

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 698 380**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **92 14092**

⑤1 Int Cl⁵ : C 25 D 13/08, 13/20, 13/10, C 09 D 179/04, 5/12,
C 09 J 5/02

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24.11.92.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 27.05.94 Bulletin 94/21.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société Anonyme dite :
AUTOMOBILES PEUGEOT — FR et Société
Anonyme dite : AUTOMOBILES CITROËN — FR.*

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

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : *Centre Technique Citroën Fabien Henri.*

⑤4 Procédé de préparation d'un revêtement adhérent d'un polypyrrole sur un substrat métallique à base de zinc par électropolymérisation.

⑤7 Procédé de préparation d'un revêtement polypyrrolique sur un substrat métallique par électropolymérisation, caractérisé par le fait que ledit substrat métallique est un substrat prétraité, à base de zinc, ledit substrat prétraité ayant été obtenu par mise en contact d'un substrat à base de zinc avec un milieu liquide contenant au moins un sulfure en solution, que l'on immerge ledit substrat prétraité dans un bain d'électrolyse aqueux contenant des ions oxalates et au moins un composé pyrrolique polymérisable, et qu'à l'aide d'un générateur électrique et d'une contre-électrode, on fait passer un courant continu en utilisant ledit substrat prétraité comme anode, à une tension suffisante pour provoquer l'électropolymérisation dudit composé pyrrolique.

Le revêtement obtenu est utilisable comme couche primaire de protection.

FR 2 698 380 - A1



L'invention a pour objet un procédé de préparation d'un revêtement adhérent d'un polypyrrole sur un substrat métallique à base de zinc, par électropolymérisation.

L'invention a également pour objet l'utilisation du revêtement ainsi obtenu comme couche de protection primaire pour les surfaces métalliques à base de zinc.

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

Il est connu que dans le cas du pyrrole, hétérocycle aromatique à 5 chaînons, 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 2 carbones en position alpha.

On sait que le pyrrole peut être polymérisé par voie chimique à l'aide de divers oxydants. Un tel procédé ne permet cependant pas de déposer le polypyrrole sur un métal, car le polymère précipite dans le milieu.

La réalisation de couches minces adhérentes de polypyrrole par polymérisation et dépôt sur des substrats métalliques pose des 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 métalliques. 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 les demandes de brevet EP-A-206414 et EP-A-315559.

L'électropolymérisation du pyrrole en milieu aqueux avec dépôt sur des anodes de fer a toutefois été obtenue par SCHIRMEISEN et BECK, Journal of Applied Electrochemistry, 19, 401-409 (1989), ce dépôt n'étant observé qu'en présence d'ions nitrate. Mais les dépôts obtenus sont peu adhérents au substrat.

On a également obtenu l'électrodéposition de polypyrrole sur le fer, dans des solvants organiques ; voir par exemple C.A. FERREIRA et al., J. Electroanal. Chem. 284, 351-359 (1990). Cependant, l'emploi des solvants organiques dans l'industrie soulève des objections.

Le cas du zinc est encore plus difficile, compte tenu des caractéristiques thermodynamiques du zinc et du pyrrole. En effet, le potentiel d'oxydation du pyrrole en polypyrrole est nettement supérieur au potentiel de dissolution anodique du zinc : l'écart est d'environ 1,7 V. Il en résulte que la vitesse de dissolution du zinc est très supérieure à celle de l'électropolymérisation du pyrrole, ce qui empêche la formation d'un

dépôt de polypyrrole.

On a maintenant découvert qu'il est possible de déposer en milieu aqueux, sur un substrat de zinc, des films de polypyrroles, par électropolymérisation d'un composé pyrrolique, à la double condition
5 d'effectuer préalablement sur la surface métallique, un traitement chimique ou électrochimique particulier, et d'effectuer en outre l'électropolymérisation en présence d'un électrolyte particulier.

L'invention a donc pour objet un procédé de préparation par électropolymérisation d'un revêtement polypyrrolique sur un substrat
10 métallique, caractérisé par le fait que ledit substrat métallique est un substrat prétraité, à base de zinc, ledit substrat prétraité ayant été obtenu par mise en contact d'un substrat à base de zinc avec un milieu liquide contenant au moins un sulfure en solution, que l'on immerge ledit substrat prétraité dans un bain d'électrolyse aqueux contenant des ions
15 oxalates et au moins un composé pyrrolique polymérisable, et qu'à l'aide d'un générateur électrique et d'une contre-électrode, on fait passer un courant continu en utilisant ledit substrat prétraité comme anode, à une tension suffisante pour provoquer l'électropolymérisation dudit composé pyrrolique.

On a en effet découvert qu'en présence d'électrolytes connus pour leurs propriétés de passivation du zinc, comme les sulfures alcalins, le sulfure d'ammonium, les carbonates alcalins, le carbonate d'ammonium, le tartrate de potassium, l'oxalate de potassium, le tosylate de sodium, etc.,
20 on n'observe pas de dépôt d'un polypyrrole sur un substrat à base de zinc utilisé comme anode.

En outre, lorsqu'on fait subir au substrat un prétraitement par mise en contact avec une solution d'un sulfure, on n'observe pas de formation de films polypyrroliques lorsqu'on tente de mettre en oeuvre la réaction d'électropolymérisation en présence des électrolytes mentionnés
30 ci-dessus, sauf dans le cas des oxalates.

Ce résultat est tout à fait inattendu, puisque sur un substrat de zinc non prétraité, l'électropolymérisation en présence de sulfure ne se produit pas, de même qu'elle ne se produit pas en présence d'oxalate.

Il convient de remarquer en outre que dans le cas où l'on cherche
35 à effectuer l'électropolymérisation en présence d'oxalate sur le substrat non prétraité, la passivation est trop importante et l'électrode de zinc par contre devient complètement inactivée.

Le substrat à base de zinc peut être un substrat en zinc, ou encore en zinc déposé sur acier (appelé acier zingué ou acier galvanisé).

Pour effectuer le prétraitement à l'aide du sulfure, on opère par exemple par mise en contact du substrat avec une solution, notamment une solution aqueuse, contenant au moins un sulfure à une concentration suffisante, pouvant aller par exemple de 0,2 à 1 M. On peut utiliser tous sulfures solubles dans le milieu de traitement, et en particulier, dans le cas d'un milieu aqueux, les sulfures solubles dans l'eau tels que les sulfures alcalins (par exemple le sulfure de sodium) ou le sulfure d'ammonium.

Le prétraitement à l'aide de la solution de sulfure peut être effectué par exemple à une température de 0 à 50°C, généralement à la température ambiante. On peut soit immerger le substrat dans un bain contenant le sulfure, soit projeter la solution contenant le sulfure sur le substrat.

Le temps de contact est au moins égal au temps nécessaire pour que le substrat prétraité puisse ultérieurement supporter, lorsqu'il est immergé dans une solution d'électrolyte en présence d'oxalate, une tension anodique suffisante pour atteindre, sans corrosion notable, au moins la tension minimum permettant d'effectuer la réaction d'électropolymérisation du composé pyrrolique choisi, cette tension minimum étant généralement de l'ordre de + 0,8 V par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS). En pratique, pour cette détermination, on pourra choisir le plus souvent une tension de +1V/ECS. Pour vérifier que le substrat prétraité peut effectivement supporter la tension d'électropolymérisation, il suffit en fait, en opérant dans une solution d'oxalate, que l'on n'observe qu'un faible courant, par exemple inférieur à 0,5 mA/cm², lorsqu'on soumet le substrat prétraité à une tension croissante, jusqu'à la tension d'électropolymérisation, ou jusqu'à + 1V/ECS. Le temps nécessaire au prétraitement avec la solution de sulfure peut donc être déterminé dans chaque cas par de simples expériences de routine. Le temps de contact avec la solution de sulfure peut varier généralement entre 3 et 15 heures environ. Toutefois, il est possible d'accélérer le temps de traitement en soumettant à une tension anodique le substrat de zinc immergé dans la solution de sulfure.

L'un des avantages du prétraitement au sulfure est que les propriétés du substrat ainsi prétraité ne s'altèrent pas avec le temps. Autrement dit il n'est pas nécessaire d'effectuer le prétraitement immédiatement avant l'opération d'électropolymérisation.

L'opération d'électropolymérisation peut être effectuée à un pH de 5 à 8, et de préférence à pH neutre ou voisin de la neutralité (6,5-7,5).

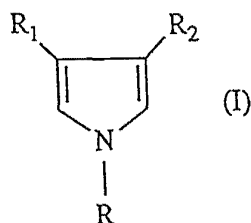
L'électrolyte du bain d'électrolyse comprend, généralement à une concentration de 0,05-1 M, des ions oxalates et notamment au moins un sel choisi parmi les oxalates alcalins, par exemple les oxalates de potassium, de sodium ou de lithium.

5 On peut opérer avec des densités de courant allant par exemple de 2 à 40 mA/cm². On arrête la réaction d'électropolymérisation lorsque la couche déposée atteint l'épaisseur désirée, généralement comprise entre 0,2 et 40 µm environ.

10 Le bain d'électrolyse contient le ou les composés pyrroliques généralement à une concentration de 0,1-1 M.

Les composés pyrroliques polymérisables utilisés comme produits de départ sont bien entendu des composés pyrroliques non substitués en position alpha.

15 Dans un mode de réalisation particulier, on utilise comme produit de départ au moins un composé pyrrolique choisi parmi les composés de formule I :



20

25

dans laquelle R, R₁ et R₂ représentent indépendamment -H, un groupement aryle éventuellement substitué, un groupement alkyle éventuellement substitué ou insaturé, ou un groupement aralkyle éventuellement substitué, ou parmi les oligomères inférieurs d'un monomère de formule I, comportant jusqu'à 4 motifs dérivés dudit monomère.

30

Les dérivés de pyrrole utilisés comme produits de départ sont connus ou peuvent être préparés selon les 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 inférieurs du pyrrole et de dérivés de pyrrole peuvent être obtenus par exemple selon les méthodes décrites par Kauffman et Lexy, Chem. Ber. 114, 3674-3683 (1981) et par Lindenberger et al., Synthetic Metals, 18, 37-41 (1987).

35

Par le choix de produits pyrroliques de départ convenablement substitués, il est possible de diminuer la porosité du dépôt par réticulation des chaînes de polypyrrole, de faciliter l'accrochage ultérieur

40

5 de colle ou de peinture, ou d'améliorer les qualités protectrices du revêtement obtenu. On peut choisir par exemple les substituants en fonction de leur contribution à l'imperméabilité aux gaz de la couche polymère formée; voir par exemple Van Krevelen, Properties of Polymers, Correlations with Chemical Structure, Elsevier Publishers Company (1972), chapitre 18.
10 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
15 appliquée.

Les produits de départ dérivés de pyrrole contenant des substituants à groupements polaires (par exemple -OH, y compris -COOH) permettent de renforcer les propriétés d'adhérence du polymère formé sur le substrat métallique. On sait que les colles pour métaux contiennent
20 pratiquement toutes de tels groupements polaires. Les produits de départ contenant des groupements substituants réactifs (-OH, -CO₂H, -NH₂, 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 exemple), selon des
25 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=CH₂ pour former un pont de réticulation du type -CH₂-CH=CH-CH₂-, etc. Enfin, le choix des substituants des dérivés de départ contenant des groupements
30 substituants favorisant l'imperméabilité aux gaz et en particulier à l'oxygène (voir Van Krevelen article cité ci-dessus) permet d'obtenir des couches polymères dont les propriétés protectrices contre la corrosion par oxydation du substrat métallique sont renforcées.

Dans des modes de réalisation particuliers, le procédé de
35 l'invention peut encore présenter les caractéristiques indiquées ci-après prises isolément ou, le cas échéant, en combinaison.

Lorsque R, R₁ et/ou R₂ représentent un groupement alkyle, ledit groupement alkyle peut comporter de 1 à 12 atomes de carbone et peut être substitué notamment par un ou plusieurs groupements -OH, -SH, -NH₂,
40 -COOH, par un groupement époxy terminal ou par un groupement -OAlk, Alk étant un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone. Le groupement alkyle, lorsqu'il est insaturé, est notamment un groupement alcényle ayant de 3 à 12, en particulier de 3 à 6, atomes de carbone. Lorsque R, R₁ et/ou R₂ représentent un groupement aryle éventuellement substitué, il s'agit

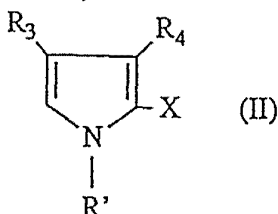
par exemple d'un groupement phényle pouvant être substitué notamment par un groupement $-NH_2$. Comme indiqué ci-dessus, les alkyles ou aryles substitués ou insaturés et les alkyles insaturés peuvent notamment faciliter l'accrochage ultérieur de peinture ou de colle, ou permettre une

5 réticulation.

Le bain d'électrolyse peut notamment contenir, outre au moins un composé pyrrolique polymérisable, des composés pyrroliques convenablement substitués en position alpha, qui bloqueront l'allongement des chaînes de polymères, mais qui seront capables d'interréagir pour former des liaisons

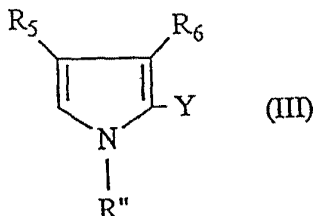
10 de réticulation. Par exemple, le bain d'électrolyse peut contenir, outre au moins un composé de formule I, au moins un composé de formule II :

15



20 et au moins un composé de formule III :

25



dans lesquelles R₃, R₄, R₅, R₆, R' et R'' représentent indépendamment un radical aryle éventuellement substitué, un radical alkyle éventuellement

30 substitué ou un groupement aralkyle, et X et Y sont des groupements fonctionnels capables d'interréagir pour former une liaison covalente entre un motif dérivé d'un monomère de formule II et un motif dérivé d'un monomère de formule III. Le substituant X peut représenter par exemple $-(Z)_m-CO_2H$ et Y peut représenter $-(Z')_n-NH_2$, Z et Z' représentant indépendamment un

35 groupement alkylène, et m et n représentent indépendamment des nombres égaux à zéro ou 1.

Le cas échéant, on peut donc effectuer en outre, avant ou après une éventuelle étape de dédopage, un traitement permettant de réticuler le revêtement, par exemple par réaction des groupements X et Y, comme indiqué

40 ci-dessus. On peut en particulier effectuer le traitement de réticulation

par chauffage à une température suffisante pour établir des liaisons amides par réaction des groupements carboxylique et amine. On peut opérer notamment à une température de l'ordre de 150 à 180°C, en l'absence de catalyseur, ou à une température inférieure en présence d'un catalyseur.

5 Le procédé de l'invention conduit à l'obtention de revêtements polypyrroliques très adhérents au substrat de zinc.

Le revêtement polypyrrolique est à l'état dopé. On sait que la forme dopée est une forme oxydée cationique dont les charges positives sont compensées par des charges anioniques ; voir par exemple G.B. STREET,
10 Handbook Cond. Polymers, Vol.1, Marcel Dekker, N.Y. (1986) ch.3, p.81.

Le procédé de l'invention peut comporter en outre une opération de dédopage selon les méthodes connues. On peut par exemple effectuer le dédopage en soumettant le substrat revêtu à une tension anodique élevée, pouvant aller par exemple jusqu'à 9 V par rapport à l'électrode au calomel
15 saturé.

Le procédé de l'invention est utilisable notamment dans la réalisation d'une couche primaire de protection pour les éléments de carrosserie d'automobiles, de coque de navires ou d'avions, etc.

L'invention a également pour objet un substrat à base de zinc
20 comportant un revêtement de polypyrrole, pouvant être obtenu par le procédé décrit ci-dessus.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un revêtement d'un polymère polypyrrolique, tel que défini précédemment, comme couche primaire de protection d'un substrat métallique à base de zinc, et/ou comme
25 couche facilitant l'accrochage d'une peinture ou d'une colle.

Le substrat à base de zinc revêtu du polymère polypyrrolique, à l'état dopé ou dédopé, peut notamment être utilisé directement pour déposer une couche de peinture par cataphorèse ou anaphorèse.

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

EXEMPLE 1 : Traitement préparatoire selon l'invention

Une plaque de zinc ou d'acier zingué à traiter est soumise à un
35 traitement de dégraissage classique à l'aide d'un solvant organique, d'un dégraissant alcalin ou d'un tensioactif.

La plaque est ensuite plongée dans une solution aqueuse de sulfure de sodium 0,2 M. Le pH est de l'ordre de 12. La durée du traitement est de 12 heures. Les plaques ainsi traitées peuvent être utilisées immédiatement

ou bien peuvent être stockées à l'atmosphère ambiante sans qu'il soit nécessaire de prendre des précautions particulières de protection.

EXEMPLE 2 : Dépôt de polypyrrole par électropolymérisation.

5

On prépare un bain d'électrolyse contenant de l'eau désionisée et de l'oxalate de potassium à une concentration de 0,1 M. On ajoute du pyrrole à une concentration de 0,5 M. Le pH est de l'ordre de 7, et ce pH neutre sera maintenu en cours d'électrolyse par addition contrôlée d'acide oxalique, L'anode est constituée par une plaque de zinc ou d'acier zingué prétraitée, ayant subi le traitement décrit à l'exemple 1. A l'aide d'une contre-électrode en matériau inerte (acier inoxydable) et d'un générateur, on établit un courant électrique à intensité constante.

15 La vitesse de croissance du dépôt est proportionnelle à la densité de courant et varie par exemple entre 0,5 et 5 $\mu\text{m}/\text{min}$ pour des densités de courant comprises entre 4 et 40 mA/cm^2 . Le rendement faradique est pratiquement indépendant de l'intensité.

Le revêtement de polypyrrole est très adhérent.

20

EXEMPLE 3 : Dépôt de polypyrrole modifié

On opère comme à l'exemple 2 (pyrrole : 0,5 M) mais on ajoute en outre du N-méthyl carboxy-2 pyrrole (Aldrich) à une concentration de 0,05 M et du N-méthyl (amino-2 éthyl)-2 pyrrole (Aldrich) à une concentration de 25 0,05 M. On applique un courant constant. Les vitesses de dépôt du film polypyrrolique sont sensiblement les mêmes que celles observées à l'exemple 2.

30 Par chauffage à 180°C pendant 10 minutes de la plaque de zinc revêtue, on effectue une réticulation avec formation de liaisons amides entre les dérivés carboxylé et aminé.

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

1. Procédé de préparation d'un revêtement polypyrrolique sur un substrat métallique par électropolymérisation, caractérisé par le fait que
5 ledit substrat métallique est un substrat prétraité, à base de zinc, ledit substrat prétraité ayant été obtenu par mise en contact d'un substrat à base de zinc avec un milieu liquide contenant au moins un sulfure en solution, que l'on immerge ledit substrat prétraité dans un bain d'électrolyse aqueux contenant des ions oxalates et au moins un composé pyrrolique polymérisable,
10 et qu'à l'aide d'un générateur électrique et d'une contre-électrode, on fait passer un courant continu en utilisant ledit substrat prétraité comme anode, à une tension suffisante pour provoquer l'électropolymérisation dudit composé pyrrolique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que
15 l'on effectue ledit prétraitement à l'aide d'un sulfure alcalin ou d'un sulfure d'ammonium.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'on effectue le prétraitement avec une solution contenant un sulfure à une concentration de 0,2 à 1M.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la solution de sulfure est une solution aqueuse.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'on effectue le prétraitement pendant un temps suffisant pour que ledit substrat prétraité puisse supporter, lorsqu'il est
25 immergé dans une solution d'électrolyte en présence d'oxalate, au moins la tension minimum permettant d'effectuer la réaction d'électropolymérisation dudit composé pyrrolique.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ladite tension est au moins égale à +0,8 V par rapport à une électrode au calomel saturé.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le bain d'électrolyse contient au moins un sel choisi parmi les oxalates alcalins.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le bain d'électrolyse contient des ions oxalates à une concentration de 0,05-1M.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'on effectue l'électrolyse à un pH de 5 à 8, et en particulier de 6,5 à 7,5.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit composé pyrrolique polymérisable est présent dans le bain d'électrolyse à une concentration de 0,1-1M.

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



dans laquelle R, R₁ et R₂ représentent indépendamment -H, un groupement aryle éventuellement substitué, un groupement alkyle éventuellement substitué ou insaturé, ou un groupement aralkyle éventuellement substitué, ou parmi les oligomères inférieurs d'un monomère de formule I, comportant jusqu'à 4 motifs dérivés dudit monomère.

12. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que :

- lorsque R, R₁ et/ou R₂ représentent un groupement alkyle, ledit groupement alkyle peut comporter de 1 à 12 atomes de carbone et peut être substitué notamment par un ou plusieurs groupements -OH, -SH, -NH₂, -COOH, par un groupement époxy terminal ou par un groupement OAlk, Alk étant un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

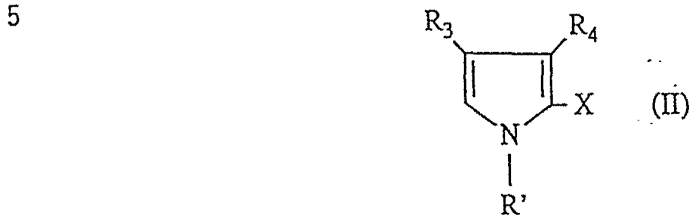
- et/ou le groupement alkyle, lorsqu'il est insaturé, est un groupement alcényle ayant de 3 à 12, en particulier 3 à 6 atomes de carbone.

- et/ou lorsque R, R₁, R₂ représentent un groupement aryle éventuellement substitué, il s'agit par exemple d'un groupement phényle pouvant être substitué notamment par un groupement -NH₂ ;

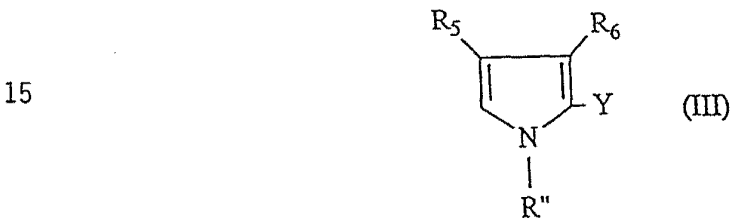
- et/ou lorsque R, R₁ et/ou R₂ représentent un groupement aryle, il s'agit d'un groupement phényle éventuellement substitué.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit bain d'électrolyse contient en outre des composés pyrroliques convenablement substitués en position alpha, capables d'interréagir pour former des liaisons de réticulation.

14. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que ledit bain d'électrolyse contient en outre au moins un composé de formule II :



10 et au moins un composé de formule III :



20 dans lesquelles R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R' et R'' représentent indépendamment un radical aryle éventuellement substitué, un radical alkyle éventuellement substitué ou un groupement aralkyle, et X et Y sont des groupements fonctionnels capables d'interréagir pour former une liaison covalente entre un motif dérivé d'un monomère de formule II et un motif dérivé d'un monomère

25 de formule III.

15. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que X représente $-(Z)_m-CO_2H$ et Y représente $-(Z')_n-NH_2$, Z et Z' représentant indépendamment un groupement alkylène, et m et n représentent indépendamment des nombres égaux à zéro ou 1.

30 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le substrat est du zinc ou du zinc déposé sur acier.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé par le fait que l'on effectue en outre un traitement permettant

35 de réticuler ledit revêtement.

18. Substrat revêtu d'un polymère polypyrrolique, caractérisé par le fait que ledit substrat est à base de zinc et qu'il comporte un revêtement de polymère polypyrrolique pouvant être obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications précédentes.

5 19. Substrat selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que ledit revêtement peut être obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 13 à 15.

10 20. Utilisation d'un revêtement de polymère polypyrrolique déposé sur un substrat à base de zinc, comme couche primaire de protection et/ou comme couche facilitant l'accrochage d'une peinture ou d'une colle, ledit revêtement pouvant être obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 17.

15

20

25

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 217 081 (BASF) ----	
A	EP-A-0 193 894 (BASF) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C08G C09D C23F C25D H01M C23C
Date d'achèvement de la recherche 20 JUILLET 1993		Examineur STIENON P.M.E.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</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 & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1