pentachlorophénol. En fait, les réticulations et modifications de morphologie du matériau, diminuent les propriétés mécaniques du matériau et limitent la portée de cet essai.

Différents copolymères à base d'anhydride ou d'acide maléique, présentés dans la figure 3, ont été soumis à l'action d'hydroxyalkylmétaux (Sn, Pb,...), d'oxydes de bis trialkylmétaux ou d'halogénures d'alkylétain (3), (6), (10). Les restes alkylmétaux sont fixés à la chaîne macromoléculaire par cette réaction d'estérification des groupements anhydride et carboxylique (figure 3).

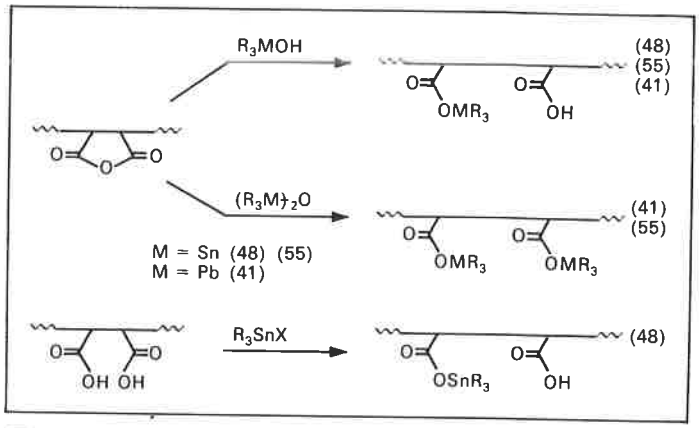

Figure 3. Estérification à l'aide d'hydroxyalkylmétaux, d'oxydes de bis trialkylmétaux (Sn, Pb) (3), (6), (10) ou d'halogénures d'alkylétain (6), de copolymères à base d'anhydride ou d'acide maléique.

Ces modifications sont souvent partielles et les groupements carboxyliques libres, non modifiés, peuvent être utilisés lors d'une réticulation ultérieure par action de diépoxydes cycloaliphatiques (6), d'aziridines polyfonctionnelles (11) et de résines époxy contenant également de l'étain (10).

A ces techniques de modification chimique peuvent être rattachés les travaux de Dawans et coll. (12) et de Subramanian (11), concernant respectivement le greffage de caoutchouc chloré et la réticulation de polyesters insaturés (figure 4).

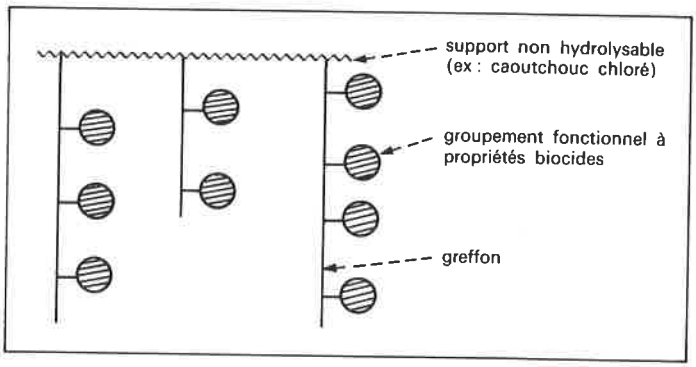

Figure 4. Représentation de la structure de copolymères greffés (12), (11).

2.4. Blycondensation

Cette méthode ne semble pas adaptée, à l'inverse d'autres secteurs d'application, à la préparation de liants pour peinture, à propriétés biocides. En effet, par polycondensation de composés actifs bi ou plurifonctionnels, il est possible d'incorporer au sein d'un polymère des entités actives. L'expression de la propriété recherchée nécessite l'hydrolyse de liaisons faisant partie intégrante de la chaîne macromoléculaire. Ainsi, le relâchement du composé actif entraîne la disparition à terme de la nature macromoléculaire du composé. Des résultats positifs dans cette voie ne pourraient concerner que des biocides macromoléculaires utilisés comme additifs seulement, et non comme constituant principal du liant. Les propriétés physicomécaniques du liant ne doivent pas être altérées par une dégradation progressive dans le temps du polymère le constituant.

3. Propriétés biologiques de biocides macromoléculaires

Le mécanisme d'action des biocides est mal connu. Pour les dérivés organostanniques, plusieurs études semblent associer la bonne liposolubilité des cations R_3Sn^+ à leur migration vers les sites d'action où ils provoqueraient une inhibition de la phosphorylation oxydative au sein de la cellule du micro-organisme à détruire. Pour les autres agents biocides, seuls les composés mercuriels et

phénoliques ont fait l'objet d'études dans ce domaine (13), (14), (15), (16), (17), (18).

L'effet le plus recherché dans l'utilisation de biocides macromoléculaires étant l'augmentation de la durée de protection du revêtement, des essais ont été effectués principalement sur des polymères organostanniques.

Dans un revêtement antisalissure contenant un biocide classique du type R_3SnX, seulement 20 % de la quantité totale de biocide introduite sont réellement efficace (19). D'autre part, des auteurs ont démontré que le développement des micro-organismes à la surface d'un revêtement immergé en milieu marin commence lorsque le pourcentage de Sn devient inférieur à un taux critique, et non quand la totalité de l'étain a disparu. Cela impose, pour un biocide macromoléculaire, une libération des espèces actives avec une vitesse suffisamment grande pour que le taux de Sn soit supérieur en permanence à ce taux critique.

La figure 5 visualise la vitesse d'élimination du biocide en fonction du temps dans différents cas (20) :
- biocide organique antisalissure présent dans une matrice soluble,
- biocide identique présent dans une matrice insoluble,
- biocide macromoléculaire.

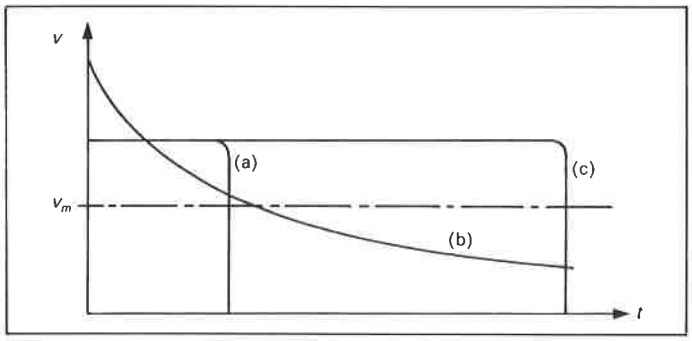

Figure 5.
(a) Biocide + matrice soluble
(b) biocide + matrice insoluble
(c) biocide macromoléculaire
v : vitesse d'élimination du biocide
v_m : vitesse minimum d'élimination du biocide pour assurer une protection antisalissure efficace
t : temps.

La cinétique d'hydrolyse des entités actives est rapide (65) :

$$\text{—}CO_2SnR_3 \begin{matrix} + NaCl \\ + H_2O \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} (R_3Sn)_2O \\ R_3SnCl \end{matrix} + \text{—}CO_2^-Na^+$$

Le facteur cinétique qui contrôle l'expression biologique est donc la vitesse de diffusion des espèces actives à travers la matrice. De ce fait, la perméabilité et le caractère hydrophile de la matrice sont des critères importants à prendre en compte.

Dans le cas de copolymères à base de (méth)acrylate de tributylétain, utilisés comme constituants de film de revêtement antisalissure, les essais d'Atherton ont montré que la vitesse d'hydrolyse des espèces actives et la vitesse d'érosion du film étaient fortement dépendantes de la composition du copolymère (21). Celle-ci doit donc être définie pour assurer des vitesses compatibles avec la durée et l'efficacité de la protection recherchée, d'une part, et la permanence d'une épaisseur de film suffisante, d'autre part. M. H. Gitlitz (13) et R. V. Subramanian (22) proposent un mode d'action biologique de tels composés que l'on peut résumer par ce schéma.

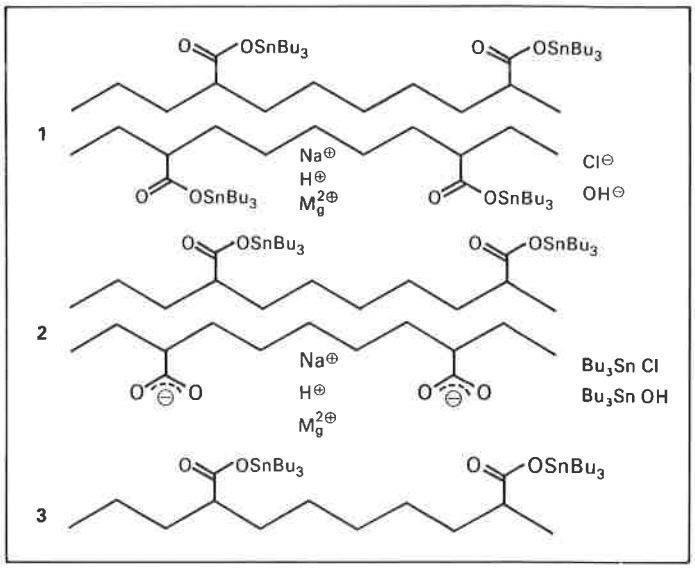

Figure 6. Mécanisme de libération de biocides organostanniques (23).
1. film de polymère, contenant des groupements organostanniques en contact avec l'eau de mer.
2. hydrolyse de la liaison —CO—O—Sn⟨ et formation d'une couche superficielle hydrophile.
3. nouvelle couche « fraîche » du film après érosion de la couche précédente.

Une étude systématique des vitesses d'hydrolyse et d'érosion, réalisée sur plusieurs copolymères, de compositions différentes, a montré que le copolymère conduisant au meilleur compromis était à base de méthacrylate de méthyle, d'acrylate de butyle et de méthacrylate de tributylétain (composition du polymère : 25/10/65 respectivement) (24).

De nombreux essais ont été réalisés sur des revêtements à base d'organostanniques macromoléculaires (25), (26), (27), (28) dont les résultats sont en accord avec ceux cités à titre d'exemple. A chaque fois, l'amélioration simultanée de la protection contre le développement de micro-organismes et de la durée d'action, justifie l'apparition de ces biocides macromoléculaires sur le marché industriel.

Pour les autres types de revêtement peinture, peu d'essais biologiques ont été réalisés, la motivation liée à l'application industrielle apparaissant moins immédiate.

Cependant, il faut citer les essais d'application de polymères organostanniques à la protection du bois (29). Les monomères — (méth)acrylate de tributylétain, anhydride, maléique, méthacrylate de glycidyle — sont polymérisés *in situ* dans le bois; des réactions de greffage entre les hydroxyles de la cellulose et les groupements époxyde du monomère interviennent parallèlement. L'étude de la macro et microdistribution du polymère au sein du matériau montre qu'une quantité significative est localisée dans la membrane cellulaire. Outre la diminution de gonflement et d'absorption d'eau du bois traité, la résistance à la dégradation provoquée par divers champignons est démontrée tant en atmosphère normale qu'en milieu marin.

Les biocides macromoléculaires utilisés pour d'autres types de revêtement de peinture ont été peu étudiés sur le plan de leur efficacité biologique et de leur durée d'action.

4. Conclusion

La nécessité de disposer d'agents biocides aux performances toujours plus grandes, dans le domaine des revêtements peinture, a ouvert la voie, ces dernières années, à une recherche fructueuse tant sur le plan fondamental qu'appliqué. Les propriétés recherchées

sont principalement l'amélioration de l'efficacité, de la durée d'action, ainsi qu'une diminution de la toxicité et du coût d'utilisation. La solution retenue consiste à fixer temporairement un agent biocide, choisi pour l'étendue de son spectre d'activité en fonction de la protection à assurer, sur un support macromoléculaire. Le relâchement progressif de l'espèce active et sa diffusion vers la zone d'action entraînent une prolongation de l'activité dans le temps, tout en conservant une efficacité du même ordre que celle obtenue à partir de l'agent biocide organique correspondant. Les efforts de recherche ont porté d'abord sur la préparation de revêtements antisalissures utilisés en milieu marin. Les résultats positifs obtenus avec des polymères organostanniques ont débouché sur la commercialisation de tels composés. Pour les autres types de revêtements les travaux, bien que moins développés, se poursuivent actuellement au niveau du laboratoire. L'industrie des peintures prend le relais au niveau appliqué par la mise en œuvre de tests rapides et précis mesurant l'efficacité des nouveaux composés tant *in vitro* qu'en conditions naturelles d'utilisation. La nature du support macromoléculaire, de l'agent biocide fixé, de la liaison support-molécule active et les techniques utilisées pour incorporer les motifs actifs au sein du polymère constituant le liant sont autant de critères à prendre en compte pour la synthèse; la vitesse de relâchement de l'espèce active, la vitesse de diffusion vers la surface du revêtement et la mesure de l'efficacité biologique déterminent les propriétés du biocide macromoléculaire.

Dans l'industrie des peintures, les formulations souvent complexes nécessitent l'adjonction de nombreuses molécules organiques indispensables à l'obtention de propriétés spécifiques. Cette remarque est valable pour de nombreux autres secteurs industriels. Pour ces additifs, différentes propriétés telles que la compatibilité avec la résine, la solubilité aqueuse ou organique, la permanence dans le temps de l'activité spécifique, sont limitées par la nature organique de la molécule active concernée. La migration ou l'élimination de l'additif en régime d'utilisation normale amène la diminution puis la disparition de l'effet recherché. Les travaux qui ont été présentés et qui avaient trait à la mise au point dans le domaine des biocides d'un dérivé de nature macromoléculaire démontrent que certaines limitations évoquées précédemment sont surmontées. Ainsi, la transformation d'une molécule organique active en un composé macromoléculaire, dans lequel le polymère sert de support et de vecteur temporaires, constitue une solution générale. A ce titre, les recherches décrites s'insèrent dans une recherche plus large non encore prospectée dans de nombreux secteurs d'application.

5. Bibliographie

(1) Montermoso, Marinelli, Andrews, *J. Polymer. Sci.*, 1958, **32**, 523.
(2) Rzaev, Mamedova, *J. Polymer. Sci., Symposium*, 1973, **42**, 541.
(3) Rzaev, Mamedova, *J. Polymer. Sci., Symposium*, 1973, **42**, 1383.
(4) G. Hanem, Messiha, Abdel Malel, *J. of Coatings Techn.*, 1981, **53**, n° 675, (April), p. 57-60.
(5) P. Gysegem, R. E. Foscante, *Organic Coatings Plastics Chem.*, 1978, **39**, 582.
(6) R. V. Subramanian, M. Anand, *Coatings and Plastics Preprints*, 1976, **36**, n° 2, 233.
(7) A. Battais, B. Boutevin, Y. Pietrasanta, Brevet français, 81 130 80 (1981).
(8) Pittman, *J. Coatings Techn.*, 1976, **48**, n° 47 (June), 31.
(9) G. G. Allan, D. D. Halabisky, *J. Appl. Chem. Bio. Technol.*, 1971, **21**, (July), 190.
(10) Rzaev, *Chem. Techn.*, 1979, (January), p. 58.
(11) R. V. Subramanian, B. K. Garg, *Organic Coatings Plastics Chem.*, 1978, **39**, 572.
(12) M. Devaud, F. Dawans, Compte rendu de fin d'étude d'une recherche financée par la D.G.R.S.T., Décisions d'aide, n° 77.7-1061, février 1979, Rapport n° 26-735.
(13) D. C. Torgeson, *J. of paint Techn.*, 1966, **38**, n° 398 (July), 368.
(14) J. G. Horsfall, « Principles of Fongicidal action » Chronica Botanica Co. Walthman, Man, 1956.
(15) R. G. Owens, *Ann. Rev. phytopathology*, 1963, **1**, 17.
(16) G. Gassner, *Phytopathol. Z.*, 1951, **17**, 1.
(17) W. N. Aldridge and J. E. Cremer, *Biochem. J.*, 1955, **61**, 406.
(18) Kaars Sijpesteijn, Luijten, G. J. M. Van Der Kerk, ed Torgeson « Fungicides, an advanced treatise » Vol. 11, Academic Press, New York 1969, 331.
(19) Woods Hole Oceanographic Institution, Marine Fouling and its Prevention, U.S. Naval Institute, Annapolis, MD, 1952.
(20) M. Warnez, O. Hansen, Fédération of Scandinavia Paint and Varnish Technologist 10th Congress, October 1982, Copenhagen, p. 7.1-7.28.
(21) D. Ahterton, *Organic Coating Plastics Chem.*, 1978, **39**, 380.
(22) R. V. Subramanian, K. N. Somasekran, *J. Macromol. Sci. Chem.* 1981, A 16 (1), 73.
(23) J. Gitlitz, *J. Coatings techn.*, 1981, **53**, n° 678 (July), 46.
(24) Atherton, Vorbergt, Winkeler, *J. Coatings techn.*, 1975, **47**, n° 608, 75.
(25) E. J. Dyckman, J. A. Montemarano, E. C. Fisher, *Naval Engineers Journal*, 1974, (April), 59.
(26) J. R. Bednarski, D. B. Russel, U.S. Patent, 4 104 234 (1978).
(27) S. Matsuda, H. Kudara, U.S. Patent, 4 157 999 (1979).
(28) A. V. Robinson, J. Chapman, U.S. Patent, 4 187 211 (1980).
(29) D. M. Andersen, D. W. Taylor, J. A. Menouzo, B. K. Garg, R. V. Subramanian, *Org. Coatings Plastics Chemistry*, 1981, **44**, 7.

Il devient absolument nécessaire que vous rédigiez vos manuscrits en respectant la symbolique et la terminologie édictées par l'IUPAC (publiées dans le « Manuel des symboles et de terminologie des grandeurs et des unités physico-chimiques »).