

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18.09.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 19.03.93 Bulletin 93/11.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT DE RECHERCHES DE LA  
SIDERURGIE FRANCAISE (IRSID) — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Schuster Frédéric, Mongrelet Thierry,  
Segui Yvan, Barreau Corinne et Lecuyer Carole.

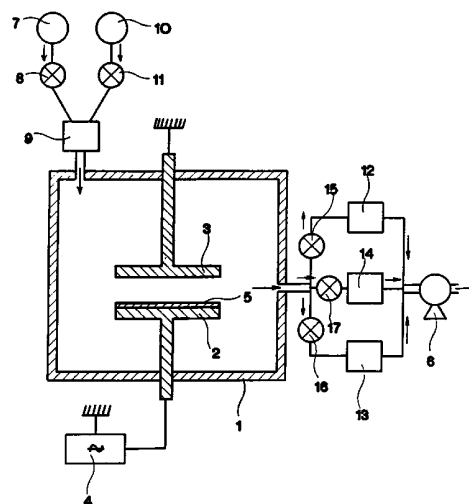
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : IRSID c/o Techmetal Promotion.

⑤4 Procédé et dispositif de revêtement d'un produit métallurgique par des couches de polymère et produit obtenu par ce procédé.

⑤7 L'invention a pour objet un procédé de revêtement d'un produit métallurgique (5), notamment sidérurgique, selon lequel on forme sur la surface dudit produit (5) une première couche d'un premier polymère organique protégeant ledit produit contre la corrosion, tel qu'un polysilane ou un polysiloxane, par exposition de ladite surface à un plasma basse température dans une atmosphère de traitement contenant à l'état gazeux le monomère dudit premier polymère, caractérisé en ce qu'on forme sur ladite première couche, une deuxième couche d'un deuxième polymère présentant une bonne mouillabilité de surface, par exposition de la surface du produit à un plasma dans une atmosphère contenant à l'état gazeux le monomère dudit deuxième polymère.

L'invention a également pour objets des dispositifs pour la mise en œuvre de ce procédé, et les produits ainsi obtenus.



A

**PROCEDE ET DISPOSITIF DE REVETEMENT D'UN PRODUIT METALLURGIQUE  
PAR DES COUCHES DE POLYMERE ET PRODUIT OBTENU PAR CE PROCEDE.**

L'invention concerne le revêtement des produits  
5 métallurgiques, notamment des tôles d'acier, en vue de leur  
appliquer ultérieurement une couche de peinture.

Actuellement, les tôles d'acier que l'on désire enduire  
d'une couche de peinture, dans un but décoratif et/ou de  
protection contre la corrosion, doivent subir un traitement  
10 comportant les étapes suivantes, réalisées en continu si la  
tôle est conditionnée en bobines. La tôle, qui selon les cas  
est nue ou déjà revêtue d'une couche de zinc (galvanisée),  
subit tout d'abord une préparation de sa surface. Cette  
préparation comporte une phase de nettoyage, puis une phase de  
15 conversion chimique superficielle. Cette dernière phase  
consiste en une phosphatation, c'est-à-dire la formation d'un  
phosphate de fer amorphe en surface, lorsque la tôle est nue,  
ou en une chromatisation lorsque la tôle est une tôle galvanisée.  
Cette phase de conversion chimique a pour but de permettre  
20 l'accrochage de la couche organique dite "primaire de peinture"  
qui est déposée lors de l'étape suivante. Le primaire est le  
plus souvent une résine époxy ou vinylique, et est déposé par  
une vernisseuse en une couche d'épaisseur 15 à 50  $\mu\text{m}$  environ.  
Le produit passe ensuite dans un four de cuisson et l'épaisseur  
25 de la couche de primaire sèche passe à 5  $\mu\text{m}$  environ. Une  
deuxième vernisseuse applique ensuite la couche de peinture,  
dont l'épaisseur est variable selon les usages du produit et le  
type de peinture utilisé. Cette couche est enfin séchée dans  
un deuxième four.

30 En ce qui concerne les produits qui sont à revêtir à  
l'unité (tôles déjà découpées, pièces de formes diverses), des  
opérations similaires sont effectuées de manière discontinue.

Le grand nombre d'opérations unitaires que l'on vient de  
citer rend complexes et coûteuses les installations sur  
35 lesquelles ces traitements sont appliqués. Les étapes de  
cuisson suivant les vernissages sont, de plus, grosses  
consommatrices d'énergie.

Le but de l'invention est de simplifier le processus de mise en peinture des produits sidérurgiques tout en diminuant sa consommation d'énergie.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de revêtement d'un produit métallurgique, notamment sidérurgique, selon lequel on forme sur la surface dudit produit une première couche d'un premier polymère organique protégeant ledit produit contre la corrosion, tel qu'un polysilane ou un polysiloxane, par exposition de ladite surface à un plasma basse température dans une atmosphère de traitement contenant à l'état gazeux le monomère dudit premier polymère, caractérisé en ce qu'on forme, sur ladite première couche, une deuxième couche d'un deuxième polymère présentant une bonne mouillabilité de surface, par exposition de la surface du produit à un plasma dans une atmosphère contenant à l'état gazeux le monomère dudit deuxième polymère.

L'invention a également pour objets des dispositifs pour la mise en oeuvre de ce procédé, et les produits ainsi obtenus.

Comme on l'aura compris, le procédé consiste à exécuter tout d'abord, de manière connue, le revêtement du produit au moyen d'un plasma basse température par un polymère tel qu'un polysiloxane ou un polysilane, pour améliorer son aspect de surface et sa résistance à la corrosion ou à l'abrasion. On effectue ensuite, de la même façon, le dépôt sur cette première couche de polymère d'une deuxième couche de polymère. Celle-ci a la particularité de présenter une bonne mouillabilité et de rendre ainsi possible le dépôt ultérieur d'une couche de peinture qui aura de bonnes propriétés d'accrochage sur le produit. Le polyacrylonitrile constitue un exemple d'un tel polymère.

L'invention sera mieux comprise au vu de la description qui suit, faisant référence aux figures annexées suivantes :

- la figure 1 schématise vue en coupe un exemple d'installation selon l'invention, permettant le traitement à l'unité de tôles métalliques ;

- la figure 2 schématise une installation permettant le traitement en continu de tôles métalliques en bobines ;

- la figure 3 schématise une variante de l'installation de la figure 2.

Parmi les polymères pouvant être ainsi déposés, on peut citer le polystyrène, celui-ci étant utilisé pour protéger le métal de base contre la corrosion (voir, par exemple, le document JP 02104669). Des polymères d'alcane et d'alcane halogénés sont également déposés pour augmenter la dureté superficielle du métal de base (voir le document JP 61190526). Les polysilanes et polysiloxanes s'avèrent être des polymères particulièrement intéressants pour divers usages. En effet, leurs liaisons Si-C sont réputées pour la dureté qu'elles confèrent au polymère, et leurs liaisons Si-O sont intéressantes pour la protection contre la corrosion (voir le document US 4981713). On pourrait donc penser à les employer pour la protection superficielle de matériaux métalliques destinés à être ensuite enduits de peinture, par exemple pour des tôles d'acier nues ou galvanisées destinées à l'industrie automobile, ou des profilés destinés au bâtiment. Malheureusement, les polysilanes et polysiloxanes ne présentent qu'une médiocre mouillabilité, et il n'est pas envisageable de les revêtir de peinture dans de bonnes conditions.

La solution retenue par les inventeurs consiste à effectuer sur le produit métallique un dépôt par plasma basse température de polysiloxane ou de polysilane (ou de tout autre polymère présentant des avantages et inconvénients similaires), et d'effectuer ensuite par le même procédé le dépôt d'une couche d'un deuxième polymère présentant, lui, des propriétés hydrophiles, ainsi qu'une bonne adhérence sur le premier dépôt. Le polyacrylonitrile est un exemple de polymère présentant de telles caractéristiques favorables.

Le dépôt de polymères organiques sur des matériaux métalliques au moyen de techniques utilisant un plasma froid est aujourd'hui bien connu. Le principe en est le suivant. Deux électrodes sont disposées dans une enceinte étanche, et dans l'espace compris entre ces électrodes on place le produit à revêtir, qui peut également constituer lui-même l'une des électrodes ou en être solidaire. On fait le vide dans l'enceinte, puis on y introduit à l'état gazeux le monomère du

polymère que l'on désire déposer sur le produit, tout en maintenant la pression totale dans l'enceinte à une valeur de l'ordre de 0,1 à 1000 Pa. Puis on établit entre les électrodes un courant alternatif en basse fréquence (de l'ordre de 2500 à 50000 Hz) ou en radiofréquence (classiquement 13,56 MHz). Il en résulte la formation dans l'enceinte, et particulièrement entre les électrodes, d'un plasma basse température (désigné ainsi par opposition aux plasmas de fusion thermonucléaire ou "plasmas chauds"), celle-ci étant de l'ordre de 20 à 700° C environ. Sous l'effet du plasma, par des réactions chimiques dont les mécanismes ne sont pas encore complètement élucidés, a lieu le dépôt sur le produit métallurgique d'une couche de polymère du monomère introduit dans l'enceinte. L'épaisseur de cette couche croît de manière régulière avec le temps, jusqu'à atteindre des valeurs de quelques centaines à quelques milliers d'Å.

Des résultats similaires peuvent être obtenus en imposant une tension continue entre les deux électrodes (procédé dit "cathode sputtering"). La pièce à recouvrir peut alors être placée en anode.

Dans le même temps, la première couche de polymère continue à jouer son rôle de protection vis-à-vis de la corrosion, rôle pour lequel un revêtement formé d'une couche unique de polymère hydrophile serait beaucoup moins efficace.

La figure -1 représente schématiquement une installation adaptée au traitement qui vient d'être décrit.

L'enceinte étanche 1 est équipée de deux électrodes 2,3. L'électrode 2 est reliée à un générateur de courant alternatif 4, alors que l'électrode 3 est reliée à la terre. La partie électrique de l'installation comprend également des moyens non représentés de mesure et de contrôle des paramètres électriques, du type de ceux habituellement rencontrés sur les installations de traitement par plasma basse température fonctionnant en courant alternatif. On peut ainsi régler la tension entre les électrodes et l'intensité du courant qui les traverse. La tôle métallique 5 à revêtir est placée sur l'électrode 2 et expose sa surface à revêtir à l'atmosphère de l'enceinte. Cette atmosphère est contrôlée au moyen d'une

pompe 6 permettant de maintenir la pression totale dans l'enceinte 1 dans la gamme 0,1-1000 Pa, et d'une installation permettant l'injection de monomère gazeux dans l'enceinte. Cette installation comprend un réservoir 7 renfermant le monomère du polymère destiné à former la première couche sur la tôle 5. Ce monomère est, par exemple, un siloxane, tel que l'hexaméthylidisiloxane, et se trouve dans des conditions de température et de pression telles qu'il peut s'échapper du réservoir 7 à l'état gazeux. Son débit est contrôlé par une vanne 8.

Avant de pénétrer dans l'enceinte 1, le gaz passe par une chambre de mélange 9. L'installation comprend de même un deuxième réservoir 10 contenant le monomère du polymère destiné à former la couche hydrophile sur la tôle 5. Ce monomère peut être, par exemple, de l'acrylonitrile, et se trouve lui aussi au moins partiellement à l'état gazeux dans le réservoir 10. La vanne 11 permet de contrôler son débit de sortie, avant sa pénétration dans la chambre de mélange 9, puis dans l'enceinte 1. L'installation est, bien entendu, également pourvue de tous les moyens non représentés connus et nécessaires pour la mesure des débits respectifs des monomères.

L'installation est utilisée comme suit. le vide est d'abord fait dans l'enceinte grâce à la pompe 6 jusqu'à une pression de l'ordre de 1 Pa. Puis le premier monomère est introduit dans l'enceinte à partir du réservoir 7 par ouverture de la vanne 8. Lorsque sa pression partielle s'est stabilisée au niveau désiré, on met en route le processus de formation du plasma en appliquant une différence de potentiel alternative entre les électrodes 2 et 3, ce qui a pour effet de provoquer le dépôt de la première couche de polymère sur la tôle 5. L'opération est poursuivie autant de temps que nécessaire pour obtenir sur la tôle 5 un dépôt de l'épaisseur désirée. le monomère gazeux non utilisé est aspiré hors de l'enceinte 1 par la pompe 6. Il pénètre alors dans un piège à azote liquide 12 qui le condense et permet sa récupération. Lorsque l'épaisseur désirée de la première couche est atteinte, la vanne 8 est fermée et la vanne 10 ouverte : on fait ainsi pénétrer dans l'enceinte 1 le deuxième monomère à partir du réservoir 10. Ce

monomère une fois polymérisé va former sur la tôle la couche de polymère hydrophile. Le monomère non utilisé est de même aspiré et envoyé dans un deuxième piège à azote liquide 13. Pendant la brève période transitoire lors de laquelle les deux monomères peuvent coexister dans l'enceinte 1, les gaz s'échappant de l'enceinte sont envoyés dans un troisième piège à azote liquide 14 où les monomères se condensent tous deux. Cela permet de ne recueillir dans les autres pièges 12, 13 que des monomères à l'état pur. Le mélange recueilli dans le troisième piège subit ensuite un traitement de séparation et les monomères peuvent être ensuite réutilisés. L'orientation vers les différents pièges des gaz s'échappant de l'enceinte 1 est déterminée par les vannes en tout ou rien 15,16,17. Il est également possible d'arrêter complètement l'opération entre les phases de dépôt des deux couches, ce qui évite la période transitoire de coexistence des monomères, et rend inutile le piège 14.

La méthode d'utilisation précédente conduit à la formation d'une interface franche entre les deux polymères. Il y a alors un risque d'une adhérence insuffisante des deux couches l'une sur l'autre si leurs natures respectives sont mal accordées. Pour améliorer cette adhérence, on peut créer une "interface diffuse" entre ces couches, en procédant de la manière suivante. En fin de formation de la première couche, on diminue le débit du premier monomère par fermeture progressive de la vanne 8, tout en ouvrant graduellement la vanne 11, qui commande l'admission du deuxième monomère dans l'enceinte 1. La chambre 9 permet de mélanger les deux monomères avant leur entrée dans l'enceinte 1. Pendant le temps d'ouverture simultanée des deux vannes 8 et 11, les deux polymères se déposent sur la tôle 5 dans des proportions dépendant des débits respectifs des monomères, la proportion du deuxième polymère dans le mélange augmentant progressivement. On crée ainsi une zone, dite "interface diffuse", dans laquelle les deux polymères sont intimement mêlés, la proportion du deuxième polymère dans le mélange augmentant au fur et à mesure qu'on se rapproche de la surface libre du dépôt. Pendant cette période, les gaz s'échappant de l'enceinte 1 sont envoyés dans le piège

14 où, comme on l'a vu précédemment, les deux monomères sont condensés. Après fermeture totale de la vanne 8, le polymère hydrophile se dépose seul, comme dans le mode d'utilisation précédent, jusqu'à obtention de l'épaisseur désirée.

5 Le dispositif qui vient d'être décrit s'applique au traitement de pièces unitaires, telles que des tôles déjà découpées, qui sont ainsi revêtues sur une seule de leurs faces. Si on désire que les deux faces de la tôle soient revêtues de polymère, il faut alors placer la tôle entre les  
10 électrodes et non au contact de l'une d'elles. De cette façon, les deux faces peuvent être ensuite peintes avec une bonne adhérence de la peinture. On pourra également choisir de ne peindre qu'une seule des faces revêtues de polymères, le revêtement de l'autre face étant laissé nu et ne jouant qu'un  
15 rôle de protection, par exemple contre la corrosion.

On peut également désirer revêtir en continu des tôles en défilement conditionnées sous forme de bobines. La figure 2 schématise une installation adaptée à un tel traitement. Elle est composée de deux enceintes accolées 18,19 comprenant  
20 chacune un couple d'électrodes 20,21 et 22,23 reliées à des générateurs de courant alternatif 24, 25. Ces enceintes 18, 19 sont chacune reliées à une pompe 26,27 permettant la régulation de leur pression intérieure entre 0,1 et 1000 Pa environ, et à des pièges à azote liquide 28,29. L'enceinte 18 est reliée à un  
25 réservoir 30 contenant le premier monomère et muni d'une vanne 31, et l'enceinte 19 est reliée à un réservoir 32 contenant le deuxième monomère et muni d'une vanne 33. La tôle à revêtir 34, préalablement conditionnée sous forme d'une bobine 35, est mise en défilement par des moyens classiques non représentés,  
30 et traverse successivement les deux enceintes 18, 19 avant de s'enrouler sous forme d'une bobine 36 après sa sortie de l'enceinte 19. Des moyens sont prévus pour garantir l'étanchéité des enceintes 18 et 19 entre elles et vis à vis de l'extérieur aux points d'entrée et de sortie de la tôle 34. Des  
35 moyens non représentés sont également prévus pour garantir le contact entre la tôle 34 et les électrodes 20 et 22. Comme précédemment, on peut aussi choisir de revêtir les deux faces de la tôle 34 en la faisant défiler entre les électrodes, et



non au contact de l'une d'entre elles. Une autre façon de réaliser ce revêtement des deux faces consiste à prévoir dans chaque enceinte un deuxième couple d'électrodes agissant de manière symétrique au premier. L'enceinte 18 est le siège du dépôt de la couche du premier polymère (par exemple de polysilane ou de polysiloxane), et l'enceinte 19 est le siège du dépôt du polymère hydrophile (tel que du polyacrylonitrile). Dans ce cas, la séparation entre les deux couches est franche. On peut également éloigner les enceintes l'une de l'autre pour éviter d'éventuels problèmes d'étanchéité entre elles. Une telle disposition aurait cependant l'inconvénient d'exposer à l'air libre la surface du premier polymère, ce qui entraîne un risque de pollution préjudiciable à la bonne adhérence de la couche de polymère hydrophile.

Bien entendu, la tôle 34 en défilement peut subir d'autres traitements avant et après son passage dans les enceintes 18 et 19. Celles-ci sont tout à fait intégrables, par exemple, à une ligne de vernissage qui comporterait en amont des enceintes 18 et 19, une installation de nettoyage de la tôle 34 et en aval une vernisseuse et ses annexes habituels (four, refroidisseur, sécheur) pour l'application de la couche de peinture. Le dispositif selon l'invention se substituerait à l'installation de phosphatation ou de chromatisation et à la vernisseuse déposant le primaire de peinture, qui sont présentes ainsi que leurs annexes sur les lignes de vernissage habituelles.

Si, dans une telle installation, on désire créer entre les deux couches de polymère une interface qui se rapproche de l'interface diffuse dont il a été précédemment question, on peut ajouter une enceinte supplémentaire à l'installation de la figure 2, comme représenté sur la figure 3. Dans cette enceinte supplémentaire est réalisé le dépôt d'une couche comportant simultanément les deux polymères. Sur la figure 3, les organes communs avec la figure 2 sont repérés par les mêmes références. L'enceinte supplémentaire 37 est insérée entre les enceintes 18 et 19. Comme elles, elle est munie d'électrodes 38, 39 reliées à un générateur de courant alternatif 40, la tôle 34 en défilement étant au contact de l'électrode 38. Une pompe 41

assure le maintien dans l'enceinte 37 de la pression désirée, et son circuit comprend un piège à azote liquide 42. L'enceinte 37 est alimentée en monomères par une chambre de mélange 43 reliée aux deux réservoirs 30 et 32 contenant les monomères dont les vannes 44 et 45 permettent de régler les proportions respectives dans le mélange (par exemple 50-50 % en masse). Celui-ci parvient dans l'enceinte 37 et est déposé sous forme polymérisée sur la surface de la tôle 34 qui a été préalablement revêtue par le premier polymère dans l'enceinte 18. On crée ainsi une couche mixte sur laquelle le polymère hydrophile déposé ensuite dans l'enceinte 19 adhérera mieux que sur une couche pure du premier polymère. Bien entendu, il est possible de multiplier le nombre d'enceintes insérées entre les enceintes 18 et 19, de manière à créer plusieurs couches mixtes dont la teneur en polymère hydrophile irait croissant. On se rapproche ainsi encore davantage de l'interface diffuse que l'on peut créer lors d'un traitement discontinu dans une enceinte unique, comme décrit précédemment.

Dans tous ces dispositifs l'épaisseur des différentes couches peut être réglée en jouant sur les temps de traitement (c'est-à-dire les temps de séjour dans les diverses enceintes, pour les dispositifs de traitement en continu) et les paramètres électriques de l'installation. A titre d'exemple, une tôle destinée à être peinte peut être revêtue successivement d'une couche de 500 Å à 2 µm de polysiloxane ou de polysilane et de environ 100 Å de polyacrylonitrile, avec une interface diffuse de 100 Å. Comme on le voit, une couche de polymère hydrophile extrêmement mince est suffisante pour permettre un bon accrochage ultérieur de la peinture.

Des variantes aux installations précédemment décrites peuvent être imaginées sans sortir de l'esprit de l'invention. Par exemple les plasmas peuvent être générés par des courants continus établis entre les électrodes. Dans le cas de l'utilisation d'un courant alternatif, la tôle à revêtir peut être mise au contact de l'électrode reliée à la terre. De même on peut traiter non seulement des tôles, mais des matériaux de formes diverses, par exemple des profilés destinés au bâtiment, qu'il est de plus en plus courant de peindre. Dans ce cas, il

faut s'assurer que la répartition des dépôts de polymère s'effectue de façon homogène sur tout le produit, par exemple en prévoyant des moyens pour réaliser une diffusion égale du plasma dans toute la zone de présence du produit, ou en donnant  
5 aux électrodes des formes qui épousent celles du produit.

L'invention s'applique à tous les cas où l'on désire obtenir, pour un produit métallurgique protégé par un polymère, par exemple contre la corrosion ou l'usure, une surface extérieure présentant de bonnes propriétés de mouillabilité.

## REVENDICATIONS

1) Procédé de revêtement d'un produit métallurgique, notamment sidérurgique, selon lequel on forme sur la surface dudit produit une première couche d'un premier polymère organique protégeant ledit produit contre la corrosion, tel qu'un polysilane ou un polysiloxane, par exposition de ladite surface à un plasma basse température dans une atmosphère de traitement contenant à l'état gazeux le monomère dudit premier polymère, caractérisé en ce qu'on forme sur ladite première couche, une deuxième couche d'un deuxième polymère présentant une bonne mouillabilité de surface, également par exposition de la surface à un plasma dans une atmosphère contenant à l'état gazeux le monomère dudit deuxième polymère.

15

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit deuxième polymère est du polyacrylonitrile.

3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on réalise la formation de ladite deuxième couche de polymère en introduisant dans l'atmosphère de traitement contenant initialement le monomère du seul premier polymère une proportion croissante du monomère dudit second polymère, et en ce qu'on termine l'opération en n'introduisant plus dans ladite atmosphère de traitement que le monomère du seul deuxième polymère.

4) Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1, comprenant une enceinte (1) renfermant un produit métallurgique (5), équipée de moyens (2,3,4) pour créer un plasma basse température en son intérieur et de moyens (7) d'introduction à l'état gazeux dans ladite enceinte (1) du monomère dudit premier polymère, caractérisé en ce qu'il comprend également des moyens (10) d'introduction à l'état gazeux dans ladite enceinte (1) du monomère dudit deuxième polymère et des moyens (8,11) pour régler les quantités relatives desdits monomères.

5) Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend deux enceintes (18,19) séparées l'une de l'autre de manière étanche, équipées chacune de moyens (20,21,22,23,24,25) de production d'un plasma basse température, la première enceinte (18) étant pourvue de moyens (30,31) d'introduction à l'état gazeux du monomère dudit premier polymère et la deuxième enceinte (19) étant pourvue de moyens (32,33) d'introduction à l'état gazeux du monomère dudit deuxième polymère, des moyens étant prévus pour faire défiler en continu le produit (34) à revêtir successivement à l'intérieur desdites enceintes (18,19)

6) Dispositif selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend, disposée entre lesdites enceintes (18,19) sur le parcours dudit produit (34), au moins une enceinte supplémentaire (37) séparée desdites enceintes (18,19) de manière étanche, pourvue de moyens (38,39,40) de production d'un plasma basse température, de moyens (43,44,45) d'introduction simultanée dans ladite enceinte desdits monomères, et de moyens pour régler les quantités relatives desdits monomères.

7) Produit métallurgique revêtu d'une couche d'un premier polymère le protégeant contre la corrosion, tel qu'un polysilane ou un polysiloxane, déposée par traitement superficiel par plasma basse température, caractérisé en ce que ladite couche de polymère est revêtue d'une couche d'un deuxième polymère présentant des propriétés de mouillabilité, déposée par traitement superficiel par plasma basse température.

8) Produit métallurgique selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit deuxième polymère est du polyacrylonitrile.

35

9) Produit métallurgique selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que l'interface entre lesdites couches de polymère est une interface diffuse, et en ce que la proportion

du premier polymère dans ladite interface diminue au fur et à mesure que l'on se rapproche de la surface libre du produit.

- 10) Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'il est appliqué au revêtement de produits métallurgiques destinés à être revêtus d'une couche de peinture.

1/2

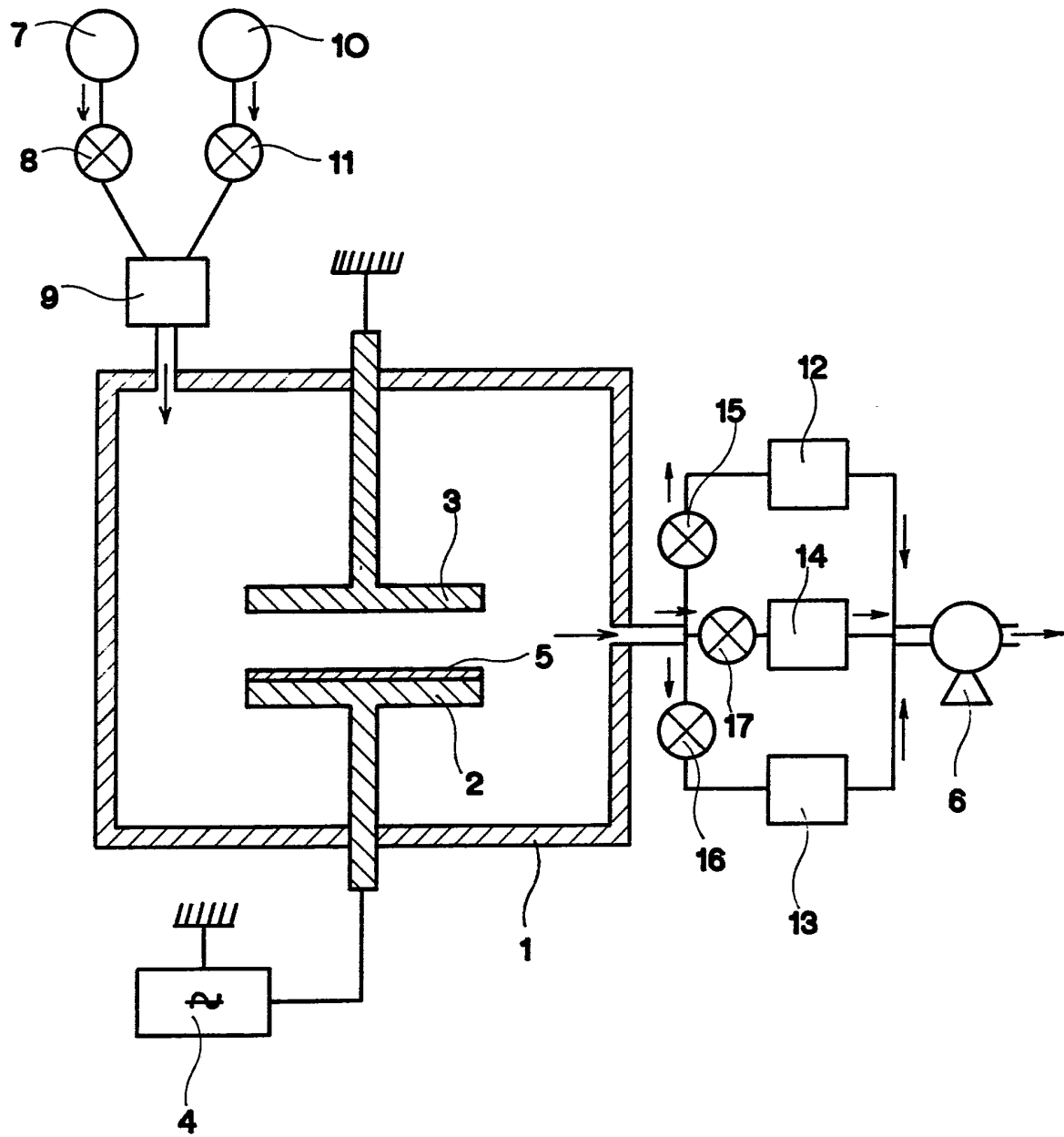


Fig. 1-

2/2

Fig 2

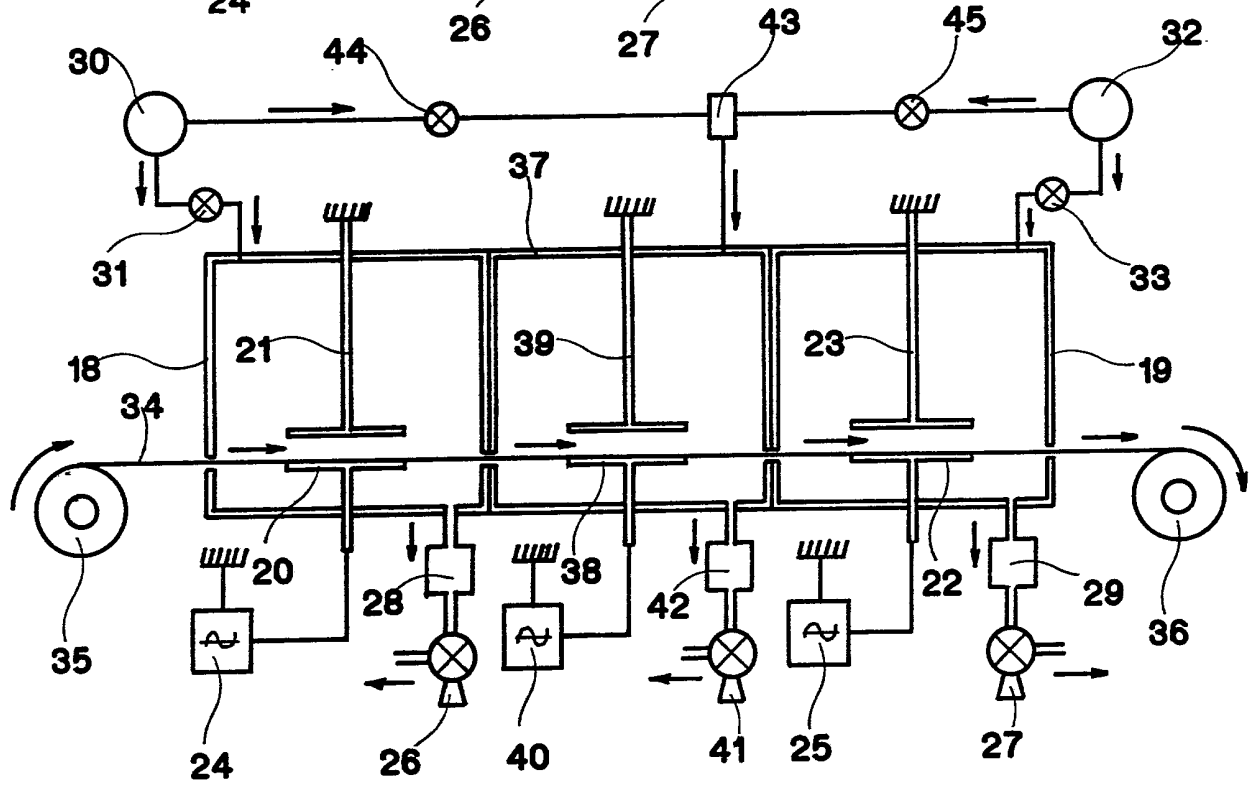
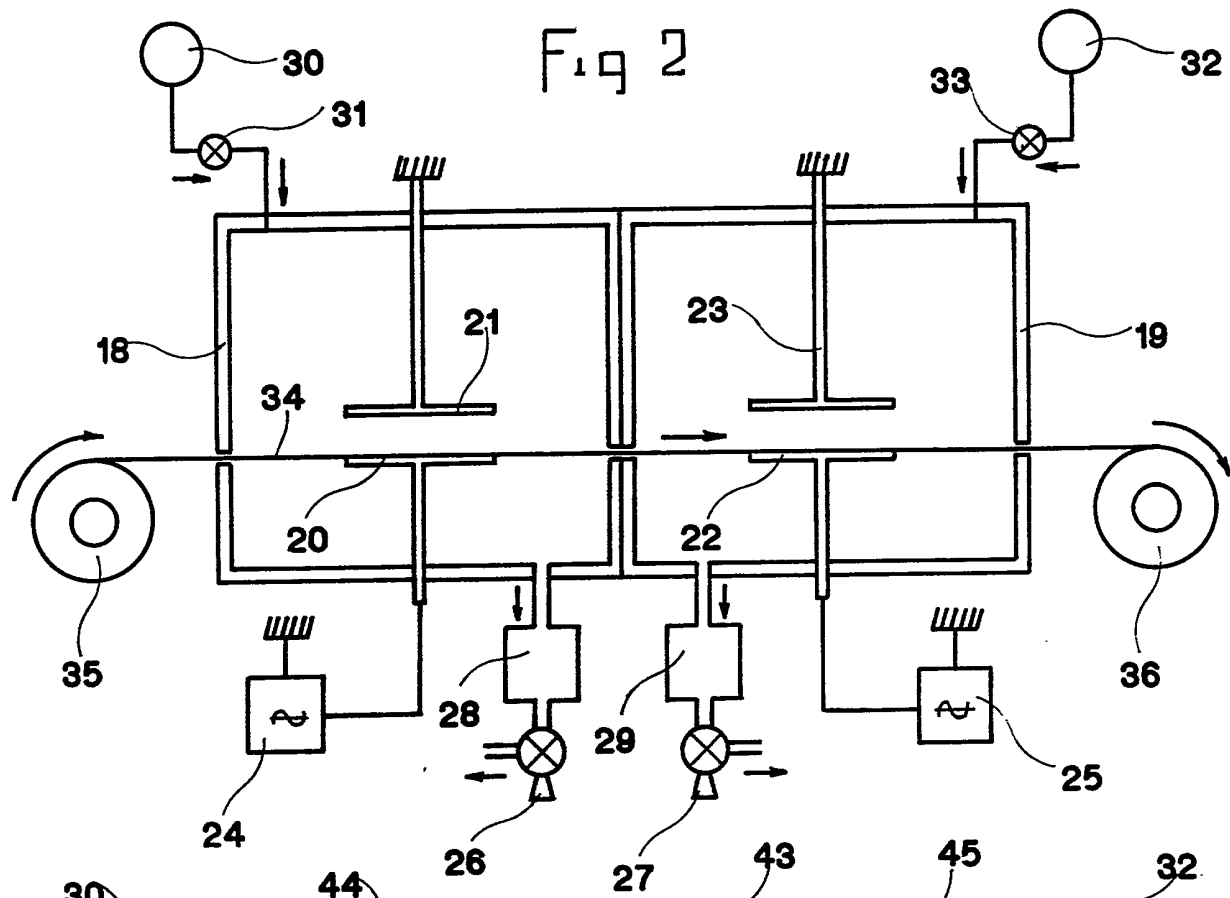


Fig 3.



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9111670  
FA 462086

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A, D	US-A-4 981 713 (H. YASUDA ET AL) * le document en entier * ---	1, 4, 7
A	IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN vol. 17, no. 12, Mai 1975, USA page 3718; K. L. MITTALL ET AL: 'VAPOR DEPOSITED ADHESION PROMOTERS' * le document en entier * ---	1, 7
A	US-A-4 650 700 (Y. KITAMURA ET AL) * revendication 1 * ---	1, 7
A	US-A-4 701 354 (Y. KITAMURA ET AL) * abrégé * ---	1, 7
A	EP-A-0 229 522 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD ) * page 8, ligne 17 - page 10, ligne 23 * ---	3, 9
A	US-A-4 803 947 (M. UEKI ET AL) * colonne 5, ligne 62 - colonne 6, ligne 15; figures 1, 2 * -----	5, 6
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C23C B05D
Date d'achèvement de la recherche 27 MAI 1992		Examineur JOFFREAU P.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		