

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2012/085130 A1**

(43) Date de la publication internationale  
28 juin 2012 (28.06.2012)

(51) Classification internationale des brevets :

*C10M 105/04* (2006.01) *C10N 30/06* (2006.01)  
*C10M 107/00* (2006.01) *C10N 40/06* (2006.01)  
*C10M 111/04* (2006.01) *C10N 50/02* (2006.01)  
*G04B 31/08* (2006.01) *C10N 80/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2011/073657

(22) Date de dépôt international :

21 décembre 2011 (21.12.2011)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

10306507.4 23 décembre 2010 (23.12.2010) EP

(71) **Déposant** (*pour tous les États désignés sauf US*) : **ROLEX SA** [CH/CH]; 3-7, rue François-Dussaud, CH-1211 Genève 26 (CH).

(72) **Inventeurs; et**

(75) **Inventeurs/Déposants** (*pour US seulement*) : **PORTET, David** [FR/FR]; 1D, rue de la Mairie, F-49125 Briollay (FR). **LECOLLINET, Grégory** [FR/FR]; 3 ruelle Nepveu, F-49330 Juvardail (FR).

(74) **Mandataire** : **AHNER, Francis**; Cabinet REGIMBEAU, 20, rue de Chazelles, F-75847 Paris Cedex 17 (FR).

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)*

**Publiée :**

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

(54) **Title** : COMPOSITION FOR INCREASING THE LIPOPHOBICITY OF A WATCH-MAKING COMPONENT

(54) **Titre** : COMPOSITION POUR AUGMENTER LA LIPOPHOBICITE D'UN COMPOSANT HORLOGER

(57) **Abstract** : The present invention describes the highly advantageous properties of a mixture of thiol-perfluoropolyether (PFPE) molecules with perfluorinated bisphosphonic (PF-BP) compounds. This mixture makes it possible in effect to obtain a lipophobic behaviour (also referred to as "épilame" effect) with common watch-making lubricants on all the materials tested, including metals, *inter alia* gold and alloys thereof, ceramics and semiconductors, and gives the surface treated a good resistance to ageing and to cleaning products.

(57) **Abstrégé** : La présente invention décrit les propriétés hautement avantageuses d'un mélange de molécules thiols-perfluoropolyéther (PFPE) avec des composés bisphosphoniques perfluorés (BP-PF). Ce mélange permet en effet d'obtenir un comportement lipophile (aussi appelé effet « épilame ») avec les lubrifiants horlogers courants sur tous les matériaux testés, incluant les métaux, entre autre l'or et ses alliages, les céramiques et les semi-conducteurs, et confère à la surface traitée une bonne résistance au vieillissement et aux produits de nettoyage.



WO 2012/085130 A1

## COMPOSITION POUR AUGMENTER LA LIPOPHOBICITE D'UN COMPOSANT HORLOGER

La présente invention décrit les propriétés hautement avantageuses d'un mélange  
5 de molécules thiols-perfluoropolyéther (PFPE) avec des composés bisphosphoniques  
perfluorés (BP-PF). Ce mélange permet en effet d'obtenir un comportement lipophile  
(aussi appelé effet « épilame ») avec les lubrifiants horlogers courants sur tous les  
matériaux testés, incluant les métaux, entre autre l'or et ses alliages, les céramiques et  
les semi-conducteurs, et confère à la surface traitée une bonne résistance au  
10 vieillissement et aux produits de nettoyage.

### Art antérieur

L'épilavage de mécanismes horlogers est un traitement de surface qui permet  
d'éviter l'étalement de lubrifiants horlogers gras (comme des huiles ou des graisses) sur  
15 des composants horlogers (surfaces métalliques, céramiques et/ou semi-conductrices).  
De façon plus générale, il s'agit d'augmenter la lipophobité, i.e. de diminuer l'énergie  
de surface des surfaces vis-à-vis des huiles ou graisses, en recouvrant lesdites surfaces  
par exemple avec une monocouche constituée d'alkyl-thiol ou d'un polymère fluoré  
[Bonard J.-M., actes du CIC 2004, pp. 131].

20

Les molécules thiols ayant pour formule générale  $H(CH_2)_nSH$  peuvent former  
des couches autoassemblées sur l'or (Bain C.D. et al, *J. Am. Chem Soc* 1989), car les  
atomes de soufre se lient à la surface métallique tandis que les chaînes alkyles pointent  
vers l'autre côté, s'alignant et s'organisant en un motif géométrique uniforme sur la  
25 surface (entraînant la formation de monocouches « autoassemblées »). Ces  
monocouches présentent à leur surface des molécules alkyles qui leur confèrent une  
certaine hydrophobicité. Cependant, un inconvénient majeur à utiliser de telles  
molécules est leur odeur. De plus, les couches autoassemblées constituées de  
perfluoroalkyl thiols présentent souvent une faible tenue en température et une faible  
30 résistance aux produits oxydant et réducteur (Shi C. et al, *J. Supercrit. Fluids* 2000).

Par ailleurs, la fonctionnalisation de surfaces avec des polymères fluorés présente l'inconvénient majeur de nécessiter l'emploi de solvants perfluorés dont l'utilisation est contrôlée par une réglementation très stricte, et donc problématique.

5 Les présents Inventeurs ont donc cherché à mettre au point une composition facile d'emploi permettant d'augmenter efficacement et durablement l'effet épilame sur des surfaces de composants horlogers. Cette composition ne contient idéalement pas de solvant fluoré ou perfluoré.

10 A ce sujet, il est connu que les composés bisphosphonates, en particulier les composés bisphosphoniques porteurs d'un groupement perfluoré (BP-PF) ou perfluoropolyéther (BP-PFPE), modifient les propriétés de mouillabilité et rendent hydrophobes et lipophobes les surfaces qu'ils recouvrent (FR 2904784 et EP 2054165). Les solvants utilisés pour le dépôt de ces molécules sont les solvants organiques  
15 industriels classiques tels que les solvants alcooliques, les aldéhydes, les cétones, les éthers, etc. Ces composés sont capables de se fixer en monocouches autoassemblées sur des matériaux métalliques comme le fer, le titane, le cuivre, l'aluminium, le nickel, l'étain ou sur des métaux en alliage (par ex: l'acier, l'acier inoxydable, le laiton, le maillechort, le bronze, l'étain-nickel, le nickel-phosphore, le cuivre-bérylium).

20 Cependant, l'affinité des BP pour certaines surfaces métalliques ou minérales ainsi que pour différents oxydes ou alliages est limitée (Folkers et al., *Langmuir*, (1995) 11, 813-824). De plus, de par leur faible degré d'oxydation, l'or, et l'argent ne sont pas compatibles avec une fixation durable de couches des composés  
25 bisphosphoniques PF et PFPE. Or les mécanismes horlogers peuvent contenir des composants constitués de ces matériaux, et il est donc important que la composition de l'invention puisse servir à fonctionnaliser les surfaces constituées de n'importe quel métal, y compris l'or et l'argent, tout comme de céramique ou de semi-conducteur.

30

Les présents Inventeurs ont donc mis au point pour la première fois une composition facile d'emploi (i.e. contenant un solvant organique, non fluoré), permettant d'éviter efficacement et durablement l'étalement de lubrifiants horlogers sur des surfaces constituées de n'importe quel métal (dont l'or), d'un matériau céramique ou d'un matériau semi-conducteur.

De façon surprenante, la composition de l'invention augmente la lipophobicit  des surfaces trait es vis-à-vis des lubrifiants classiquement utilisés dans l'horlogerie, tout en conférant à la surface trait e une très bonne résistance aux produits utilisés pour le nettoyage des composants horlogers.

10

#### Résumé de l'invention

Dans un premier aspect, l'invention concerne l'utilisation, pour augmenter la lipophobicit  d'une surface destinée à l'horlogerie ou la bijouterie, d'une composition comprenant au moins un composé thiol et au moins un composé bisphosphonique ou un de leurs sels, caract ris e en ce que ledit composé thiol est de formule :



Dans laquelle :

20 **A** est un groupement  $(\text{CH}_2)_m\text{—X—}$ , m étant un entier compris entre 0 à 100, et X étant un groupement alkyle en  $\text{C}_0\text{—C}_{100}$  saturé ou non, perfluoré ou partiellement fluoré, la chaîne alkyle pouvant être substituée ou interrompue par 0 à 10 groupements cycloalkyle ou aryle pouvant être perfluorés ou non ;

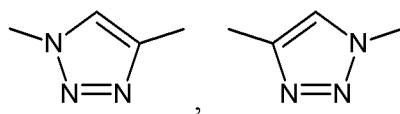
25

**B** est

a) une liaison chimique simple, ou un atome O, S, ou un groupement  $\text{S}(\text{CO})$ ,  $(\text{CO})\text{S}$ , ou  $\text{NR}$ ,  $(\text{CO})\text{NR}$ ,  $\text{NR}(\text{CO})$ , R étant un atome d'hydrogène ou un alkyle en  $\text{C}_1\text{—C}_{10}$ , ou

30

b)



et

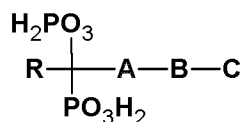
5

**C** est choisi parmi :  $F(CF(CF_3)CF_2O)_n CF(CF_3)-$ ,

$F(CF_2CF(CF_3)O)_nCF_2CF_2-$ ,  $F(CF_2CF_2CF_2O)_n CF_2CF_2-$ , et  $F(CF_2CF_2O)_nCF_2-$ , et  $C_pF_{2p+1}-$ , dans lesquels  $n$  et  $p$  sont des entiers compris entre 1 et 100,

et caractérisé en ce que ledit composé bisphosphonique est de formule :

10



Dans laquelle :

**R** est un atome d'hydrogène H ou un groupement OH,

15

**A** est un groupement  $(CH_2)_m-X-$ ,  $m$  étant un entier compris entre 0 et 100, X étant un groupement alkyle en  $C_0-C_{100}$  saturé ou non, perfluoré ou partiellement fluoré, la chaîne alkyle pouvant être substituée ou interrompue par 0 à 10 groupements cycloalkyl ou aryle pouvant être perfluorés ou non ;

**B** est

20

a) une liaison chimique simple, ou un atome O, S, ou un groupement S(CO), (CO)S, ou NR, (CO)NR, NR(CO), R étant un atome d'hydrogène ou un alkyle en  $C_1-C_{10}$  ou

b)



25

et

**C** est choisi parmi :  $(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-$ ,

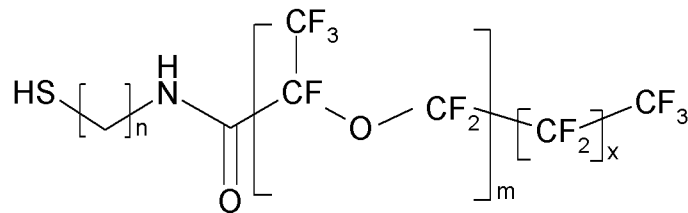
$F(CF_2CF(CF_3)O)_nCF_2CF_2-$ ,  $F(CF_2CF_2CF_2O)_n CF_2CF_2-$ ,  $F(CF_2CF_2O)_nCF_2$  et  $C_pF_{2p+1}-$ , dans lesquels  $n$  et  $p$  sont des entiers compris entre 1 et 100.

Cette composition permet de limiter l'étalement de lubrifiants gras (huiles ou graisses) et/ou d'augmenter l'effet épilame sur des surfaces destinées à l'horlogerie ou à la bijouterie, par exemple toute surface constituée à plus de 50 % de :

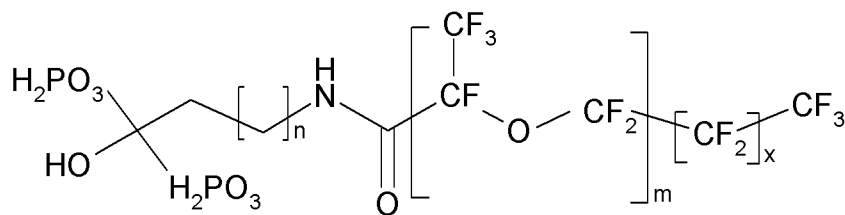
- métaux nobles choisis parmi l'or, le platine, l'argent et le cuivre,
- 5 - de métaux oxydés choisis parmi le fer, le titane, l'aluminium, le nickel, le ruthénium, le rhodium et l'étain,
- d'alliages choisis parmi l'acier, acier inoxydable, laiton, maillechort, bronze, étain-nickel, nickel-phosphore, cuivre-béryllium, palladium-nickel, cuivre-cobalt, ou d'alliages comprenant du vanadium, du chrome, du
- 10 manganèse, du zinc, du tungstène, ou du zirconium, ou un alliage à structure cristalline amorphe, ou
- de céramiques et verres (rubis, saphir, alumine, zircone, silice, quartz), ou
- de semi-conducteurs comme le silicium ou le germanium, ainsi que leurs oxydes, ou encore de diamant.

15

De préférence, ledit composé thiol est un thiol-perfluoré de formule I suivante :



dans laquelle : n est un entier compris entre 1 et 100, m est un entier compris entre 1 et 100, et x est un entier compris entre 1 et 10 et ledit composé bisphosphonique est un bisphosphonique perfluoré de formule II suivante :



dans laquelle : n est un entier compris entre 1 et 100, m est un entier compris entre 1 et 100, et x est un entier compris entre 1 et 10.

De manière encore plus préférée, ledit composé thiol-perfluoré est un composé de formule I dans laquelle  $n=6$ ,  $m=4$ , et  $x=1$ , ou  $n=2$ ,  $m=4$ , et  $x=1$ , ou  $n=6$ ,  $m=5$ , et  $x=1$ , ou  
5  $n=2$ ,  $m=5$ , et  $x=1$ , et ledit composé bisphosphonique perfluoré est un composé de formule II dans laquelle  $n=4$ ,  $m=4$ , et  $x=1$ .

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, lesdits composés bisphosphoniques et lesdits composés thiols sont dissous dans un solvant organique  
10 choisi parmi les solvants alcooliques, en particulier les alcools en  $C_1$  à  $C_6$ , tels que l'isopropanol, l'éthanol, le méthanol, les aldéhydes, les cétones tels que l'acétone, des éthers tels que le diéthyléther ou le tétrahydrofurane ou les alcanes, notamment des alcanes en  $C_1$  à  $C_8$ , ainsi que leurs mélanges.

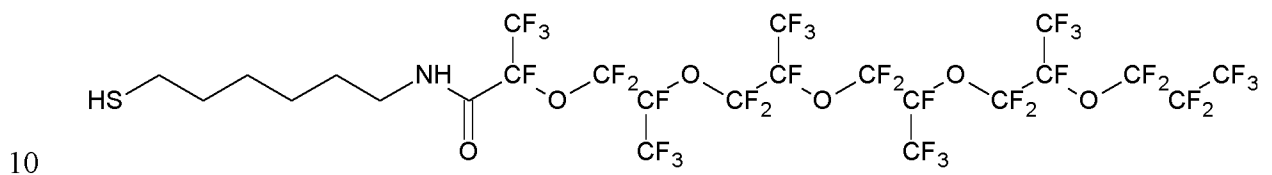
15 Dans un second aspect, la présente invention vise également un procédé de recouvrement d'une surface destinée à l'horlogerie ou à la bijouterie par une couche moléculaire de fonctionnalisation, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :

- 20 a) dégraissage éventuel de la surface par un lavage dans un solvant puis séchage,
- b) oxydation éventuelle de la surface de façon à disposer des fonctions hydroxyles à la surface du substrat,
- c) mise en contact de la surface avec une composition de l'invention, jusqu'à autoassemblage des composés thiols et/ou bisphosphoniques en une  
25 monocouche recouvrant ladite surface,
- d) élimination du surnageant,
- e) éventuellement déshydratation de la surface ainsi recouverte,
- f) rinçage de la surface fonctionnalisée
- g) séchage de la surface fonctionnalisée.

30

Dans un troisième aspect, la présente invention vise l'utilisation d'une surface fonctionnalisée obtenue à partir du procédé défini précédemment dans des pièces mécaniques destinées à l'horlogerie ou à la bijouterie.

- 5 Enfin, la présente invention vise l'utilisation, pour augmenter la liphobicité d'une surface destinée à l'horlogerie ou la bijouterie, ou pour augmenter l'effet épilame sur une surface, d'une composition contenant le composé thiol de formule I.3 (comme seul agent actif):



- Dans un mode de réalisation particulier, ladite surface est une surface métallique constituée à plus de 50% d'un métal noble choisi parmi l'or, l'argent, le cuivre et le composé de formule I.3. est solubilisé dans de l'isopropanol ou dans un solvant  
15 composé de naphthas hydrotraités.

### Légendes des figures

- La figure 1 présente des composés thiols-PF (I.5) et thiols-PFPE (I.1 à I.4 et I.6) de formule I selon l'invention.
- 20 La figure 2 présente des exemples de molécules BP-PF et BP-PFPE de formule II selon l'invention.

### Description détaillée de l'invention

Les présents Inventeurs ont pu démontrer qu'une composition de recouvrement comprenant i) des composés thiols, en mélange avec ii) des composés bisphosphoniques, permet de recouvrir un grand nombre de surfaces de composants horlogers, dont celles en or, en argent ou leurs alliages, le silicium ou le verre, et d'augmenter très efficacement et durablement l'effet épilame de lubrifiants horlogers classiquement utilisés sur ces surfaces. En effet, les monocouches formées par suite du recouvrement des surfaces avec la composition de l'invention produisent un effet épilame très important. De plus, elles semblent pas affectées par les nettoyages répétés des composants horlogers. Avantageusement, cette composition de recouvrement ne comprend pas de solvant perfluoré.

Dans un premier aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'une composition de recouvrement, appelée ici « composition de recouvrement de l'invention », comprenant au moins un composé thiol et au moins un composé bisphosphonique, ou l'un de leurs sels, pour augmenter la lipophobicité d'une surface destinée à l'horlogerie ou la bijouterie, afin d'y limiter l'étalement de lubrifiants gras et par là-même d'augmenter l'effet épilame sur ces surfaces.

Les composés thiols présents dans la composition de recouvrement de la présente invention sont de formule :



Dans laquelle :

**A** est un groupement  $(\text{CH}_2)_m\text{—X—}$ ,  $m$  étant un entier compris entre 0 à 100, et  $X$  étant un groupement alkyle en  $\text{C}_0\text{—C}_{100}$  saturé ou non, perfluoré ou partiellement fluoré, la chaîne alkyle pouvant être substituée ou interrompue par 0 à 10 groupements cycloalkyle ou aryle pouvant être perfluorés ou non ;

**B** est

a) une liaison chimique simple, ou un atome O, S, ou un groupement S(CO), (CO)S, ou NR, (CO)NR, NR(CO), R étant un atome d'hydrogène ou un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, ou

b)

5



et

C est choisi parmi : F(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-,

F(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>n</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, F(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, et

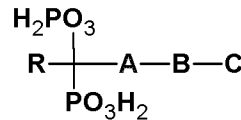
F(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CF<sub>2</sub>-, et C<sub>p</sub>F<sub>2p+1</sub>-, dans lesquels n et p sont des

10

entiers compris entre 1 et 100.

Par ailleurs, le composé bisphosphonique présent dans la composition de recouvrement de la présente invention est de formule :

15



Dans laquelle :

**R** est un atome d'hydrogène H ou un groupement OH,

**A** est un groupement (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-X-, m étant un entier compris entre 0

20

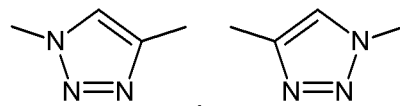
et 100, X étant un groupement alkyle en C<sub>0</sub>-C<sub>100</sub> saturé ou non, perfluoré ou partiellement fluoré, la chaîne alkyle pouvant être substituée ou interrompue par 0 à 10 groupements cycloalkyl ou aryle pouvant être perfluorés ou non ;

**B** est

25

a) une liaison chimique simple, ou un atome O, S, ou un groupement S(CO), (CO)S, ou NR, (CO)NR, NR(CO), R étant un atome d'hydrogène ou un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou

b)

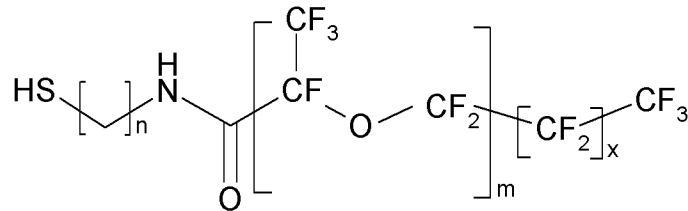


et

C est choisi parmi :  $(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)-$ ,  
 $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ,  $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ,  $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2$   
et  $\text{C}_p\text{F}_{2p+1}-$ , dans lesquels n et p sont des entiers compris entre 1 et 100.

- 5 Par groupement « alkyle en  $\text{C}_0\text{-C}_{100}$  », on entend, au sens de la présente invention, une chaîne hydrocarbonée divalente saturée, linéaire ou ramifiée, comportant 0 à 100, de préférence 1 à 10, atomes de carbone. A titre d'exemple, on peut citer les groupes méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, butylène, isobutylène, sec-butylène, pentylène ou encore hexylène.
- 10 Par « perfluoré » on entend désigner une molécule substituée par au moins un groupement  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$ , n étant de préférence compris entre 0 et 50, de manière encore plus préférée compris entre 0 et 10.
- Par « partiellement fluoré », on entend désigner une molécule dont les atomes de carbone sont substitués au moins partiellement par des atomes de fluor.
- 15 Par groupement « cycloalkyle », on entend, au sens de la présente invention, une chaîne hydrocarbonée saturée cyclique, comportant de préférence entre 3 à 7 atomes de carbone cycliques. A titre d'exemple, on peut citer les groupes cyclopropyle, cyclopentyle, cyclohexyle et cycloheptyle.
- Par « aryle », on entend, au sens de la présente invention, un groupement  
20 aromatique, comportant de préférence de 6 à 10 atomes de carbone, et comprenant un ou plusieurs cycles accolés, comme par exemple un groupement phényle ou naphthyle. Avantageusement, il s'agit du phényle.
- Parmi les sels possibles, on inclut notamment les sels de sodium ou de potassium, les sels de calcium ou de magnésium, ou des sels formés par des ligands  
25 organiques appropriés tels que des sels d'ammonium quaternaire. Les sels sont donc de préférence choisis parmi les sels de sodium, potassium, magnésium, calcium, ammonium.

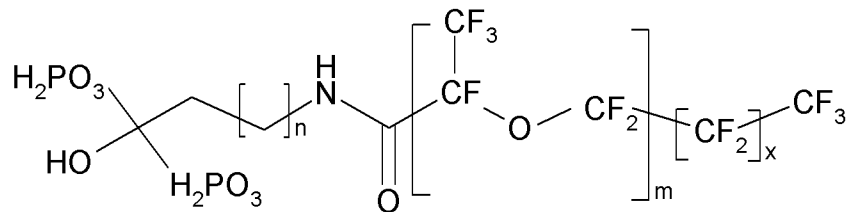
De préférence, le composé thiol présent dans la composition de recouvrement de l'invention est un thiol-perfluoré de formule I suivante :



- 5 dans laquelle : n est un entier compris entre 1 et 100, m est un entier compris entre 1 et 100, et x est un entier compris entre 1 et 10, ou l'un de ses sels, de préférence le sel de potassium, de sodium, de magnésium, de calcium, ou d'ammonium.

De manière préférée, n est compris entre 1 et 20, et, de manière encore plus préférée, entre 1 et 10 ; de manière préférée, m est compris entre 1 et 20, et, de manière encore plus préférée, entre 1 et 10 ; de manière préférée, x est compris entre 1 et 5 ; de manière plus préférée, x vaut 1.

De préférence, le composé bisphosphonique présent dans la composition de recouvrement de l'invention est un bisphosphonique perfluoré de formule II suivante :



- 15 dans laquelle : n est un entier compris entre 1 et 100, m est un entier compris entre 1 et 100, et x est un entier compris entre 1 et 10, ou l'un de ses sels, de préférence le sel de potassium, de sodium, de magnésium, de calcium, ou d'ammonium.

De manière préférée, n est compris entre 1 et 20, et, de manière encore plus préférée, entre 1 et 10 ; de manière préférée, m est compris entre 1 et 20, et, de manière encore plus préférée entre 1 et 10 ; de manière préférée, x est compris entre 1 et 5 ; de manière plus préférée, x vaut 1.

Selon un mode de réalisation préféré, les bisphosphonates présents dans la composition de recouvrement de l'invention sont donc porteurs d'un groupement

perfluoré (BP-PF) ou perfluoropolyéther (BP-PFPE) telles que décrites dans la demande de brevet N° FR2904784 et EP 2 054 165. Ces molécules sont capables, du fait de la multiplicité des groupements phosphonate ( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ), de se greffer de façon permanente en monocouches autoassemblées sur des surfaces minérales ou métalliques. La caractérisation physicochimique de la monocouche obtenue à partir de ces molécules est décrite de manière détaillée dans l'article de Lecollinet et al. (*Langmuir*, 2009). Les molécules bisphosphonates se fixent en monocouches autoassemblées sur des matériaux métalliques ou minéraux, préférentiellement oxydés comme le fer, le titane, le cuivre, l'aluminium, le nickel, l'étain ou sur des métaux en alliage (par ex: l'acier, l'acier inoxydable, le laiton, le maillechort, le bronze, l'étain-nickel, le nickel-phosphore, le cuivre-béryllium), le rubis, ou le saphir. La réduction de l'énergie de surface du matériau traité est alors importante (énergie de surface  $<20 \text{ mJ/m}^2$ ).

De préférence, la composition de recouvrement de l'invention est utilisée pour limiter l'étalement des substances telles que des lubrifiants sur des surfaces métalliques, céramiques ou semi-conductrices destinées à l'horlogerie ou la bijouterie. Par « lubrifiant », on entend, au sens de la présente invention, des huiles ou des graisses, en particulier les huiles (ou les huiles de base dans le cas des graisses) ayant une viscosité cinématique mesurée à  $20^\circ\text{C}$  comprise entre 10 et  $2000 \text{ mm}^2/\text{s}$ , et une tension superficielle mesurée à  $20^\circ\text{C}$  comprise entre 25 et  $40 \text{ mN/m}$ .

En d'autres termes, ladite composition de recouvrement permet d'augmenter l'effet épilame sur une surface destinée à l'horlogerie ou la bijouterie.

La composition de recouvrement peut être liquide, gazeuse ou supercritique. Lorsqu'elle est liquide, la composition de recouvrement de l'invention peut être une composition aqueuse ou organique. Le solvant de la composition liquide est choisi de manière à permettre la solubilisation des deux types de composés présents dans la composition. Ce solvant organique pourra être choisi parmi des solvants alcooliques, en particulier des alcools en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , tels que l'isopropanol, l'éthanol, le méthanol, des aldéhydes, des cétones tels que l'acétone, des éthers tels que le diéthyléther ou le tétrahydrofurane ou des alcanes, notamment des alcanes en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_8$ , ainsi que leurs

mélanges. La composition peut être gazeuse, les composés BP et thiols peuvent être notamment à l'état de vapeur. Par "composition supercritique", on entend une composition qui se trouve dans un état de fluide supercritique.

5 La composition de recouvrement de l'invention se présente avantageusement sous forme d'une solution, d'une suspension, d'une émulsion, d'un fluide supercritique, d'un aérosol ou d'une mousse. La teneur en composés bisphosphoniques dans la composition liquide de recouvrement est avantageusement comprise entre 0,0001 et 20 % en poids, de préférence entre 0,001 et 5 % en poids, et la teneur en composés thiols dans la  
10 composition liquide de recouvrement est avantageusement comprise entre 0,0001 et 20 % en poids, de préférence entre 0,001 et 5 % en poids

Selon un mode de réalisation, les composés thiols et BP sont intégrés dans la composition de recouvrement de l'invention à une concentration molaire comprise entre  
15  $10^{-1}$  et  $10^{-15}$  mol/L de chaque composé, de préférence comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-5}$  mol/L. Avantageusement, les deux composés, thiol et bisphosphonate, ont la même concentration.

Dans un mode de réalisation préféré, la surface du composant horloger est  
20 constituée à plus de 50 %, de préférence à plus de 75%, de manière encore plus préférée de 85%:

- de métaux nobles choisis parmi l'or (Au), le platine (Pt), l'argent (Ag) et le cuivre (Cu),
- de métaux oxydés choisis parmi le fer (Fe), le titane (Ti), l'aluminium (Al),  
25 le nickel (Ni), le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh) et l'étain (Sn),
- d'alliages choisis parmi l'acier (alliage de fer et de carbone), acier inoxydable, laiton (alliage de cuivre et de zinc), maillechort (alliage de cuivre, de nickel, et de zinc), bronze (alliage de cuivre et d'étain), étain-nickel (Sn-Ni), nickel-phosphore (Ni-P), cuivre-béryllium (Cu-Be),  
30 palladium-nickel (Pd-Ni), cuivre-cobalt (Cu-Co), ou d'alliages comprenant du vanadium (V), du chrome (Cr), du manganèse (Mn), du zinc (Zn), du

tungstène (W), ou du zirconium (Zr), ou d'un alliage à structure cristalline amorphe, ou

- de céramiques ou de verres comme le rubis (alliage d'oxyde d'aluminium et de Chrome, n°CAS 12174-49-1), le saphir (oxyde d'aluminium, n° CAS

5 1317-82-4), la zircone, la silice ou l'alumine ou

- de semi-conducteurs comme le silicium (Si) ou le germanium (Ge), ainsi que leurs oxydes, ou encore de diamant.

Au sens de la présente invention, un alliage est dit « amorphe » lorsque les  
10 atomes ne respectent aucun ordre à moyenne et grande distance (à l'inverse des composés cristallisés). Les verres et les élastomères sont des composés amorphes.

Au sens de la présente invention, les céramiques sont de structure cristalline ou partiellement cristalline, ou en verre, et formées de substances essentiellement  
15 inorganiques et non métalliques, par une masse en fusion qui se solidifie en se refroidissant, ou qui est formée et portée à maturité, en même temps ou ultérieurement, par l'action de la chaleur. Il peut s'agir de céramiques d'oxydes (oxydes d'aluminium, de zirconium), de céramiques non-oxydes (carbures, borures, nitrures, céramiques composées de silicium et d'atomes tels que tungstène, magnésium, platine, ou encore  
20 titane); ou enfin de céramiques composites (combinaison des oxydes et des non-oxydes, comme le rubis).

De préférence, la composition de recouvrement de l'invention contient un composé thiol-perfluoré de formule I telle que définie ci-dessus, et un composé  
25 bisphosphonique perfluoré de formule II telle que définie ci-dessus.

De manière encore plus préférée, la composition de l'invention contient un composé thiol-perfluoré de formule I dans laquelle  $n=6$ ,  $m=4$ , et  $x=1$ , ou  $n=2$ ,  $m=4$ , et  $x=1$ , ou  $n=6$ ,  $m=5$ , et  $x=1$ , ou  $n=2$ ,  $m=5$ , et  $x=1$ , ou  $n=10$ ,  $m=5$  et  $x=1$  et un composé  
30 bisphosphonique perfluoré de formule II dans laquelle  $n=4$ ,  $m=4$ , et  $x=1$  ou  $n=8$ ,  $m=5$  et  $x=1$ .

De manière préférée entre toutes, la composition de l'invention contient un composé thiol-perfluoropolyéther de formule I dans laquelle  $n=6$ ,  $m=5$ , et  $x=1$ , et un composé bisphosphonique perfluoré de formule II dans laquelle  $n=4$ ,  $m=4$ , et  $x=1$ . Ce mélange démontre en effet le meilleur effet épilame (cf. exemples ci-dessous).

5

Le solvant de la composition liquide de recouvrement de l'invention est choisi de manière à permettre la solubilisation des deux types de composés qu'elle contient. Ce solvant pourra être choisi parmi des solvants alcooliques, en particulier des alcools en  $C_1$  à  $C_6$ , tels que l'isopropanol, l'éthanol, le méthanol, des aldéhydes, des cétones tels que l'acétone, des éthers tels que le diéthyléther ou le tétrahydrofurane ou des alcanes, notamment des alcanes en  $C_1$  à  $C_8$ , ainsi que leurs mélanges. De manière encore plus préférée, le solvant est l'alcool isopropylique (IPA) (ou isopropanol).

Dans un second aspect, la présente invention concerne un procédé de recouvrement d'une surface destinée à l'horlogerie ou à la bijouterie par une couche moléculaire de fonctionnalisation, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :

- a) dégraissage éventuel de la surface par un lavage dans un solvant puis séchage,
- b) oxydation éventuelle de la surface de façon à disposer des fonctions hydroxyles à la surface du substrat,
- c) mise en contact de la surface avec la composition de l'invention, jusqu'à autoassemblage des composés thiols et/ou bisphosphoniques en une monocouche recouvrant ladite surface,
- d) élimination du surnageant,
- e) éventuellement déshydratation de la surface ainsi recouverte,
- f) rinçage de la surface fonctionnalisée
- g) séchage de la surface fonctionnalisée, de préférence à chaud.

30

Dans le cadre de la présente invention, on entend par « couche moléculaire de fonctionnalisation », une couche composée de molécules qui sont chacune ancrées au substrat par l'une au moins de leurs terminaisons et disposées les unes à côtés des autres. Les molécules sont ancrées au substrat de préférence par leurs terminaisons thiols ou bisphosphoniques et ne sont pas liées entre elles de façon covalente. Leur organisation en surface et les différents groupements chimiques qu'elles présentent permettent de modifier les propriétés chimiques ou physiques des surfaces ainsi recouvertes. L'épaisseur de la couche moléculaire obtenue selon le procédé objet de la présente invention est avantageusement de l'ordre du nanomètre, c'est-à-dire comprise entre 0,1 nm et 50 nm.

On entend par "substrat hydroxylé", un substrat dont la surface présente des fonctions -OH sous la forme X-OH (X étant un élément constitutif de la surface). Plus la surface du substrat présente de fonctions -OH et plus la densité de composés gem-bisphosphoniques fixés sur cette surface sera importante.

Il est possible d'avoir recours à une oxydation préalable de la surface du substrat de façon à disposer d'un nombre suffisant de fonctions hydroxyles à la surface du substrat (étape b). Dans la pratique, on effectuera l'oxydation préalable de la surface du substrat de façon à disposer de suffisamment de fonctions hydroxyles sur la surface du substrat pour permettre la fixation des composés bisphosphoniques, lorsque ledit substrat n'en est pratiquement pas pourvu ou très peu. On peut aussi le faire lorsqu'on souhaite augmenter le nombre de fonctions hydroxyles déjà présentes, afin d'obtenir un recouvrement plus important de la surface par les composés bisphosphoniques. Il est par exemple avantageux de réaliser cette étape d'oxydation sur une surface comprenant essentiellement du silicium.

Selon le procédé objet de la présente invention, la surface est mise en contact avec une composition liquide de recouvrement contenant les composés BP et thiols jusqu'à auto-assemblage desdits composés en une couche recouvrant ladite surface (étape c). Typiquement, la durée de mise en contact de la composition sur la surface à traiter est comprise entre 10 secondes et 6 heures, de manière préférée entre 1 minute et 1 heure,

de manière encore plus préférée entre 3 minutes et 30 minutes. La mise en contact de la composition liquide de recouvrement avec la surface du substrat est réalisée avantageusement par trempage, par spin-coating, par essuyage, par vaporisation, par aérosol ou par pulvérisation. Lorsque la composition de recouvrement est gazeuse ou supercritique, la mise en contact avec la surface du substrat peut être réalisée à l'aide d'un réacteur dont la pression et la température sont contrôlables et qui permet l'injection d'un gaz tel que le CO<sub>2</sub>.

Après l'étape de mise en contact de la surface avec la composition de recouvrement, on procède à l'élimination de la composition de recouvrement (étape d), de façon à éliminer de la surface le solvant et tous les solutés thiols et bisphosphoniques qui ne se sont pas fixés au substrat lors de la mise en contact. L'élimination de la composition de recouvrement peut être réalisée par rinçage, ou mécaniquement par égouttage, centrifugation ou évaporation. La surface peut être en outre rincée notamment par immersion dans un solvant approprié, afin d'assurer une élimination complète du soluté non fixé. Ledit solvant approprié est de préférence celui utilisé pour préparer la solution.

Le procédé objet de la présente invention permet le greffage de type covalent des BP et/ou des thiols sur les surfaces métalliques oxydées ou céramiques (étape e) en utilisant éventuellement des techniques de déshydratation par chauffage sous pression réduite ou non qui permet de transformer une interaction électrostatique en une liaison de type covalente P-O-X (X étant un élément constitutif de la surface). Il est avantageux de réaliser cette étape de déshydratation sur du rubis par exemple.

De manière préférée, l'étape de déshydratation de la surface est réalisée thermiquement, avantageusement sous pression réduite, notamment au moyen d'un lyophilisateur. Plus particulièrement, la déshydratation de la surface du substrat peut être réalisée par chauffage de celle-ci à une température comprise entre 20°C et 150°C, de préférence à environ 50 °C, sous une pression comprise entre 0,01 mBar et 1 Bar, de préférence à 0,3 mbar, pendant un temps compris entre 1 et 72 heures, de préférence

pendant environ 15 heures. Il est également possible de déshydrater la surface à pression atmosphérique pendant 15 heures à 120°C.

5 La surface est rincée (étape f) notamment par immersion dans un solvant approprié, afin d'assurer une élimination complète du soluté non fixé. Cette étape peut être réalisée en utilisant des ultrasons. Ledit solvant approprié est de préférence celui utilisé pour préparer la solution.

10 Les étapes e) et f) peuvent être interverties, le rinçage ayant lieu avant la déshydratation de la surface recouverte.

La surface peut être séchée (étape g) sous flux d'air chaud, par exemple à 70°C pendant 2 minutes.

15 Les étapes c) à f) du procédé de recouvrement de l'invention peuvent être itérées, ce qui peut améliorer l'efficacité de recouvrement.

20 Le procédé objet de la présente invention permet de recouvrir des surfaces de composants horlogers constituées à plus de 50 %, de préférence à plus de 75%, de manière encore plus préférée de 85%:

- de métaux nobles choisis parmi l'or (Au), le platine (Pt), l'argent (Ag) et le cuivre (Cu),
- de métaux oxydés choisis parmi le fer (Fe), le titane (Ti), l'aluminium (Al), le nickel (Ni), le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh) et l'étain (Sn),
- 25 - d'alliages choisis parmi l'acier (alliage de fer et de carbone), acier inoxydable, laiton (alliage de cuivre et de zinc), maillechort (alliage de cuivre, de nickel, et de zinc), bronze (alliage de cuivre et d'étain), étain-nickel (Sn-Ni), nickel-phosphore (Ni-P), cuivre-béryllium (Cu-Be), palladium-nickel (Pd-Ni), cuivre-cobalt (Cu-Co), ou d'alliages comprenant
- 30 du vanadium (V), du chrome (Cr), du manganèse (Mn), du zinc (Zn), du tungstène (W), ou du zirconium (Zr), ou d'un alliage à structure cristalline amorphe, ou

- de céramiques ou de verres comme le rubis (alliage d'oxyde d'aluminium et de Chrome), le saphir (oxyde d'aluminium), la zircone, la silice ou l'alumine ou
- de semi-conducteurs comme le silicium (Si) ou le germanium (Ge), ainsi que leurs oxydes, ou encore de diamant.

Selon un mode de réalisation préféré, la surface est constituée d'or, d'acier, de silicium, de Ni, de NiP, de rubis ou de SnNi.

- 10 Enfin, dans un troisième aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'une surface fonctionnalisée grâce au procédé de l'invention dans des pièces mécaniques destinées à l'horlogerie ou à la bijouterie.

Ces pièces mécaniques sont par exemple des roues, des axes, des pignons, des pierres, des ancras, des levées, des ressorts, des tambours et couvercles de barillet ou encore des ébauches.

La présente invention décrit également des compositions comprenant une quantité efficace des composés thiols et bisphosphoniques, de préférence de formule (I) et (II), ou de leurs sels toxicologiquement acceptables, capables de se fixer durablement sur les surfaces de composants horlogers à protéger et aptes à augmenter :

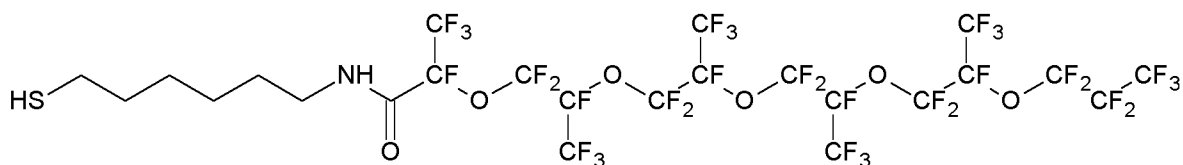
- 20 i) la lipophobicit  des surfaces recouvertes, et/ou
- ii) l'effet épilame de ces surfaces envers les lubrifiants utilisés dans l'industrie horlogère.

De préférence, ledit lubrifiant horloger est une huile ou une graisse. Les huiles, respectivement les huiles de base des graisses, classiquement utilis es en horlogerie ont une viscosité cinématique mesur e à 20 C comprise entre 10 et 2000 mm<sup>2</sup>/s et une tension superficielle mesur e à 20 C comprise entre 25 et 40 mN/m, comme par exemple l'huile pour échappement 941, l'huile haute-pression SYNT-HP1300, l'huile haute-vitesse SAL9040 (références de la maison Moebius S.A.).



Les présents Inventeurs ont en effet découvert que cette molécule particulière était plus efficace pour augmenter l'effet épilame sur des surfaces de composants horlogers que d'autres molécules de formule I (cf. exemple 9 ci-dessous).

- 5 La présente invention concerne donc également l'utilisation d'une composition contenant, comme seul principe actif de recouvrement, le composé thiol de formule I.3:



- 10 pour augmenter la liphobicité d'une surface destinée à l'horlogerie ou la bijouterie, et donc l'effet épilame sur une telle surface.

De préférence, ladite surface est constituée à plus de 50% d'or, d'argent, ou de cuivre.

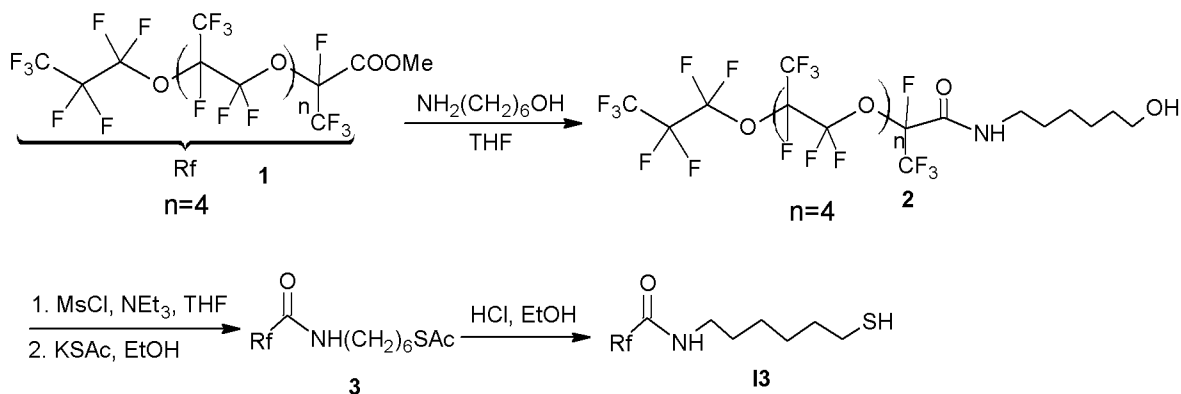
- 15 Cette composition de recouvrement peut être une composition aqueuse ou organique comprenant un solvant organique choisi parmi des solvants alcooliques, en particulier des alcools en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, tels que l'isopropanol, l'éthanol, le méthanol, des aldéhydes, des cétones tels que l'acétone, des éthers tels que le diéthyléther ou le tétrahydrofurane ou des alcanes, notamment des alcanes en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, ainsi que leurs mélanges. Le solvant peut également être composé de naphtas hydrotraités (par exemple le solvant Biosane T212 de la marque MMCC). De préférence, le solvant est  
20 l'isopropanol et/ou composé de naphtas hydrotraités.

## Exemples

### 1. Synthèse d'un composé thiol-PFPE I.3 de formule I selon l'invention :

Le composé I.3 (identifié sur la figure 1) peut être préparé en quatre étapes suivant le schéma de synthèse représenté ci-dessous.

5



#### • Préparation de l'alcool 2

10

Dans un tricol de 100 mL surmonté d'un réfrigérant est dissout le 6-aminohexan-1-ol (3.5 g ; 29.7 mmol, 3éq.) dans 40 mL de THF sous argon. L'ester méthylique 1 (10g ; 9.9 mmol) est ajouté en une fois. Le mélange biphasique est chauffé à 50 °C jusqu'à dissolution complète du dérivé perfluoré (environ 20 min) puis agité à température ambiante sous argon pendant 17 heures. Après concentration au rotavapor, le sirop obtenu est repris dans l'AcOEt (120 mL) lavé avec une solution d'acide chlorhydrique 0.5 N (40 mL) puis à l'eau distillée (40 mL) et enfin à la saumure (30 mL). La phase organique est séchée ( $\text{MgSO}_4$ ), filtrée puis concentrée sous vide (rotavapor puis pompe à palette). L'amide 2 est obtenu sous la forme d'une huile incolore.

20

Masse obtenue : 10.3 g

Rendement : 95 %

$^1\text{H RMN}$  (270 MHz, acétone- $d_6$ )  $\delta$  (ppm) = 3.53 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.37 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 1.71-1.29 (m, 8H, 4  $\text{CH}_2$ ).

25

$^{13}\text{C RMN}$  (acétone- $d_6$ )  $\delta$  (ppm) = 158.1 (d,  $J_{\text{C-F}} = 24.9$  Hz, CONH), 126.1-101.2 (m, CFs), 62.7 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 41.1 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 33.9, 29.8, 27.5, 26.5 (4  $\text{CH}_2$ ).

- **Préparation du thioacétate 3**

L'amide 2 (10.3 g, 9.4 mmol) placé dans un ballon monocol de 250 mL est dissout dans 60 mL de THF sous argon, la triéthylamine (3.97 mL, 3 éq.) est ajoutée, puis le chlorure de méthanesulfonyle (1.46 mL, 2 éq.) en refroidissant dans un bain eau-glace. La suspension est agitée à température ambiante sous argon pendant 17h. Après concentration au rotavapor le mélange est repris dans l'AcOEt (120 mL) puis lavé à l'eau distillée (50 mL) et enfin à la saumure (40 mL). La phase organique est séchée (MgSO<sub>4</sub>), filtrée puis concentrée sous vide (rotavapor). L'huile incolore obtenue (mésylate) est dissoute dans 150 mL d'EtOH, la solution est additionnée de thioacétate de potassium KSAc (2.14 g, 2 éq.) puis chauffée sous argon à 60°C pendant 2h. Après refroidissement à température ambiante le mélange est concentré au rotavapor, le résidu est repris dans l'AcOEt (120 mL) puis lavé à l'eau distillée (2 x 50 mL) et enfin à la saumure (40 mL). La phase organique est séchée (MgSO<sub>4</sub>), filtrée puis concentrée sous vide (rotavapor). Le thioacétate 3 est obtenu sous forme d'une huile orange.

Masse obtenue : 9.5 g

Rendement : 88 %

<sup>1</sup>H RMN (270 MHz, acétone-d<sub>6</sub>) δ (ppm) = 3.37 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 2.85 (t, 2H, CH<sub>2</sub>S), 2.28 (s, 3H, SAc), 1.75-1.29 (m, 8H, 4 CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (acétone-d<sub>6</sub>) δ (ppm) = 195.4 (COCH<sub>3</sub>), 158.5 (d, J<sub>C-F</sub> = 24.9 Hz, CONH), 125.9-100.9 (m, CFs), 41.1 (CH<sub>2</sub>NH), 30.6, 29.6, 29.2, 27.1 (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>).

- **Préparation du thiol PFPE de formule I.3**

A une solution du thioacétate 3 (9.5 g, 8.2 mmol) dans 300 mL d'EtOH sont ajoutés 40 mL de HCl concentré (10 N). La solution rouge est chauffée à 90°C pendant 2h. Après refroidissement à t.a. le mélange est concentré au rotavapor, le résidu est repris dans l'AcOEt (120 mL) puis lavé à l'eau distillée (2 x 50 mL) et enfin à la saumure (40 mL). La phase organique est séchée (MgSO<sub>4</sub>), filtrée puis concentrée sous vide (rotavapor). Après séchage à la pompe à palettes (chauffage à 50°C), le thiol PFPE (I3) est obtenu sous forme d'une huile orange.

Masse obtenue : 7.9 g

Rendement : 86 %

$^1\text{H}$  NMR (270 MHz, acétone- $d_6$ )  $\delta$  (ppm) = 8.51 (s, 1H,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 3.38 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 2.50 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 1.72-1.27 (m, 8H, 4  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (acétone- $d_6$ )  $\delta$  (ppm) = 158.5 (d,  $J_{\text{C-F}} = 24.9$  Hz, CONH), 124.8-101.2 (m, CFs), 41.1 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 35.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ), 29.7, 28.9, 27.2 (3  $\text{CH}_2$ ), 25.0 ( $\text{CH}_2\text{SH}$ ).

5

Les autres composés thiols-PFPE sont facilement obtenus selon un mode de synthèse similaire, en utilisant les composés suivants :

- le perfluoro-2,5,8,11-tétraméthyl-3,6,9,12-tétraoxapentadécanoate de méthyle pour obtenir le composé I.1.

10 - La mercaptoéthylamine et le perfluoro-2,5,8,11-tétraméthyl-3,6,9,12-tétraoxapentadécanoate de méthyle pour obtenir le composé I.2.

- La mercaptoéthylamine et le perfluoro-2,5,8,11,14-pentaméthyl-3,6,9,12,15-pentaoxaoctadécanoate de méthyle pour obtenir le composé I.4.

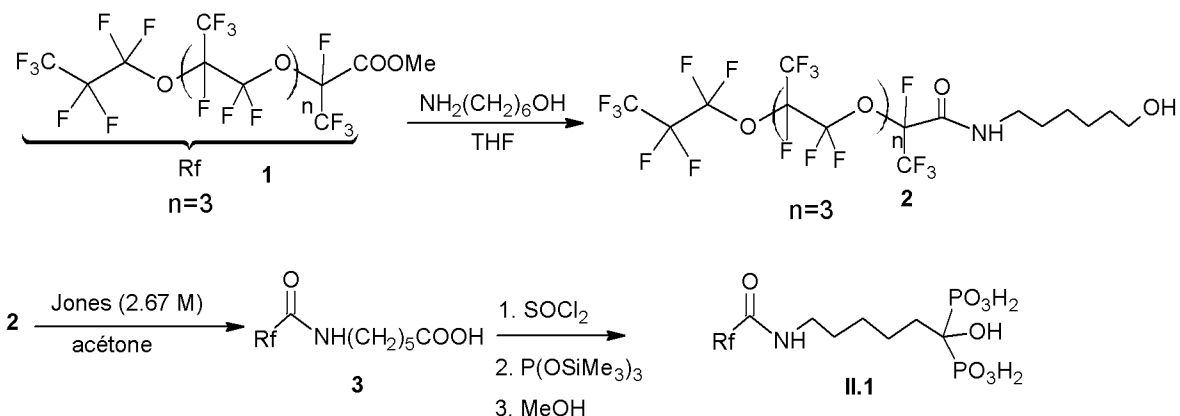
15 - La mercaptoéthylamine et le perfluoro-octanoate de méthyle pour obtenir le composé I.5.

- Le 10-amino-décan-1-ol et le perfluoro-2,5,8,11,14-pentaméthyl-3,6,9,12,15-pentaoxaoctadécanoate de méthyle pour obtenir le composé I.6.

## 2. Synthèse d'un composé BP-PFPE (par exemple II.1) de formule II selon

20 l'invention :

La molécule II.1 peut être préparée en quatre étapes suivant le schéma de synthèse suivant :



Dans un premier temps, le 6-aminohexan-1-ol est acylé par l'estér méthylique PFPE **1** dans le THF à température ambiante pour conduire à l'amide **2** correspondant. La fonction alcool est ensuite oxydée en acide carboxylique **3** par action du réactif de Jones. Enfin le composé **3** est transformé en acide bisphosphonique **II.1** via un chlorure d'acide.

Le mode opératoire est décrit ci-après :

- Dans un monocol de 50 mL est dissous le 6-aminohexanol (1.25g ; 10.7 mmol) dans 15 mL de THF anhydre sous argon. L'estér méthylique **1** (3g ; 3.56 mmol) est ajouté en une fois. Le mélange biphasique devenu homogène et limpide après quelques minutes est agité à température ambiante pendant 17 heures. Après concentration au rotavapor, le sirop obtenu est repris dans l'AcOEt (25 mL) lavé avec une solution d'acide chlorhydrique 1N puis à l'eau. La phase organique est séchée ( $\text{MgSO}_4$ ), filtrée puis concentrée sous vide (rotavapor puis pompe à palette). On obtient une huile incolore de la molécule **2**.
- L'alcool **2** (3.1 g, 3.3 mmol) est dissous dans 40 mL d'acétone. Une solution 2.67 M du réactif de Jones est ajoutée goutte à goutte. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante, quelques gouttes d'isopropanol sont ajoutées puis le mélange est filtré, concentré, repris dans l'AcOEt et lavé deux fois à l'eau. La phase organique est séchée, filtrée puis concentrée sous vide (rotavapor puis pompe à palette). L'acide carboxylique **3** est obtenu sous forme d'une huile incolore.

- 5 - L'acide carboxylique **3** (3.1 g ; 3.3 mmol) est mélangé sous argon avec 8 mL de chlorure de thionyle. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 45 minutes, puis concentré sous vide. Le sirop obtenu est placé sous argon puis additionné de P(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (2.5 éq, 2.75 mL). La solution obtenue est agitée sous argon pendant 2h, concentrée sous vide puis additionnée de 10 mL de méthanol. Après 1h d'agitation le mélange est concentré. Le sirop obtenu est lavé à l'eau. La molécule II.1 est ensuite séchée à la pompe à palette.

Les autres composés BP-PFPE sont facilement obtenus selon un mode de synthèse similaire, en utilisant les composés suivants :

- 10 - le perfluoro-2,5,8,11,14-pentaméthyl-3,6,9,12,15-pentaoxaoctadécanoate de méthyle pour obtenir le composé II.2.
- le 1H,1H-perfluoro-3,6,9-trioxadécan-1-ol pour obtenir le composé II.3.
- le 1H,1H,2H,2H-perfluorodécan-1-ol pour obtenir le composé II.4.
- 15 - Le 10-amino-décan-1-ol et le perfluoro-2,5,8,11,14-pentaméthyl-3,6,9,12,15-pentaoxaoctadécanoate de méthyle pour obtenir le composé II.5.

### **3. Exemple du procédé de dépôt selon l'invention :**

#### **• Préparation de la solution mélange BP/thiol-PFPE**

Pour préparer 50 mL du mélange selon l'invention :

- 20 a) Peser 1.09 g du composé BP-PFPE de formule II.1 et le dissoudre dans 25 mL d'alcool isopropylique (IPA).
- b) Peser 1.11 g du composé thiol-PFPE de formule I.3 et le dissoudre dans 25 mL d'IPA.
- c) Mélanger les 2 solutions précédentes dans un erlenmeyer pendant 30 min, filtrer le mélange sur papier filtre si un léger précipité s'est formé. Verser le mélange dans un  
25 flacon type Nalgène et stocker à température ambiante à l'abri de la lumière.
- d) diluer au vingtième dans l'IPA.

- **Préparation des matériaux**

Dégraissier les pièces par un lavage dans un solvant (acétone ou IPA) sous ultrasons pendant 5 minutes puis sécher les pièces sous un flux d'air chaud.

5 Dans le cas du silicium, une oxydation du matériau est préconisée pour favoriser le greffage. Cette oxydation est réalisée comme suit:

1. La pièce de silicium est immergée dans une solution Piranha ( $H_2SO_4$  conc./ $H_2O_2$  à 30% 3 :1) fraîchement préparée, pendant 45 min,
2. la pièce est rincée trois fois avec de l'eau déionisée,
- 10 3. la pièce est séchée pendant 10 minutes dans un four à 80°C.

- **Dépôt**

- Placer la ou les pièces de composants horlogers dans un récipient de forme adaptée,
- 15 - Recouvrir la ou les pièces de la solution de recouvrement (thiol, BP ou mélange BP/thiol PFPE),
- Incuber entre 5 minutes et 360 minutes,
- Éliminer le surnageant / prélèvement de la pièce,
- La pièce est égouttée (centrifugation).

20

- **Déshydratation – Rinçage**

- La pièce qui a reçu le dépôt est placée dans un four à 120°C pendant une période allant de 6 à 15h (seulement pour le rubis et le silicium),
- 25 - La pièce est ramenée à température ambiante puis immergée dans l'IPA sous ultrason pendant 2 min,
- séchage de la pièce sous flux d'air chaud.

Les étapes de "dépôt" et de "déshydratation-rinçage" peuvent être répétées.

30

35

#### **4. Solubilité des composés thiols-PF et BP-PF de l'invention**

4.1. La solubilité des molécules thiols-perfluorés, des molécules perfluoro-BP et de mélanges composés de ces deux dernières familles de molécules a été analysée dans  
5 quatre solvants :

- 1) le 3-methoxy-methylbutan-3-ol (MMB),
- 2) l'acétone (ACE),
- 3) l'isopropanol (IPA) et
- 4) le solvant Biosane T212 de la marque MMCC (T212) qui est composé de  
10 naphtas hydrotraités.

L'intérêt de ce dernier solvant est qu'il est très volatile et peu inflammable.

La solubilisation des molécules a été réalisée dans les concentrations d'usage, soit entre  
15  $10^{-3}$  et  $10^{-5}$  M.

Le procédé employé pour tester la dissolution est le suivant :

- Pour les solvants de l'étude (MMB, ACE et IPA), les composés ont été individuellement dilués dans le solvant sous agitation magnétique à température  
20 ambiante, pour obtenir une solution finale ayant des concentrations comprises entre  $10^{-3}$  et  $10^{-5}$  M,
- Pour le solvant T212, la dissolution des composés a initialement été réalisée sous agitation magnétique et à température ambiante dans l'isopropanol (IPA) pour obtenir une solution S. Cette solution S a ensuite été diluée à 5% dans le  
25 solvant de telle sorte à obtenir une solution finale ayant des concentrations comprises entre  $10^{-3}$  et  $10^{-5}$  M.

Pour chacun de ces essais, les molécules ont été considérées comme dissoutes lorsque les solutions ne présentaient aucun trouble à l'observation. Les résultats des essais sont  
30 les suivants :

- Toutes les molécules développées sont solubles indépendamment dans le solvant T212 ainsi que dans l'IPA ;
  - La plupart des molécules thiols-perfluorés et le perfluoro-BP sont solubles dans tous les solvants de l'étude ;
- 5     ▪ La molécule I.4 est faiblement soluble dans le MMB et l'ACE.

#### 4.2 Solubilité des composés BP-PF et thiols-PF dans la composition de l'invention

La solubilité du mélange thiol-bisphosphonate peut être modifiée suivant la longueur de  
10 chaîne des molécules, leurs concentrations respectives et la nature du solvant utilisé.  
Tous les mélanges sont solubles dans l'IPA.

### **5. Effet lipophile de la composition de l'invention**

#### 15     5.1. Protocole de dépôt

Différentes surfaces ont été traitées à partir de solutions des molécules thiol I.3 et BP  
II.1. Les solutions sont préparées extemporanément. Les tests ont été réalisés avec des  
solutions contenant  $10^{-3}$  M de chacune des molécules dissoutes dans de l'IPA. La  
20 solution finale a ensuite été déposée sur l'or, le rubis, l'acier 20AP, et sur des alliages de  
NiP et de SnNi. Le temps de trempage était de 30 minutes, le temps de rinçage de 2  
minutes.

L'effet lipophile a été évalué par mesure des angles de contact d'une huile test de  
25 tension superficielle de 33 mN/m sur les différentes surfaces. Toutes les surfaces ont  
montré un effet épilame satisfaisant.

#### 5.2. Effet d'épilame sur différents matériaux

30     *Démonstration de l'effet d'épilame par mesure des angles de contact*

Suivant le procédé d'épilage décrit aux paragraphes 3 et 5.1, des matériaux ont été traités par le mélange de la molécule thiol I.3. avec la molécule BP II.1. solubilisée dans l'IPA. Les angles de contact ont été mesurés avant et après le traitement de surface.

- 5 En accord avec les articles de référence dans la littérature horlogère (Renaud 1956, Osowiecki 1962 et Massin 1971), un angle supérieur à 40° avec un lubrifiant horloger correspond à une très grande efficacité d'épilage.

Les résultats avant et après épilage sont présentés dans les deux tableaux ci-dessous :

10

	<b>Au</b>	<b>rubis</b>	<b>Acier</b>	<b>NiP</b>	<b>SnNi</b>
H <sub>2</sub> O	99.6°±2.1	49.7° ± 7.2°	97.1°±0.9°	96.8°±2.0°	98.3°±1.4°
Huile test	15.3°± 2.7°	24.7°±2.0°	19.5°± 3.7°	25.6°±2.7°	35.1°±6.5°

Tableau 1 : angles de contact sur matériaux avant épilage

	<b>Au</b>	<b>rubis</b>	<b>Acier</b>	<b>NiP</b>	<b>SnNi</b>
H <sub>2</sub> O	111.8°±2.2	105.0° ± 5.2°	101.7°± 2.3°	110.6°±5.2°	107.1°±3.0°
Huile test	61.5°± 3.5°	63.6°±1.9°	61.0°± 5.0°	68.3°±3.9°	65.5°±3.2°

Tableau 2 : angles de contact sur matériaux après épilage

15

### *Démonstration de l'effet d'épilage par mesure des énergies de surface*

Les angles de contact, mesurés sur des gouttes d'eau, de glycérol et de diiodométhane sur différents matériaux avant et après épilage, ont permis de calculer les énergies de surfaces selon la méthode d'Owens Wendt.

20

	<b>Au</b>	<b>rubis</b>	<b>Acier</b>	<b>NiP</b>	<b>SnNi</b>
Energie de surface [mJ/m <sup>2</sup> ]	36.0	52.6	34.1	39.3	34.3
Composante dispersive	34.5	25.7	30.7	37.4	31.5
Composante polaire	1.5	27.0	3.4	1.9	2.8

Tableau 3 : énergies de surface des matériaux avant épilage

	<b>Au</b>	<b>rubis</b>	<b>Acier</b>	<b>NiP</b>	<b>SnNi</b>
Energie de surface [mJ/m <sup>2</sup> ]	15.1	18.0	19.5	13.0	19.6
Composante dispersive	13.7	16.0	18.5	12.2	18.1
Composante polaire	1.4	2.0	1.0	0.7	1.4

Tableau 4 : énergies de surface des matériaux après épilage

### 5.3. Effet du temps de recouvrement

Les deux composés de l'invention I.1 et II.1 ont été mélangés soit à  $10^{-3}$ M soit à  $10^{-4}$ M dans l'IPA et la mise en contact avec l'or a duré 0, 10, 30, 60 ou 360 minutes.

5

Au regard des résultats présentés dans le tableau ci-dessous, il apparaît qu'une étape de recouvrement durant dix minutes suffit pour que la surface soit bien fonctionnalisée. Ce temps sera donc considéré comme avantageux pour réaliser le procédé de l'invention. Comme indiqué ci-dessous, des surfaces fonctionnalisées ont été obtenues avec des

10 temps de traitement de cinq minutes. Des essais ont montré que des temps inférieurs à cinq minutes (par exemple, une minute) sont également adéquats pour obtenir des surfaces fonctionnalisées.

temps (min)	0	10	30	60	360
$10^{-3}$ M	$25.6 \pm 2.7^\circ$	$50.4 \pm 8.8^\circ$	$60.8 \pm 5.8^\circ$	$63.2 \pm 3.7^\circ$	$76.4 \pm 0.6^\circ$
$10^{-4}$ M	$25.6 \pm 2.7^\circ$	$36.6 \pm 11.1^\circ$	$54.4 \pm 4.7^\circ$	$55.7 \pm 7.7^\circ$	$68.9 \pm 2.5^\circ$

15 Tableau 5: angles de contact de l'huile test avec les pièces épilamées au moyen d'une solution selon l'invention (contenant  $10^{-3}$ M du composé I.1 et  $10^{-3}$ M du composé II.1 ou  $10^{-4}$ M du composé I.1 et  $10^{-4}$ M du composé II.1) en fonction du temps de recouvrement (0, 10, 30, 60 et 360 minutes).

### 6. Effet de la concentration du composé de formule I et II

20 Afin d'évaluer les propriétés lipophobes des mélanges Thiol/BP, un recouvrement de différents matériaux par trempage de ces molécules en solution dans l'IPA pendant 30 minutes suivies d'un rinçage à l'IPA pendant deux minutes sous ultrasons (US) a été réalisé.

Les mélanges suivants ont été testés :

25

Mélange n°	Thiol PFPE (I.3)	Bisphosphonate PFPE (II.1)
1	$10^{-3}$ M	$10^{-3}$ M
2	$10^{-4}$ M	$10^{-3}$ M
3	$10^{-3}$ M	$10^{-4}$ M

La solution testée donnant les meilleurs résultats est le mélange n°1, comprenant un mélange de 50% de la molécule I.3 (à  $10^{-3}$  M) et 50% de bisphosphonate II.1 (à  $10^{-3}$  M). La proportion de chacune des molécules dans le mélange a une certaine influence sur la qualité du traitement de surface, mais tous les mélanges et les différentes molécules thiols et BP testées permettent d'obtenir une couche autoassemblée avec les propriétés d'oléophobicité requises pour une application horlogère.

Il est également possible de réaliser plusieurs dépôts successifs sur le même composant, avec rinçage intermédiaire.

La molécule I.3 a été choisie pour la suite de l'étude, vu que les angles de contact obtenus pour cette molécule sont les plus élevés. Néanmoins, les autres molécules permettent aussi d'obtenir des couches fonctionnelles avec un effet épilame satisfaisant.

Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'un angle de contact d'une goutte d'eau, respectivement une goutte d'une huile test, sur différents matériaux.

Temps	Liquide	Au	Rubis	Acier	NiP	SnNi
0 min.	H <sub>2</sub> O	99.6 ± 2.1°	49.7 ± 7.2°	97.1 ± 0.9°	96.8 ± 2.0°	98.3 ± 1.4°
0 min.	Huile test	25.6 ± 2.7°	24.7 ± 2.0°	19.5 ± 3.7°	15.3 ± 2.7°	35.1 ± 6.5°
5 min.	H <sub>2</sub> O	115.5 ± 1.7°	106.4 ± 1.7°	102.3 ± 2.5°	112.4 ± 2.3°	104.7 ± 3.6°
5 min.	Huile test	68.9 ± 3.5°	72.5 ± 7.5°	58.5 ± 7.1°	70.7 ± 5.3°	63.9 ± 2.9°
10 min.	H <sub>2</sub> O	117.0 ± 2.8°	108.0 ± 1.4°	103.2 ± 1.6°	114.0 ± 1.4°	104.8 ± 1.2°
10 min.	Huile test	68.6 ± 4.1°	70.3 ± 3.3°	63.3 ± 2.6°	75.5 ± 3.1°	62.6 ± 4.1°
30 min.	H <sub>2</sub> O	112.3 ± 3.6°	105.7 ± 4.7°	110.8 ± 0.3°	103.9 ± 1.0°	108.1 ± 4.0°
30 min.	Huile test	65.6 ± 1.9°	71.8 ± 1.4°	68.3 ± 5.6°	73.1 ± 6.4°	73.6 ± 4.6°

Tableau 6 : angles de contact de gouttes d'eau, respectivement d'huile test, avec des pièces en laiton doré (Au), en rubis, en acier 20AP, en NiP et sur un revêtement SnNi en fonction du temps de trempage dans une solution épilame selon l'invention (mélange des composés I.3 et II.1 à  $10^{-3}$  M).

Sur le tableau 6, il apparaît que toutes les surfaces ont été épilamées de façon conforme au cahier de charges d'un épilame horloger (angle avec huile > 30°).

### **7. Résistance aux lavages**

La résistance des couches épilame de l'invention a été évaluée après 1 ou plusieurs cycles de lavages par mesure des angles de contact avec H<sub>2</sub>O et l'huile test. Une bonne tenue de l'épilame sur les différents matériaux évalués a été observée, même pour plusieurs cycles de lavage.

Par ailleurs, la résistance au lavage avec des produits de type « Rubisol » pour l'or a été testée, et a montré que les propriétés épilames sur l'or résistent bien au lavage Rubisol (angle supérieur à 30°).

### **8. Effet épilame des différentes molécules PF thiols I.1-I.5 seules**

A partir de la cinétique réalisée sur la molécule I.1, les paramètres suivants ont été utilisés pour tester les 4 autres molécules thiols-PF et thiols-PFPE (I.2, I.3, I.4, I.5) :

Concentration : 10<sup>-3</sup>M pour chaque composé I.1 à I.5

Solvant : alcool isopropylique (IPA) ou Biosane T212 (MMCC)

Temps de trempage : 30'

Temps de rinçage : 2' sous ultrasons

Séchage : air chaud

L'évaluation des propriétés de la couche fonctionnelle a été réalisée par mesure des angles de contact entre la surface du composant horloger et la goutte d'huile horlogère. Les résultats sont présentés au tableau ci-dessous. Il est notable que la concentration de 10<sup>-3</sup>M donne des résultats conformes à l'effet épilame désiré (angle supérieur à 30°C) pour toutes les molécules I.1 à I.5.

	IPA	MMCC
Référence	25.6 ± 2.7°	
I.1	60.8 ± 5.8°	64.5 ± 2.9°
I.2	48.5 ± 4.3°	72.6 ± 1.6°
I.3	75.7 ± 6°	63.8 ± 2.8°
I.4	69.9 ± 2.9°	68.9 ± 2.5°
I.5	67.6 ± 3.6°	49.5 ± 2.5°

Tableau 7 : angle de contact de pièce en laiton doré avec l'huile test, en fonction du solvant (MMCC ou IPA) et de la molécule de recouvrement I.1-I.5 utilisée à 10<sup>-3</sup>M.

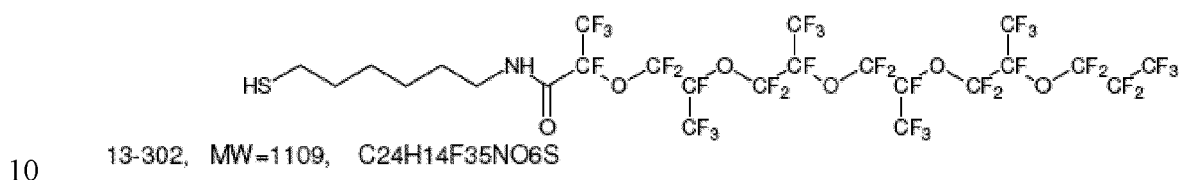
Les différentes molécules montrent par ailleurs une bonne résistance au lavage de type « Rubisol » quand la couche est réalisée avec une solution concentrée à  $10^{-3}$ M de I.1 à I.5

### **9. Effet épilame de molécules thiols et bisphosphonates et de leurs mélanges**

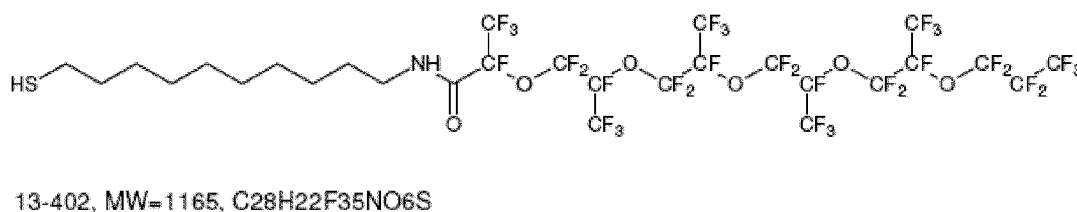
- 5 L'effet lipophile/hydrophobe de molécules thiols et bisphosphonates a été testé pour des molécules seules, puis pour leurs mélanges, afin de mettre en évidence l'effet synergique produit par la combinaison des deux types de molécules.

Les molécules thiols suivantes ont été testées :

I.3 :



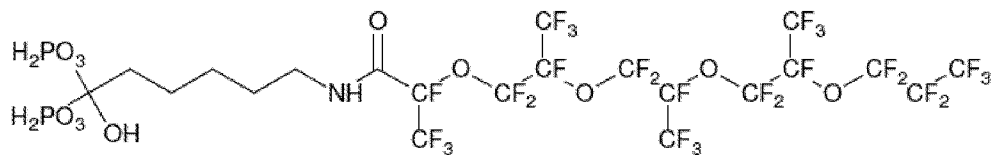
I.6 :



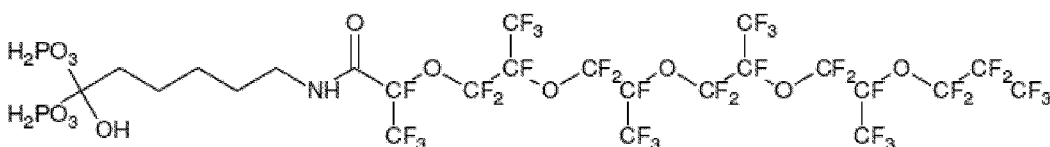
La molécule I.3 correspond à la molécule étudiée aux exemples 1 et 3 ci-dessus. La molécule 13-402 (I.6.) possède un groupement aliphatique plus long.

- 15 Les molécules bisphosphonates suivantes ont été testées :

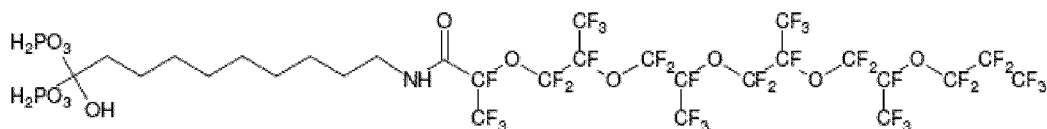
II.1 :

08-201, MW 1087, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>F<sub>29</sub>NO<sub>12</sub>P<sub>2</sub>

II.2 :

08-202, MW 1253, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>F<sub>35</sub>NO<sub>13</sub>P<sub>2</sub>

5 II.5 :

08-402, MW 1309, C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>F<sub>35</sub>NO<sub>13</sub>P<sub>2</sub>

Toutes les molécules ont été synthétisées dans des quantités de l'ordre du gramme avec des rendements satisfaisants. La pureté de chacun des composés est supérieure à 90%.

#### 10 Propriété des molécules thiol et bisphosphonate seules

Les propriétés des molécules thiol et bisphosphonates isolées ont été mesurées sur des surfaces d'acier et des substrats dorés à l'aide de solutions à 10<sup>-3</sup> M dans de l'isopropanol, selon le protocole détaillé à l'exemple 3 ci-dessus avec un temps de trempage de 5 minutes. Les résultats obtenus sont les suivants :

Molécule	Au	Au	Acier	Acier
	H <sub>2</sub> O	Huile test	H <sub>2</sub> O	Huile test
<b>II.1 BP</b>	101.3	51.7	98.6	47.3
<b>II.2 BP</b>	109.4	66.2	105.1	61.7
<b>I.3 thiol</b>	96.4	69.0	70.2	33.5
<b>I.6 thiol</b>	97.9	71.0	74.1	34.4

Tableau 8 : angle de contact de pièces en laiton doré et en acier avec de l'eau et l'huile test, pour des molécules de recouvrement utilisées à  $10^{-3}$ M dans de l'IPA.

Les écarts-type sur trois mesures sont compris entre  $1^{\circ}$  et  $5^{\circ}$ . On remarque que les deux types de molécules permettent de fonctionnaliser valablement les substrats dorés, mais que les thiols seuls ne se fixent pas (ou peu) sur l'acier.

#### Combinaison de molécules thiol et bisphosphonate

Les mélanges testés sont au nombre de six ; pour le mélange 1 (I.3/II.1), il convient de se référer à l'exemple 6 ci-dessus.

Molécule	II.1	II.2	II.5
<b>I.3</b>	Mélange 1	Mélange 4	Mélange 5
<b>I.6</b>	Mélange 6	Mélange 7	Mélange 8

Tableau 9 : solutions épilame selon l'invention testées dans le cadre de l'exemple 9 (mélange des composés thiols I.3 et I.6 avec des composés bisphosphonates II.1, II.2 et II.5 à  $10^{-3}$ M et  $10^{-4}$ M dans de l'IPA)

La solubilité a été qualifiée par observation de la limpidité des solutions au moment de leur mélange dans l'isopropanol, après 1h et 24h. Les concentrations testées sont de  $10^{-3}$  M et  $10^{-4}$  M pour chacune des molécules. Dans toutes ces configurations, aucune perte de solubilité n'a été mise en évidence.

5 Le tableau suivant détaille les résultats obtenus :

Mélange de Molécules	Au	Au	Acier	Acier	Rubis	Rubis
	H <sub>2</sub> O	Huile test	H <sub>2</sub> O	Huile test	H <sub>2</sub> O	Huile test
Mélange 1	112	64	103	68	105	64
Mélange 4	111	68	106	73	106	76
Mélange 5	111	82	110	74	112	71
Mélange 6	101	80	104	45	114	69
Mélange 7	112	81	107	69	113	71
Mélange 8	112	79	109	70	114	76

Tableau 10 : angle de contact de gouttes d'eau, respectivement d'huile test, avec des pièces en laiton doré, en acier et en rubis revêtues par trempage dans une solution épilame selon l'invention (mélanges 1 et 4 à 8, selon le tableau 9, à  $10^{-3}$ M dans de l'IPA, temps de trempage de 5 minutes, traitement répété deux fois)

10 On constate tout d'abord que la fonctionnalité épilame est bonne pour tous les mélanges, avec un angle de contact toujours supérieur à  $60^\circ$  avec l'huile test et toujours supérieur à  $100^\circ$  avec de l'eau.

Il n'y a pas d'effet important de la concentration sur les propriétés hydrophobes et oléophobes, bien que les résultats soient généralement meilleurs pour une concentration

15 de  $10^{-3}$  M.

La comparaison des résultats obtenus avec les mélanges et les molécules seules permet de dégager les enseignements suivants : sur les surfaces dorées, les angles de contact mesurés sont comparables pour des molécules seules et pour des mélanges. L'utilisation d'un mélange permet par contre d'améliorer significativement la tenue dans le temps, et en particulier la tenue aux lavages, par rapport à une molécule seule. Ceci peut être expliqué par le fait que l'or est un métal noble qui ne présente pas de groupement oxydé en surface, ce qui fait que le pied d'accroche BP a peu de faculté à se fixer de façon durable sur la surface. Il convient aussi de noter qu'un mélange permet d'obtenir une meilleure tenue aux lavages qu'une molécule thiol seule, et que la combinaison des deux molécules donne un effet inattendu. Sur l'acier, les angles de contact après dépôt sont plus faibles pour les molécules seules que pour les mélanges. De plus, les mélanges résistent nettement mieux aux lavages que les molécules utilisées seules.

Les résultats obtenus pour des mélanges de molécules sont meilleurs que lorsque ces molécules sont utilisées seules. Les mélanges de ces deux familles de molécules sont donc clairement plus avantageux que ces mêmes molécules utilisées seules, même pour des surfaces où l'une des molécules est censé avoir un effet négligeable (par exemple l'Au pour les molécules BP), témoignant d'un effet synergique inattendu.

Cet effet synergique entre les molécules thiol et bisphosphonate favorise leur adhésion sur les matériaux lorsqu'elles sont en mélange. Il pourrait s'expliquer par un arrangement entre les différents groupements chimiques de ces molécules qui permet de présenter les groupements réactifs sur la surface du matériau de façon préférentielle.

Références bibliographiques

Lecollinet G. et al., *Langmuir*, 2009, 25 (14), pp 7828–7835.

Bonard J.-M., Actes du Congrès International de Chronométrie 2004, p. 131, 2004

Bain C.D. et al, *J. Am. Chem Soc*, 111(1), 321-335, 1989

5 Colorado R. et al, *Langmuir* 2003, 19 (8), 3288-3296

Folkers et al., *Langmuir*, (1995) 11, 813-824

Fukushima H. et al, *J. of Phys Chem b* 2000, 104, (31), 7417-7423

Massin M, Actes du congrès des Sociétés Allemande et Française de Chronométrie, p. 95 (1971).

10 Osowiecki M., Bulletin de la Société Suisse de Chronométrie SSC III, p. 735 (1957).

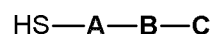
Renaud P. et al., Bulletin de la Société Suisse de Chronométrie III, p.681 (1956)

Shi C. et al, *J. Supercrit. Fluids* 2000, 17, 81-90

Saunders et al, *J. Phys Chem B* 2004, 108, (41), 15969-15975

**REVENDICATIONS**

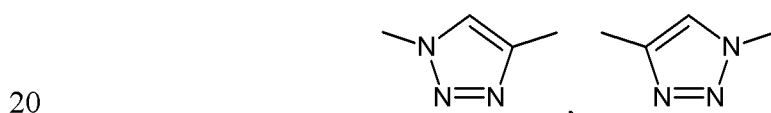
1. Utilisation d'une composition comprenant au moins un composé thiol et au moins un composé bisphosphonique ou un de leurs sels,  
 5 caractérisée en ce que ledit composé thiol est de formule :



Dans laquelle :

- 10 **A** est un groupement  $(\text{CH}_2)_m\text{—X—}$ ,  $m$  étant un entier compris entre 0 à 100, et  $X$  étant un groupement alkyle en  $\text{C}_0\text{—C}_{100}$  saturé ou non, perfluoré ou partiellement fluoré, la chaîne alkyle pouvant être substituée ou interrompue par 0 à 10 groupements cycloalkyle ou aryle pouvant être perfluorés ou non ;
- 15 **B** est
- a) une liaison chimique simple, ou un atome O, S, ou un groupement  $\text{S}(\text{CO})$ ,  $(\text{CO})\text{S}$ , ou  $\text{NR}$ ,  $(\text{CO})\text{NR}$ ,  $\text{NR}(\text{CO})$ ,  $R$  étant un atome d'hydrogène ou un alkyle en  $\text{C}_1\text{—C}_{10}$ , ou

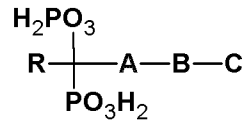
b)



et

- C** est choisi parmi :  $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{—}$ ,  
 $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{—}$ ,  $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{—}$ , et  
 25  $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{—}$ , et  $\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{—}$ , dans lesquels  $n$  et  $p$  sont des entiers compris entre 1 et 100,

et caractérisé en ce que ledit composé bisphosphonique est de formule :



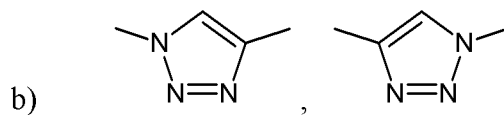
Dans laquelle :

**R** est un atome d'hydrogène H ou un groupement OH,

5 **A** est un groupement  $(\text{CH}_2)_m - \text{X} -$ ,  $m$  étant un entier compris entre 0 et 100, X étant un groupement alkyle en  $\text{C}_0 - \text{C}_{100}$  saturé ou non, perfluoré ou partiellement fluoré, la chaîne alkyle pouvant être substituée ou interrompue par 0 à 10 groupements cycloalkyl ou aryle pouvant être perfluorés ou non ;

10 **B** est

a) une liaison chimique simple, ou un atome O, S, ou un groupement S(CO), (CO)S, ou NR, (CO)NR, NR(CO), R étant un atome d'hydrogène ou un alkyle en  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  ou



15

et

**C** est choisi parmi :  $(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)-$ ,

$\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ,  $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ,  $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2$

et  $\text{C}_p\text{F}_{2p+1}-$ , dans lesquels  $n$  et  $p$  sont des entiers compris entre 1 et 100.

20

pour augmenter la lipophobicit  d'une surface destinée à l'horlogerie ou la bijouterie.

2. Utilisation de la composition telle que définie dans la revendication 1, pour limiter l'étalement de lubrifiants gras sur une surface destinée à l'horlogerie ou la bijouterie.

25

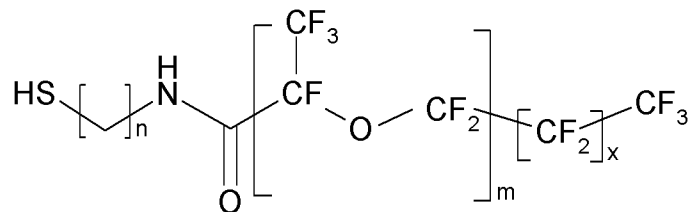
3. Utilisation selon la revendication 2, caract ris e en ce que lesdits lubrifiants sont des huiles ou des graisses.

4. Utilisation de la composition telle que définie dans la revendication 1, pour augmenter l'effet épilame sur une surface destinée à l'horlogerie ou la bijouterie.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle ladite surface est constituée à plus de 50 % de :

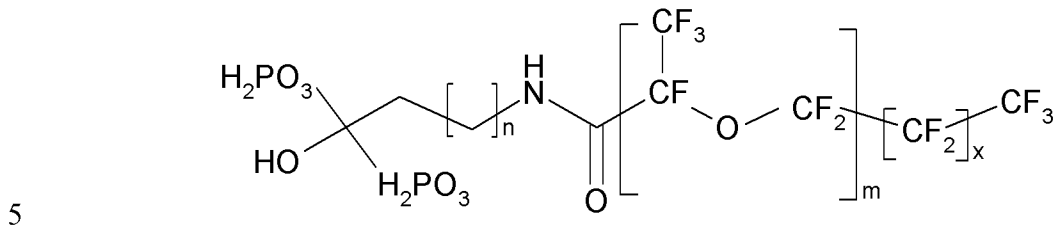
- de métaux nobles choisis parmi l'or (Au), le platine (Pt), l'argent (Ag) et le cuivre (Cu),
- de métaux oxydés choisis parmi le fer (Fe), le titane (Ti), l'aluminium (Al), le nickel (Ni), le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh) et l'étain (Sn),
- 10 - d'alliages choisis parmi l'acier (alliage de fer et de carbone), acier inoxydable, laiton (alliage de cuivre et de zinc), maillechort (alliage de cuivre, de nickel, et de zinc), bronze (alliage de cuivre et d'étain), étain-nickel (Sn-Ni), nickel-phosphore (Ni-P), cuivre-béryllium (Cu-Be), palladium-nickel (Pd-Ni), cuivre-cobalt (Cu-Co), ou d'alliages comprenant
- 15 du vanadium (V), du chrome (Cr), du manganèse (Mn), du zinc (Zn), du tungstène (W), ou du zirconium (Zr), ou d'un alliage à structure cristalline amorphe, ou
- de céramiques ou de verres comme le rubis (alliage d'oxyde d'aluminium et de Chrome), le saphir (oxyde d'aluminium), la zircone, la silice ou
- 20 l'alumine ou
- de semi-conducteurs comme le silicium (Si) ou le germanium (Ge), ainsi que leurs oxydes, ou encore de diamant.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit composé thiol est un thiol-perfluoré de formule I suivante :



dans laquelle : n est un entier compris entre 1 et 100, m est un entier compris entre 1 et 100, et x est un entier compris entre 1 et 10.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit composé bisphosphonique est un bisphosphonique perfluoré de formule II suivante :



dans laquelle : n est un entier compris entre 1 et 100, m est un entier compris entre 1 et 100, et x est un entier compris entre 1 et 10.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit composé thiol est un thiol-perfluoré de formule I telle que définie à la revendication 6, et ledit composé bisphosphonique est un bisphosphonique perfluoré de formule II telle que définie à la revendication 7.

10

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que ledit composé thiol-perfluoré est un composé de formule I dans laquelle n=6, m=4, et x=1, ou n=2, m=4, et x=1, ou n=6, m=5, et x=1, ou n=2, m=5, et x=1 ou n=10, m=5 et x=1, et ledit composé bisphosphonique perfluoré est un composé de formule II dans laquelle n=4, m=4, et x=1 ou n=8, m=5 et x=1.

15

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisée en ce que le composé thiol-perfluoré est un composé thiol-perfluoropolyéther de formule I dans laquelle n=6, m=5, et x=1, et le composé bisphosphonique perfluoré est un composé de formule II dans laquelle n=4, m=4, et x=1.

20

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que lesdits composés bisphosphoniques et lesdits composés thiols sont dissous dans un solvant organique choisi parmi les solvants alcooliques, en particulier les alcools en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, tels que l'isopropanol, l'éthanol, le méthanol, les aldéhydes, les cétones tels que

25

l'acétone, des éthers tels que le diéthyléther ou le tétrahydrofurane ou les alcanes, notamment des alcanes en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, ainsi que leurs mélanges.

12. Procédé de recouvrement d'une surface destinée à l'horlogerie ou à la bijouterie par une couche moléculaire de fonctionnalisation, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :

- a) dégraissage éventuel de la surface par un lavage dans un solvant puis séchage,
- b) oxydation éventuelle de la surface de façon à disposer des fonctions hydroxyles à la surface du substrat,
- c) mise en contact de la surface avec une composition telle que définie aux revendications 1 à 11, jusqu'à autoassemblage des composés thiols et/ou bisphosphoniques en une monocouche recouvrant ladite surface,
- d) élimination du surnageant,
- e) éventuellement déshydratation de la surface ainsi recouverte,
- f) rinçage de la surface fonctionnalisée,
- g) séchage de la surface fonctionnalisée.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les étapes c) à f) sont itérées au moins deux fois.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce que ladite surface est constituée à plus de 50 % :

- de métaux nobles choisis parmi l'or (Au), le platine (Pt), l'argent (Ag) et le cuivre (Cu),
- de métaux oxydés choisis parmi le fer (Fe), le titane (Ti), l'aluminium (Al), le nickel (Ni), le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh) et l'étain (Sn),
- d'alliages choisis parmi l'acier (alliage de fer et de carbone), acier inoxydable, laiton (alliage de cuivre et de zinc), maillechort (alliage de cuivre, de nickel, et de zinc), bronze (alliage de cuivre et d'étain), étain-nickel (Sn-Ni), nickel-phosphore (Ni-P), cuivre-béryllium (Cu-Be), palladium-nickel (Pd-Ni), cuivre-cobalt (Cu-Co), ou d'alliages comprenant

du vanadium (V), du chrome (Cr), du manganèse (Mn), du zinc (Zn), du tungstène (W), ou du zirconium (Zr), ou d'un alliage à structure cristalline amorphe, ou

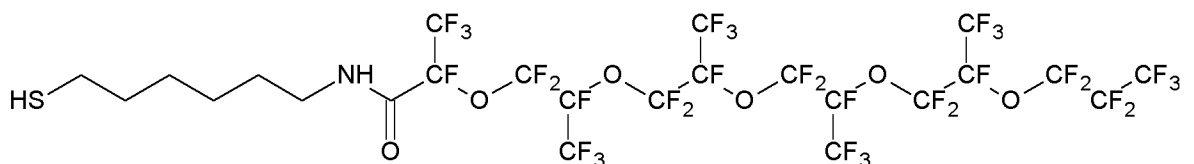
5 - de céramiques ou de verres comme le rubis (alliage d'oxyde d'aluminium et de Chrome), le saphir (oxyde d'aluminium), la zircone, la silice ou l'alumine ou

- de semi-conducteurs comme le silicium (Si) ou le germanium (Ge), ainsi que leurs oxydes, ou encore de diamant.

10 15. Utilisation d'une surface fonctionnalisée obtenue à partir du procédé défini aux revendications 12 à 14 dans des pièces mécaniques destinées à l'horlogerie ou à la bijouterie.

16. Utilisation d'une composition contenant le composé thiol de formule I.3:

15



ou l'un de ses sels, pour augmenter la lipophobicit   d'une surface destinée à l'horlogerie ou la bijouterie.

20

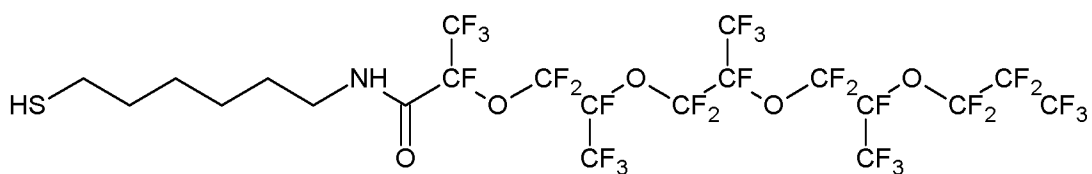
17. Utilisation selon la revendication 16, pour augmenter l'effet épilame sur une surface.

18. Utilisation selon les revendications 16 et 17, dans laquelle ladite surface est une surface métallique constituée à plus de 50% de métal noble choisi parmi l'or, l'argent, et le cuivre.

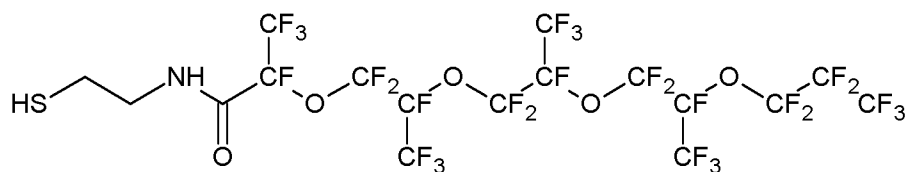
19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, dans laquelle le composé de formule I.3. est solubilisé dans de l'isopropanol ou dans un solvant composé de naphtas hydrotraités.

30

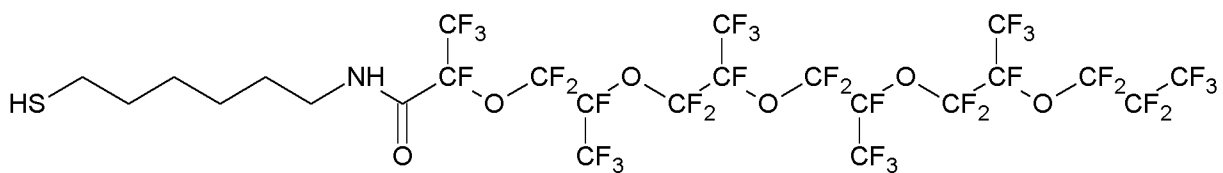
Figure 1



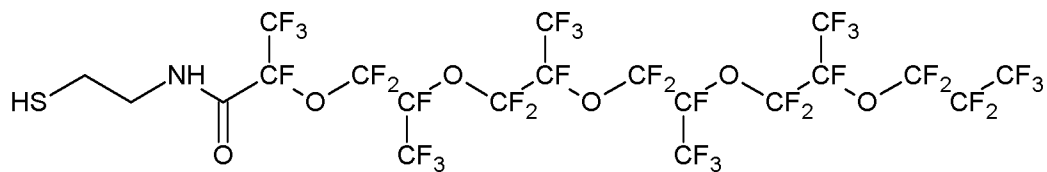
I.1



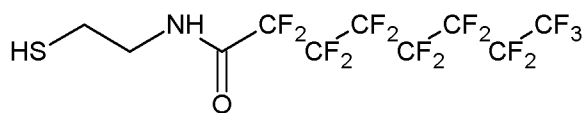
I.2



I.3



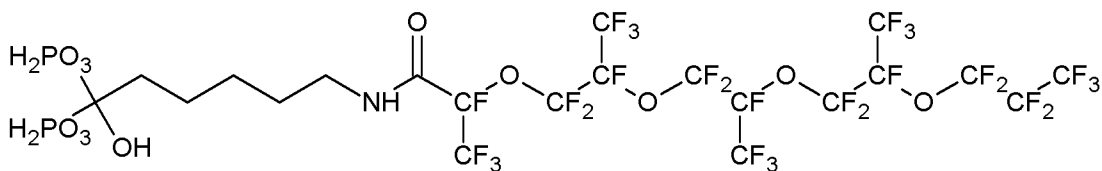
I.4



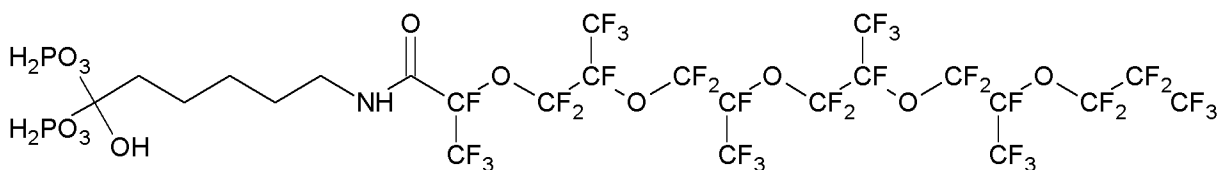
I.5



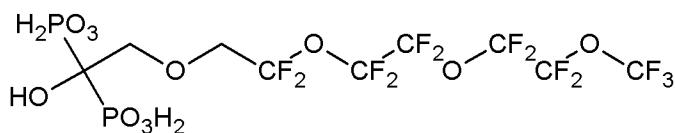
Figure 2



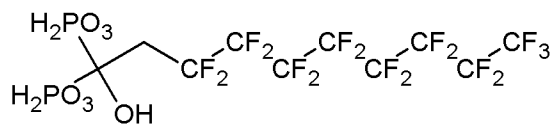
II.1



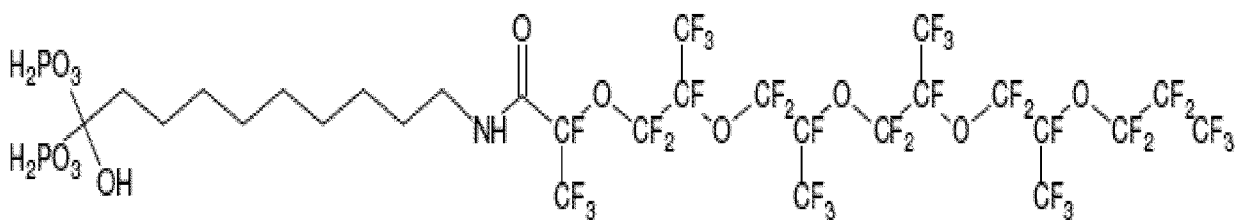
II.2



II.3



II.4



II.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/073657

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
INV.	C10M105/04	C10M107/00	C10M111/04	G04B31/08
ADD.	C10N30/06	C10N40/06	C10N50/02	C10N80/00
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10M G04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MARIA TILLWICH: "Synthetic lubricants in precision mechanisms - an overview", 1 July 1988 (1988-07-01), JOURNAL OF SYNTHETIC LUBRICATION, LEAF COPPIN PUBLISHING LTD., DEAL, KENT, GB, PAGE(S) 91 - 104, XP002438119, ISSN: 0265-6582 page 94 - page 95 -----	1-18
A	WO 2008/064513 A1 (SURFACESOLUTIONS GMBH [CH]; TOSATTI SAMUELE [CH]; ZUERCHER STEFAN [CH]) 5 June 2008 (2008-06-05) claim 1 -----	1-18
A	WO 2008/017721 A2 (SURFACTIS TECHNOLOGIES [FR]; PORTET DAVID [FR]; LECOLLINET GREGORY [FR]) 14 February 2008 (2008-02-14) page 11, lines 9-27; claim 1; examples 2,3 -----	1-18
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search  2 March 2012	Date of mailing of the international search report  16/03/2012
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Bertrand, Samuel
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/073657

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010/143741 A1 (BELL STEVEN ERNEST JOHN [GB] ET AL) 10 June 2010 (2010-06-10) paragraphs [0047] - [0049], [0112]; claim 29  -----	1-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2011/073657
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008064513 A1	05-06-2008	EP 1927649 A1	04-06-2008
		EP 2102319 A1	23-09-2009
		US 2010098926 A1	22-04-2010
		WO 2008064512 A1	05-06-2008
		WO 2008064513 A1	05-06-2008
-----			
WO 2008017721 A2	14-02-2008	AT 503590 T	15-04-2011
		EP 2054165 A2	06-05-2009
		FR 2904784 A1	15-02-2008
		WO 2008017721 A2	14-02-2008
-----			
US 2010143741 A1	10-06-2010	AU 2007298837 A1	27-03-2008
		CA 2663064 A1	27-03-2008
		CN 101517125 A	26-08-2009
		EP 2064366 A2	03-06-2009
		JP 2010504428 A	12-02-2010
		KR 20090058572 A	09-06-2009
		NZ 575483 A	22-12-2011
		RU 2009113236 A	10-11-2010
		US 2010143741 A1	10-06-2010
		WO 2008035045 A2	27-03-2008
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2011/073657

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C10M105/04 C10M107/00 C10M111/04 G04B31/08 ADD. C10N30/06 C10N40/06 C10N50/02 C10N80/00			
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB			
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10M G04B			
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche			
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal			
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>			
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées	
A	MARIA TILLWICH: "Synthetic lubricants in precision mechanisms - an overview", 1 juillet 1988 (1988-07-01), JOURNAL OF SYNTHETIC LUBRICATION, LEAF COPPIN PUBLISHING LTD., DEAL, KENT, GB, PAGE(S) 91 - 104, XP002438119, ISSN: 0265-6582 page 94 - page 95	1-18	
A	WO 2008/064513 A1 (SURFACESOLUTIONS GMBH [CH]; TOSATTI SAMUELE [CH]; ZUERCHER STEFAN [CH]) 5 juin 2008 (2008-06-05) revendication 1	1-18	
	----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe	
* Catégories spéciales de documents cités:			
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  2 mars 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  16/03/2012	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Bertrand, Samuel	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>WO 2008/017721 A2 (SURFACTIS TECHNOLOGIES [FR]; PORTET DAVID [FR]; LECOLLINET GREGORY [FR] 14 février 2008 (2008-02-14) page 11, ligne 9-27; revendication 1; exemples 2,3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-18
A	<p>US 2010/143741 A1 (BELL STEVEN ERNEST JOHN [GB] ET AL) 10 juin 2010 (2010-06-10) alinéas [0047] - [0049], [0112]; revendication 29</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-18

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2011/073657

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008064513	A1	05-06-2008	EP 1927649 A1	04-06-2008
			EP 2102319 A1	23-09-2009
			US 2010098926 A1	22-04-2010
			WO 2008064512 A1	05-06-2008
			WO 2008064513 A1	05-06-2008
-----				
WO 2008017721	A2	14-02-2008	AT 503590 T	15-04-2011
			EP 2054165 A2	06-05-2009
			FR 2904784 A1	15-02-2008
			WO 2008017721 A2	14-02-2008
-----				
US 2010143741	A1	10-06-2010	AU 2007298837 A1	27-03-2008
			CA 2663064 A1	27-03-2008
			CN 101517125 A	26-08-2009
			EP 2064366 A2	03-06-2009
			JP 2010504428 A	12-02-2010
			KR 20090058572 A	09-06-2009
			NZ 575483 A	22-12-2011
			RU 2009113236 A	10-11-2010
			US 2010143741 A1	10-06-2010
			WO 2008035045 A2	27-03-2008
-----				