

①2

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 17.07.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 22.01.93 Bulletin 93/03.

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) : *Etablissement public dit : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) — FR, Société Anonyme dite : AUTOMOBILES PEUGEOT — FR et Société Anonyme dite : AUTOMOBILES CITROEN — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *Lacaze Pierre-Camille, Aeiyaeh Salah et Ferreira Carlos Arthur.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : *Cabinet Nony & Cie Conseils en Brevets d'Invention.*

⑤4 Procédé d'obtention d'une couche mince de polymère d'aniline ou d'hétérocycles aromatiques, sur un substrat métallique, par polymérisation et déposition par voie chimique.

⑤7 Procédé d'obtention d'une couche mince d'un polymère choisi parmi la polyaniline, le polypyrrole et le polythiophène éventuellement substitués, et leurs copolymères, ladite couche mince étant déposée sur au moins une partie métallique de la surface d'un substrat, caractérisé par le fait que l'on opère par voie chimique en mettant en contact pendant un temps suffisant ladite partie de la surface du substrat avec une solution aqueuse contenant:

- au moins un composé de départ choisi parmi l'aniline, le thiophène, le pyrrole, éventuellement substitués, et leurs dérivés;

- de l'acide nitrique à une concentration de 0,01 - 0,5 M; et que ladite partie de la surface du substrat est constituée en un matériau métallique à base de fer ou de zinc.

Utilisation de la couche mince polymère obtenue comme couche primaire de protection d'une surface métallique à base de fer ou de zinc, y compris le zinc déposé sur acier.

**FR 2 679 240 - A1**



La présente invention a pour objet un procédé d'obtention d'une couche mince d'un polymère d'hétérocycle aromatique ou d'aniline, sur une surface métallique, par polymérisation et déposition in situ par voie chimique.

5 L'invention a également pour objet l'utilisation de la couche mince ainsi obtenue comme couche de protection primaire pour les surfaces métalliques.

Dans la présente demande, on emploie conventionnellement l'expression "polypyrrole" pour désigner aussi bien un polymère de pyrrole qu'un polymère d'un dérivé du pyrrole (de même pour l'expression 10 "polythiophène").

On sait que les polymères d'hétérocycles aromatiques à cinq chaînons, tels que le polythiophène et le polypyrrole, sont des polymères très étudiés, notamment comme conducteurs électroniques.

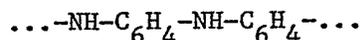
15 Les méthodes chimiques de préparation du polypyrrole, ou du polythiophène, ou de leurs dérivés, par oxydation, sont bien connues. Par exemple, dans le cas du pyrrole, la première polymérisation de ce type a été décrite par Angeli, Gazz. Chim. Ital. 46, 279 (1916). Les produits synthétisés se présentent sous la forme de poudre noire connue sous le nom 20 de "noir de pyrrole".

Des couches noires de polypyrrole peuvent également être obtenues par l'action de divers oxydants sur le pyrrole, par exemple par l'action du chlorure ferrique sur le pyrrole dans l'éther ou à l'interface eau-benzène ; voir Pratezi, Gazz. Chem. Ital. 67, 188 (1988) et Bocchi et Gardini, J. 25 Chem. Soc., Chem. Commun. 148 (1986).

Le pyrrole peut aussi être polymérisé par voie chimique à l'aide d'oxydants tels que  $BF_4^-NO^+$  ; voir par exemple le brevet US 4.697.000. Un tel procédé ne permet cependant pas de déposer le polypyrrole sur un métal, car le polymère précipite dans le milieu (voir la partie 30 expérimentale ci-après).

Il est connu que dans le cas des hétérocycles aromatiques à cinq chaînons (thiophène, pyrrole), la jonction entre deux cycles, lors de la réaction de polymérisation, se fait par l'établissement d'une liaison covalente, avec transfert de conjugaison, entre deux carbones en position 35 alpha.

Quant à la polyaniline, il s'agit d'un polymère du type :



La réalisation de couches minces adhérentes de tels polymères par polymérisation et déposition sur des substrats métalliques pose des 40 problèmes technologiques difficiles. La méthode de préparation la plus

répandue consiste à élaborer des films solides conducteurs par oxydation électrochimique du monomère en milieu organique ou aqueux sur des substrats non oxydables ; voir, dans le cas du pyrrole par exemple, Dall'Olivo et al, Compt.Rend., 433, 267E (1968) ; Diaz et Kanazawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 635 (1979) ; Kanazawa et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 854 (1979) ; et la demande de brevet EP 315.559.

5 Mais cette méthode présente l'inconvénient de n'être utilisable qu'avec des substrats métalliques peu oxydables, soit en métaux nobles (or, platine) soit en acier inoxydable ; voir par exemple la demande de brevet EP-A-206414.

10 L'électropolymérisation du pyrrole sur des anodes de zinc n'a jamais pu être réalisée, compte tenu des caractéristiques thermodynamiques du zinc et du pyrrole. Le potentiel de dissolution anodique du zinc est en effet nettement moins positif que celui de l'oxydation du pyrrole (écart d'environ 1,8 Volt). L'électropolymérisation du pyrrole sur des anodes de  
15 fer a été obtenue par Schirmeisen et Beck, Journal of Applied Electrochemistry 19, 401-409 (1989), cette déposition n'étant observée qu'en présence de nitrate, ou encore par C.A. Ferreira et al., J. Electroanal. Chem. 284, 351-369 (1990), en utilisant des solvants organiques, dont  
20 l'emploi dans l'industrie soulève des objections.

En outre, d'une façon générale, les méthodes de déposition par voie électrochimique sont complexes et coûteuses.

Par ailleurs, lorsqu'on ne souhaite pas utiliser les propriétés de conduction électrique des polymères, les méthodes d'électropolymérisation  
25 présentent l'inconvénient de donner des couches de polymères fortement dopés, et dont le dédopage constitue une opération supplémentaire. On sait que la forme dopée est une forme oxydée ionique, dont les charges positives sont compensées par des charges anioniques; voir par exemple G.B. STREET Handbook of Cond. Polymers Vol. 1. Marcel DEKKER, N.Y. (1986) Ch.3, p.81.

30 On a maintenant découvert qu'il est possible d'obtenir par voie chimique des dépôts de polypyrrole, de polyaniline, de polythiophène, ou analogues, sur une surface métallique à base de zinc ou de fer, en tôle ou acier électrozingué ou galvanisé, par oxydation à l'aide d'acide nitrique dans des conditions contrôlées. On a découvert que, dans ces conditions  
35 contrôlées, on observe un dépôt d'une couche mince et adhérente de polymère sur la surface métallique. En outre, la couche obtenue est pratiquement exempte de dopage, et les traces de dopage peuvent être facilement éliminées par simple rinçage de la couche de polymère avec une solution légèrement basique.

Le procédé de l'invention est facilement utilisable dans l'industrie : il est extrêmement simple à réaliser. Il fonctionne en milieu aqueux. Il est également très rapide. Lorsque l'on plonge le substrat métallique dans la solution du monomère et d'acide nitrique, il y a formation instantanée d'une couche de polymère sur la surface métallique. Bien que le mécanisme du dépôt de cette couche n'ait pas été entièrement élucidé, il est probable que le métal intervient dans la réaction puisque la réaction de polymérisation ralentit rapidement, manifestement en raison de l'effet protecteur de la couche de polymère qui s'est formée en premier. Ce phénomène empêche la couche de polymère de croître en épaisseur, cette épaisseur restant en fait inférieure au micromètre. Le procédé de l'invention est donc remarquable en ce qu'il constitue un procédé auto-régulé.

La couche polymère obtenue, qui est très adhérente, et non oxydante (car non dopée) peut servir de couche protectrice primaire contre la corrosion, et notamment contre une oxydation du métal.

Il est évident pour les spécialistes que par le choix d'un produit de départ constitué par un pyrrole ou un thiophène convenablement substitué, il est possible d'améliorer les qualités protectrices de la couche polymère. On peut par exemple choisir les substituants en fonction de leur contribution à l'imperméabilité aux gaz de la couche formée ; voir par exemple Van Krevelen, Properties of Polymers, Correlations with Chemical Structure, Elsevier Publishing Company (1972), chapitre 18.

Il est également évident pour les spécialistes que par le choix convenable d'un ou plusieurs substituants sur le produit de départ, il sera possible d'obtenir une couche polymère contenant des groupements réactifs capables de favoriser, par réaction chimique (établissement de liaisons covalentes), l'accrochage d'une couche de peinture ou d'une colle ultérieurement appliquée.

La présente invention a donc pour objet un procédé d'obtention d'une couche mince d'un polymère choisi parmi la polyaniline, le polypyrrole et le polythiophène éventuellement substitués, et leurs copolymères, ladite couche mince étant déposée sur au moins une partie métallique de la surface d'un substrat, caractérisé par le fait que l'on opère par voie chimique en mettant en contact pendant un temps suffisant ladite partie de la surface du substrat avec une solution aqueuse contenant :

- au moins un composé de départ choisi parmi l'aniline, le thiophène, le pyrrole, éventuellement substitués, et leurs dérivés ;
- de l'acide nitrique à une concentration de 0,01 - 0,5 M ;

et que ladite partie de la surface du substrat est constituée en un matériau métallique à base de fer ou de zinc.

Dans le procédé de l'invention, la polymérisation se produit essentiellement au contact du substrat métallique et non au sein du liquide réactionnel.

5

Dans des modes de réalisation particuliers, le procédé de l'invention peut encore présenter les caractéristiques suivantes, prises isolément ou, le cas échéant, en combinaison :

10

- on peut opérer, si nécessaire en présence d'un co-solvant destiné à augmenter la solubilité dans le milieu du produit de départ ; le co-solvant est par exemple un acide organique carboxylique, en particulier l'acide acétique ;

15

- il est souhaitable, dans certains cas, d'opérer en présence d'acide oxalique ; l'acide oxalique joue un rôle favorable, notamment en limitant la formation et la précipitation du polymère, au sein du milieu réactionnel, dans les cas où elles ont tendance à se produire ; on utilise l'acide oxalique par exemple à une concentration inférieure ou égale à 0,3 M, et en particulier comprise dans la gamme 0,05-0,3 M.

20

- on peut également éviter ou limiter la formation et la précipitation du polymère dans le milieu, lorsque cela est nécessaire, en opérant en présence d'un agent chélatant, tel que par exemple l'EDTA ;

25

- on opère de préférence à un pH inférieur à 1,1 ; dans le cas de la polymérisation-déposition de l'aniline, il convient d'opérer à un pH plus faible, par exemple inférieur à 0,5, et il est alors souhaitable d'opérer en présence d'acide oxalique et/ou d'un agent chélatant ;

30

- généralement, on peut opérer à la température ambiante ; si toutefois les réactifs présents risquent de former des complexes peu solubles à température ambiante, on pourra chauffer la solution pour les solubiliser ;

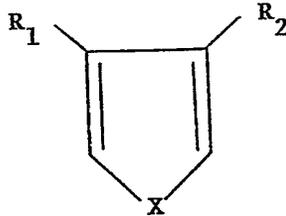
- ledit composé de départ est présent dans la solution à une concentration au moins égale à 0,05 M, en particulier comprise entre 0,05 et 2 M, et le plus souvent supérieure à 1 M ;

35

- lesdits dérivés utilisables comme produits de départ sont notamment des dérivés substitués et des oligomères inférieurs, comportant au maximum 4 motifs répétitifs ;

- ledit composé de départ est choisi parmi les dérivés de formule I :

40



5

dans laquelle X représente -S- ou -N(R)-, R, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent indépendamment -H, un groupement aryle éventuellement substitué, un groupement alkyle éventuellement substitué ou insaturé, ou un groupement aralkyle éventuellement substitué,

ainsi que parmi les oligomères inférieurs des dérivés de formule I, comportant au maximum quatre motifs dérivés du monomère correspondant ; bien entendu, lesdits oligomères utilisés comme produits de départ doivent être solubles dans le milieu réactionnel ;

15

- ledit groupement alkyle comporte de 1 à 12 atomes de carbone et est éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>, -COOH, un groupement époxy terminal ou un groupement -OAlk, -Alk étant un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

20

- ledit groupement alkyle éventuellement insaturé est un groupement alcényle ayant de 3 à 12, en particulier 3 à 6, atomes de carbone, à double liaison terminale, tel qu'un groupement allyle ;

- ledit groupement aryle est éventuellement substitué par un groupement -NH<sub>2</sub> ;

25

- ledit groupement aryle est un groupement phényle éventuellement substitué ;

- on procède par immersion du substrat dans ladite solution ;

30

- ledit matériau métallique est choisi parmi le fer, les alliages à base de fer, le zinc, y compris le zinc déposé sur l'acier (acier zingué), et les alliages à base de zinc ; l'alliage de fer est par exemple un acier doux, c'est-à-dire contenant moins de 0,1 % de carbone ;

- on effectue la mise en contact du substrat métallique et du composé de départ à une température de 10 - 40°C, et de préférence à température ambiante ;

35

- la durée du traitement avec l'acide nitrique est généralement de 1 - 2 min ; le temps de traitement optimal avec la solution nitrique peut être déterminé dans chaque cas par des expériences de routine. Il n'y a généralement pas intérêt à prolonger le traitement au-delà, car même si la couche déposée peut continuer à croître faiblement en épaisseur, il s'agit alors du dépôt d'une sorte de deuxième couche d'adhérence médiocre, qui peut

40

facilement être enlevée pour ne laisser subsister que la véritable couche primaire solidement adhérente au métal ;

- après la formation de la couche de polymère, on rince la surface traitée, par exemple avec de l'eau ; on peut également rincer avec une solution basique ayant généralement un pH de l'ordre de 9, en particulier un pH de 8 à 9, afin d'éliminer toute trace de dopage ; la solution basique est notamment une solution ammoniacale aqueuse, ou encore NaOH ou KOH en solution aqueuse.

De préférence, le substrat métallique est dégraissé avant le traitement nitrique, et éventuellement décapé si la corrosion est relativement importante. Il faut remarquer qu'un décapage poussé n'est pas nécessaire car l'acide nitrique a lui-même un pouvoir décapant bien connu.

Les dérivés de pyrrole ou de thiophène utilisés comme produits de départ sont connus ou peuvent être préparés selon des méthodes connues ; voir par exemple les brevets et demandes de brevet US 4.567.250, US 4.697.000, EP 257.573, EP 229.992 et EP 315.559. Les oligomères de thiophène et de ses dérivés peuvent être obtenus notamment selon les méthodes décrites par JUZO NAKAYAMA et al, Heterocycles, Vol. 27, n°7, 1731-1754 (1988) et par J. KAGAN et al, Tetrahedron Letters Vol. 24, n° 38, 4043-4046 (1983). Les oligomères inférieurs du pyrrole et de dérivés de pyrrole peuvent être obtenus par exemple selon les méthodes décrites par Kauffmann et Lexy, Chem. Ber. 114,3674-3683 (1981) et par Lindenberger et al., Synthetic Metals, 18, 37-41 (1987).

Les produits de départ dérivés de pyrrole ou de thiophène contenant des groupes polaires (par exemple -OH, y compris -COOH) permettent de renforcer les propriétés d'adhérence du polymère formé sur le substrat métallique. On sait en effet que les colles pour métaux contiennent pratiquement toutes de tels groupements polaires. Les produits de départ contenant des groupements substituants réactifs (-OH, -CO<sub>2</sub>H, -NH<sub>2</sub>, double liaison éthylénique, ou groupement époxy terminal) peuvent servir à la réticulation ultérieure de la couche polymère, ou à l'accrochage ultérieur d'une autre couche (colle, peinture par exemples), selon des méthodes qui sont connues en soi : par exemple, réaction des groupements -OH avec des diisocyanates, réaction des groupements époxy avec des diamines, formation de liaisons amide, réaction de deux doubles liaisons -CH=CH<sub>2</sub>- pour former un pont de réticulation du type -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, etc. Enfin, le choix des substituants des dérivés de départ contenant des groupements substituants favorisant l'imperméabilité aux gaz et en particulier à l'oxygène (voir Van Krevelen, article cité ci-dessus) permettra d'obtenir

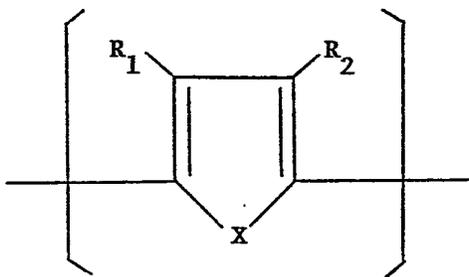
des couches polymères dont les propriétés protectrices contre la corrosion par oxydation du substrat métallique seront renforcées.

Le procédé de l'invention est utilisable notamment dans la réalisation d'une couche primaire de protection pour les éléments de carrosseries d'automobiles, dont on sait qu'elles sont généralement constituées de tôles d'acier zingué, c'est-à-dire recouvert superficiellement d'une couche de zinc.

L'invention a donc également pour objet l'utilisation d'une couche mince de polymère, déposée sur un substrat métallique, obtenue selon le procédé décrit ci-dessus, comme couche primaire de protection d'une surface métallique à base de fer ou de zinc (y compris le zinc déposé sur acier), constituant ledit substrat.

Les substrats à base de zinc (y compris le zinc déposé sur acier), revêtus d'une couche mince de polymère, qui peuvent être obtenus selon le procédé de l'invention, sont des produits nouveaux en soi, qui font partie de l'invention.

L'invention a donc également pour objet un substrat métallique à base de zinc revêtu d'une couche mince adhérente d'un polymère tel que défini précédemment, en particulier la polyaniline et les polymères ou copolymères constitués de motifs, identiques ou différents, de formule :



dans laquelle R, R<sub>2</sub> et X sont définis comme précédemment.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1 : Dépôt de polypyrrole (PPy) sur zinc et fer

Le bain utilisé contient 1 litre d'eau désionisée, dans lequel on ajoute 9,4 g d'acide nitrique à 67 % pour obtenir une solution d'acide nitrique 0,1M, et 20 g de pyrrole (soit une concentration de 0,3M). On opère à 20°C. Le dépôt se forme dès que la plaque de zinc, préalablement dégraissée, est plongée dans le bain. Après 60 secondes, l'épaisseur atteinte est de l'ordre de 50 à 100 nm et constitue une véritable couche

primaire. L'épaississement de la couche déposée se ralentit très rapidement : au bout de 30 minutes, l'épaisseur est de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ .

Le film ainsi formé est constitué d'une couche primaire très adhérente (environ 0,1  $\mu\text{m}$ ), et d'une couche externe peu adhérente, que l'on peut décoller de la couche primaire au moyen d'un papier adhésif du type Scotch (marque déposée).

Les films ainsi obtenus sont rincés à l'eau. Les spectres IR et ESCA révèlent une très faible proportion d'ion nitrate. Le pic  $\text{N}_{1s}$  à 406 eV caractéristique de  $\text{NO}_3^-$  est de faible intensité, ce qui indique que le PPy se trouve essentiellement sous sa forme neutre. Par mise en contact de la plaque avec une solution ammoniacale de pH 9 environ, pendant quelques minutes, le pic à 406 eV disparaît, confirmant la neutralité du polymère. Le résultat est confirmé par spectroscopie IR avec la disparition du pic à  $1383 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de  $\text{NO}_3^-$ .

Avec le fer, on observe le même phénomène, mais le film de PPy est beaucoup moins épais. La couche primaire est également très adhérente au substrat métallique.

#### EXEMPLE 2 : Dépôt de poly N-phénylpyrrole

Le N-phénylpyrrole n'étant pas soluble dans l'eau, on utilise un mélange acide acétique-eau de rapport volumique 3:1. Pour un litre de solution acide acétique-eau, on dissout 14,3 g de N-phénylpyrrole, puis on ajoute 9,4 g d'acide nitrique à 67 %. Comme précédemment, on observe la formation d'un film dès que l'on plonge la plaque de zinc (préalablement dégraissée) dans le bain. Le film est également constitué d'une couche primaire fortement adhérente au substrat.

On obtient un résultat analogue avec une plaque de fer ou d'acier préalablement dégraissée.

#### EXEMPLE 3 : Dépôt de polyaniline

Dans une solution aqueuse contenant : aniline 0,1 M, acide oxalique 0,1 M, acide nitrique 0,3 M, à 20°C, on plonge une plaque de zinc préalablement dégraissée. On observe très rapidement le dépôt d'un film de polyaniline sur la plaque de zinc.

#### EXEMPLE 4 : Dépôt de polythiophène

Dans une solution acide acétique/eau (3:1), on ajoute de l'acide nitrique jusqu'à une concentration de 0,3 M, et du ter-thiophène jusqu'à une concentration de 0,1 M. On opère à 20°C. On immerge une plaque de zinc

préalablement dégraissée. On obtient rapidement le dépôt d'un film de polythiophène.

EXEMPLE 5 : Essai comparatif avec le réactif oxydant  $\text{BF}_4^- \text{NO}^+$

5 L'addition de  $\text{BF}_4^- \text{NO}^+$  à une solution de pyrrole dans l'eau  
provoque la polymérisation avec formation immédiate sous forme d'une poudre  
insoluble qui précipite dans le milieu. La plaque de Zn immergée dans le  
milieu n'est pas recouverte par le polymère, qui n'adhère pas à la surface.

10

15

20

25

30

35

40

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé d'obtention d'une couche mince d'un polymère choisi  
parmi la polyaniline, le polypyrrole et le polythiophène éventuellement  
substitués, et leurs copolymères, ladite couche mince étant déposée sur au  
5 moins une partie métallique de la surface d'un substrat, caractérisé par le  
fait que l'on opère par voie chimique en mettant en contact pendant un temps  
suffisant ladite partie de la surface du substrat avec une solution aqueuse  
contenant :

10 - au moins un composé de départ choisi parmi l'aniline, le  
thiophène, le pyrrole, éventuellement substitués, et leurs dérivés ;  
- de l'acide nitrique à une concentration de 0,01 - 0,5 M ;  
et que ladite partie de la surface du substrat est constituée en un matériau  
métallique à base de fer ou de zinc.

15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que  
l'on opère, si nécessaire, en présence d'un co-solvant destiné à augmenter  
la solubilité dans le milieu du produit de départ.

3. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le  
fait que ledit co-solvant est un acide organique carboxylique.

20 4. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le  
fait que ledit co-solvant est l'acide acétique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisé par le fait que l'on opère en présence d'acide oxalique.

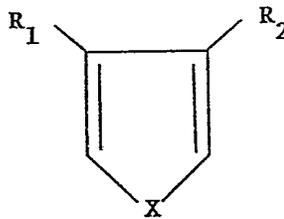
25 6. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le  
fait que la concentration en acide oxalique est inférieure ou égale à 0,3 M,  
et en particulier comprise dans la gamme 0,05-0,3 M.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédente,  
caractérisé par le fait que l'on opère en présence d'un agent chélatant.

30 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisé par le fait que ladite solution a un pH non supérieur à 1,1  
environ.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisé par le fait que ledit composé de départ est présent dans la  
solution à une concentration au moins égale à 0,05 M, en particulier dans la  
35 gamme 0,05-2 M.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisé par le fait que ledit composé de départ est choisi parmi les  
dérivés de formule I :



5

dans laquelle X représente -S- ou -N(R)-, R, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent indépendamment -H, un groupement aryle éventuellement substitué, un groupement alkyle éventuellement substitué ou insaturé ou un groupement aralkyle éventuellement substitué,

10

ainsi que parmi les oligomères inférieurs des dérivés de formule I.

11. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que ledit groupement alkyle comporte de 1 à 12 atomes de carbone et est éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>,

15

-COOH, un groupement époxy terminal, ou un groupement -OAlk, -Alk étant un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que ledit groupement alkyle insaturé est un groupement alcényle à double liaison terminale ayant 3 à 12 atomes de carbone.

20

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé par le fait que ledit groupement aryle est substitué par un groupement -NH<sub>2</sub>.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé par le fait que ledit groupement aryle est un groupement phényle, éventuellement substitué.

25

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'on procède par immersion du substrat contenant ladite solution.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'après le traitement à l'acide nitrique, on rince la surface métallique traitée avec de l'eau et/ou avec une solution aqueuse basique de pH inférieur à 9.

30

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit matériau métallique est choisi parmi le fer, les alliages à base de fer, le zinc, y compris le zinc déposé sur acier ou acier zingué, et les alliages à base de zinc.

35

18. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que ledit alliage à base de fer est un acier doux.

40

19. Utilisation d'une couche mince de polymère, déposée sur un substrat métallique, obtenue selon le procédé de l'une quelconque des revendications précédentes, comme couche primaire de protection d'une surface métallique à base de fer ou de zinc, y compris le zinc déposé sur acier, constituant ledit substrat.

5

10

15

20

25

30

35

40

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

N° d'enregistrement  
national

FR 9109030  
FA 460736

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	WO-A-9 010 095 (ITC UNIADVICE LTD) ---	
A	Chemical Patent Index, documentation abstracts journal, setion a, Derwent Publications Ltd, London, GB; an=91-071121 & SE-A-8901929 (Ingas O W) 01-12-1990 -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C08G
Date d'achèvement de la recherche 01 AVRIL 1992		Examineur STIENON P. M. E.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> 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		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 ..... & : membre de la même famille, document correspondant

1

EPC FORM 1503 03.82 (P0413)