

(19)



(11)

**EP 3 192 853 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**19.07.2017 Bulletin 2017/29**

(51) Int Cl.:  
**C10M 105/72 (2006.01) B05D 1/00 (2006.01)**  
**C10M 105/74 (2006.01) C10M 105/76 (2006.01)**  
**C23C 22/02 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **16305039.6**

(22) Date de dépôt: **15.01.2016**

(84) Etats contractants désignés:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

Etats d'extension désignés:  
**BA ME**

Etats de validation désignés:  
**MA MD**

(71) Demandeur: **SIKEMIA**  
**34095 Montpellier Cedex 5 (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **MARTIN, Franck**  
**34070 Montpellier (FR)**  
• **GRACY, Guillaume**  
**34090 Montpellier (FR)**

(74) Mandataire: **Gevers SA**  
**Rue des Noyers 11**  
**2000 Neuchâtel (CH)**

(54) **PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE SURFACE POUR L'OBTENTION D'UN REVÊTEMENT OLEOPHOBE ET/OU HYDROPHOBE**

(57) Procédé de traitement d'une surface comprenant une étape d'application, sur ladite surface, de molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou d'application d'un épilame, ledit procédé comprenant une étape

de prétraitement par un procédé plasma de ladite surface avant ladite étape d'application de molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou d'application d'un épilame.

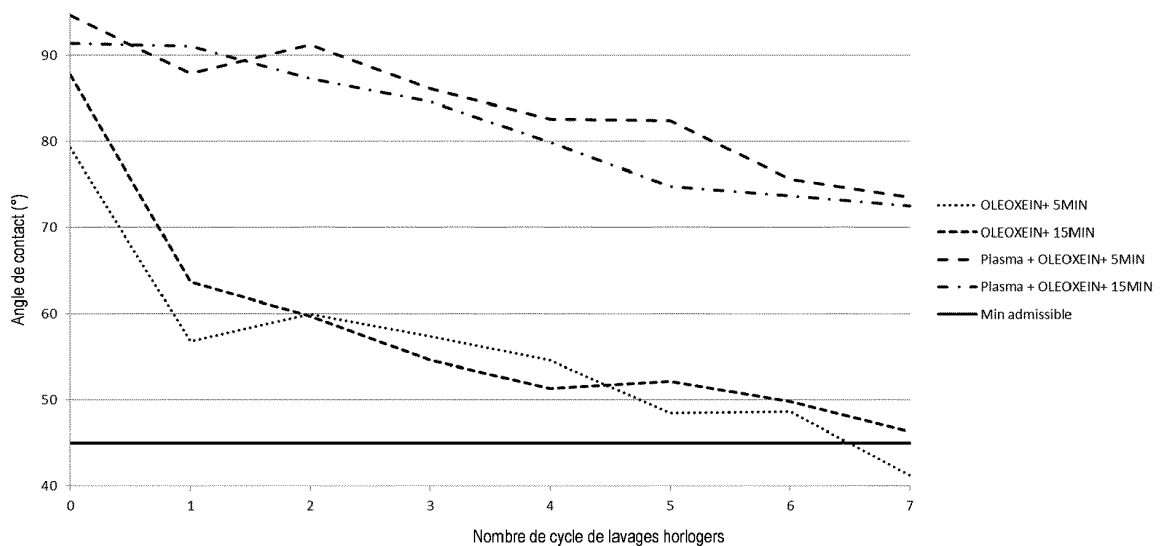


FIGURE 1

**EP 3 192 853 A1**

## Description

**[0001]** La présente invention se rapporte à un procédé de traitement d'une surface choisie dans le groupe constitué du saphir, du laiton, du laiton rhodié, du laiton doré, du nickel, de l'acier, de l'acier durcissable, du fer, de l'aluminium, du titane, du plomb, de l'argent, de l'or, du chrome, du cuivre, du manganèse, du vanadium, du lithium, du cobalt, du silicium et de divers alliages et oxydes métalliques de tels métaux, ledit procédé de traitement de surface comprenant une étape d'application, sur ladite surface, de molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou d'application d'un épilame.

**[0002]** De nombreux traitements de surface sont connus, comme par exemple ceux décrits dans les documents US2014/087197 et EP2865737.

**[0003]** Plus particulièrement, le document US2014/087197 porte sur l'application d'une couche moléculaire hydrophobe et/ou oléophobe de telle sorte à constituer un revêtement anti-empreintes et le document EP2865737 porte sur la réalisation d'un épilame consistant à couvrir une surface d'un épilame (également dénommé agent de couplage), c'est-à-dire à couvrir une surface d'un produit ou d'une substance permettant d'éviter qu'un liquide, par exemple un lubrifiant, ne se répande mais qu'au contraire il reste localisé à un endroit précis. L'application d'un épilame permet de réduire l'énergie de surface d'un article et d'en modifier la tension superficielle par application d'une couche moléculaire hydrophobe et/ou oléophobe. Les épilames dit « chimiques » (que l'on distingue des épilames dits « mécaniques ») comportent deux parties, à savoir (1) l'ancre (ou accroche) qui détermine l'accrochage de l'épilame à une surface et (2) le corps fonctionnel qui confère les propriétés épilame à la molécule, notamment par l'intermédiaire de groupements fluorés.

**[0004]** Lors du revêtement d'une surface avec des molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou d'une opération d'épilame (c'est-à-dire lors de l'application d'un épilame par sa mise en contact avec une surface à traiter), il est crucial de pouvoir assurer que les molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou que l'épilame vont adhérer fortement et de façon durable à la surface. Il convient particulièrement de veiller à ce que ces molécules et/ou à ce que l'épilame appliqués adhèrent de telle sorte que le revêtement obtenu puisse résister à des cycles de lavage successifs, notamment en résistant aux hydrolyses acides ou basiques. En ce qui concerne les épilames dit « chimiques », un tel accrochage dépend essentiellement de deux facteurs, à savoir (1) des propriétés de l'ancre de l'épilame et (2) des propriétés de la surface sur laquelle est réalisée l'épilame. En effet, dès lors que l'épilame forme une sorte de revêtement (coating) sur la surface traitée, l'interaction entre cette dernière et l'ancre de l'épilame joue un rôle essentiel et déterminant.

**[0005]** Dans ce sens, afin d'assurer une bonne adhérence d'un épilame, le document EP2865737 porte sur une mise en place d'une couche d'accroche sur une surface, cette couche d'accroche étant prévue pour qu'un épilame appliqué par la suite adhère plus fortement à la surface comprenant cette couche d'accroche. La couche d'accroche selon ce document antérieur constitue donc une couche intermédiaire entre la surface à traiter et l'épilame lui-même. Selon ce document antérieur, une telle couche d'accroche peut être appliquée selon une technique d'évaporation sous vide, une technique d'évaporation par flash ou encore par une technique de dépôt de couche atomique.

**[0006]** Dans un même sens, le document US2014/087197, ayant pour objet une application d'une couche moléculaire hydrophobe et/ou oléophobe de telle sorte à constituer un revêtement anti-empruntes sur une surface, propose un revêtement intermédiaire de cette surface avec une couche de transition (« transition layer ») prévue pour assurer une accroche améliorée de la couche moléculaire hydrophobe et/ou oléophobe. La couche de transition selon ce document antérieur est donc une couche intermédiaire entre la surface à traiter et les molécules hydrophobes et/ou oléophobes.

**[0007]** Malheureusement, selon ces procédés de traitement de surface connus de l'état de la technique, l'application d'une couche intermédiaire sur la surface à traiter, c'est-à-dire l'application d'une couche d'accroche entre la surface à traiter et l'épilame ou les molécules hydrophobes et/ou oléophobes, est requise. Cette couche intermédiaire étant constituée d'un matériau différent de celui de la surface à traiter (à fonctionnaliser), outre le fait qu'une étape additionnelle de procédé de traitement doit être effectuée pour appliquer cette couche intermédiaire, ces procédés de l'état de la technique ne permettent pas de garantir une adhérence optimale et durable entre la surface à traiter et la couche d'accroche intermédiaire.

**[0008]** La présente invention a pour but de pallier les inconvénients de l'état de la technique en procurant un procédé minimisant le nombre d'étapes de procédé de fabrication et optimisant l'adhérence (l'accrochage) des épilames et/ou des molécules hydrophobes et/ou oléophobes sur une surface prétraitée de telle sorte que les ancres des épilames et/ou que les molécules hydrophobes et/ou oléophobes se lient fortement et durablement à la surface prétraitée, permettant ainsi une haute résistance des agents de couplage (épilames) et/ou des molécules hydrophobes et/ou oléophobes à des cycles de lavage successifs.

**[0009]** Pour résoudre ce problème, il est prévu suivant l'invention, un procédé de traitement d'une surface tel qu'indiqué au début, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de prétraitement par un procédé plasma de ladite surface avant ladite étape d'application de molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou d'application d'un épilame.

**[0010]** Dans le cadre de la présente invention, il a été déterminé qu'un prétraitement par plasma de ladite surface permet de créer des sites d'accroche directement au niveau de cette dernière de telle sorte qu'un traitement ultérieur avec un agent de couplage (épilame) et/ou des molécules hydrophobes et/ou oléophobes de cette même surface

### EP 3 192 853 A1

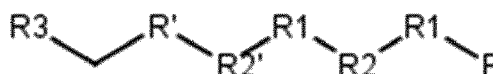
comportant alors des sites d'accroche est optimisé. Plus particulièrement, il a été montré qu'un prétraitement par un procédé plasma avec création d'accroches sur la surface à traiter permet, par la suite, qu'un agent de couplage (épilame) et/ou des molécules hydrophobes et/ou oléophobes adhèrent plus fortement et résistent mieux à des cycles de lavage successifs.

5 **[0011]** Il a en effet été mis en évidence qu'un traitement par plasma, par exemple par plasma oxygène ou par plasma azote permet de munir la surface, lors d'une étape de prétraitement, de sites d'accroche adéquats de type -OH ou -NH<sub>2</sub>, ces sites d'accroche permettant d'assurer une meilleure adhérence des épilames et/ou des molécules hydrophobes et/ou oléophobes appliqués par la suite. En effet, il a été démontré que les sites d'accroches formés par traitement plasma (oxygène, azote ou autre) sont des sites nucléophiliques favorisant l'accrochage des ancres des épilames mais

10 aussi des molécules hydrophobes et/ou oléophobes.  
**[0012]** De préférence, selon le procédé suivant l'invention, ladite étape d'application, sur ladite surface, de molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou d'application d'un épilame est réalisée par application :

- d'un monomère répondant à la formule générale (1) suivante :

15



20

Formule générale (I)

où

- chaque R<sub>1</sub>, indépendants l'un de l'autre, et identiques ou différents l'un de l'autre à chaque occurrence, sont sélectionnés dans le groupe constitué d'une liaison, (CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>n</sub>, où chaque R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques ou différents l'un de l'autre sont sélectionnés indépendamment dans le groupe constitué de H, d'un groupe alkyl comprenant 1 à 10 atomes de carbone, lequel est optionnellement substitué par au moins un atome de la famille des halogènes, un groupe aryle ou un groupe aralkyle, n étant compris entre 1 et 50, et d'une chaîne polyalkylène oxyde présentant de 1 à 100 répétitions d'unités alkylène oxyde ;

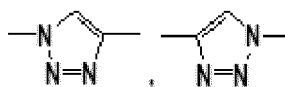
30

- R' est sélectionné dans le groupe constitué d'une liaison, (CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>n</sub>, où chaque R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques ou différents l'un de l'autre sont sélectionnés indépendamment dans le groupe constitué de H, d'un groupe alkyl comprenant 1 à 10 atomes de carbone, lequel est optionnellement substitué par au moins un atome de la famille des halogènes, un groupe aryle ou un groupe aralkyle, n étant compris entre 1 et 50 ;

35

- chaque R<sub>2</sub> et R<sub>2</sub>', indépendants l'un de l'autre, et identiques ou différents l'un de l'autre à chaque occurrence, sont sélectionnés dans le groupe constitué d'une liaison, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, O, S, S-S, NH, O(CO), O(CS), NH(CO), NH(CS), NH(CO)NH, NH-CS-NH, NH(CO)O,

40



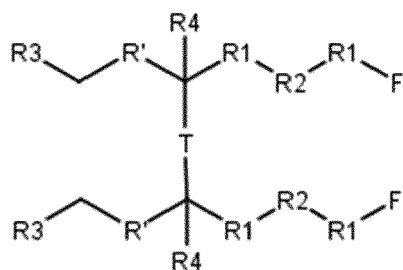
45

,NH(CS)O, S(CO), (CO)S, et

- n est compris entre 1 et 100 ;
- R<sub>3</sub> est sélectionné dans le groupe constitué d'un groupe perfluoroalkyle comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, (CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, (CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>n</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> et (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(CF<sub>2</sub>)CF<sub>3</sub>, et n est compris entre 0 et 100 ;
- F est sélectionné dans le groupe constitué de PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, P(O)O<sub>2</sub>-M<sup>+</sup>, OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, OP(O)O<sub>2</sub>-M<sup>+</sup>, SH, S-S et SiX<sub>3</sub> (X= H, Cl, OMe, OEt, OiPr), de préférence PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> ; et/ou

55

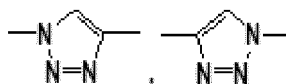
- d'un dimère répondant à la formule générale (II) suivante :



Formule générale (II)

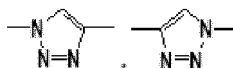
où

- chaque  $R_1$ , indépendants l'un de l'autre, et identiques ou différents l'un de l'autre à chaque occurrence, sont sélectionnés dans le groupe constitué d'une liaison,  $(CR_5R_6)_n$ , où chaque  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents l'un de l'autre sont sélectionnés indépendamment dans le groupe constitué de H, d'un groupe alkyl comprenant 1 à 10 atomes de carbone, lequel est optionnellement substitué par au moins un atome de la famille des halogènes, un groupe aryle ou un groupe aralkyle, n étant compris entre 1 et 50, et d'une chaîne polyalkylène oxyde présentant de 1 à 100 répétitions d'unités alkylène oxyde ;
- chaque  $R'$ , indépendants l'un de l'autre, et identiques ou différents l'un de l'autre à chaque occurrence, sont sélectionnés dans le groupe constitué d'une liaison,  $(CR_5R_6)_n$ , où chaque  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents l'un de l'autre sont sélectionnés indépendamment dans le groupe constitué de H, d'un groupe alkyl comprenant 1 à 10 atomes de carbone, lequel est optionnellement substitué par au moins un atome de la famille des halogènes, un groupe aryle ou un groupe aralkyle, n étant compris entre 1 et 50 ;
- chaque  $R_2$ , indépendants l'un de l'autre, et identiques ou différents l'un de l'autre à chaque occurrence, sont sélectionnés dans le groupe constitué d'une liaison,  $(CH_2)_n$ , O, S, S-S, NH, O(CO), O(CS), NH(CO), NH(CS), NH(CO)NH, NH-CS-NH, NH(CO)O, NH(CS)O, S(CO), (CO)S,



et n est compris entre 1 et 100 ;

- chaque  $R_3$ , égaux ou différents l'un de l'autre sont sélectionnés dans le groupe constitué d'un groupe perfluoroalkyle comprenant de 1 à 50 atomes de carbone,  $(CF(CF_3)CF_2O)_n(CF_2)_2CF_3$ ,  $(CF_2CF(CF_3)O)_n(CF_2)_2CF_3$ ,  $(CF_2CF_2CF_2O)_n(CF_2)_2CF_3$  et  $(CF_2CF_2O)_n(CF_2)CF_3$ , et n est compris entre 0 et 100 ;
- chaque  $R_4$ , égaux ou différents l'un de l'autre sont sélectionnés dans le groupe constitué de H, d'un groupe alkyl comprenant 1 à 10 atomes de carbone, lequel est optionnellement substitué par au moins un atome de la famille des halogènes, un groupe aryle ou un groupe aralkyle, préférentiellement chaque  $R_4$  est H ;
- T est une liaison,  $(CH_2)_n$ , O, S, S-S, NH, O(CO), O(CS), NH(CO), NH(CS), NH(CO)NH, NH-CS-NH, NH(CO)O, NH(CS)O,



,S(CO), (CO)S, et n est compris entre 1 et 100 ;

- chaque F et F', indépendants l'un de l'autre, et identiques ou différents l'un de l'autre à chaque occurrence, sont sélectionnés dans le groupe constitué de  $PO_3H_2$ ,  $P(O)O_2-M^+$ ,  $OPO_3H_2$ ,  $OP(O)O_2^- M^+$ , SH, S-S et  $SiX_3$  (X= H, Cl, OMe, OEt, OiPr), de préférence  $PO_3H_2$  ;

ledit monomère de formule générale (I) et/ou ledit dimère de formule générale (II) comprenant au moins, à une première extrémité de chaîne, un groupement phosphorylé représentant une accroche et au moins, à une deuxième extrémité de chaîne opposée à ladite première extrémité de chaîne, un groupement perfluoré.

5 **[0013]** De préférence, chaque  $R_1$ , indépendants l'un de l'autre, et identiques ou différents l'un de l'autre à chaque occurrence, sont sélectionnés dans le groupe constitué de  $(CR_5R_6)_n$ , où chaque  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents l'un de l'autre sont sélectionnés indépendamment dans le groupe constitué de H, d'un groupe alkyle linéaire ou branché comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, lequel est optionnellement substitué par au moins un atome de la famille des halogènes, un groupe aryle ou un groupe aralkyle, n étant compris entre 1 et 30.

10 **[0014]** De préférence, chaque  $R_1$ , indépendants l'un de l'autre, et identiques ou différents l'un de l'autre à chaque occurrence, sont  $(CH_2)_n$  et n est compris entre 1 et 30.

**[0015]** Préférentiellement, chaque  $R'$ , indépendants l'un de l'autre, et identiques ou différents l'un de l'autre à chaque occurrence, sont sélectionnés dans le groupe constitué d'une liaison,  $(CR_5R_6)_n$ , où chaque  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents l'un de l'autre sont sélectionnés indépendamment dans le groupe constitué de H, d'un groupe alkyle linéaire ou branché comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, lequel est optionnellement substitué par au moins un atome de la famille des halogènes, un groupe aryle ou un groupe aralkyle, n étant compris entre 1 et 30.

15 **[0016]** De préférence, chaque  $R'$ , indépendants l'un de l'autre, et identiques ou différents l'un de l'autre à chaque occurrence, sont une liaison,  $(CH_2)_n$  et n est compris entre 2 et 12, préférentiellement, chaque  $R'$  est une liaison.

20 **[0017]** Parmi les unités alkylène oxyde répétées, peuvent être mentionnés  $(O-CH_2-CH_2-O)_m$ ,  $(O-CH_2-CH_2-CH_2O)_m$ ,  $(OCH_2-CH(CH_3))_m$  et  $(O-CH(CH_3)-CH_2)_m$ , où m est compris entre 1 et 100, de préférence m est compris entre 2 et 30, préférentiellement, m est compris entre 3 et 10.

**[0018]** Concernant des exemples non limitatifs de groupes perfluoroalkyle comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, peuvent être cités les composés suivants : perfluoropropyle, perfluorobutyle, perfluoropentyle, perfluorohexyle, perfluorooctyle, perfluorononyl et perfluorodécyle et analogue.

25 **[0019]** De préférence, le groupe perfluoroalkyle comprend 3 à 25 atomes de carbone, préférentiellement de 4 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 6 à 12 atomes de carbone.

**[0020]** De préférence, le procédé de traitement d'une surface selon l'invention comprend une étape préalable de mise en solution dans un solvant desdites molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou dudit épilame, par exemple du monomère de formule générale (I) et/ou du dimère de formule générale (II) pour former une solution de traitement de surface.

30 **[0021]** Avantageusement, selon l'invention, ladite étape préalable de mise en solution dans un solvant pour former une solution de traitement de surface est réalisée par mise en solution dans un solvant choisi dans le groupe constitué de l'isopropanol, l'éthanol, le méthanol, le diméthylformamide, l'acétone, le tétrahydrofurane, préférentiellement l'isopropanol.

35 **[0022]** De préférence, selon l'invention, ladite étape préalable de mise en solution dans un solvant forme une solution de traitement de surface comprenant lesdites molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou ledit épilame, par exemple ledit monomère de formule générale (I) et/ou ledit dimère de formule générale (II), à raison de 0,01% à 10% v/v dans un solvant, préférentiellement à raison de 0,1% à 5% v/v.

40 **[0023]** Avantageusement, le procédé suivant l'invention comprend en outre au moins une des étapes additionnelles suivantes :

- un égouttage dudit article mis en contact avec lesdites molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou avec ledit épilame, par exemple avec ledit monomère de formule générale (I) et/ou avec ledit dimère de formule générale (II), et/ou
- 45 - un lavage de ladite surface mise en contact avec lesdites molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou avec ledit épilame, par exemple avec ledit monomère de formule générale (I) et/ou avec ledit dimère de formule générale (II), et/ou
- un séchage dudit article mis en contact avec lesdites molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou avec ledit épilame, par exemple avec ledit monomère de formule générale (I) et/ou avec ledit dimère de formule générale (II).

50 **[0024]** De préférence, selon l'invention, ladite étape de mise en contact de ladite surface prétraitée avec lesdites molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou avec ledit épilame, par exemple avec ledit monomère de formule générale (I) et/ou avec ledit dimère de formule générale (II), est réalisée par pulvérisation, par trempage, par vaporisation, par tamponnage, par essuyage, par spin coating et par deep coating.

55 **[0025]** D'autres formes de réalisation du procédé suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

**[0026]** La présente invention porte également sur un article (ou un produit), en particulier sur un article (ou un produit) d'horlogerie, d'automobile, de microélectronique, d'optique, d'aéronautique, de nautique, du domaine médical, de packing ou de construction, présentant au moins une partie de surface traitée suivant le procédé selon l'invention.

[0027] D'autres formes de réalisation d'un article suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

[0028] La présente invention porte également sur une utilisation de molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou d'un épilame, par exemple d'un monomère de formule générale (I) et/ou d'un dimère de formule générale (II) dans un traitement de surface, en particulier pour un traitement d'une surface d'une pièce d'horlogerie, d'automobile, de micro-  
 5 électronique, d'optique, d'aéronautique, de nautique, du domaine médical, de packing ou de construction. D'autres formes de réalisation d'utilisation de molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou d'un épilame, par exemple d'un monomère de formule générale (I) et/ou d'un dimère de formule générale (II), suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

[0029] D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention ressortiront des exemples donnés ci-après, à titre non limitatifs et en faisant référence aux figures (graphiques) annexées.  
 10

La figure 1 est un graphique illustrant les résultats obtenus, lors d'essais de résistance à des cycles de lavage successifs, en termes de mesures de valeurs d'angle de contact, pour surface en laiton traitée avec un agent de couplage suivant l'invention avec ou sans prétraitement par plasma.

La figure 2 est un graphique illustrant les résultats obtenus, lors d'essais de résistance à des cycles de lavage successifs, en termes de mesures de valeurs d'angle de contact, pour une surface en laiton traitée avec différents agents de couplage selon l'invention avec ou sans prétraitement par plasma.

La figure 3 est un graphique illustrant les résultats obtenus, lors d'essais de résistance à des cycles de lavage successifs, en termes de mesures de valeurs d'angle de contact, pour surface en laiton rhodié traitée avec un agent de couplage suivant l'invention avec ou sans prétraitement par plasma.  
 20

La figure 4 est un graphique illustrant les résultats obtenus, lors d'essais de résistance à des cycles de lavage successifs, en termes de mesures de valeurs d'angle de contact, pour une surface en laiton rhodié traitée avec différents agents de couplage selon l'invention avec ou sans prétraitement par plasma.

La figure 5 est un graphique illustrant les résultats obtenus, lors d'essais de résistance à des cycles de lavage successifs, en termes de mesures de valeurs d'angle de contact, pour surface en saphir traitée avec un agent de couplage suivant l'invention avec ou sans prétraitement par plasma.  
 25

La figure 6 est un graphique illustrant les résultats obtenus, lors d'essais de résistance à des cycles de lavage successifs, en termes de mesures de valeurs d'angle de contact, pour une surface en saphir traitée avec différents agents de couplage selon l'invention avec ou sans prétraitement par plasma.  
 30

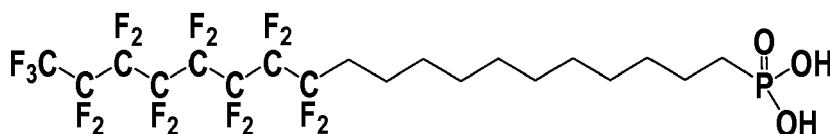
## EXEMPLES

### A. Synthèse d'un composé de formule générale (I) ou d'un composé de formule générale (II) suivant l'invention

#### I. Synthèse d'un monomère de formule générale (I)

##### 1. Synthèse de ...

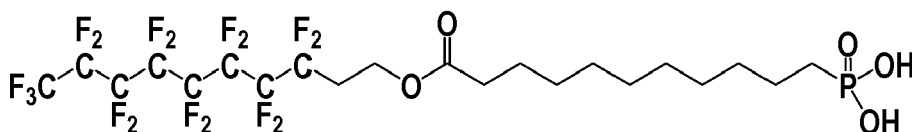
[0030]



[0031] Par exemple, un procédé de synthèse tel que celui décrit dans le document WO03/102003 peut être mis en oeuvre afin d'obtenir un tel monomère de formule générale (I).

##### 2. Synthèse d'un monomère de formule générale (I) tel qu'indiqué ci-dessus mais comprenant en outre une fonction ester.

[0032]



## II. Synthèse d'un dimère de formule générale (II)

## 1. Synthèse d'un composé de formule générale (II) : synthèse de l'acide 10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9 heptadecafluorononyl)icosane-1,20-diyldi-phosphonique

5

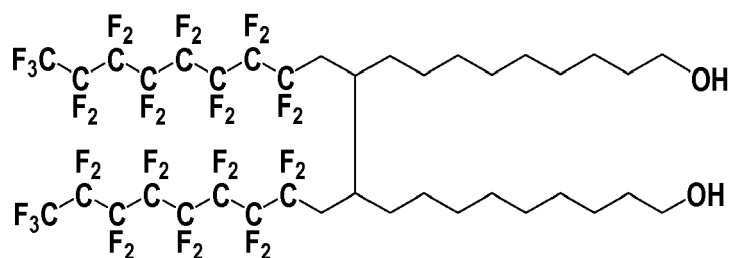
**Etape 1** de synthèse du 10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9 heptadecafluorononyl)icosane-1,20-diol.

[0033] A une dispersion de zinc/cuivre (47 g; 740 mmol; 2 éq.) dans 70 mL de dichlorométhane, est additionné goutte à goutte un mélange équimolaire d'undécérol (62,3 g; 370 mmol) et de perfluoro-1-iodooctane (200 g; 370 mmol; 1 éq.) dissout dans 55 mL de dichlorométhane. La réaction est chauffée à 50°C durant 3 heures, refroidit avec un bain de glace puis 185 mL d'un mélange acide acétique-eau-acide chlorhydrique (12N) (3/6/1) est ajouté au milieu réactionnel. Après réaction à température ambiante durant 3 heures, le brut réactionnel est lavé successivement avec de l'eau permutée (x2) et avec une solution saturée de chlorure de sodium, séché sur du sulfate de magnésium anhydre puis concentré. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice pour donner une cire blanche (109 g; 50%). En finale, est obtenu le 10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9 heptadecafluorononyl)icosane-1,20-diol.

**Etape 2** au départ du 10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9 heptadecafluorononyl)icosane-1,20-diol (formule A)

[0034]

20



25

30

Formule A

[0035] A une solution de 10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluorononyl)icosane-1,20-diol (109 g; 93 mmol) dissous dans 1 L de dichlorométhane, sont additionnés de la triphénylphosphine (53,3 g; 204 mmol; 2,2 éq.) et du N-Bromosuccinimide (36,1 g; 204 mmol; 2,2 éq.). La réaction se déroule à température ambiante durant 3 heures. Après évaporation du dichlorométhane, le résidu est purifié sur colonne de gel de silice pour donner une huile incolore (108,6 g; 90%). En finale, est obtenu le 10,11-bis(9-bromononyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,20 tétratriacontafuoroicosane.

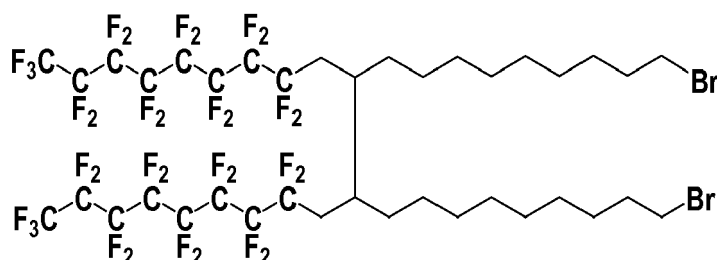
35

**Etape 3** au départ du 10,11-bis(9-bromononyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,20 tétratriacontafuoroicosane (formule B)

40

[0036]

45



50

55

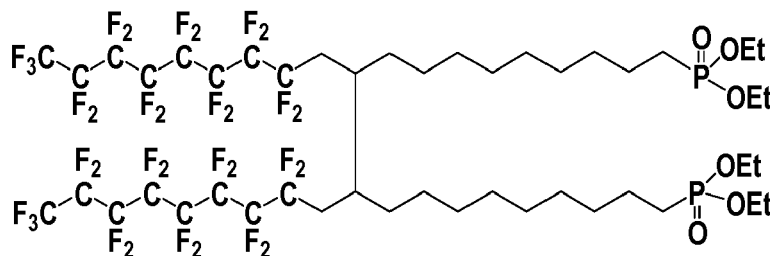
Formule B

[0037] A une solution de 10,11-bis(9-bromononyl) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,20 tétratriacontafuoroicosane (108,6 g; 83 mmol), chauffée à 140°C, est additionné goutte-à-goutte de la triéthylphosphite (70,6 g; 73,6 mL; 417 mmol; 5 éq.). A la fin de cet ajout, l'agitation et le chauffage sont maintenus

durant 12 heures. Après évaporation de la triéthylphosphite en excès, le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice pour donner une huile incolore (94,2 g; 80%). En finale, est obtenu le tétraéthyl 10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadécafluorononyl)-icosane-1,20-diybisphosphonate.

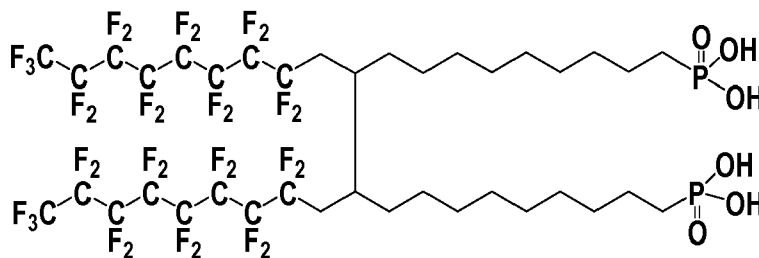
5 **Etape 4** au départ du tétraéthyl 10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadécafluorononyl)-icosane-1,20-diybisphosphonate (formule C)

[0038]



Formule C

[0039] A une solution de tétraéthyl 10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadécafluorononyl)icosane-1,20-diybisphosphonate (94,2 g; 66 mmol) dissous dans 400 mL de dichlorométhane anhydre et placée sous atmosphère inerte, est additionné du triméthylbromosilane (50,5 g; 43,5 mL, 330 mmol; 5 éq.). La réaction se déroule à température ambiante durant 3 heures. Après évaporation du dichlorométhane, 400 mL de méthanol est ajouté au milieu réactionnel et l'agitation est maintenue à température ambiante durant 12 heures. Le méthanol est évaporé et le brut réactionnel est purifié par recristallisation pour donner un solide beige (77,6 g; 90%). En finale, est obtenu l'acide 10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9 heptadécafluorononyl)icosane-1,20-diydi-phosphonique (formule D), cette molécule répondant à la formule générale 1 suivant l'invention.



Formule D

[0040] Ce procédé de synthèse d'un composé de formule générale (I) selon l'invention repose donc sur une substitution d'au moins un groupement halogéné d'une molécule de départ.

2. Synthèse d'un composé de formule générale (1) : synthèse de l'acide 10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyl)icosane-1,20 diyldiphosphonique

**Etape 1** de synthèse du 10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyl)icosane-1,20-diol

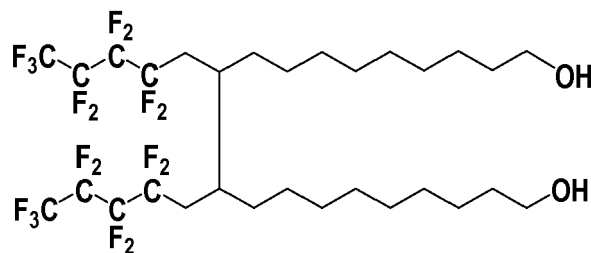
[0041] A une dispersion de zinc/cuivre (3,4 g; 53 mmol; 2 éq.) dans 10 mL de dichlorométhane, est additionné goutte à goutte un mélange équimolaire d'undécénol (4,1 g; 26,5 mmol) et de perfluoro-1-iodobutane (9,4 g; 26,5 mmol; 1 éq.) dissout dans 10 mL de dichlorométhane. La réaction est chauffée à 50°C durant 3 heures, refroidit avec un bain de glace puis 25 mL d'un mélange acide acétique-eau-acide chlorhydrique (12N) (3/6/1) est ajouté au milieu réactionnel. Après réaction à température ambiante durant 3 heures, le brut réactionnel est lavé successivement avec de l'eau permutée (x2) et avec une solution saturée de chlorure de sodium, séché sur du sulfate de magnésium anhydre puis concentré. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice pour donner une cire blanche (9,7 g; 47%). En finale, est obtenu le 10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyl)icosane-1,20-diol.

**Etape 2** au départ du 10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyl)icosane-1,20-diol (formule E)

[0042]

5

10



Formule E

15

20

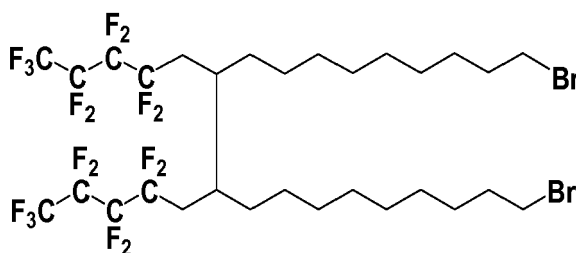
**[0043]** A une solution de 10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyl)icosane-1,20-diol (9,7 g; 12,5 mmol) dissous dans 30 ml de dichlorométhane, sont additionnés de la triphénylphosphine (7,2 g; 27 mmol; 2,2 éq.) et du N-Bromosuccinimide (4,9 g; 27 mmol; 2,2 éq.). La réaction se déroule à température ambiante durant 3 heures. Après évaporation du dichlorométhane, le résidu est purifié sur colonne de gel de silice pour donner une huile incolore (9,7g; 86%). En finale, est obtenu le 1,20-dibromo-10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyl) icosane.

**Etape 3** au départ du 1,20-dibromo-10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyl)icosane (formule F)

[0044]

25

30



Formule F

35

40

**[0045]** A une solution de 1,20-dibromo-10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,5 nonafluoropentyl)icosane (9,7 g; 11 mmol) chauffé à 140°C est additionné goutte-à-goutte de la triéthylphosphite (9,1 g; 9,5 mL; 55 mmol; 5 éq.). A la fin de l'ajout, l'agitation et le chauffage sont maintenus durant 12 heures. Après évaporation de la triéthylphosphite en excès, le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice pour donner une huile incolore (9,2 g; 84%). En finale, est obtenu le tétraéthyl 10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyl)icosane-1,20-diylbisphosphonate.

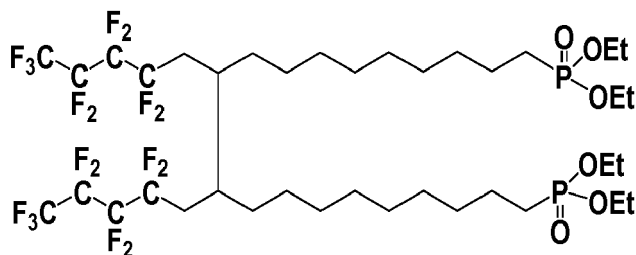
45

**Etape 4** au départ du tétraéthyl 10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyl)icosane-1,20-diylbisphosphonate (formule G)

[0046]

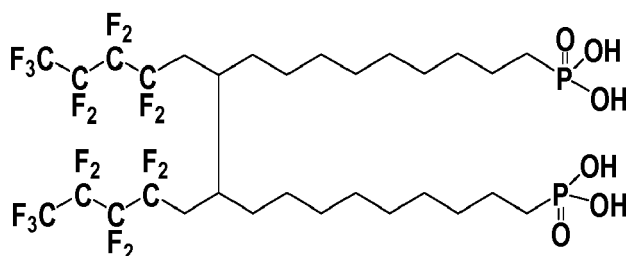
50

55



Formule G

[0047] A une solution de tétraéthyl 10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyl)icosane-1,20-diyl-bisphosphonate (9,2 g; 9 mmol) dissous dans 60 mL de dichlorométhane anhydre et placée sous atmosphère inerte, est additionné du triméthylbromosilane (7,1 g; 6,1 mL, 45 mmol; 5 éq.). La réaction se déroule à température ambiante durant 3 heures. Après évaporation du dichlorométhane, 400 mL de méthanol est ajouté au milieu réactionnel et l'agitation est maintenue à température ambiante durant 12 heures. Le méthanol est évaporé pour donner une huile incolore (7,2 g; 88%). En finale, est obtenu l'acide 10,11-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyl)icosane-1,20 diyldiphosphonique (formule H), cette molécule répondant à la formule générale 1 suivant l'invention.



Formule H

[0048] Ce procédé de synthèse d'un composé de formule générale (I) selon l'invention repose donc également sur une substitution d'au moins un groupement halogéné d'une molécule de départ.

### **B. Essais comparatifs : traitements de surfaces avec différents épilames avec ou sans prétraitement plasma des surfaces**

[0049] Afin de pouvoir déterminer l'impact d'un prétraitement par plasma d'une surface sur l'accrochage (adhérence) des épilames (agents de couplage) suivant l'invention (monomère de formule générale (I) et/ou dimère de formule générale (II)), des études comparatives, en termes de résistance de ces épilames à des cycles de lavage successifs, ont été réalisées par mesure des valeurs d'angle de contact avec de l'huile Moebius 9010/10 FL.

#### *a) Prétraitement, par un procédé plasma*

[0050] Selon l'invention, un prétraitement par un plasma oxygène a été réalisé sur les surfaces à traiter avec l'appareillage PICO LF PCCE durant 4 minutes à une puissance de 100 W.

#### *b) Traitement de surface avec une solution d'épilamage*

[0051] Suite à l'étape a) de prétraitement et préalablement à la réalisation de 7 cycles de lavage successifs, les surfaces prétraitées ont été traitées par immersion durant 5 minutes ou 15 minutes dans des solutions d'épilamage contenant un monomère de formule générale (I) et/ou un dimère de formule générale (II) à raison de  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  dans de l'isopropanol comme solvant. Ensuite, les substrats traités ont été égouttés durant 1 minute puis séchés sous air chaud (55°C) durant 5 minutes.

c) Cycles de lavage

[0052] Suite au prétraitement et au traitement des surfaces avec les solutions d'épilage, c'est-à-dire suite aux étapes a) et b), 7 cycles de lavage successifs ont été réalisés pour chaque surface. Chaque cycle de lavage a été réalisé de la façon suivante :

|             | Cuve 1         | Cuve 2         | Cuve 3      | Cuve 4      | Méchage   |
|-------------|----------------|----------------|-------------|-------------|-----------|
| Produit     | <b>Rubisol</b> | <b>Rubisol</b> | Isopropanol | Isopropanol | /         |
| Durée       | 6min           | 4min           | 3min        | 2min        | 5min      |
| Agitation   | 150tr/min      | 400tr/min      | 150tr/min   | 150tr/min   | 150tr/min |
| Température | Amb            | Amb            | Amb         | Amb         | 65°C      |
| US          | oui            | non            | non         | non         | non       |

d) Mesure d'angle de contact

[0053] La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide (par exemple d'une huile) à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat.

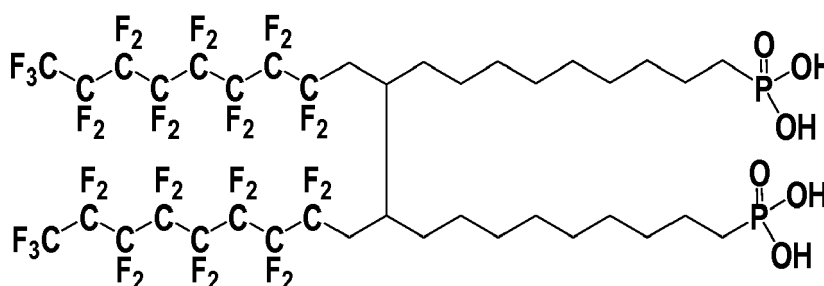
[0054] Cette mesure permet notamment d'effectuer la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide et donc de déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. Concrètement, plus un grand angle est mesuré, plus la surface présente un caractère hydrophobe/oléophobe. A l'opposé, plus un petit angle est mesuré, plus la surface présente un caractère hydrophile.

[0055] Pour un épilame au sens de la présente invention, il convient d'obtenir une valeur d'angle de contact aussi grande que possible, ce qui signifie donc que cette molécule est hydrophobe/oléophobe et permet donc d'éviter un étalement d'un liquide huileux, par exemple un étalement d'un lubrifiant.

[0056] Dans le cadre de la présente invention, l'appareillage DSA100 associé aux logiciels DSA4 version 2.0 ont été utilisés afin de réaliser ces mesures d'angle de contact.

1. Essais comparatifs : traitement d'une surface en laiton avec un agent de couplage suivant l'invention avec ou sans prétraitement par plasma

[0057] Une surface en laiton prétraitée ou non par plasma oxygène a été traitée avec un dimère (OLEOXEIN+) selon l'invention répondant à la formule générale (II) et qui est le suivant :

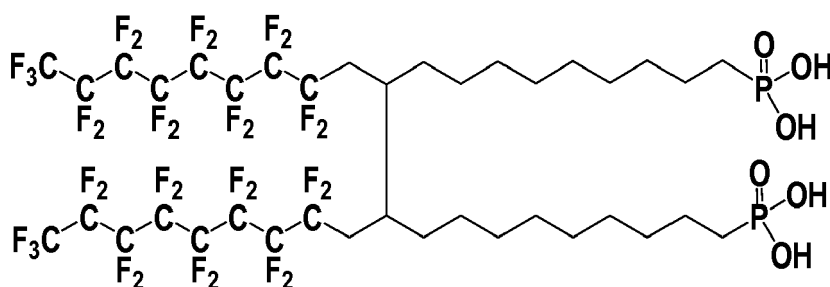
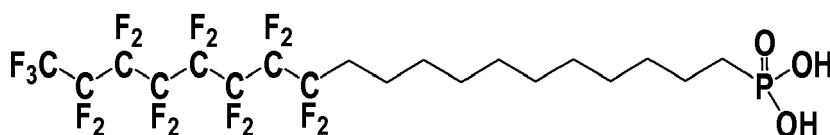


[0058] Les résultats obtenus lors des mesures d'angle de contact sont présentés à la figure 1. Ces résultats permettent de constater qu'un prétraitement de la surface en laiton par plasma oxygène, avant un traitement de cette même surface avec une molécule de formule générale (II) suivant l'invention, augmente significativement la résistance de l'épilame à des cycles de lavage successifs.

[0059] En d'autres termes, un prétraitement de la surface par plasma oxygène avant un traitement avec un dimère de formule générale (II) permet à ce dernier de s'accrocher (d'adhérer) plus fortement à la surface traitée et de notamment mieux résister à une hydrolyse en milieu acide ou basique, ceci conférant à l'épilame une haute stabilité au cours du temps.

## 2. Essais comparatifs : traitement d'une surface en laiton avec des agents de couplage suivant l'invention avec ou sans prétraitement par plasma

**[0060]** Dans la même optique que l'exemple précédent, sur une surface en laiton prétraitée ou non par plasma oxygène, ont été testés différents agents de couplage (épilames) selon l'invention, à savoir un monomère (OLEOXEIN) correspondant à une molécule de formule générale (I) suivant l'invention et un dimère (OLEOXEIN+) correspondant à une molécule de formule générale (II) suivant l'invention. Ces deux molécules (épilames) selon l'invention sont les suivantes :



**[0061]** Les résultats obtenus lors des mesures d'angle de contact sont présentés à la figure 2. Comme on peut le constater, que ce soit pour le monomère (formule générale (I)) ou le dimère (formule générale (II)) testé en tant qu'agent de couplage (épilame), un prétraitement par plasma oxygène permet d'augmenter significativement la résistance de l'épilame à des cycles de lavage successifs, que le traitement de la surface par immersion dans une solution contenant l'épilame ait duré 5 ou 15 minutes.

**[0062]** Tout comme pour l'exemple précédent, ceci indique qu'un prétraitement de la surface par plasma oxygène avant un traitement avec une molécule de formule générale (I) ou une molécule de formule générale (II) permet à ces dernières de s'accrocher (d'adhérer) plus fortement à la surface traitée et de notamment mieux résister à une hydrolyse en milieu acide ou basique, ceci conférant à l'épilame une haute stabilité au cours du temps.

## 3. Essais comparatifs : traitement d'une surface en laiton rhodié avec un agent de couplage suivant l'invention avec ou sans prétraitement par plasma

**[0063]** Dans la même optique que les exemples précédents, sur une surface en laiton rhodié prétraitée ou non par plasma oxygène, a été testé un agent de couplage (épilame), à savoir un même dimère (OLEOXEIN+) que celui de l'exemple 1 répondant à la formule générale (II) suivant l'invention. Les résultats obtenus lors des mesures d'angle de contact sont présentés à la figure 3.

**[0064]** Comme on peut le constater, un prétraitement par plasma d'oxygène permet d'augmenter significativement la résistance à des cycles de lavage successifs, que le traitement de la surface par immersion dans une solution contenant l'épilame ait duré 5 ou 15 minutes.

**[0065]** Ceci indique à nouveau qu'un prétraitement de la surface par plasma oxygène, avant un traitement avec une molécule de formule générale (II) selon l'invention, permet à cette dernière de s'accrocher (d'adhérer) plus fortement à la surface traitée et de notamment mieux résister à une hydrolyse en milieu acide ou basique, ceci conférant à l'épilame une haute stabilité au cours du temps.

## 4. Essais comparatifs : traitement d'une surface en laiton rhodié avec des agents de couplage suivant l'invention avec ou sans prétraitement par plasma

**[0066]** Sur une surface en laiton rhodié prétraitée ou non par plasma d'oxygène, ont été testés différents agents de couplage (épilames), à savoir un monomère (OLEOXEIN) correspondant à une molécule de formule générale (I) suivant l'invention et un dimère (OLEOXEIN+) correspondant à une molécule de formule générale (II) suivant l'invention. Ces molécules (épilames) sont identiques à celles testées à l'exemple 2. Les résultats obtenus lors des mesures d'angle de contact sont présentés à la figure 4.

[0067] Comme on peut le constater, que ce soit pour un monomère correspondant à une molécule de formule générale (I) suivant l'invention ou pour un dimère correspondant à une molécule de formule générale (II) suivant l'invention, un prétraitement par plasma d'oxygène permet d'augmenter significativement la résistance à des cycles de lavage successifs, que le traitement de la surface par immersion dans une solution contenant l'épilame ait duré 5 ou 15 minutes.

[0068] Tout comme pour les exemples précédents, ceci indique qu'un prétraitement de la surface par plasma oxygène permet un accrochage (une adhésion) plus fort sur la surface traitée et notamment une meilleure résistance à une hydrolyse en milieu acide ou basique, ceci conférant à l'épilame une haute stabilité au cours du temps.

#### 5. Essais comparatifs : traitement d'une surface en saphir avec un agent de couplage suivant l'invention avec ou sans prétraitement par plasma

[0069] Sur une surface en saphir prétraitée ou non par plasma d'oxygène, a été testé un agent de couplage (épilame), à savoir un même dimère (OLEOXEIN+) que celui de l'exemple 1 répondant à la formule générale (II) suivant l'invention. Les résultats obtenus lors des mesures d'angle de contact sont présentés à la figure 5.

[0070] Comme on peut le constater, un prétraitement par plasma d'oxygène permet d'augmenter significativement la résistance à des cycles de lavage successifs, que le traitement de la surface par immersion dans une solution contenant l'épilame ait duré 5 ou 15 minutes. Ceci indique à nouveau qu'un prétraitement de la surface par plasma oxygène, avant un traitement avec une molécule de formule générale (II) selon l'invention, permet à cette dernière de s'accrocher (d'adhérer) plus fortement à la surface traitée et de notamment mieux résister à une hydrolyse en milieu acide ou basique, ceci conférant à l'épilame une haute stabilité au cours du temps.

#### 6. Essais comparatifs : traitement d'une surface en saphir avec des agents de couplage suivant l'invention avec ou sans prétraitement par plasma

[0071] Sur une surface en saphir prétraitée ou non par plasma d'oxygène, ont été testés différents agents de couplage (épilames), à savoir un monomère (OLEOXEIN) correspondant à une molécule de formule générale (I) suivant l'invention et un dimère (OLEOXEIN+) correspondant à une molécule de formule générale (II) suivant l'invention. Ces molécules (épilames) sont identiques à celles testées à l'exemple 2. Les résultats obtenus lors des mesures d'angle de contact sont présentés à la figure 6.

[0072] Comme on peut le constater, que ce soit pour un monomère correspondant à une molécule de formule générale (I) suivant l'invention ou pour un dimère correspondant à une molécule de formule générale (II) suivant l'invention, un prétraitement par plasma oxygène permet d'augmenter significativement la résistance à des cycles de lavage successifs, que le traitement de la surface par immersion dans une solution contenant l'épilame ait duré 5 ou 15 minutes.

[0073] Tout comme pour les exemples précédents, ceci indique qu'un prétraitement de la surface par plasma oxygène, avant un traitement avec une molécule de formule générale (I) ou de formule générale (II) selon l'invention, permet à ces dernières de s'accrocher (d'adhérer) plus fortement à la surface traitée et de notamment mieux résister à une hydrolyse en milieu acide ou basique, ceci conférant à l'épilame une haute stabilité au cours du temps.

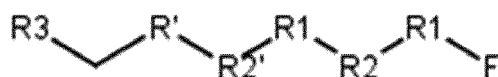
[0074] Il est bien entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisations décrites ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

## Revendications

1. Procédé de traitement d'une surface choisie dans le groupe constitué du saphir, du laiton, du laiton rhodié, du laiton doré, du nickel, de l'acier, de l'acier durcissable, du fer, de l'aluminium, du titane, du plomb, de l'argent, de l'or, du chrome, du cuivre, du manganèse, du vanadium, du lithium, du cobalt, du silicium et de divers alliages et oxydes métalliques de tels métaux, ledit procédé de traitement de surface comprenant une étape d'application, sur ladite surface, de molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou d'application d'un épilame, ledit procédé étant **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape de prétraitement par un procédé plasma de ladite surface avant ladite étape d'application de molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou d'application d'un épilame.

2. Procédé de traitement d'une surface selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ladite étape d'application, sur ladite surface, de molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou d'application d'un épilame est réalisée par application :

- d'un monomère répondant à la formule générale (I) suivante :



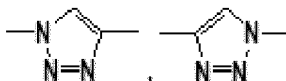
Formule générale (I)

où

- chaque  $R_1$ , indépendants l'un de l'autre, et identiques ou différents l'un de l'autre à chaque occurrence, sont sélectionnés dans le groupe constitué d'une liaison,  $(CR_5R_6)_n$ , où chaque  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents l'un de l'autre sont sélectionnés indépendamment dans le groupe constitué de H, d'un groupe alkyl comprenant 1 à 10 atomes de carbone, lequel est optionnellement substitué par au moins un atome de la famille des halogènes, un groupe aryle ou un groupe aralkyle, n étant compris entre 1 et 50, et d'une chaîne polyalkylène oxyde présentant de 1 à 100 répétitions d'unités alkylène oxyde ;

-  $R'$  est sélectionné dans le groupe constitué d'une liaison,  $(CR_5R_6)_n$ , où chaque  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents l'un de l'autre sont sélectionnés indépendamment dans le groupe constitué de H, d'un groupe alkyl comprenant 1 à 10 atomes de carbone, lequel est optionnellement substitué par au moins un atome de la famille des halogènes, un groupe aryle ou un groupe aralkyle, n étant compris entre 1 et 50 ;

- chaque  $R_2$  et  $R_2'$ , indépendants l'un de l'autre, et identiques ou différents l'un de l'autre à chaque occurrence, sont sélectionnés dans le groupe constitué d'une liaison,  $(CH_2)_n$ , O, S, S-S, NH, O(CO), O(CS), NH(CO), NH(CS), NH(CO)NH, NH-CS-NH, NH(CO)O,



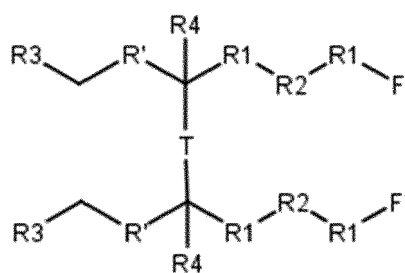
,NH(CS)O, S(CO), (CO)S, et

- n est compris entre 1 et 100 ;

-  $R_3$  est sélectionné dans le groupe constitué d'un groupe perfluoroalkyle comprenant de 1 à 50 atomes de carbone,  $(CF(CF_3)CF_2O)_n(CF_2)_2CF_3$ ,  $(CF_2CF(CF_3)O)_n(CF_2)_2CF_3$ ,  $(CF_2CF_2CF_2O)_n(CF_2)_2CF_3$  et  $(CF_2CF_2O)_n(CF_2)CF_3$ , et n est compris entre 0 et 100 ;

- F est sélectionné dans le groupe constitué de  $PO_3H_2$ ,  $P(O)O_2-M^+$ ,  $OPO_3H_2$ ,  $OP(O)O_2-M^+$ , SH, S-S et  $SiX_3$  (X= H, Cl, OMe, OEt, OiPr), de préférence  $PO_3H_2$  ; et/ou

- d'un dimère répondant à la formule générale (II) suivante :



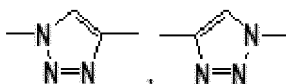
Formule générale (II)

où

- chaque  $R_1$ , indépendants l'un de l'autre, et identiques ou différents l'un de l'autre à chaque occurrence, sont sélectionnés dans le groupe constitué d'une liaison,  $(CR_5R_6)_n$ , où chaque  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents l'un de l'autre sont sélectionnés indépendamment dans le groupe constitué de H, d'un groupe alkyl comprenant 1 à 10 atomes de carbone, lequel est optionnellement substitué par au moins un atome de la famille des halogènes, un groupe aryle ou un groupe aralkyle, n étant compris entre 1 et 50, et d'une chaîne polyalkylène oxyde présentant de 1 à 100 répétitions d'unités alkylène oxyde ;

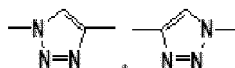
## EP 3 192 853 A1

- chaque R', indépendants l'un de l'autre, et identiques ou différents l'un de l'autre à chaque occurrence, sont sélectionnés dans le groupe constitué d'une liaison,  $(CR_5R_6)_n$ , où chaque  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents l'un de l'autre sont sélectionnés indépendamment dans le groupe constitué de H, d'un groupe alkyl comprenant 1 à 10 atomes de carbone, lequel est optionnellement substitué par au moins un atome de la famille des halogènes, un groupe aryle ou un groupe aralkyle, n étant compris entre 1 et 50 ;
- chaque R<sub>2</sub>, indépendants l'un de l'autre, et identiques ou différents l'un de l'autre à chaque occurrence, sont sélectionnés dans le groupe constitué d'une liaison,  $(CH_2)_n$ , O, S, S-S, NH, O(CO), O(CS), NH(CO), NH(CS), NH(CO)NH, NH-CS-NH, NH(CO)O, NH(CS)O, S(CO), (CO)S,



et n est compris entre 1 et 100 ;

- chaque R<sub>3</sub>, égaux ou différents l'un de l'autre sont sélectionnés dans le groupe constitué d'un groupe perfluoroalkyle comprenant de 1 à 50 atomes de carbone,  $(CF(CF_3)CF_2O)_n(CF_2)_2CF_3$ ,  $(CF_2CF(CF_3)O)_n(CF_2)_2CF_3$ ,  $(CF_2CF_2CF_2O)_n(CF_2)_2CF_3$  et  $(CF_2CF_2O)_n(CF_2)CF_3$ , et n est compris entre 0 et 100 ;
- chaque R<sub>4</sub>, égaux ou différents l'un de l'autre sont sélectionnés dans le groupe constitué de H, d'un groupe alkyl comprenant 1 à 10 atomes de carbone, lequel est optionnellement substitué par au moins un atome de la famille des halogènes, un groupe aryle ou un groupe aralkyle, préférentiellement chaque R<sub>4</sub> est H ;
- T est une liaison,  $(CH_2)_n$ , O, S, S-S, NH, O(CO), O(CS), NH(CO), NH(CS), NH(CO)NH, NH-CS-NH, NH(CO)O, NH(CS)O,



,S(CO), (CO)S, et n est compris entre 1 et 100 ;

- chaque F et F', indépendants l'un de l'autre, et identiques ou différents l'un de l'autre à chaque occurrence, sont sélectionnés dans le groupe constitué de  $PO_3H_2$ ,  $P(O)O_2 \cdot M^+$ ,  $OPO_3H_2$ ,  $OP(O)O_2 \cdot M^+$ , SH, S-S et  $SiX_3$  (X= H, Cl, OMe, OEt, OiPr), de préférence  $PO_3H_2$  ;

ledit monomère de formule générale (I) et/ou ledit dimère de formule générale (II) comprenant au moins, à une première extrémité de chaîne, un groupement phosphorylé représentant une accroche et au moins, à une deuxième extrémité de chaîne opposée à ladite première extrémité de chaîne, un groupement perfluoré.

- Procédé de traitement d'une surface selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape préalable de mise en solution dans un solvant desdites molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou dudit épilame, par exemple du monomère de formule générale (I) et/ou du dimère de formule générale (II) pour former une solution de traitement de surface.
- Procédé de traitement d'une surface selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** ladite étape préalable de mise en solution dans un solvant pour former une solution de traitement de surface est réalisée par mise en solution dans un solvant choisi dans le groupe constitué de l'isopropanol, l'éthanol, le méthanol, le diméthylformamide, l'acétone, le tétrahydrofurane, préférentiellement l'isopropanol.
- Procédé de traitement d'une surface selon la revendication 3 ou 4, **caractérisé en ce que** ladite étape préalable de mise en solution dans un solvant forme une solution de traitement de surface comprenant lesdites molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou ledit épilame, par exemple ledit monomère de formule générale (I) et/ou ledit dimère de formule générale (II), à raison de 0,01% à 10% v/v dans un solvant, préférentiellement à raison de 0,1% à 5% v/v.
- Procédé de traitement d'une surface selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre au moins une des étapes additionnelles suivantes :

- un égouttage dudit article mis en contact avec lesdites molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou avec ledit épilame, par exemple avec ledit monomère de formule générale (I) et/ou avec ledit dimère de formule

générale (II), et/ou

- un lavage de ladite surface mise en contact avec lesdites molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou avec ledit épilame, par exemple avec ledit monomère de formule générale (I) et/ou avec ledit dimère de formule générale (II), et/ou

5 - un séchage dudit article mis en contact avec lesdites molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou avec ledit épilame, par exemple avec ledit monomère de formule générale (I) et/ou avec ledit dimère de formule générale (II).

10 7. Procédé de traitement d'une surface selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** ladite étape de mise en contact de ladite surface prétraitée avec lesdites molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou avec ledit épilame, par exemple avec ledit monomère de formule générale (I) et/ou avec ledit dimère de formule générale (II) est réalisée par pulvérisation, par trempage, par vaporisation, par tamponnage, par essuyage, par spin coating et par deep coating.

15 8. Article, en particulier article d'horlogerie d'automobile, de microélectronique, d'optique, d'aéronautique, de nautique, du domaine médical, de packing ou de construction, présentant au moins une partie de surface traitée suivant le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

20 9. Utilisation de molécules hydrophobes et/ou oléophobes et/ou d'un épilame, par exemple d'un monomère de formule générale (I) et/ou d'un dimère de formule générale (II) dans un traitement de surface selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, en particulier pour un traitement d'une surface d'une pièce d'horlogerie, d'automobile, de microélectronique, d'optique, d'aéronautique, de nautique, du domaine médical, de packing ou de construction.

25

30

35

40

45

50

55

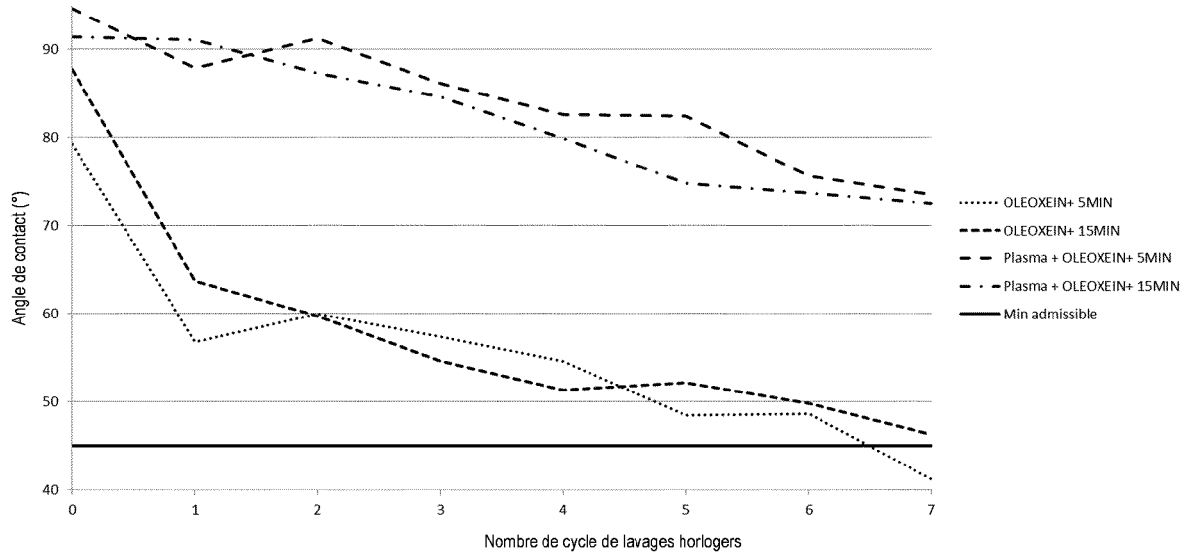


FIGURE 1

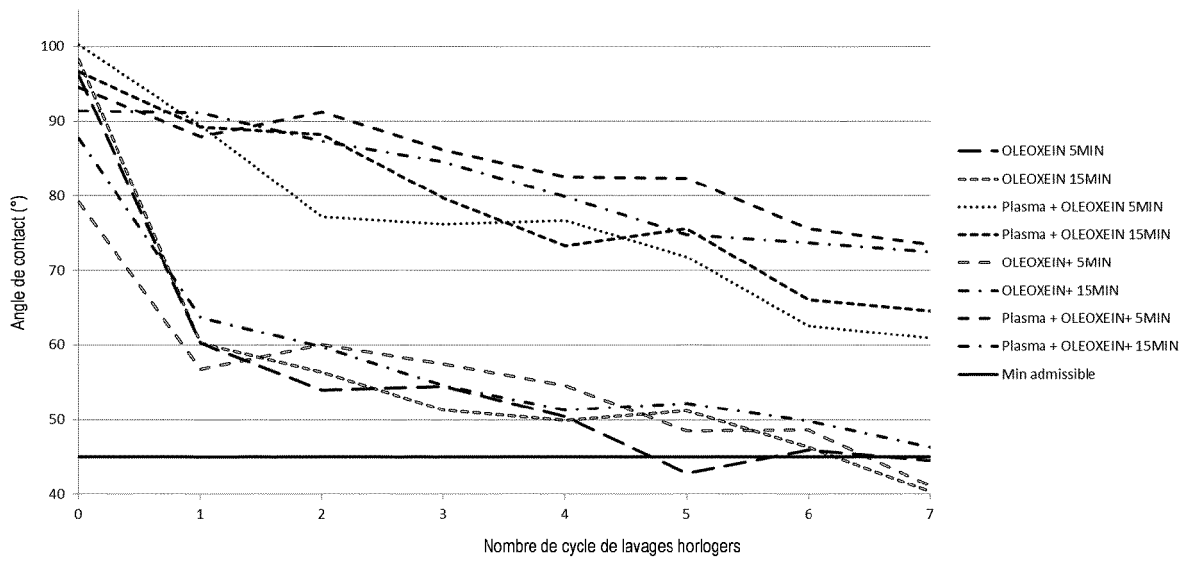


FIGURE 2

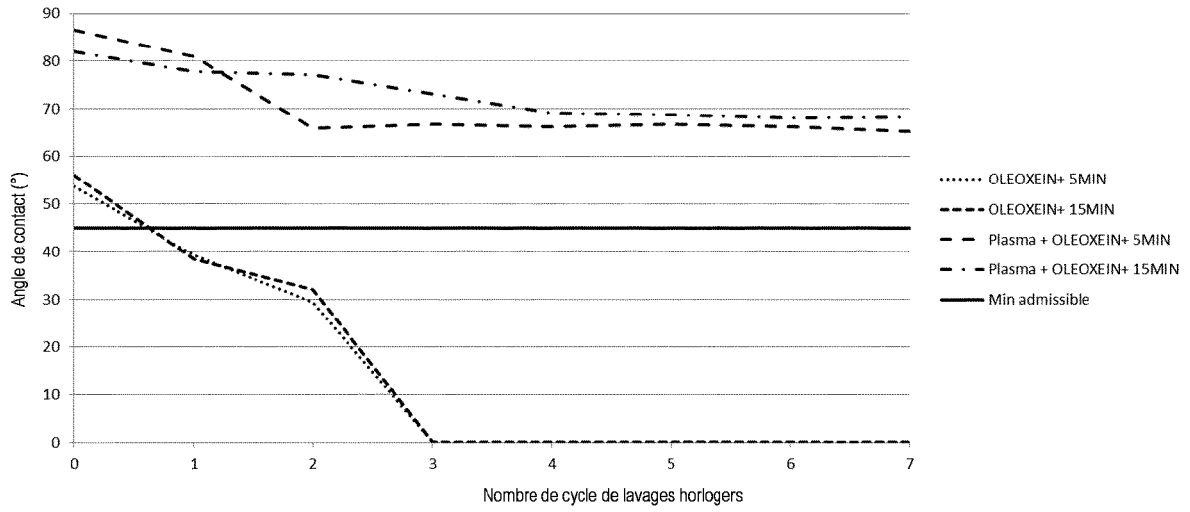


FIGURE 3

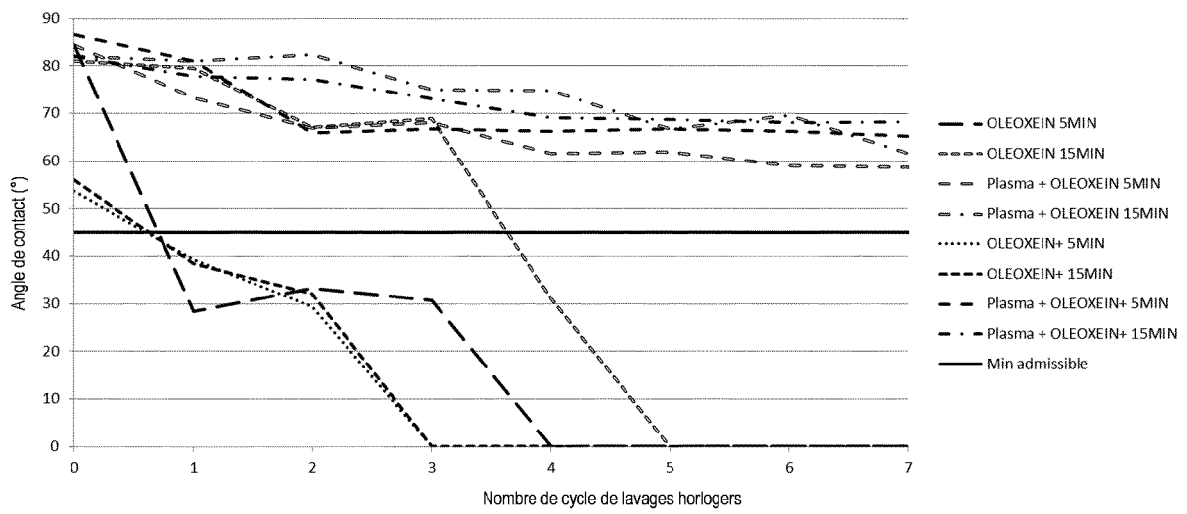


FIGURE 4

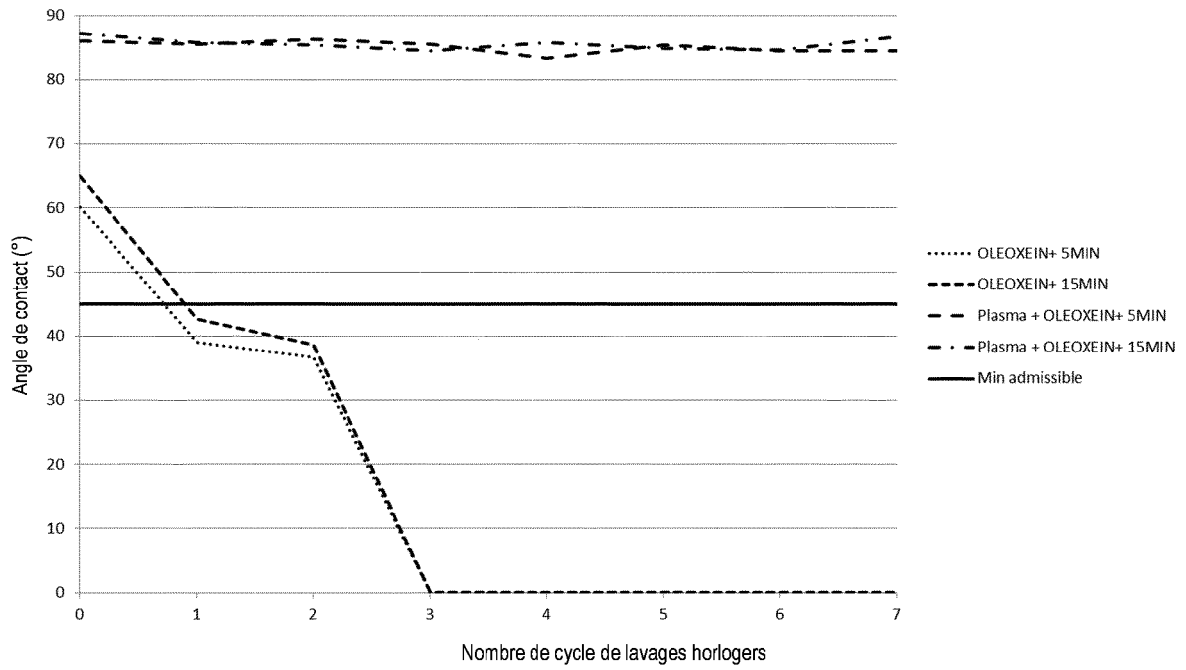


FIGURE 5

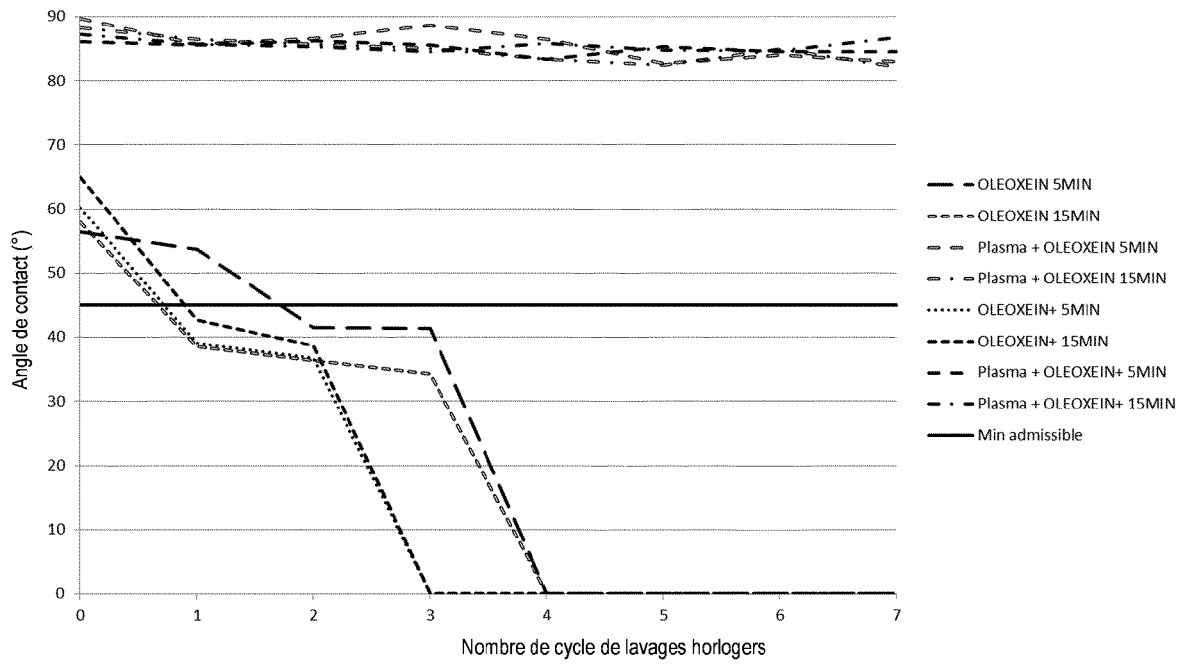


FIGURE 6



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 16 30 5039

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  |   |  |   |
|--|---|--|---|
| Catégorie  | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes   | Revendication concernée  | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)  |
| Y  | WO 2013/167624 A1 (ASS SUISSE POUR LA RECH HORLOGERE [CH])<br>14 novembre 2013 (2013-11-14)<br>* revendications 1,7,17 *<br>-----   | 2,4,5  | INV.<br>C10M105/72<br>B05D1/00<br>C10M105/74<br>C10M105/76<br>C23C22/02 |
| A  | MARIA TILLWICH: "Synthetic lubricants in precision mechanisms - an overview",<br>JOURNAL OF SYNTHETIC LUBRICATION, LEAF COPPIN PUBLISHING LTD., DEAL, KENT, GB,<br>vol. 5, no. 2, 1 juillet 1988 (1988-07-01),<br>pages 91-104, XP002438119,<br>ISSN: 0265-6582, DOI:<br>10.1002/JSL.3000050202<br>* abrégé * | 1-9  |   |
| X  | EP 2 687 580 A1 (BREITLING AG [CH])<br>22 janvier 2014 (2014-01-22)<br>* phrase 16, alinéa 15; revendication 1 *  | 1,3,6-9  |   |
| Y  | * phrase 16, alinéa 15; revendication 1 *<br>-----  | 2,4,5  |   |
| X  | FR 2 967 199 A1 (VALLOUREC MANNESMANN OIL & GAS [FR]) 11 mai 2012 (2012-05-11)<br>* page 10, lignes 11-15; revendication 1 *  | 1,3,6-9  | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)                                    |
| X  | US 2012/148875 A1 (HAMAKUBO KATSUSHI [JP] ET AL) 14 juin 2012 (2012-06-14)<br>* alinéa [0082]; revendications 1,5 *<br>-----  | 1,3,5-9  | C10M<br>B05D<br>C23C<br>C10N  |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications   |   |  |   |
| Lieu de la recherche<br><b>Munich</b>  |   | Date d'achèvement de la recherche<br><b>5 juillet 2016</b>   | Examineur<br><b>Bertrand, Samuel</b>                                    |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES<br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |   | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |   |

EPO FORM 1503 03.02 (P04C02)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 16 30 5039

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

05-07-2016

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 2013167624 A1                                | 14-11-2013             | CN 104507588 A                          | 08-04-2015             |
|   |                        | EP 2846931 A1                           | 18-03-2015             |
|   |                        | FR 2990433 A1                           | 15-11-2013             |
|   |                        | HK 1205713 A1                           | 24-12-2015             |
|   |                        | JP 2015518921 A                         | 06-07-2015             |
|   |                        | US 2015103639 A1                        | 16-04-2015             |
|   |                        | WO 2013167624 A1                        | 14-11-2013             |
|   |                        | WO 2013167626 A1                        | 14-11-2013             |
| -----   | -----                  | -----                                   | -----                  |
| EP 2687580 A1                                   | 22-01-2014             | AUCUN                                   |                        |
| -----   | -----                  | -----                                   | -----                  |
| FR 2967199 A1                                   | 11-05-2012             | AR 083823 A1                            | 27-03-2013             |
|   |                        | AU 2011328484 A1                        | 02-05-2013             |
|   |                        | CA 2815723 A1                           | 18-05-2012             |
|   |                        | CN 103221519 A                          | 24-07-2013             |
|   |                        | EA 201370114 A1                         | 30-12-2013             |
|   |                        | EP 2638134 A1                           | 18-09-2013             |
|   |                        | FR 2967199 A1                           | 11-05-2012             |
|   |                        | JP 2013545946 A                         | 26-12-2013             |
|   |                        | US 2013320665 A1                        | 05-12-2013             |
|   |                        | WO 2012062426 A1                        | 18-05-2012             |
| -----   | -----                  | -----                                   | -----                  |
| US 2012148875 A1                                | 14-06-2012             | JP 5743438 B2                           | 01-07-2015             |
|   |                        | JP 2012007008 A                         | 12-01-2012             |
|   |                        | US 2012148875 A1                        | 14-06-2012             |
| -----   | -----                  | -----                                   | -----                  |

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- US 2014087197 A [0002] [0003] [0006]
- EP 2865737 A [0002] [0003] [0005]
- WO 03102003 A [0031]