

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 698 379**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **92 14091**

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 CITROEN — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *Lacaze Pierre-Camille, Ferreira Carlos
Arthur, Aeiych Salah et Aaron Jean-Jacques.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : *Fabien H.*

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

⑤7 Procédé de préparation d'un revêtement adhérent d'un polypyrrole sur un substrat métallique à base de fer, par électropolymérisation, caractérisé par le fait que l'on soumet ledit substrat à un prétraitement de passivation par contact avec une solution d'acide nitrique diluée, puis que l'on immerge ledit substrat prétraité dans un bain d'électrolyse aqueux contenant 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 portant ledit substrat à un potentiel anodique suffisant pour permettre l'électropolymérisation dudit composé pyrrolique.

Le revêtement obtenu, très adhérent, est utilisable comme couche primaire de protection.

FR 2 698 379 - A1



L'invention a pour objet un procédé de préparation d'un revêtement adhérent d'un polypyrrole sur un substrat métallique à base de fer, par électropolymérisation, et le substrat revêtu ainsi obtenu.

5 L'invention a également pour objet l'utilisation dudit revêtement comme couche de protection primaire pour les surfaces métalliques à base de fer.

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.

10 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.

15 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.

20 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

25 EP-A-206414 et EP-A-315559. En effet, la tension d'oxydation du fer par électrolyse (tension normale d'électrode du système redox Fe/Fe^{2+}) est de l'ordre de - 0,6 V par rapport à une électrode au calomel saturée, alors que la tension d'électropolymérisation du pyrrole est de l'ordre de + 0,7 V. Il est donc normalement impossible de porter une électrode de fer à un

30 potentiel suffisamment élevé pour obtenir l'électropolymérisation du pyrrole, car l'électrode se dissout dans le milieu d'électrolyse, à un potentiel bien inférieur.

35 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), à condition d'opérer en présence d'ions nitrate. Mais les dépôts obtenus sont peu adhérents au substrat.

40 On a également obtenu l'électrodéposition de polypyrrole dans des conditions particulières, en opérant 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.

5 On a maintenant découvert qu'il est possible de déposer en milieu aqueux, sur un substrat de fer ou d'acier doux, des films de polypyrrole extrêmement adhérents, par électropolymérisation d'un composé pyrrolique, à condition d'effectuer préalablement sur la surface métallique, un traitement chimique particulier.

10 L'invention a donc pour objet un procédé de préparation d'un revêtement adhérent d'un polypyrrole sur un substrat métallique à base de fer, par électropolymérisation, caractérisé par le fait que l'on soumet ledit substrat à un prétraitement de passivation par contact avec une solution d'acide nitrique diluée, puis que l'on immerge ledit substrat prétraité dans un bain d'électrolyse aqueux contenant au moins un composé pyrrolique polymérisable, et qu'à l'aide d'un générateur électrique et d'une
15 contre-électrode, on fait passer un courant continu en portant ledit substrat à un potentiel anodique suffisant pour permettre l'électropolymérisation dudit composé pyrrolique.

20 On a en effet découvert que, de façon surprenante, en soumettant le substrat à base de fer à un prétraitement avec de l'acide nitrique dilué, c'est-à-dire dans des conditions correspondant à l'attaque du fer par l'acide, il est possible, au bout d'un temps de traitement suffisant, de faire supporter au substrat ainsi traité des tensions anodiques suffisantes pour pouvoir effectuer l'électropolymérisation du composé pyrrolique. On
25 connaissait déjà le phénomène de passivation du fer par l'acide nitrique concentré. Il faut noter que la passivation du substrat à base de fer par l'acide nitrique concentré ne convient pas dans le cas présent, car l'électrode ainsi prétraitée ne permet pas d'obtenir un dépôt de polypyrrole adhérent.

30 Il a été découvert que seul le traitement avec l'acide nitrique dilué permet d'obtenir une électrode capable d'effectuer l'électropolymérisation des dérivés pyrroliques dans un électrolyte aqueux, avec dépôt d'un film polypyrrolique, le dépôt obtenu étant en outre extrêmement adhérent, aussi bien à l'état dédopé qu'à l'état dopé. Le
35 traitement avec d'autres acides, tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique, ne permet pas d'obtenir par électropolymérisation le dépôt d'un film adhérent au substrat. Il est toutefois possible d'obtenir l'effet de passivation recherché, en utilisant l'acide nitrique dilué en mélange avec d'autres acides, et un prétraitement avec un tel mélange fait donc partie de l'invention.
40

Dans la définition donnée ci-dessus du procédé de l'invention, il est indiqué que le substrat à base de fer doit être porté à une tension anodique suffisante pour permettre l'électropolymérisation du composé pyrrolique. Bien entendu, cela ne signifie pas qu'il soit nécessaire
5 d'opérer à tension constante. En fait, on préfère généralement opérer à intensité constante.

Le procédé de l'invention peut être appliqué notamment à des substrats de fer ou d'acier doux (c'est-à-dire comportant moins de 0,1 % de carbone). Avant l'application du procédé, le substrat est soumis, si
10 nécessaire, à une opération de dégraissage classique.

Le prétraitement de passivation peut être effectué par mise en contact du substrat avec une solution aqueuse contenant de 3 à 25 % en poids d'acide nitrique.

Le prétraitement à l'aide de la solution d'acide nitrique peut
15 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 la solution d'acide nitrique, soit projeter la solution contenant l'acide nitrique sur le substrat.

Le temps de contact avec la solution d'acide nitrique est au moins
20 égal au temps nécessaire pour que le substrat puisse ultérieurement supporter sans corrosion une tension anodique au moins suffisante pour permettre 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 (E.C.S.).

Le temps de contact peut donc être déterminé facilement dans
25 chaque cas, à l'aide d'expériences de routine, par exemple sur une électrode constituée par une plaque de fer ou d'acier doux, prétraitée à l'acide nitrique et utilisée comme modèle. En pratique, on utilisera, à l'étape du prétraitement, un temps de contact suffisant pour que le substrat prétraité,
30 immergé dans le bain d'électrolyse utilisé pour l'électropolymérisation, en l'absence de pyrrole, puisse supporter une tension de +1V/ECS sans qu'on observe un courant notable. Ce temps de contact avec la solution nitrique peut varier généralement entre 30 secondes et 10 minutes environ, le plus souvent entre 30 secondes et 4 minutes.

L'opération de dépôt d'un revêtement polypyrrolique par
35 électropolymérisation doit suivre immédiatement l'opération de prétraitement par l'acide nitrique. Après le traitement à l'acide nitrique, le substrat doit être rincé à l'eau.

L'opération d'électropolymérisation peut être effectuée à un pH de
40 4 à 10, et de préférence de 6,5-7,5. On opère bien entendu en présence d'un

électrolyte dissous. L'électrolyte du bain d'électrolyse est notamment un sel, dissous dans l'eau, généralement à une concentration de 0,1-1 M ; on peut utiliser par exemple un sel de formule M^+X^- , M^+ représentant notamment Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ ou $N(R)_4^+$, R étant un alkyle, X^- représentant notamment NO_3^- , $(SO_4^{2-})_{0,5}$, HSO_4^- , $(C_2O_4^{2-})_{0,5}$, ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $SbCl_6^-$, $CF_3SO_3^-$, $p-CH_3-C_6H_4-SO_3^-$, $(B_4O_7^{2-})_{0,5}$, etc.

Pour mettre en oeuvre l'électropolymérisation, on peut opérer avec des densités de courant allant par exemple de 2 à 20, en particulier de 2 à 10 mA/cm².

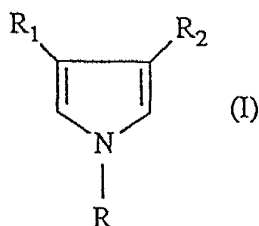
On arrête la réaction d'électropolymérisation lorsque la couche déposée atteint l'épaisseur désirée, généralement comprise entre 0,2 et 40 μ m environ.

La présence d'un tensioactif non moussant, de préférence non ionique, dans le bain d'électrolyse, favorise un dépôt régulier du polypyrrole, même pour des films d'épaisseur supérieure à 10 μ m.

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

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

Dans un mode de réalisation particulier, on utilise comme produits de départ au moins un composé pyrrolique 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.

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
5 Lindenberger et al., Synthetic Metals, 18, 37-41 (1987).

Par le choix de produits de départ convenablement substitués, il est possible de diminuer la porosité du dépôt par réticulation des chaînes de polypyrrole, de faciliter l'accrochage ultérieur de colle ou de peinture, ou d'améliorer les qualités protectrices du revêtement obtenu.

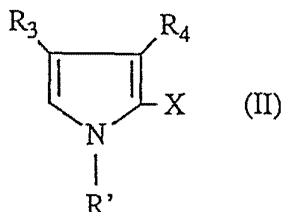
10 On peut choisir par exemple les substituants en fonction de leur contribution à l'imperméabilité aux gaz de la couche formée ; voir par exemple Van Krevelen, Properties of Polymers, Correlations with Chemical Structure, Elsevier Publishers Company (1972), chapitre 18. Il est également évident pour les spécialistes que par le choix convenable d'un ou plusieurs
15 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.

20 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 pratiquement toutes de tels groupements polaires. Les produits de départ
25 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 méthodes qui sont connues en soi : par exemple réaction des groupements -OH
30 avec des diisocyanates, réaction des groupements époxy avec des diamines, formation de liaisons amides, 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 substituants favorisant l'imperméabilité aux gaz et en particulier à
35 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.

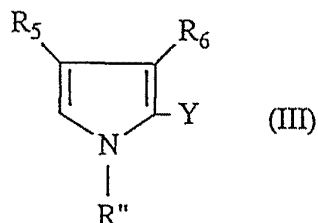
Dans des modes de réalisation particuliers, le procédé de l'invention peut encore présenter les caractéristiques indiquées ci-après, prises isolément ou, le cas échéant, en combinaison.

Dans les produits de formule I, 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, -CO, -CHO, -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 -NH₂. Comme indiqué ci-dessus, les alkyle ou aryle substitués ou insaturés et les alkyle insaturés peuvent notamment faciliter l'accrochage ultérieur d'une peinture ou d'une colle, ou permettre une 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 de la chaîne de polymères, mais qui seront capables d'interréagir pour former des liaisons 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 :



et au moins un composé de formule III :



dans lesquelles R₃, R₄, R₅, R₆, 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 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 groupement alkylène, et m et n représentent indépendamment des nombres égaux à zéro ou 1.

Le cas échéant, on peut effectuer en outre un traitement supplémentaire de réticulation du revêtement par réaction des groupements X et Y, par exemple 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 de catalyseur.

Le procédé de l'invention conduit à l'obtention d'un revêtement polypyrrolique 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, 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.

Le dédopage peut être facilement effectué par exemple à l'aide d'une base (au sens de Lewis) ou d'un agent réducteur. Dans le cas présent, le dédopage peut aussi être facilement mis en oeuvre par réduction cathodique, en soumettant le substrat revêtu à une tension cathodique suffisante, c'est-à-dire en inversant le sens du courant.

Le cas échéant, on peut effectuer le dédopage avant ou après un éventuel traitement permettant de réticuler le revêtement.

Le procédé de l'invention a permis d'obtenir pour la première fois, sur un substrat à base de fer, un revêtement de polypyrrole fortement adhérent.

L'invention a donc également pour objet un substrat à base de fer revêtu d'un polymère polypyrrolique caractérisé par le fait que ledit revêtement a une résistance à l'arrachement, mesurée selon la norme AFNOR NFT 30038, avec un ruban adhésif ayant une adhésivité comprise entre 600 et 750 g/cm, au moins égale à 100 %.

Un tel substrat revêtu peut être obtenu par le procédé qui a été décrit ci-dessus.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un revêtement d'un dérivé polypyrrolique, tel que défini précédemment, comme couche

primaire de protection d'un substrat métallique à base de fer, et/ou comme couche facilitant l'accrochage d'une peinture ou d'une colle.

5 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.

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

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

EXEMPLE 1 :

15 Une plaque d'acier doux est plongée dans la solution aqueuse à 3-25 % en poids d'acide nitrique pendant 30 secondes à 6 minutes, par exemple dans une solution à 7 % d'acide nitrique pendant 4 minutes. La plaque est ensuite rincée rapidement à l'eau permutée.

20 La plaque est alors transférée dans le bain (contenant la solution d'électrolyte et le(s) composé(s) pyrrolique(s) d'une cellule d'électrolyse à un seul compartiment contenant une contre-électrode de grande surface constituée par un matériau conducteur inerte (par exemple acier inoxydable). Afin de mesurer le potentiel de l'électrode d'acier, le dispositif comprend une électrode de référence, du type au calomel saturé (ESC). On effectue ensuite le traitement d'électropolymérisation, de la façon suivante.

25 A 50 cm d'eau désionisée, on ajoute 0,5 g de nitrate de potassium (0,1 M), 0,34 g de pyrrole (0,1 M), 1,96 g ($2 \cdot 10^{-2}$ M) de X-405, marque commerciale désignant un tensioactif (ALDRICH). Le pH du bain est de l'ordre de 7. La plaque prétraitée à l'acide nitrique, ayant une surface active de 30 l'ordre de 6 cm², est immergée dans le bain et reliée à la borne positive d'un générateur de courant. On applique une intensité de 24 mA. La tension atteinte par l'électrode est environ 1V/ESC. L'épaisseur du film varie linéairement avec le temps (0,5 µm/min).

35 De façon analogue, on a effectué l'électropolymérisation du pyrrole en remplaçant le nitrate de potassium par une quantité équivalente, en concentration molaire, de paratoluène sulfonate de sodium ou de paratoluène sulfonate de tétrabutylammonium.

40

EXEMPLE 2 : Dépôt de polypyrrole modifié

5 A 50 cm d'eau, on ajoute 0,5 g de nitrate de potassium, 0,34 g de pyrrole, 0,064 g de N-méthyl carboxy-2 pyrrole (0,01 M) + 0,064 g de N-méthyl (amino-2 éthyl)-2 pyrrole (0,01N) et 1,96 g de X-405 (2.10^{-2} M). Les proportions relatives de pyrrole et des dérivés pyrroliques sont dans les rapports 5:0,5:0,5. La polymérisation est effectuée avec une densité de courant de l'ordre de 4 mA/cm², le potentiel de l'électrode d'acier étant d'environ 1V/ECS.

10 On peut alors effectuer un traitement de réticulation.

EXEMPLE 3 : Dédopage

15 Les matériaux obtenus dans les exemples 1 et 2 sont dopés et conducteurs.

Si désiré, ils peuvent être dédopés. Pour cela, le polypyrrole à l'état dopé obtenu à l'exemple 1 est réduit électrochimiquement en milieu basique, en appliquant un potentiel de l'ordre de -0,7V/ECS en présence de NaOH (pH compris par exemple entre 10 et 12).

20 Après quelques minutes de polarisation cathodique, le film est totalement dédopé à l'état neutre et n'est plus conducteur.

Dans le cas du film de polypyrrole modifié de l'exemple 2, on effectue ensuite une réaction de réticulation par condensation en chauffant à 180°C pendant 10 minutes soit le film dédopé, soit le film obtenu directement après électropolymérisation.

EXEMPLE 4 : Dépôt de couches de cataphorèse sur l'acier recouvert de polypyrrole

25 Les films de polypyrrole ou de polypyrrole modifié peuvent être considérés comme des couches primaires fortement adhérentes à l'acier. Sur ces couches à l'état dopé ou dédopé, on peut déposer par cataphorèse des peintures diverses elles-mêmes fortement adhérentes à la surface du polypyrrole. Cet ensemble multi-couches est lui-même parfaitement isolant et présente de bonnes propriétés de protection contre la corrosion.

35 EXEMPLE 5 : Exemple comparatif

On a étudié l'effet de passivation éventuel d'électrodes de fer par prétraitement avec divers acides. On a mesuré ensuite, en présence d'électrolytes (nitrate de potassium et sulfate de sodium), le potentiel d'oxydation de l'électrode ainsi prétraitée.

40 Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU 1

Prétraitement	Potentiel d'oxydation (V) en présence de	
	0,1M KNO ₃	0,1M Na ₂ SO ₄
4 min dans HNO ₃ 10%	1,25	+ 1,2
10 min dans HCl 30%	1,25	- 0,7
10 min dans H ₂ SO ₄ 10%	1,25	- 0,7
10 min dans H ₃ PO ₄ 10%	1,25	- 0,7

Par ailleurs, on a étudié le potentiel d'oxydation des électrodes ainsi prétraitées en présence de pyrrole, dans le milieu suivant :

H₂O+Na₂SO₄ 0,1 M + pyrrole 0,1 M. Les résultats sont résumés dans le tableau 2 :

TABLEAU 2

Prétraitement	Potentiel d'oxyd. (V)	Film	Adhérence
4 min. dans HNO ₃ 10 %	+0,7 (a)	Oui	100 %
10 min. dans HCl 30 %	-0,5	Non	-
10 min. dans H ₂ SO ₄ 10 %	-0,5	Non	-
10 min. dans H ₃ PO ₄ 10 %	-0,5	Non	-

^a - potentiel d'oxydation du pyrrole.

Par ailleurs, on a effectué des essais montrant qu'il est possible, sans prétraitement à l'acide nitrique, d'obtenir par électropolymérisation le dépôt d'un film de polypyrrole lorsqu'on utilise comme électrolyte le nitrate de potassium. Toutefois, les films ainsi obtenus n'ont aucune adhérence au substrat, sauf dans le cas du prétraitement par l'acide nitrique selon l'invention.

Les résultats sont résumés dans le tableau 3 suivant :

TABLEAU 3

5

Prétraitement	Potentiel d'oxyd. (V)	Film	Adhérence %
4 min. dans HNO ₃ 10 %	+0,7	Oui	100
10 min. dans HCl 30 %	+0,7	Oui	0
10 min. dans H ₂ SO ₄ 10 %	+0,7	Oui	0
10 min. dans H ₃ PO ₄ 10 %	+0,7	Oui	0

10

Les essais d'adhérence du film ont été effectués selon un test normalisé à l'aide de papier adhésif. Adhérence 100 % signifie que le taux d'arrachement du revêtement est nul.

15

Adhérence 0 % signifie que le taux d'arrachement du film par le papier adhésif est de 100 %.

Le test d'adhérence a été effectué selon la norme AFNOR NFT 30038.

20

25

30

35

40

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

1. Procédé de préparation d'un revêtement adhérent d'un polypyrrole sur un substrat métallique à base de fer, par électropolymérisation, caractérisé par le fait que l'on soumet ledit substrat à un prétraitement de passivation par contact avec une solution d'acide nitrique diluée, puis que l'on immerge ledit substrat prétraité dans un bain d'électrolyse aqueux contenant 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 portant ledit substrat à un potentiel anodique suffisant pour permettre l'électropolymérisation dudit composé pyrrolique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on effectue ledit prétraitement pendant un temps suffisant pour que le substrat ainsi traité puisse supporter sans corrosion des tensions anodiques permettant d'effectuer l'électropolymérisation dudit composé pyrrolique polymérisable.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'on effectue le prétraitement à l'aide d'une solution aqueuse contenant de 3 à 25 % en poids d'acide nitrique.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'on effectue l'électropolymérisation en présence d'un électrolyte dissous, à un pH de 4 à 10, et de préférence 6,5-7,5.

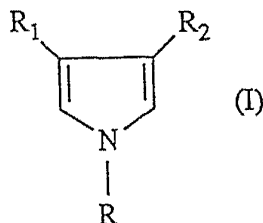
5. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que ledit électrolyte est un sel dissous dans l'eau, à une concentration de 0,1-1 M.

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé par le fait que ledit électrolyte est choisi parmi au moins un sel de formule M^+X^- , M^+ représentant notamment Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ ou $N(R)_4^+$, R étant un alkyle, X^- représentant notamment NO_3^- , $(SO_4^{2-})_{0,5}$, HSO_4^- , $(C_2O_4^{2-})_{0,5}$, ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $SbCl_6^-$, $CF_3SO_3^-$, $p-CH_3-C_6H_4-SO_3^-$, ou $(B_4O_7^{2-})_{0,5}$.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'on effectue l'électropolymérisation avec des densités de courant de 2 à 20 mA/cm², et en particulier de 2 à 10 mA/cm².

8. 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 0,1-1 M.

9. 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 du monomère correspondant, et qu'à l'aide d'un générateur électrique et d'une contre-électrode inerte, on soumet ledit substrat à une tension anodique suffisante pour provoquer l'électropolymérisation dudit composé pyrrolique.

20 10. 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, -CO, -CHO, -COOH, par un groupement époxy terminal ou par un groupement OAlk, Alk étant un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

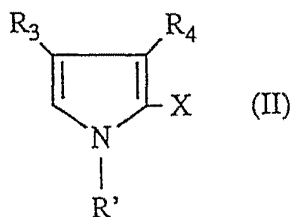
25 - et/ou le groupement alkyle, lorsqu'il est insaturé, est un groupement alcényle ayant de 3 à 12, en particulier 3 à 6 atomes de carbone. Lorsque R, R₁, R₂ représentent un groupement aryle éventuellement substitué, il s'agit par exemple d'un groupement phényle pouvant être substitué notamment par un groupement -NH₂ ;

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

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

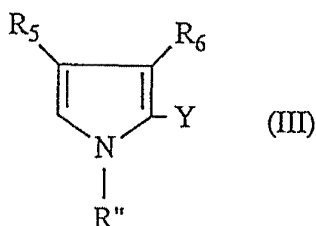
40 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit bain d'électrolyse contient en outre au moins un composé de formule II :

5



et au moins un composé de formule III :

10



15

dans lesquelles R₃, R₄, R₅, R₆, 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 de formule III.

13. 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.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'on soumet en outre le revêtement de polymère obtenu à une opération de dédopage selon les méthodes connues.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit substrat est en fer ou en acier doux.

16. Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que l'on effectue, avant ou après une éventuelle étape de dédopage, un traitement permettant la réaction des groupements X et Y pour réticuler ledit revêtement.

17. Substrat à base de fer revêtu d'un polymère polypyrrolique, caractérisé par le fait que ledit revêtement a une résistance à l'arrachement, mesurée selon la norme AFNOR NFT 30038, avec un ruban adhésif ayant une adhésivité comprise entre 600 et 750 g/cm, au moins égale à 100 %.

40

18. Substrat revêtu d'un polymère polypyrrolique selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que ledit revêtement peut être obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 16.

5 19. Utilisation d'un revêtement d'un dérivé polypyrrolique, tel que défini dans l'une quelconque des revendications 17 et 18, comme couche primaire de protection d'un substrat métallique à base de fer, et/ou comme couche d'accrochage d'une peinture ou d'une colle.

10

15

20

25

30

35

40

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
Date d'achèvement de la recherche 20 JUILLET 1993		Examinateur STIENON P.M.E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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