



(43) Date de la publication internationale
27 novembre 2014 (27.11.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/188091 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07D 497/04 (2006.01) C07D 495/04 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C09K 3/18 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/000115

(22) Date de dépôt international :
21 mai 2014 (21.05.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
13/01175 23 mai 2013 (23.05.2013) FR
13/02575 7 novembre 2013 (07.11.2013) FR

(71) Déposants : Centre National de la Recherche Scientifique [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, 75016 Paris (FR).
Université Nice Sophia Antipolis [FR/FR]; 28, avenue Valrose Grand Château, 06100 Nice (FR).

(72) Inventeurs : GUITTARD Frédéric; 140 ter corniche des Oliviers, 06000 Nice (FR). DARMANIN Thierry; 162b rue de France, 06000 Nice (FR).

(74) Mandataire : MACQUET Christophe; Macquet & Associés, Arche des Dolines, 7, rue Soutrane, 06560 Sophia-Antipolis (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : SUPEROLEOPHOBIC AND/OR SUPERHYDROPHOBIC MATERIAL, PROCESS FOR PREPARING SAME AND APPLICATIONS THEREOF

(54) Titre : MATERIAU SUPEROLEOPHOBIC ET/OU SUPERHYDROPHOBIC, SON PROCÉDE DE PRÉPARATION ET SES APPLICATIONS

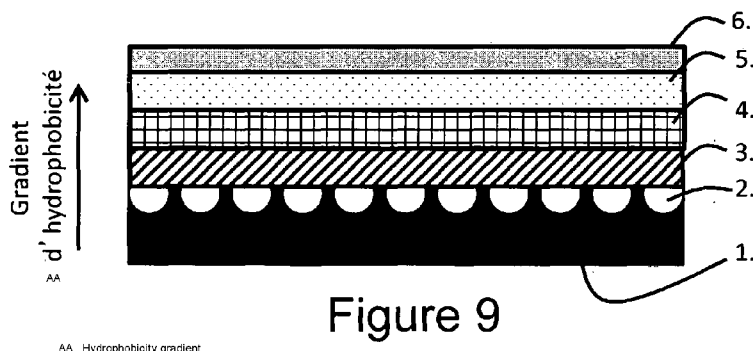


Figure 9

(57) Abstract : The invention relates to a multilayer superoleophobic and/or superhydrophobic material comprising: on the one hand, a first constituent that is a conductive substrate or a substrate that has previously been rendered conductive (1): • the surface of which is modified by chemical and/or physical treatment (2); and/or • that incorporates a first adhesion-promoting conductive layer (3); and, on the other hand, at least one other constituent that is a superoleophobic and/or superhydrophobic polymer or copolymer layer (4, 5 or 6) composed of one or more monomers based on an aromatic or heteroaromatic ring substituted by one or more fluorocarbon and/or hydrocarbon chains. It is characterized in that the various constituents of said material comply with an increasing hydrophobicity gradient between the first layer deposited on the conductive substrate or substrate previously rendered conductive (1) and the last layer of said material.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



L'invention concerne un matériau superoléophobe et/ou superhydrophobe multicouche comprenant : d'une part un premier constituant qui est un substrat conducteur ou préalablement rendu conducteur (1) : dont la surface est modifiée par traitement chimique et/ou physique (2); et/ou • intégrant une première couche conductrice promoteur d'adhésion (3); et d'autre part au moins un autre constituant qui est une couche polymérique ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe (4, 5 ou 6) composée d'un ou plusieurs monomères à base de cycle aromatique ou hétéroaromatique substitués par une ou plusieurs chaînes fluorocarbonées et/ou hydrocarbonées. Elle se caractérise en ce que les différents constituants dudit matériau respectent un gradient croissant d'hydrophobie entre la première couche déposée sur le substrat conducteur ou préalablement rendu conducteur (1) et la dernière couche dudit matériau.

MATERIAU SUPEROLEOPHOBE ET/OU SUPERHYDROPHOBE, SON PROCEDE DE PREPARATION
ET SES APPLICATIONS

La présente invention concerne l'élaboration d'un matériau
5 superoléophobe et/ou superhydrophobe. Plus particulièrement, l'invention
concerne un matériau multicouche superoléophobe et/ou superhydrophobe
comprenant d'une part un premier constituant qui est un substrat conducteur
ou préalablement rendu conducteur et d'autre part au moins un autre
constituant qui est une couche polymérique ou copolymérique superoléophobe
10 et/ou superhydrophobe composée d'un ou plusieurs monomères à base de cycle
aromatique ou hétéroaromatique substitués par une ou plusieurs chaînes
fluorocarbonées et/ou hydrocarbonées. Elle concerne également un procédé de
préparation dudit matériau et ses applications comme matériau anticorrosion,
anti-adhésion et/ou antifriction. L'invention concerne encore des monomères,
15 des couches polymériques ou copolymériques comprenant lesdits monomères, et
des matériaux superoléophobes et/ou superhydrophobes comprenant lesdites
couches polymériques ou copolymériques.

Un matériau est défini comme étant superoléophobe ou superhydrophobe
lorsqu'il présente des propriétés antiadhésives de haut niveau. Des matériaux
20 superhydrophobes sont caractérisés par le fait qu'un liquide sonde, l'eau,
déposé formera un angle de contact ou angle de raccordement au moins
supérieur à 140° voire supérieur à 150° . Parmi les surfaces superhydrophobes
on trouve des surfaces glissantes (faible hystérèse) ou non glissantes (forte
hystérèse). La feuille de lotus illustre parfaitement ce qu'est une surface
25 superhydrophobe glissante. En effet, sur les feuilles de lotus, qui
présentent à la fois une double échelle de structuration micro-nanométrique
et la présence de matériaux intrinsèquement hydrophobes (des cires) à
l'extrême surface, l'eau ruisselle sans les mouiller. Ce phénomène a
d'ailleurs été baptisé « effet lotus ». Des matériaux superoléophobes sont
30 caractérisés par le fait qu'un liquide sonde, de type huile, déposé peut
former un angle de contact ou angle de raccordement au moins supérieur à
 130° , selon le type d'huile utilisé. En effet, différentes huiles peuvent
être utilisées pour caractériser la superoléophobie et dans notre cas on
choisira des huiles ou des alcanes dans la tension de surface (γ_{LV}) est
35 inférieure ou égale à 35 mN/m. A titre non limitatif d'exemples d'huile on
peut citer l'huile de tournesol, l'huile de colza, l'huile de moteur. A titre

non limitatif d'exemples d'alcane on peut citer l'hexadécane, le dodécane, le décane, l'octane.

On connaît du document intitulé « *Connector ability to design superhydrophobic and oleophobic surfaces from conducting polymers* »,

- 5 Langmuir, 26(16):13545-9, Zenerino A, Darmanin T, Taffin de Givenchy E, Amigoni S, Guittard F des méthodes de fabrication de surfaces superoléophobes en utilisant des monomères contenant des chaînes perfluorées.

La demande EP2210921 décrit également des articles comprenant des revêtements superhydrophobes. La substance hydrophobe est faite de polymères
10 composés de monomères tels que par exemple l'éthylène, le propylène, le styrène ou le tétrafluoroéthylène.

La demande EP2118189 décrit des compositions super ou ultra-hydrophobes comprenant des polymères ayant un angle de raccordement ou angle de contact de l'eau (« *Water Contact Angle* » ou WCA) compris entre au moins
15 120° et 150° ou plus.

La demande US2008015298 décrit des revêtements superhydrophobes faits de polymères fluorés ayant des unités structurales de formule $-CR^1R^2-CFX-$ et des articles recouverts de tels revêtements, ainsi que les applications possibles associées.

20 La demande internationale WO2007102960 décrit des compositions autonettoyantes hydrophobes sous forme de films, et ses applications.

Les demandes WO2012075294 et WO2012009238 décrivent des matériaux superhydrophobes composés de polymères ou copolymères à base de cycle aromatique substitué.

25 Enfin, la demande EP2092026 divulgue des revêtements ultra-hydrophobes à base de copolymères organosilicones.

Toutefois, les revêtements ou matériaux superoléophobes ou superhydrophobes connus à ce jour sont instables, c'est-à-dire qu'ils adhèrent mal à leur substrat. Leurs propriétés superoléophobes ou
30 superhydrophobes sont donc relativement éphémères. Les revêtements doivent donc être remplacés fréquemment, ce qui entraîne notamment une pollution liée aux déchets engendrés, ce qui nécessite une maintenance soutenue et qui engendre des coûts importants.

En outre, les revêtements ou matériaux superoléophobes ou superhydrophobes tels que décrits dans les documents ci-dessus sont aussi relativement complexes à élaborer, c'est-à-dire qu'ils nécessitent plusieurs étapes de fabrication. Ceci les rend donc relativement coûteux à mettre en œuvre. De même, leur élaboration difficile nécessite généralement l'utilisation de produits, de monomères, de polymères notamment fluorés et contenant de longues chaînes perfluorés, qui sont fortement toxiques, notamment en termes de bioaccumulation, d'écotoxicité environnementale.

Il existe donc un besoin d'obtenir des matériaux superoléophobes ou superhydrophobes qui présentent une stabilité améliorée, c'est-à-dire qui présentent un pouvoir d'adhésion important à leur substrat, dont le procédé de fabrication soit avantageusement peu onéreux et préférentiellement réalisable en une seule étape selon certains modes de réalisation, avec avantageusement une approche écotoxique favorable.

Aussi, un but que s'est fixé la présente invention est de fournir des matériaux superoléophobes ou superhydrophobes présentant des propriétés anti-adhérentes, antifriction et/ou anticorrosion, qui soient stables, c'est-à-dire dont les couches polymériques ou copolymériques adhèrent à leur substrat.

En outre, les matériaux selon l'invention peuvent avantageusement être utilisés pour former des surfaces biomimétiques ou bioniques, c'est-à-dire reproduisant artificiellement des propriétés essentielles d'un ou plusieurs processus ou surfaces biologiques.

Enfin, les matériaux selon l'invention ou les surfaces comprenant ces matériaux sont élaborés par une méthode peu onéreuse et en une seule étape. Ainsi, cette technologie peut être appliquée notamment dans le domaine de l'anti-bioadhésion, permettant d'éviter l'utilisation de biocide sur les surfaces et ainsi concevoir de nouveaux matériaux hautement performant avec une approche écotoxique favorable.

L'invention a donc pour premier objet un matériau superoléophobe et/ou superhydrophobe multicouche comprenant :

d'une part un premier constituant qui est un substrat conducteur ou préalablement rendu conducteur :

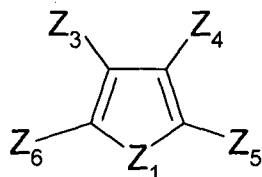
- dont la surface est modifiée par traitement chimique et/ou physique ;
et/ou
- intégrant une première couche conductrice promoteur d'adhésion ;

5 et d'autre part au moins un autre constituant qui est une couche polymérique ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe composée d'un ou plusieurs monomères à base de cycle aromatique ou hétéroaromatique substitués par une ou plusieurs chaînes fluorocarbonées et/ou hydrocarbonées, caractérisé en ce que les différents constituants dudit matériau
10 respectent un gradient croissant d'hydrophobie entre la première couche déposée sur le substrat conducteur ou préalablement rendu conducteur et la dernière couche dudit matériau.

Elle a pour deuxième objet un procédé de fabrication d'un matériau superoléophobe et/ou superhydrophobe selon l'invention comprenant les étapes
15 de :

- traitement physique et/ou chimique 2 d'un substrat conducteur ou préalablement rendu conducteur 1 et/ou dépôt d'une couche conductrice promoteur d'adhésion 3 sur ledit substrat ;
- dépôt sur la couche conductrice promoteur d'adhésion 3 d'au moins une
20 couche polymérique ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe 4, 5 ou 6 composée d'un ou plusieurs monomères à base de cycle aromatique ou hétéroaromatique substitués par une ou plusieurs chaînes fluorocarbonées et/ou hydrocarbonées ; et de
- récupération du matériau superoléophobe et/ou superhydrophobe.

25 Elle a pour troisième objet un monomère sans fluor répondant à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- Z₁ est choisi parmi les atomes et groupements S, O, NH et N-W ;
- Z₃ est choisi parmi les atomes et groupements H, X₁-W, X₁-R₁-X₂, C(R₂) (R₃) ;

- Z_4 est choisi parmi les atomes et groupements W , X_1-W , $X_1-R_1-X_2$, $C(R_2)(R_3)$;
- Z_5 et Z_6 représentent un atome H ou une chaîne hydrocarbonée comprenant 3 atomes de carbone ;

5 dans laquelle :

- o W représente B_1-H , Q_1-Z_2 ou $B_1-Q_1-Z_2$;
 - avec B_1 , B_2 , B_3 , identiques ou différents choisis parmi les groupements : C_1-C_{20} alkyles, C_1-C_{20} alkényles, C_1-C_{20} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18} hétéroaryles ;
 - avec Z_2 correspondant à A_1 , $CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$, $N(A_1)(A_2)$, $O(A_1)$ ou $S(A_1)$;
pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents représentent :
 - B_2-H ,
 - $B_3-ph-Q_2-B_2-H$; « ph » désignant le groupe fonctionnel phényle ;
 - avec Q_1 et Q_2 , identiques ou différents qui représentent $OC(O)$, $C(O)$, $SC(O)$, $NHC(O)$;
- o X_1 et X_2 ; identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes ou groupements O , S , NH ;
- o R_1 est choisi parmi les groupements $-CH(W)-$, $-(CH_2)_{n1}-CH(W)-$, $-CH(W)-(CH_2)_{n1}$, $-(CH_2)_{n2}-CH(W)-(CH_2)_{n3}-$ et $-(CH_2)_{n1}-$ lorsque Z_1 équivaut à $N-W$; W étant tel que défini ci-dessus et n_1 , n_2 , n_3 , identiques ou différents, sont compris entre 1 et 12, la somme de $n_2 + n_3$ étant inférieure ou égale à 12 ;
- o R_2 est une chaîne hydrocarbonée comprenant 3 atomes de carbone ;
- o R_3 est choisi parmi les groupements W , X_1-W ou $X_1-R_1-X_2$;

et dans laquelle :

- lorsque Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$, ils sont reliés ensemble pour former un cycle ;
- lorsque Z_3 et/ou Z_4 correspondent à $C(R_2)(R_3)$, ils sont reliés à Z_6 et Z_5 , (Z_6 et Z_3) et (Z_5 et Z_4), pour former un cycle aromatique à 6 carbones, et lorsque R_3 correspond à $X_1-R_1-X_2$ alors Z_3 et Z_4 sont reliés entre eux et forment également un cycle ;

et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S :

- si Z_3 est un atome de H, alors Z_4 est choisi parmi les groupements:
 X_1-W ou $C(R_2)(R_3)$;
- Z_3 et Z_4 ne peuvent être simultanément égaux à OW ;

5 et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S ou NW :

- si Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$, n_1 est égal à 1 et Z_2 correspond à $CH_2(A_1)$ alors B_2 , B_3 identiques ou différents sont choisis parmi les groupements : C_1-C_{20} alkényles, C_1-C_{20} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18} hétéroaryles ;

10 et dans laquelle lorsque Z_1 est N-W et W correspond à B_1-H alors B_1 est choisi parmi les groupements : C_1-C_{20} alkényles, C_1-C_{20} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18} hétéroaryles.

Elle a pour quatrième objet un monomère à courte chaîne fluorée de formule (I) dans laquelle :

- 15
- Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, O, NH et N-W ;
 - Z_3 est choisi parmi les atomes et groupements H, X_1-W , $X_1-R_1-X_2$, $C(R_2)(R_3)$;
 - Z_4 est choisi parmi les atomes et groupements W, X_1-W , $X_1-R_1-X_2$, $C(R_2)(R_3)$;
- 20
- Z_5 et Z_6 représentent un atome H ou une chaîne hydrocarbonée comprenant 3 atomes de carbone ;

dans laquelle :

- o W représente $(CF_2)_qF$, $B_1-(CF_2)_pF$, Q_1-Z_2 ou $B_1-Q_1-Z_2$;
- 25
- avec B_1 , B_2 , B_3 identiques ou différents choisis parmi les groupements : C_1-C_{20} alkyles, C_1-C_{20} alkényles, C_1-C_{20} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18} hétéroaryles ;
 - avec Z_2 correspondant à A_1 , $CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$, $N(A_1)(A_2)$, $O(A_1)$ ou $S(A_1)$;
pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents
- 30
- représentent :
- $B_2-(CF_2)_pF$,
 - $B_3-ph-Q_2-B_2-(CF_2)_pF$; « ph » désignant le groupe fonctionnel phényle ;
 - avec q et p compris entre 1 et 6 ;

- avec Q_1 et Q_2 , identiques ou différents qui représentent $OC(O)$, $C(O)$, $SC(O)$, $NHC(O)$;
 - o X_1 et X_2 ; identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes ou groupements O, S, NH ;
 - 5 o R_1 est choisi parmi les groupements $-CH(W)$, $-(CH_2)_{n1}-CH(W)-$; $-CH(W)-(CH_2)_{n1}$; $-(CH_2)_{n2}-CH(W)-(CH_2)_{n3}-$; et $-(CH_2)_{n1}-$ lorsque Z_1 équivaut à N-W ; W étant tel que défini ci-dessus et n_1 , n_2 , n_3 , identiques ou différents, sont compris entre 1 et 12, la somme de $n_2 + n_3$ étant inférieure ou égale à 12 ;
 - 10 o R_2 est une chaîne hydrocarbonée comprenant 3 atomes de carbone ;
 - o R_3 est choisi parmi les groupements W, X_1-W ou $X_1-R_1-X_2$;
- et dans laquelle :
- lorsque Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$, ils sont reliés ensemble pour former un cycle ;
 - 15 • lorsque Z_3 et/ou Z_4 correspondent à $C(R_2)(R_3)$, ils sont reliés à Z_6 et Z_5 , (Z_6 et Z_3) et (Z_5 et Z_4), pour former un cycle aromatique à 6 carbones, et lorsque R_3 correspond à $X_1-R_1-X_2$ alors Z_3 et Z_4 sont reliés entre eux et forment également un cycle ;
- et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S ou un groupement NH :
- 20 • si Z_3 est un atome de H, alors Z_4 est choisi parmi les groupements : X_1-W ou $C(R_2)(R_3)$;
- et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S ou le groupement N-W :
- si Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$ et n_1 est égal à 1 alors Q_1 est choisi parmi $C(O)$ et $NHC(O)$ de tel sorte que Z_2 correspond à A_1 ,
- 25 $CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$, $N(A_1)(A_2)$ ou $S(A_1)$.
- Elle a pour cinquième objet une couche polymérique ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe composée d'un ou plusieurs monomères sans fluor ou à courte chaîne fluorée selon l'invention.
- Elle a pour sixième objet un matériau superoléophobe et/ou
- 30 superhydrophobe comprenant d'une part un premier constituant qui est un substrat conducteur ou préalablement rendu conducteur 1 :
- dont la surface est modifiée par traitement chimique et/ou physique ;
 - et/ou

- intégrant une première couche conductrice promoteur d'adhésion ;

et d'autre part au moins une couche polymérique ou copolymérique composée d'un ou plusieurs monomères sans fluor ou à courte chaîne fluorée selon l'invention.

5 Enfin, elle a pour septième objet l'utilisation d'un matériau selon l'invention à titre de matériau anti-adhésion, antifriction et/ou anticorrosion.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description non limitative qui suit, rédigée au regard des dessins annexés, dans lesquels :

- 10 • la figure 1 illustre sur sa partie supérieure, l'absence d'adhésion d'un revêtement superhydrophobe dépourvu de promoteur d'adhésion. Sur la partie inférieure de la figure 1, on peut observer que le revêtement superhydrophobe se retrouve sur le scotch et non pas sur le support ;
- 15 • la figure 2 représente un cliché photographique de l'adhésion d'un revêtement promoteur d'adhésion qu'est le polypyrrole ;
- la figure 3 représente un cliché photographique de l'adhésion d'un revêtement superhydrophobe avec un promoteur d'adhésion qu'est le polypyrrole sur de l'acier inoxydable 316 ;
- 20 • les figures 4 à 9 schématisent des exemples de réalisations de matériaux selon l'invention ;
- la figure 10 représente des clichés, numérotés 10(a) à 10(f), pris au microscope électronique à balayage (MEB) avec un grossissement de x10 000 et x 25 000 de (a, b) PEDOT-NH-F4, (c, d) PEDOT-NH-F6 et
- 25 (e, f) PEDOT-NH-F8. Les encarts aux figures 10 (a), 10(c) et 10(e) représentent des gouttelettes d'hexadécane sur ces surfaces ;
- les figures 11(a), 11(b) et 11(c) sont des représentations schématiques de la partie chimique et de la partie physique des angles de contact et de l'influence de la charge de dépôt (Qs) sur
- 30 les angles de contact. Ces données sont présentées pour trois polymères et quatre liquides sondes (eau, huile de tournesol, diiodométhane et hexadécane) ;

- la figure 12 représente des Voltamogrammes cycliques de PProDOT-H_n (n = 4, 6 ou 8) dans l'acétonitrile (a) et dans le dichlorométhane (b) ;
- la figure 13 représente des clichés pris au microscope électronique à balayage (MEB) de polymères PProDOT-H_n électrodéposés dans du l'acétonitrile. Le cliché (a) concerne le PProDOT-H₄, (b) concerne le PProDOT-H₆ et (c) concerne le PProDOT-H₈.
- la figure 14 représente des clichés pris au microscope électronique à balayage (MEB) de polymères PProDOT-H_n électrodéposés dans du dichlorométhane. Le cliché (a) concerne le PProDOT-H₄, (b) concerne le PProDOT-H₆ et (c) concerne le PProDOT-H₈.

Le matériau selon l'invention est un matériau superoléophobe et/ou superhydrophobe comprenant :

d'une part un premier constituant qui est un substrat conducteur ou préalablement rendu conducteur 1 :

- dont la surface est modifiée par traitement chimique et/ou physique 2 ;
- et/ou
- intégrant une première couche conductrice promoteur d'adhésion 3 ;

et d'autre part au moins un autre constituant qui est une couche polymérique ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe 4, 5 ou 6 composée d'un ou plusieurs monomères à base de cycle aromatique ou hétéroaromatique substitués par une ou plusieurs chaînes fluorocarbonées et/ou hydrocarbonées.

Le matériau selon l'invention se caractérise en ce que les différents constituants dudit matériau respectent un gradient croissant d'hydrophobie entre la première couche déposée sur le substrat conducteur ou préalablement rendu conducteur 1 et la dernière couche dudit matériau.

A titre non limitatif, le substrat conducteur ou préalablement rendu conducteur 1 peut notamment être un acier (inoxydable ou non inoxydable), du platine, de l'or, de l'argent, du fer, de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO), du titane, du carbone vitreux, du silicium, de l'aluminium, du cuivre, du zinc, du nickel, du laiton, du bronze.

Afin d'augmenter l'adhésion du matériau selon l'invention, la surface du substrat conducteur ou préalablement rendu conducteur 1 est modifiée :

- par des traitements physiques et/ou chimiques 2, sans apport de matière ; et/ou

5 - ~~par déposition d'une couche conductrice promoteur d'adhésion~~ 3, avec apport de matière, ce qui a pour effet de modifier la chimie de la surface.

Le traitement physique de la surface du substrat conducteur ou préalablement rendu conducteur 1 peut notamment être réalisé par gravure au plasma (« *plasma etching* » en anglais). Préférentiellement, le traitement
10 physique est réalisé par plasma oxygène ou plasma argon.

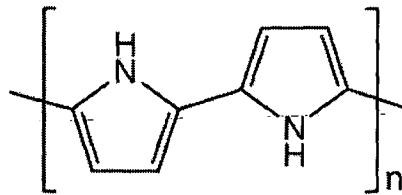
Le traitement chimique de la surface du substrat conducteur ou préalablement rendu conducteur 1 peut notamment être réalisé par polissage, sablage, brossage et/ou par une attaque chimique. Avantageusement, le traitement chimique est réalisé par de l'eau royale appelée également eau
15 régale, *Aqua regia* en latin, qui est un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique concentrés dans une proportion de 2 à 4 volumes d'acide chlorhydrique pour 1 d'acide nitrique.

La couche conductrice promoteur d'adhésion 3 peut être déposée selon plusieurs techniques : monocouche auto-assemblée (« *self-assembled monolayer* » en anglais, acronyme SAM), plasma, sol-gel, électrofilature
20 (« *electrospinning* » en anglais), lithographie, polymérisation radicalaire, d'électrodéposition, couche par couche, trempage (« *dip-coating* » en anglais), enduction centrifuge (« *spin-coating* » en anglais).

Avantageusement, la monocouche auto-assemblée SAM comprend de l'acide
25 undecylenique, de l'acide undécanoïque, de l'acide décanoïque, de l'acide linoléique, de l'acide octadécyle phosphonique, du pyrrole undécane thiol, du N-(3,4-dihydroxyphenethyl)thiophene-3-carboxamide, de la dopamine, pris seuls ou en mélange.

Avantageusement, la couche d'électrodéposition est composée d'un ou
30 plusieurs monomères à base de cycle aromatique ou hétéroaromatique éventuellement substitué. De préférence, la couche d'électrodéposition est composée d'un ou plusieurs monomères de pyrrole ou d'aniline, pris seuls ou en mélange.

De préférence, la couche d'électrodéposition est composée de monomères de polypyrrole :

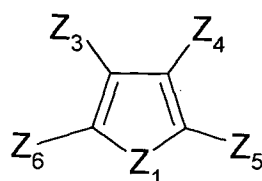


De façon surprenante, le Demandeur a pu mettre en évidence que l'épaisseur de la couche conductrice 3 jouait un rôle primordial sur son adhésion au substrat conducteur ou préalablement rendu conducteur 1. En effet, le Demandeur a établi que la cohésion était inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche déposée. Ainsi, la couche conductrice promoteur d'adhésion a préférentiellement une épaisseur inférieure à environ 100 nm. De préférence encore, l'épaisseur est comprise entre 1 et 50 nm, encore plus préférentiellement 20 nm. Cette épaisseur est fonction de la charge surfacique appliquée qui est préférentiellement comprise entre 1 et 20 mC/cm². De préférence, la charge surfacique est de 5 mC/cm².

Le Demandeur a pu mettre en évidence que, si la couche conductrice 3 est fine, cela évite une rupture cohésive. En outre, il a pu être établi que l'épaisseur du polypyrrole influence les propriétés de mouillabilité du polymère superhydrophobe. Plus l'épaisseur du polypyrrole est importante, plus l'angle de contact du polymère superhydrophobe diminue. Le matériau multicouche selon l'invention comprend en outre au moins un autre constituant qui est une couche polymérique ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe 4, 5 ou 6 composée d'un ou plusieurs monomères à base de cycle aromatique ou hétéroaromatique substitués par une ou plusieurs chaînes fluorocarbonées et/ou hydrocarbonées.

De préférence la couche polymérique ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe 4, 5 ou 6 est composée d'un ou plusieurs monomères répondant à la formule générale suivante :

12



(I)

dans laquelle :

- Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, O, NH et N-W ;
- Z_3 est choisi parmi les atomes et groupements : H, X_1-W , $X_1-R_1-X_2$, $C(R_2)(R_3)$;
- Z_4 est choisi parmi les groupements: W, X_1-W , $X_1-R_1-X_2$ et $C(R_2)(R_3)$;
- Z_5 et Z_6 représentent un atome H ou une chaîne hydrocarbonée comprenant 3 atomes de carbone ;

dans laquelle :

- o W représente $(CF_2)_qF$, $B_1-(CY_2)_pY$, Q_1-Z_2 ou $B_1-Q_1-Z_2$;
 - avec B_1 , B_2 , B_3 identiques ou différents sont choisis parmi les groupements : C_1-C_{20} alkyles, C_1-C_{20} alkényles, C_1-C_{20} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18} hétéroaryles ;
 - avec Z_2 correspondant à A_1 , $CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$, $N(A_1)(A_2)$, $O(A_1)$ ou $S(A_1)$;
pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents représentent :
 - $-B_2-(CY_2)_pY$,
 - $-B_3-ph-Q_2-B_2-(CY_2)_pY$; « ph » désignant le groupe fonctionnel phényle ;
 - avec q compris entre 1 et 20 et p compris entre 0 et 20 ;
 - avec Y correspondant à H ou F, sous réserve que, lorsque Y est un atome H, alors p est égal à 0 ;
 - avec Q_1 et Q_2 , identiques ou différents qui représentent $OC(O)$, $C(O)$, $SC(O)$, $NHC(O)$;
- o X_1 et X_2 ; identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes ou groupements O, S, NH ;
- o R_1 est choisi parmi les groupements $-(CH)W-$, $-(CH_2)_{n1}-CH(W)-$; $-CH(W)-$; $-(CH_2)_{n1}$; $-(CH_2)_{n2}-CH(W)-$; $-(CH_2)_{n3}-$; et

$-(CH_2)_{n1}-$ lorsque Z_1 équivaut à N-W ; W étant tel que défini ci-dessus et n_1, n_2, n_3 , identiques ou différents, sont compris entre 1 et 12, la somme de $n_2 + n_3$ étant inférieure ou égale à 12 ;

o R_2 est une chaîne hydrocarbonée comprenant 3 atomes de carbone ;

5 o R_3 est choisi parmi les groupements W, X_1-W ou $X_1-R_1-X_2$;

et dans laquelle :

- lorsque Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$, ils sont reliés ensemble pour former un cycle ;

10 • lorsque Z_3 et/ou Z_4 correspondent à $C(R_2)(R_3)$, ils sont reliés à Z_6 et Z_5 , (Z_6 et Z_3) et (Z_5 et Z_4), pour former un cycle aromatique à 6 carbones, et lorsque R_3 correspond à $X_1-R_1-X_2$ alors Z_3 et Z_4 sont reliés entre eux et forment également un cycle ;

pris seuls ou en mélange.

15 De préférence encore, la couche polymérique ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe 4, 5 ou 6 selon l'invention est composée d'un ou plusieurs monomères répondant à la formule générale (I) dans laquelle :

- Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, NH et N-W ;

- Z_3 est choisi parmi les atomes et groupements : H, X_1-W et $X_1-R_1-X_2$;

20 • Z_4 est choisi parmi les groupements: W, X_1-W et $X_1-R_1-X_2$;

- Z_5 et Z_6 représentent un atome H ;

dans laquelle :

- o W représente $(CF_2)_qF$, $B_1-(CY_2)_pY$, Q_1-Z_2 ou $B_1-Q_1-Z_2$;

25 • avec B_1, B_2, B_3 identiques ou différents choisis parmi les groupements : C_1-C_{16} alkyles, C_1-C_{16} alkényles, C_1-C_{16} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18} hétéroaryles ;

- avec Z_2 correspondant à A_1 , $CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$, $N(A_1)(A_2)$, $O(A_1)$ ou $S(A_1)$;

30 pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents représentent :

$-B_2-(CY_2)_pY$,

$-B_3-ph-Q_2-B_2-(CY_2)_pY$; « ph » désignant le groupe fonctionnel phényle ;

- avec q compris entre 1 et 16 et p compris entre 0 et 16 ;

- avec Y correspondant à H ou F, sous réserve que, lorsque Y est un atome H, alors p est égal à 0 ;

- avec Q_1 et Q_2 , identiques ou différents qui représentent OC(O), C(O), SC(O), NHC(O) ;

5 o X_1 et X_2 ; identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes ou groupements O, S ;

o R_1 est choisi parmi les groupements-(CH)W-, $-(CH_2)_{n1}-CH(W)-$, $-CH(W)-(CH_2)_{n1}$, $-(CH_2)_{n2}-CH(W)-(CH_2)_{n3}-$, $-(CH_2)_{n1}-$ lorsque Z_1 équivaut à N-W ; W étant tel que défini ci-dessus et n_1 , n_2 , n_3 , identiques ou
10 différents, sont compris entre 1 et 4, la somme de $n_2 + n_3$ étant inférieure ou égale à 4 ;

et dans laquelle :

- lorsque Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$, ils sont reliés ensemble pour former un cycle ;

15 pris seuls ou en mélange.

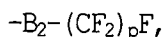
La couche polymérique ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe 4, 5 ou 6 selon l'invention est préférentiellement composée d'un ou plusieurs monomères choisis parmi :

(i) les composés de formule (I) dans laquelle :

- 20
- Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, NH et N-W ;
 - Z_3 est choisi parmi les atomes et groupements H, X_1-W et $X_1-R_1-X_2$;
 - Z_4 est choisi parmi les groupements: W, X_1-W et $X_1-R_1-X_2$;
 - Z_5 et Z_6 représentent un atome H ;

dans laquelle :

- 25 o W représente $(CF_2)_qF$, $B_1-(CF_2)_pF$, Q_1-Z_2 ou $B_1-Q_1-Z_2$;
- avec B_1 , B_2 , B_3 identiques ou différents choisis parmi les groupements : C_1-C_{16} alkyles, C_1-C_{16} alkényles, C_1-C_{16} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18} hétéroaryles ;
 - avec Z_2 correspondant à A_1 , $CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$,
30 $N(A_1)(A_2)$, $O(A_1)$ ou $S(A_1)$;
pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents représentent :



$-B_3-ph-Q_2-B_2-(CF_2)_pF$; « ph » désignant le groupe fonctionnel phényle ;

- avec q et p compris entre 7 et 16 ;
- avec Q_1 et Q_2 , identiques ou différents qui représentent

5

$OC(O)$, $C(O)$, $SC(O)$, $NHC(O)$;

- o X_1 et X_2 ; identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes ou groupements O, S ;

- o R_1 est choisi parmi les groupements $-(CH)W-$, $-(CH_2)_{n1}-CH(W)-$, $-CH(W)-(CH_2)_{n1}$, $-(CH_2)_{n2}-CH(W)-(CH_2)_{n3}-$, $-(CH_2)_{n1}-$ lorsque Z_1 équivaut à N-W ; W étant tel que défini ci-dessus et n_1 , n_2 , n_3 , identiques ou

10

différents, sont compris entre 1 et 4, la somme de $n_2 + n_3$ étant inférieure ou égale à 4 ;

et dans laquelle :

- o lorsque Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$, ils sont reliés ensemble

15

pour former un cycle ;

ou parmi

(ii) les composés sans fluor suivants, répondant également à la formule générale (I) dans laquelle :

- Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, O, NH et N-W ;
- Z_3 est choisi parmi les atomes et groupements H, X_1-W , $X_1-R_1-X_2$, $C(R_2)(R_3)$;
- Z_4 est choisi parmi les atomes et groupements W, X_1-W , $X_1-R_1-X_2$, $C(R_2)(R_3)$;
- Z_5 et Z_6 représentent un atome H ou une chaîne hydrocarbonée

20

comprenant 3 atomes de carbone ;

25

dans laquelle :

- o W représente B_1-H , Q_1-Z_2 ou $B_1-Q_1-Z_2$;
 - avec B_1 , B_2 , B_3 identiques ou différents choisis parmi les groupements : C_1-C_{20} alkyles, C_1-C_{20} alkényles, C_1-C_{20} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18} hétéroaryles ;
 - avec Z_2 correspondant à A_1 , $CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$, $N(A_1)(A_2)$, $O(A_1)$ ou $S(A_1)$;
- pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents représentent :

30

-B₂-H,

-B₃-ph-Q₂-B₂-H ; « ph » désignant le groupe fonctionnel phényle ;

- avec Q₁ et Q₂, identiques ou différents qui représentent OC(O), C(O), SC(O), NHC(O) ;

o X₁ et X₂ ; identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes ou groupements O, S, NH ;

o R₁ est choisi parmi les groupements -(CH)W-, -(CH₂)_{n1}-CH(W)- ; -CH(W)-(CH₂)_{n1} ; -(CH₂)_{n2}-CH(W)-(CH₂)_{n3}- ; et

-(CH₂)_{n1}- lorsque Z₁ équivaut à N-W ; W étant tel que défini ci-dessus et n₁, n₂, n₃, identiques ou différents, sont compris entre 1 et 12, la somme de n₂ + n₃ étant inférieure ou égale à 12 ;

o R₂ est une chaîne hydrocarbonée comprenant 3 atomes de carbone ;

o R₃ est choisi parmi les groupements W, X₁-W ou X₁-R₁-X₂ ;

et dans laquelle :

- lorsque Z₃ et Z₄ correspondent à X₁-R₁-X₂, ils sont reliés ensemble pour former un cycle ;

- lorsque Z₃ et/ou Z₄ correspondent à C(R₂)(R₃), ils sont reliés à Z₆ et Z₅, (Z₆ et Z₃) et (Z₅ et Z₄), pour former un cycle aromatique à 6 carbones, et lorsque R₃ correspond à X₁-R₁-X₂ alors Z₃ et Z₄ sont reliés entre eux et forment également un cycle ;

ou encore parmi

(iii) les composés à courte chaîne fluorée suivants répondant également à la formule générale (I) dans laquelle :

- Z₁ est choisi parmi les atomes et groupements S, O, NH et N-W ;

- Z₃ est choisi parmi les atomes et groupements H, X₁-W, X₁-R₁-X₂, C(R₂)(R₃) ;

- Z₄ est choisi parmi les atomes et groupements W, X₁-W, X₁-R₁-X₂, C(R₂)(R₃) ;

- Z₅ et Z₆ représentent un atome H ou une chaîne hydrocarbonée comprenant 3 atomes de carbone ;

dans laquelle :

- o W représente (CF₂)_qF, B₁-(CF₂)_pF, Q₁-Z₂ ou B₁-Q₁-Z₂ ;

- avec B_1 , B_2 , B_3 identiques ou différents choisis parmi les groupements : C_1 - C_{20} alkyles, C_1 - C_{20} alkényles, C_1 - C_{20} alkynyles, C_6 - C_{18} aryles, C_6 - C_{18} hétéroaryles ;
 - avec Z_2 correspondant à A_1 , $CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$, $N(A_1)(A_2)$, $O(A_1)$ ou $S(A_1)$;
- 5 pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents représentent :
- $-B_2-(CF_2)_pF$,
 $-B_3-ph-Q_2-B_2-(CF_2)_pF$; « ph » désignant le groupe
- 10 fonctionnel phényle ;
- avec q et p compris entre 1 et 6;
 - avec Q_1 et Q_2 , identiques ou différents qui représentent $OC(O)$, $C(O)$, $SC(O)$, $NHC(O)$;
- o X_1 et X_2 ; identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes
- 15 ou groupements O, S, NH ;
- o R_1 est choisi parmi les groupements $-(CH)W-$, $-(CH_2)_{n1}-CH(W)-$;
 $-CH(W)-(CH_2)_{n1}$; $-(CH_2)_{n2}-CH(W)-(CH_2)_{n3}-$; et
 $-(CH_2)_{n1}-$ lorsque Z_1 équivaut à N-W ; W étant tel que défini ci-dessus et n_1 , n_2 , n_3 , identiques ou différents, sont compris entre 1
- 20 et 12, la somme de $n_2 + n_3$ étant inférieure ou égale à 12 ;
- o R_2 est une chaîne hydrocarbonée comprenant 3 atomes de carbone ;
 - o R_3 est choisi parmi les groupements W, X_1-W ou $X_1-R_1-X_2$;
- et dans laquelle :
- lorsque Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$, ils sont reliés ensemble
- 25 pour former un cycle ;
- lorsque Z_3 et/ou Z_4 correspondent à $C(R_2)(R_3)$, ils sont reliés à Z_6 et Z_5 , (Z_6 et Z_3) et (Z_5 et Z_4), pour former un cycle aromatique à 6 carbones, et lorsque R_3 correspond à $X_1-R_1-X_2$ alors Z_3 et Z_4 sont reliés entre eux et forment également un cycle ;
- 30 pris seuls ou en mélange.

De façon particulièrement avantageuse, la couche polymérique ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe 4, 5 ou 6 selon l'invention est composée d'un ou plusieurs monomères choisis :

parmi les composés sans fluor suivants, répondant à la formule générale (I) dans laquelle :

- Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, NH et N-W;
- Z_3 est choisi parmi les atomes et groupements H, X_1 -W, X_1 - R_1 - X_2 ;
- 5 • Z_4 est choisi parmi les atomes et groupements W, X_1 -W, X_1 - R_1 - X_2 ;
- Z_5 et Z_6 représentent un atome H ;

dans laquelle :

- o W représente B_1 -H, Q_1 - Z_2 ou B_1 - Q_1 - Z_2 ;

- avec B_1 , B_2 , B_3 identiques ou différents choisis parmi les groupements : C_1 - C_{16} alkyles, C_1 - C_{16} alkényles, C_1 - C_{16} alkynyles, C_6 - C_{18} aryles, C_6 - C_{18} hétéroaryles ;

- avec Z_2 correspondant à A_1 , $CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$, $N(A_1)(A_2)$, $O(A_1)$ ou $S(A_1)$;

pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents représentent :

- B_2 -H,

- B_3 -ph- Q_2 - B_2 -H ; « ph » désignant le groupe fonctionnel phényle ;

- avec Q_1 et Q_2 , identiques ou différents qui représentent $OC(O)$, $C(O)$, $SC(O)$, $NHC(O)$;

- o X_1 et X_2 ; identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes ou groupements O, S;

- o R_1 est choisi parmi les groupements $-(CH)W-$, $-(CH_2)_{n1}-CH(W)-$, $-CH(W)-(CH_2)_{n1}$, $-(CH_2)_{n2}-CH(W)-(CH_2)_{n3}-$, $-(CH_2)_{n1}-$ lorsque Z_1 équivaut à N-W ; W étant tel que défini ci-dessus et n_1 , n_2 , n_3 , identiques ou différents, sont compris entre 1 et 4, la somme de $n_2 + n_3$ étant inférieure ou égale à 4 ;

et dans laquelle :

lorsque Z_3 et Z_4 correspondent à X_1 - R_1 - X_2 , ils sont reliés ensemble pour former un cycle ;

ou parmi les composés à courte chaîne fluorée suivants répondant également à la formule générale (I) dans laquelle :

- Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, NH et N-W ;
- Z_3 est choisi parmi les atomes et groupements H, X_1 -W, X_1 - R_1 - X_2 ;

- Z_4 est choisi parmi les atomes et groupements W, X_1-W , $X_1-R_1-X_2$;
- Z_5 et Z_6 représentent un atome H ;

dans laquelle :

- o W représente $(CF_2)_4F$, $B_1-(CF_2)_4F$, Q_1-Z_2 ou $B_1-Q_1-Z_2$;

• avec B_1, B_2, B_3 identiques ou différents choisis parmi les groupements : C_1-C_{14} alkyles;

• avec Z_2 correspondant à A_1 , $CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$, $N(A_1)(A_2)$, $O(A_1)$ ou $S(A_1)$;

pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents représentent :

$-B_2-(CF_2)_4F$,

$-B_3-ph-Q_2-B_2-(CF_2)_4F$; « ph » désignant le groupe fonctionnel phényle ;

• avec Q_1 et Q_2 , identiques ou différents qui représentent $OC(O)$, $C(O)$, $SC(O)$, $NHC(O)$;

- o X_1 et X_2 ; identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes ou groupements O, S ;

- o R_1 est choisi parmi les groupements $-(CH)W-$, $-(CH_2)_{n1}-CH(W)-$, $-CH(W)-(CH_2)_{n1}$, $-(CH_2)_{n2}-CH(W)-(CH_2)_{n3}-$, $-(CH_2)_{n1}-$ lorsque Z_1 équivaut à N-W ; W étant tel que défini ci-dessus et n_1 , n_2 , n_3 , identiques ou différents, sont compris entre 1 et 4, la somme de $n_2 + n_3$ étant inférieure ou égale à 4 ;

et dans laquelle :

lorsque Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$, ils sont reliés ensemble pour former un cycle;

pris seuls ou en mélange.

Selon un premier mode de réalisation avantageux de l'invention, la couche polymérique ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe 4, 5 ou 6 est composée uniquement d'un ou plusieurs monomères sans fluor répondant à la formule générale (I) dans laquelle :

- Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, O, NH et N-W ;
- Z_3 est choisi parmi les atomes et groupements H, X_1-W , $X_1-R_1-X_2$, $C(R_2)(R_3)$;

- Z_4 est choisi parmi les atomes et groupements W , X_1-W , $X_1-R_1-X_2$, $C(R_2)(R_3)$;
- Z_5 et Z_6 représentent un atome H ou une chaîne hydrocarbonée comprenant 3 atomes de carbone ;

5 dans laquelle :

- o W représente B_1-H , Q_1-Z_2 ou $B_1-Q_1-Z_2$;
 - avec B_1 , B_2 , B_3 identiques ou différents choisis parmi les groupements : C_1-C_{20} alkyles, C_1-C_{20} alkényles, C_1-C_{20} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18} hétéroaryles ;
 - avec Z_2 correspondant à $A_1, CH(A_1)(A_2), CH_2(A_1), NH(A_1), N(A_1)(A_2), O(A_1)$ ou $S(A_1)$;
pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents représentent :
 - B_2-H ,
 - $B_3-ph-Q_2-B_2-H$; « ph » désignant le groupe fonctionnel phényle ;
 - avec Q_1 et Q_2 , identiques ou différents qui représentent $OC(O)$, $C(O)$, $SC(O)$, $NHC(O)$;
- o X_1 et X_2 ; identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes ou groupements O, S, NH ;
- o R_1 est choisi parmi les groupements $-(CH)W-$, $-(CH_2)_{n1}-CH(W)-$;
 $-CH(W)-(CH_2)_{n1}$; $-(CH_2)_{n2}-CH(W)-(CH_2)_{n3}-$; et
 $-(CH_2)_{n1}-$ lorsque Z_1 équivaut à $N-W$; W étant tel que défini ci-dessus et n_1 , n_2 , n_3 , identiques ou différents, sont compris entre 1 et 12, la somme de $n_2 + n_3$ étant inférieure ou égale à 12 ;
- o R_2 est une chaîne hydrocarbonée comprenant 3 atomes de carbone ;
- o R_3 est choisi parmi les groupements W , X_1-W ou $X_1-R_1-X_2$;

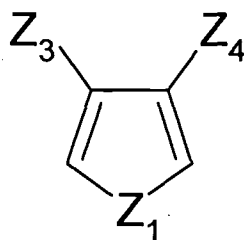
et dans laquelle :

- lorsque Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$, ils sont reliés ensemble pour former un cycle ;
- lorsque Z_3 et/ou Z_4 correspondent à $C(R_2)(R_3)$, ils sont reliés à Z_6 et Z_5 , (Z_6 et Z_3) et (Z_5 et Z_4), pour former un cycle aromatique à 6 carbones, et lorsque R_3 correspond à $X_1-R_1-X_2$ alors Z_3 et Z_4 sont reliés entre eux et forment également un cycle ;

pris seuls ou en mélange.

Préférentiellement, selon ce premier mode de réalisation avantageux, la couche polymérique ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe 4, 5

ou 6 est composée uniquement d'un ou plusieurs monomères répondant à la
formule (II):



(II)

dans laquelle :

- 10 • Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, NH et N-W;
- Z_3 et Z_4 représentent $X_1-R_1-X_2$ et sont reliés ensemble pour former un cycle,
 - o X_1 et X_2 sont choisis parmi les atomes et groupements O, S;
 - o R_1 est choisi parmi les groupements suivants :
 - 15 $-(CH_2)_{n1}-CH(W)-$,
 - $-CH(W)-(CH_2)_{n1}$,
 - $-(CH_2)_{n2}-CH(W)-(CH_2)_{n3}-$;
 - o W représente $-B_1-H$, Q_1-Z_2 ou $B_1-Q_1-Z_2$ où Z_2 correspondant à A_1 , $CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$, $N(A_1)(A_2)$, $O(A_1)$ ou $S(A_1)$;
- 20 pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents représentent :
 - $-B_2-H$, avec B_1 , B_2 , identiques ou différents choisis parmi les groupements C_1-C_{16} alkyles, C_1-C_{14} alkényles, C_1-C_{16} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18} hétéroaryles ;
- 25 avec Q_1 représentant $OC(O)$, $C(O)$, $SC(O)$, $NHC(O)$
- $n1$, $n2$ et $n3$ identiques ou différents, sont compris entre 1 et 4, la somme de $n2 + n3$ étant inférieure ou égale à 4 ;

pris seuls ou en mélange.

Selon un deuxième mode de réalisation avantageux de l'invention, la couche polymérique ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe 4, 5 ou 6 est composée uniquement d'un ou plusieurs monomères à courte chaîne fluorée répondant à la formule générale (I) dans laquelle :

- 5 • Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, O, NH et N-W ;
- Z_3 est choisi parmi les atomes et groupements H, X_1 -W, X_1 - R_1 - X_2 , C(R_2) (R_3) ;
- Z_4 est choisi parmi les atomes et groupements W, X_1 -W, X_1 - R_1 - X_2 , C(R_2) (R_3) ;
- 10 • Z_5 et Z_6 représentent un atome H ou une chaîne hydrocarbonée comprenant 3 atomes de carbone ;

dans laquelle :

- o W représente $(CF_2)_qF$, $B_1-(CF_2)_pF$, Q_1-Z_2 ou $B_1-Q_1-Z_2$;
 - 15 • avec B_1 , B_2 , B_3 identiques ou différents choisis parmi les groupements : C_1 - C_{20} alkyles, C_1 - C_{20} alkényles, C_1 - C_{20} alkynyles, C_6 - C_{18} aryles, C_6 - C_{18} hétéroaryles ;
 - avec Z_2 correspondant à A_1 , CH(A_1) (A_2), CH₂(A_1), NH(A_1), N(A_1) (A_2), O(A_1) ou S(A_1) ;
pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents
20 représentent :
- B_2 -(CF_2)_pF,
- B_3 -ph- Q_2 - B_2 -(CF_2)_pF ; « ph » désignant le groupe fonctionnel phényle ;
 - avec q et p compris entre 1 et 6 ;
 - 25 • avec Q_1 et Q_2 , identiques ou différents qui représentent OC(O), C(O), SC(O), NHC(O) ;
- o X_1 et X_2 ; identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes ou groupements O, S, NH ;
- o R_1 est choisi parmi les groupements -(CH)W-, -(CH₂)_{n1}-CH(W)- ;
30 -CH(W)-(CH₂)_{n1} ; -(CH₂)_{n2}-CH(W)-(CH₂)_{n3}- ; et
-(CH₂)_{n1}- lorsque Z_1 équivaut à N-W ; W étant tel que défini ci-dessus et n_1 , n_2 , n_3 , identiques ou différents, sont compris entre 1 et 12, la somme de n_2 + n_3 étant inférieure ou égale à 12 ;
- o R_2 est une chaîne hydrocarbonée comprenant 3 atomes de carbone ;

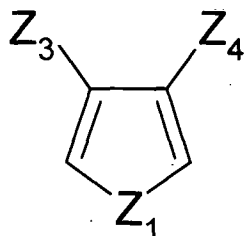
o R_3 est choisi parmi les groupements W, X_1-W ou $X_1-R_1-X_2$;
et dans laquelle :

- lorsque Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$, ils sont reliés ensemble pour former un cycle ;

5. ~~• lorsque Z_3 et/ou Z_4 correspondent à $C(R_2)(R_3)$, ils sont reliés à Z_6 et Z_5 , (Z_6 et Z_3) et (Z_5 et Z_4), pour former un cycle aromatique à 6 carbones, et lorsque R_3 correspond à $X_1-R_1-X_2$ alors Z_3 et Z_4 sont reliés entre eux et forment également un cycle ;~~

pris seuls ou en mélange.

- 10 Préférentiellement, selon ce deuxième mode de réalisation avantageux, la couche polymérique ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe 4, 5 ou 6 est composée uniquement d'un ou plusieurs monomères répondant à la formule suivante :

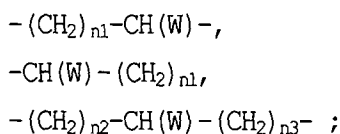


(II)

dans laquelle :

- Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, NH et N-W,
- Z_3 et Z_4 représentent $X_1-R_1-X_2$ et sont reliés ensemble pour former un cycle ;

- 20 o X_1 et X_2 sont choisis parmi les atomes et groupements O et S;
o R_1 est choisi parmi les groupements suivants :



- 25 oW représente $-B_1-(CF_2)_4F$, Q_1-Z_2 ou $B_1-Q_1-Z_2$ où Z_2 correspondant à A_1 , $CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$, $N(A_1)(A_2)$, $O(A_1)$ ou $S(A_1)$;
pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents représentent :

$-B_2-(CF_2)_4F$, avec B_1 , B_2 , identiques ou différents choisis parmi les groupements C_1-C_{14} alkyles;

avec Q_1 représentant $OC(O)$, $C(O)$, $SC(O)$, $NHC(O)$

n_1 , n_2 et n_3 identiques ou différents, sont compris entre 1 et 4, la somme de $n_2 + n_3$ étant inférieure ou égale à 4 ;

pris seuls ou en mélange.

A titre d'exemples non limitatifs de monomères utilisables pour la couche polymérique ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe 4, 5 ou 6, on peut citer les composés suivants :

- 10 • 2-(2H-[1,4]dioxino[2,3-c]pyrrol-6(3H)-yl)ethyl 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanoate ;
- 2-(2H-[1,4]dithiino[2,3-c]pyrrol-6(3H)-yl)ethyl 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanoate ;
- 3-(2H-[1,4]dioxino[2,3-c]pyrrol-6(3H)-yl)propyl 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanoate ;
- 15 • (2H-[1,4]dioxino[2,3-c]pyrrol-6(3H)-yl)dodecyl 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanoate ;
- 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl 2-(1H-pyrrol-3-yl)acetate ;
- thiophen-3-ylmethyl 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanoate ;
- 20 • 2-(thiophen-3-yl)ethyl 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanoate ;
- (2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methyl 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanoate ;
- S-((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]oxathiin-3-yl)methyl) 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanethioate ;
- 25 • (2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]oxathiin-2-yl)methyl 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanoate ;

pris seuls ou en mélange.

On peut également citer les composés sans fluor suivants :

- 6-decyl-3,6-dihydro-2H-[1,4]dioxino[2,3-c]pyrrole ;
- 30 • 6-dodecyl-3,6-dihydro-2H-[1,4]dioxino[2,3-c]pyrrole ;
- 6-tetradecyl-3,6-dihydro-2H-[1,4]dioxino[2,3-c]pyrrole ;
- 2-octyl-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine ;
- 2-decyl-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine ;
- 2-dodecyl-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine ;

- 2-((octyloxy)methyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine ;
 - (2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methyl nonanoate ;
 - 2-(thiophen-3-yl)ethyl nonanoate ;
 - 2-(2*H*-[1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-6(3*H*)-yl)ethyl nonanoate ;
 - 5 • (3,4-dihydro-2*H*-thieno[3,4-b][1,4]dioxepin-3-yl)methyl heptanoate ;
 - (3,4-dihydro-2*H*-thieno[3,4-b][1,4]dioxepin-3-yl)methyl nonanoate ;
 - (3,4-dihydro-2*H*-thieno[3,4-b][1,4]dioxepin-3-yl)methyl undecanoate ;
 - (2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methyl isobutyrate ;
 - 10 • (2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methyl 2-ethylbutanoate ;
 - (2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methyl 2-propylpentanoate ;
- pris seuls ou en mélange.

On peut également citer les composés à courte chaîne fluorée suivants:

- 15 • 12-(2*H*-[1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-6(3*H*)-yl)-*N*-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl)dodecanamide ;
- *S*-((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]oxathiin-2-yl)methyl)4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanethioate ;
- (3,4-dihydro-2*H*-thieno[3,4-b][1,4]dioxepin-3-yl)methyl
- 20 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanoate ;
- 6-(2*H*-[1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-6(3*H*)-yl)hexyl 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanoate ;
- 1-((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methyl)-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyl)urea ;
- 25 • 2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyl ((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methyl)carbamate ;
- (2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methyl (2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyl)carbamate ;
- 12-((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methoxy)-*N*-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-undecafluorohexyl)dodecanamide ;
- 30

pris seuls ou en mélange.

De façon surprenante, le Demandeur a pu mettre en évidence que le matériau selon l'invention, composé des constituants détaillés ci-dessus, est effectivement superoléophobe et/ou superhydrophobe, tout en présentant à la

fois des propriétés anti-adhérentes, antifriction et/ou anticorrosion, mais également une stabilité améliorée, notamment en terme d'adhésion et de cohésion avec le substrat. C'est-à-dire que les couches polymériques ou copolymériques adhèrent mieux au substrat dont la surface est modifiée et/ou

5 intègre une première couche conductrice promoteur d'adhésion telle que décrite ci-dessus.

De façon particulière, comme cela est détaillé dans les exemples et illustré aux figures 4 à 9, le Demandeur a mis en évidence que le matériau selon l'invention était particulièrement stable dans le temps lorsque la

10 superposition des différents constituants respectent un gradient croissant d'hydrophobie entre la première couche déposée sur le substrat conducteur ou préalablement rendu conducteur 1 et la dernière couche dudit matériau. Rien dans les documents de l'état de la technique n'enseigne ni ne décrit qu'il soit utile et avantageux d'avoir une superposition de couches polymériques ou

15 copolymériques tels que décrites ci-dessus, avec un gradient d'hydrophobie croissant, afin d'obtenir des matériaux superoléophobes et/ou superhydrophobes présentant des propriétés, notamment d'adhésion, améliorées.

Le Demandeur a pu mettre en évidence qu'il est très difficile voire impossible de déposer la couche superhydrophobe ou superoléophobe selon

20 l'invention directement sur le support, sans traitement de surface préalable ou ajout d'un promoteur.

Le Demandeur a pu observer plusieurs phénomènes différents en fonction du type de monomères utilisés. Il a été, par exemple, impossible de déposer des monomères de type EDOTF6 sur un support de type acier. Le dépôt de

25 monomère de type EDOTF4 a permis d'obtenir une surface copolymérique présentant une adhésion très faible (cf. figure 1, résultat d'adhésion 0B selon la méthode ASTM D 3359). De plus le dépôt n'était pas homogène et il était impossible de retrouver les propriétés intrinsèques des matériaux superoléophobes et/ou superhydrophobes.

De façon avantageuse, le matériau selon l'invention comprend en outre

30 une ou plusieurs couches polymériques ou copolymériques additionnelles 5, 6 qui se superposent par-dessus la première couche polymérique ou copolymérique 4 décrite ci-dessus, selon un gradient croissant d'hydrophobicité.

Autrement dit, comme cela est illustré à la figure 9, la couche polymérique ou copolymérique 6 située sur la surface externe du matériau présente une hydrophobicité supérieure aux couches inférieures 3, 4 et 5, éventuellement modifié par traitement chimique ou physique 2.

Un deuxième objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau superoléophobe et/ou superhydrophobe selon l'invention comprenant les étapes de :

- traitement physique et/ou chimique 2 d'un substrat conducteur ou préalablement rendu conducteur 1 et/ou dépôt d'une couche conductrice promoteur d'adhésion 3 sur ledit substrat ;

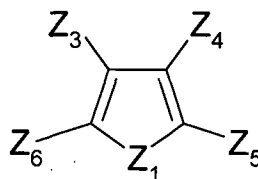
- dépôt sur la couche conductrice promoteur d'adhésion 3 d'au moins une couche polymérique ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe 4, 5 ou 6 composée d'un ou plusieurs monomères à base de cycle aromatique ou hétéroaromatique substitués par une ou plusieurs chaînes fluorocarbonées et/ou hydrocarbonées ; et de

- récupération du matériau superoléophobe et/ou superhydrophobe.

De préférence, le substrat est déposé dans un bain conducteur composé d'un liquide ionique ou organique ou d'une émulsion ou microémulsion est de l'acétonitrile anhydrique ou un mélange à base d'eau, contenant un sel ou électrolyte tel que notamment le tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Bu4NPF6)

Les traitements physique et/ou chimique, la couche polymérique ou copolymérique sont tels que décrits ci-dessus.

Un troisième objet de l'invention concerne un monomère sans fluor, répondant à la formule générale (I) :



(I)

dans laquelle :

- Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, O, NH et N-W ;
- Z_3 est choisi parmi les atomes et groupements H, X_1-W , $X_1-R_1-X_2$, $C(R_2)(R_3)$;

- Z_4 est choisi parmi les atomes et groupements W , X_1-W , $X_1-R_1-X_2$, $C(R_2)(R_3)$;
- Z_5 et Z_6 représentent un atome H ou une chaîne hydrocarbonée comprenant 3 atomes de carbone ;

5 dans laquelle :

- o W représente B_1-H , Q_1-Z_2 ou $B_1-Q_1-Z_2$;
 - avec B_1 , B_2 , B_3 identiques ou différents choisis parmi les groupements : C_1-C_{20} alkyles, C_1-C_{20} alkényles, C_1-C_{20} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18} hétéroaryles ;
 - avec Z_2 correspondant à $A_1, CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$, $N(A_1)(A_2)$, $O(A_1)$ ou $S(A_1)$;
pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents représentent :
 $-B_2-H$,
 $-B_3-ph-Q_2-B_2-H$; « ph » désignant le groupe fonctionnel phényle ;
 - avec Q_1 et Q_2 , identiques ou différents qui représentent $OC(O)$, $C(O)$, $SC(O)$, $NHC(O)$;
- o X_1 et X_2 ; identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes ou groupements O , S , NH ;
- o R_1 est choisi parmi les groupements $-CH(W)-$, $-(CH_2)_{n1}-CH(W)-$, $-CH(W)-(CH_2)_{n1}$, $-(CH_2)_{n2}-CH(W)-(CH_2)_{n3}$ et $-(CH_2)_{n1}$ lorsque Z_1 équivaut à $N-W$; W étant tel que défini ci-dessus et n_1 , n_2 , n_3 , identiques ou différents, sont compris entre 1 et 12, la somme de $n_2 + n_3$ étant inférieure ou égale à 12 ;
- o R_2 est une chaîne hydrocarbonée comprenant 3 atomes de carbone ;
- o R_3 est choisi parmi les groupements W , X_1-W ou $X_1-R_1-X_2$;

et dans laquelle :

- lorsque Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$, ils sont reliés ensemble pour former un cycle ;
- lorsque Z_3 et/ou Z_4 correspondent à $C(R_2)(R_3)$, ils sont reliés à Z_6 et Z_5 , (Z_6 et Z_3) et (Z_5 et Z_4), pour former un cycle aromatique à 6 carbones, et lorsque R_3 correspond à $X_1-R_1-X_2$ alors Z_3 et Z_4 sont reliés entre eux et forment également un cycle ;

et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S :

- si Z_3 est un atome de H, alors Z_4 est choisi parmi les groupements:
 X_1-W ou $C(R_2)(R_3)$;
- Z_3 et Z_4 ne peuvent être simultanément égaux à OW ;

5 et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S ou NW :

- si Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$, n_1 est égal à 1 et Z_2 correspond à $CH_2(A_1)$ alors B_2 , B_3 identiques ou différents sont choisis parmi les groupements : C_1-C_{20} alkényles, C_1-C_{20} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18} hétéroaryles ;

10 et dans laquelle lorsque Z_1 est N-W et W correspond à B_1-H alors B_1 est choisi parmi les groupements : C_1-C_{20} alkényles, C_1-C_{20} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18} hétéroaryles.

De préférence, le monomère sans fluor répondant à la formule générale (I) utilisable est tel que :

- 15
- Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, NH et N-W ;
 - Z_3 est choisi parmi les atomes et groupements H, X_1-W , $X_1-R_1-X_2$;
 - Z_4 est choisi parmi les atomes et groupements W, X_1-W , $X_1-R_1-X_2$;
 - Z_5 et Z_6 représentent un atome H ;

dans laquelle :

- 20
- o W représente B_1-H , Q_1-Z_2 ou $B_1-Q_1-Z_2$;
 - avec B_1 , B_2 , B_3 identiques ou différents choisis parmi les groupements : C_1-C_{16} alkyles, C_1-C_{16} alkényles, C_1-C_{16} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18} hétéroaryles ;
 - avec Z_2 correspondant à A_1 , $CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$, $N(A_1)(A_2)$, $O(A_1)$ ou $S(A_1)$;
- 25
- pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents représentent :
- B_2-H ,
 - $B_3-ph-Q_2-B_2-H$; « ph » désignant le groupe fonctionnel
- 30
- phényle ;
- avec Q_1 et Q_2 , identiques ou différents qui représentent $OC(O)$, $C(O)$, $SC(O)$, $NHC(O)$;
- o X_1 et X_2 ; identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes ou groupements O, S ;

- o R_1 est choisi parmi les groupements $-\text{CH}(\text{W})-$, $-(\text{CH}_2)_{n1}-\text{CH}(\text{W})-$;
 $-\text{CH}(\text{W})-(\text{CH}_2)_{n1}$; $-(\text{CH}_2)_{n2}-\text{CH}(\text{W})-(\text{CH}_2)_{n3}-$; et
 $-(\text{CH}_2)_{n1}-$ lorsque Z_1 équivaut à $\text{N}-\text{W}$; W étant tel que défini ci-
 dessus et n_1, n_2, n_3 , identiques ou différents, sont compris entre 1
 5 et 4, la somme de $n_2 + n_3$ étant inférieure ou égale à 4 ;

et dans laquelle :

- lorsque Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$, ils sont reliés ensemble pour former un cycle ;

et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S :

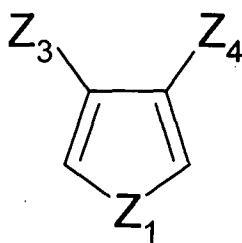
- 10 • si Z_3 est un atome de H, alors Z_4 est choisi parmi les groupements:
 $X_1-\text{W}$ ou $\text{C}(\text{R}_2)(\text{R}_3)$;
- Z_3 et Z_4 ne peuvent être simultanément égaux à OW ;

et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S ou NW :

- 15 • si Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$, n_1 est égal à 1 et W représente
 $\text{B}_1-\text{Q}_1-\text{Z}_2$ avec Z_2 correspondant à $\text{CH}_2(\text{A}_1)$ alors B_2, B_3 identiques ou
 différents sont choisis parmi les groupements : C_1-C_{16} alkényles, C_1-C_{16}
 C_{16} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18} hétéroaryles ;

et dans laquelle lorsque Z_1 est $\text{N}-\text{W}$ et W correspond à B_1-H alors B_1 est choisi
 parmi les groupements : C_1-C_{16} alkényles, C_1-C_{16} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18}
 20 hétéroaryles.

De façon particulièrement avantageuse, le monomère sans fluor est choisi
 parmi les composés de formule (II) suivante :



(II)

25 dans laquelle :

- Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, NH et NW ;
- Z_3 et Z_4 représentent $X_1-R_1-X_2$ et sont reliés ensemble pour former un cycle,
 - o X_1 et X_2 sont choisis parmi les atomes et groupements O, S;

o R_1 est choisi parmi les groupements suivants :

$-\text{CH}(\text{W})$, $-(\text{CH}_2)_{n1}-\text{CH}(\text{W})-$,

$-\text{CH}(\text{W})-(\text{CH}_2)_{n1}$,

$-(\text{CH}_2)_{n2}-\text{CH}(\text{W})-(\text{CH}_2)_{n3}-$;

5 oW représente $-\text{B}_1-\text{H}-$, Q_1-Z_2 ou $\text{B}_1-\text{Q}_1-\text{Z}_2$ où Z_2 correspondant à A_1 , $\text{CH}(\text{A}_1)(\text{A}_2)$, $\text{CH}_2(\text{A}_1)$, $\text{NH}(\text{A}_1)$, $\text{N}(\text{A}_1)(\text{A}_2)$, $\text{O}(\text{A}_1)$ ou $\text{S}(\text{A}_1)$;

pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents représentent :

10 $-\text{B}_2-\text{H}$, avec B_1 , B_2 , identiques ou différents choisis parmi les groupements C_1-C_{16} alkyles, C_1-C_{16} alkényles, C_1-C_{16} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18} hétéroaryles ;

avec Q_1 représentant $\text{OC}(\text{O})$, $\text{C}(\text{O})$, $\text{SC}(\text{O})$, $\text{NHC}(\text{O})$

$n1$, $n2$ et $n3$ identiques ou différents, sont compris entre 1 et 4, la somme de $n2 + n3$ étant inférieure ou égale à 4 ;

15 et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S ou un groupement N-W : si n_1 est égal à 1 et Z_2 correspond à $\text{CH}_2(\text{A}_1)$ alors B_2 , B_3 identiques ou différents sont choisis parmi les groupements : C_1-C_{16} alkényles, C_1-C_{16} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18} hétéroaryles ;

20 et dans laquelle lorsque Z_1 est N-W et W correspond à B_1-H alors B_1 est choisi parmi les groupements : C_1-C_{16} alkényles, C_1-C_{16} alkynyles, C_6-C_{18} aryles, C_6-C_{18} hétéroaryles.

Un quatrième objet de l'invention concerne un monomère à courte chaîne fluorée de formule (I) dans laquelle :

- Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, O, NH et N-W ;
- 25 • Z_3 est choisi parmi les atomes et groupements H, X_1-W , $\text{X}_1-\text{R}_1-\text{X}_2$, $\text{C}(\text{R}_2)(\text{R}_3)$;
- Z_4 est choisi parmi les atomes et groupements W, X_1-W , $\text{X}_1-\text{R}_1-\text{X}_2$, $\text{C}(\text{R}_2)(\text{R}_3)$;
- Z_5 et Z_6 représentent un atome H ou une chaîne hydrocarbonée
- 30 comprenant 3 atomes de carbone ;

dans laquelle :

o W représente $(\text{CF}_2)_q\text{F}$, $\text{B}_1-(\text{CF}_2)_p\text{F}$, Q_1-Z_2 ou $\text{B}_1-\text{Q}_1-\text{Z}_2$;

- avec B_1 , B_2 , B_3 identiques ou différents choisis parmi les groupements : C_1 - C_{20} alkyles, C_1 - C_{20} alkényles, C_1 - C_{20} alkynyles, C_6 - C_{18} aryles, C_6 - C_{18} hétéroaryles ;
 - avec Z_2 correspondant à A_1 , $CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$, $N(A_1)(A_2)$, $O(A_1)$ ou $S(A_1)$;
pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents représentent :
 - $-B_2-(CF_2)_pF$,
 - $-B_3-ph-Q_2-B_2-(CF_2)_pF$; « ph » désignant le groupe fonctionnel phényle ;
 - avec q et p compris entre 1 et 6 ;
 - avec Q_1 et Q_2 , identiques ou différents qui représentent $OC(O)$, $C(O)$, $SC(O)$, $NHC(O)$;
 - o X_1 et X_2 ; identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes ou groupements O , S , NH ;
 - o R_1 est choisi parmi les groupements $-CH(W)$, $-(CH_2)_{n1}-CH(W)-$;
 $-CH(W)-(CH_2)_{n1}$; $-(CH_2)_{n2}-CH(W)-(CH_2)_{n3}-$; et
 $-(CH_2)_{n1}-$ lorsque Z_1 équivaut à $N-W$; W étant tel que défini ci-dessus et n_1 , n_2 , n_3 , identiques ou différents, sont compris entre 1 et 12, la somme de $n_2 + n_3$ étant inférieure ou égale à 12 ;
 - o R_2 est une chaîne hydrocarbonée comprenant 3 atomes de carbone ;
 - o R_3 est choisi parmi les groupements W , X_1-W ou $X_1-R_1-X_2$;
- et dans laquelle :
- lorsque Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$, ils sont reliés ensemble pour former un cycle ;
 - lorsque Z_3 et/ou Z_4 correspondent à $C(R_2)(R_3)$, ils sont reliés à Z_6 et Z_5 , (Z_6 et Z_3) et (Z_5 et Z_4), pour former un cycle aromatique à 6 carbones, et lorsque R_3 correspond à $X_1-R_1-X_2$ alors Z_3 et Z_4 sont reliés entre eux et forment également un cycle ;
- et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S ou un groupement NH :
- si Z_3 est un atome de H , alors Z_4 est choisi parmi les groupements :
 X_1-W ou $C(R_2)(R_3)$;
- et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S ou le groupement $N-W$:

- si Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$ et n_1 est égal à 1 alors Q_1 est choisi parmi $C(O)$ et $NHC(O)$ de tel sorte que Z_2 correspond à A_1 , $CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$, $N(A_1)(A_2)$ ou $S(A_1)$.

De préférence, le monomère à courte chaîne fluorée répondant à la
5 formule générale (I) utilisable est tel que .

- Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, NH et N-W ;
- Z_3 est choisi parmi les atomes et groupements H, X_1-W , $X_1-R_1-X_2$;
- Z_4 est choisi parmi les atomes et groupements W, X_1-W , $X_1-R_1-X_2$;
- Z_5 et Z_6 représentent un atome H ;

10 dans laquelle :

- o W représente $(CF_2)_4F$, $B_1-(CF_2)_4F$, Q_1-Z_2 ou $B_1-Q_1-Z_2$;
 - avec B_1 , B_2 , B_3 identiques ou différents choisis parmi les groupements : C_1-C_{14} alkyles ;
 - avec Z_2 correspondant à A_1 , $CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$,
15 $N(A_1)(A_2)$, $O(A_1)$ ou $S(A_1)$;
pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents
représentent :

$-B_2-(CF_2)_4F$,

$-B_3-ph-Q_2-B_2-(CF_2)_4F$; « ph » désignant le groupe

20 fonctionnel phényle ;

- avec Q_1 et Q_2 , identiques ou différents qui représentent $OC(O)$, $C(O)$, $SC(O)$, $NHC(O)$;
- o X_1 et X_2 ; identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes ou groupements O, S ;
- o R_1 est choisi parmi les groupements $-CH(W)-$, $-(CH_2)_{n1}-CH(W)-$;
25 $-CH(W)-(CH_2)_{n1}$; $-(CH_2)_{n2}-CH(W)-(CH_2)_{n3}-$; et
 $-(CH_2)_{n1}-$ lorsque Z_1 équivaut à N-W ; W étant tel que défini ci-dessus et n_1 , n_2 , n_3 , identiques ou différents, sont compris entre 1 et 4, la somme de $n_2 + n_3$ étant inférieure ou égale à 4 ;

30 et dans laquelle :

- lorsque Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$, ils sont reliés ensemble pour former un cycle ;

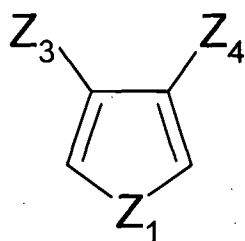
et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S ou un groupement NH :

- si Z_3 est un atome de H, alors Z_4 est choisi parmi les groupements:
 X_1-W ;

et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S ou le groupement N-W :

- si Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$ et n_1 est égal à 1 alors Q_1 est
5 ... choisi parmi C(O) et NHC(O) de tel sorte que Z_2 correspond à
 $A_1, CH(A_1)(A_2), CH_2(A_1), NH(A_1), N(A_1)(A_2)$ ou $S(A_1)$.

De façon particulièrement avantageuse, le monomère à courte chaîne fluorée est choisi parmi les composés de formule (II) :



(II)

dans laquelle :

- Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, NH et N-W,
- Z_3 et Z_4 représentent $X_1-R_1-X_2$ et sont reliés ensemble pour former un cycle ;

- o X_1 et X_2 sont choisis parmi les atomes et groupements O et S;
- o R_1 est choisi parmi les groupements suivants :

$-CH(W)-$, $-(CH_2)_{n1}-CH(W)-$,

$-CH(W)-(CH_2)_{n1}$,

$-(CH_2)_{n2}-CH(W)-(CH_2)_{n3}-$

- o W représente $-B_1-(CF_2)_4F$, Q_1-Z_2 ou $B_1-Q_1-Z_2$ où Z_2
20 ... correspondant à $A_1, CH(A_1)(A_2), CH_2(A_1), NH(A_1), N(A_1)(A_2), O(A_1)$ ou
 $S(A_1)$;

pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents
représentent :

- o $-B_2-(CF_2)_4F$, avec B_1, B_2 identiques ou différents choisis
25 ... parmi les groupements : C_1-C_{14} alkyles,

avec Q_1 représentant OC(O), C(O), SC(O), NHC(O) .

n_1, n_2 et n_3 identiques ou différents, sont compris entre 1 et
4, la somme de $n_2 + n_3$ étant inférieure ou égale à 4 ;

et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S ou le groupement N-W :

- si Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$ et n_1 est égal à 1 alors Q_1 est choisi parmi C(O) et NHC(O) de tel sorte que Z_2 correspond à A_1 , $CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$, $N(A_1)(A_2)$ ou $S(A_1)$.

5 ~~Un cinquième objet de l'invention concerne une couche polymérique~~ ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe composée d'un ou plusieurs monomères sans fluor ou à courte chaîne fluorée, de formule (I) ou (II), dans lesquels les groupements sont tels que définis ci-dessus.

10 Un sixième objet de l'invention concerne un matériau superoléophobe et/ou superhydrophobe comprenant d'une part un premier constituant qui est un substrat conducteur ou préalablement rendu conducteur 1 :

- dont la surface est modifiée par traitement chimique et/ou physique ;
et/ou
- 15 • intégrant au moins une première couche conductrice promoteur d'adhésion ;

et d'autre part au moins une couche polymérique ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe composée d'un ou plusieurs monomères sans fluor ou à courte chaîne fluorée, de formule (I) ou (II), dans lesquels
20 les groupements sont tels que définis ci-dessus.

Enfin, un septième objet de l'invention concerne l'utilisation d'un matériau selon l'invention comme matériau anti-adhésion, antifriction et/ou anticorrosion.

25 Parmi les applications d'anti-adhésion envisageables selon l'invention, les matériaux selon l'invention peuvent par exemple permettre :

- d'éviter la contamination bactérienne sur des surfaces médicales ou autres ;
- de diminuer la prise de graffiti, c'est-à-dire d'inscriptions, slogans, ou dessins peints, pulvérisés ou gravés sur un mur ou sur
30 une surface et qui ne sont normalement pas prévus à cet effet ;
- de réduire les traces de doigts, notamment sur de l'électroménager ou sur les téléphones portables ou ordinateurs ;
- de faciliter le nettoyage des poêles ;

- de diminuer l'empreinte sur les nouvelles planètes en limitant les contaminations ;
 - de réduire les tâches sur les vêtements ;
 - de réduire les coûts de nettoyage des avions ;
 - 5 • d'améliorer la réception d'informations dans les instruments permettant de mesurer la pression subie par l'avion pour en déduire sa vitesse (sondes pitot) ;
 - d'augmenter l'imperméabilité spécifique vis-à-vis des liquides des vêtements ;
 - 10 • d'améliorer l'isolation, notamment des toitures ;
 - d'empêcher la contamination biologique, notamment, dans le cas de cibles biologiques, cela peut générer l'antibioadhésion ou inversement de la bioadhésion ou une spécificité de bioadhésion ou d'antibioadhésion en fonction de la morphologie de surface ;
 - 15 • de protéger les peintures urbaines de la pollution ;
 - de réduire l'entretien des systèmes optiques, notamment les lentilles des télescopes, les lunettes, les microscopes ;
 - d'éviter le nettoyage des vitres ;
 - de réduire les coûts d'entretien et la perte de luminosité sur les
 - 20 panneaux photovoltaïques ;
 - d'améliorer la visibilité sur les parebrises ;
- Parmi les applications d'antifriction envisageables selon l'invention, les matériaux selon l'invention peuvent par exemple permettre :
- de diminuer la consommation des bateaux ;
 - 25 • d'améliorer la manœuvrabilité des bateaux ;
 - d'améliorer le comportement à la glisse des sports et jeux de glisse tels notamment ski, snowboard, luge ;
 - d'améliorer la performance des nageurs et plongeurs ;
 - de réduire la consommation de carburant tel que le kérosène ;
 - 30 • d'augmenter l'écoulement d'un fluide sur une surface ;
 - de diminuer le givre sur les pâles, notamment d'hélicoptère ;
 - d'améliorer l'efficacité des turbines ;
 - de réduire la formation de givre sur les avions ;

- de réduire la formation de givre sur les câbles ou les échangeurs thermiques et
- d'améliorer le rendement des moteurs.

Parmi les applications d'anticorrosion envisageables selon

5. ~~l'invention, les matériaux selon l'invention peuvent par exemple permettre :~~

- d'améliorer la protection contre la corrosion des coques de bateaux et tous les matériaux immergés comme les sondes, les bouées, les arbres de transmission et hélices;
- d'augmenter la résistance à l'eau des composants électroniques ; et
- 10 • d'améliorer la durée de vie des composants électroniques.

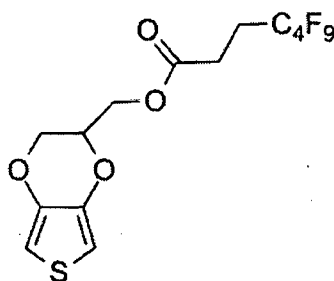
Bien entendu, l'invention ne se limite pas aux modes de réalisations décrits et représentés dans les figures jointes et l'homme du métier pourra être amené, grâce à des opérations de routine, à réaliser d'autres modes de réalisation non décrits explicitement, sans sortir du cadre et de la portée
15 de la présente invention.

Exemple 1 : Exemple de réalisation d'un revêtement multicouche superhydrophobe :

Pour cet exemple, le Demandeur a développé des revêtements
20 superhydrophobes comprenant deux couches :

- du polypyrrole à titre de promoteur d'adhésion, et
- un polymère fluoré superhydrophobe, qui est le PEdot-F4.

Le PEdot-F4 est un polymère comprenant des monomères Edot-F4 répondant à la formulé générale suivante :



25 Les deux polymères ci-dessus sont déposés par électrodéposition par chronoampérométrie (à potentiel imposé). Le potentiel d'oxydation est déterminé au préalable par voltamétrie cyclique à 0,1 V/s, de 0 V à 2V.

Dans la cellule électrochimique, la contre-électrode est une plaque de platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (SCE pour « *saturated calomel electrode* »). La solution d'électrolyte est dégazée avant l'expérience.

5 ~~Le dépôt de polypyrrole a été réalisé dans des solvants différents~~
(acétonitrile et eau). Plusieurs électrolytes peuvent être utilisés :

- le perchlorate de lithium, et
- l'acide sulfurique dans l'acétonitrile
- l'acide fluorosulfonique, et
- 10 • l'acide oxalique (dihydrate) dans de l'eau.

Le film de polypyrrole est d'environ 20 nanomètres ou dizaines de nanomètres d'épaisseur.

Le polypyrrole est déposé dans de l'eau ultra pure ($R > 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) en utilisant l'acide oxalique dihydrate (57mM) comme électrolyte. L'électrode de
15 travail utilisée est une plaque en acier inoxydable 316.

La charge de polypyrrole déposée est de 5 mC/cm^2 à un potentiel d'oxydation de $0,75 \text{ V} \pm 0,03 \text{ V}$ vs SCE.

Après dépôt, la surface est lavée avec de l'eau ultra pure et séchée.

Le monomère Edot-F4, dont la formule générale est reprise ci-dessus,
20 est électrodéposé sur le film de polypyrrole. La polymérisation est effectuée dans l'électrolyte composé d'acétonitrile anhydre et de perchlorate de lithium ou de Tetrabutylammonium hexafluorophosphate. L'électrode de travail est l'acier inoxydable 316 recouverte de 5 mC/cm^2 de polypyrrole. La charge déposée de PEdot-F4 est de 10 mC/cm^2 à un potentiel d'oxydation de $1,43 \text{ V} \pm$
25 $0,05 \text{ V}$ vs SCE.

Après dépôt, la surface est lavée avec de l'acétonitrile et séchée.

L'angle de contact de l'eau du revêtement tel que préparé est d'environ 160° .

Un test d'adhésion a ensuite été réalisé, selon la méthode ASTM D
30 3359.

Le résultat de ce test est reproduit aux figures 2 et 3. Il démontre que les adhésions du revêtement de polypyrrole et du revêtement superhydrophobe avec du polypyrrole sur de l'acier inoxydable 316 sont

excellentes. Les bords des coupes sont totalement lisses et aucune des cases de la grille ne se détache.

Exemple 2 : préparation de matériau superhydrophobe selon l'invention et tests de superhydrophobicité et d'adhésion associés.

Pour cet exemple, seize matériaux différents ont été réalisés, pour lesquels l'angle de contact à l'eau a été calculé. Un test d'adhésion a également été réalisé pour chaque matériau, selon la méthode ASTM D 3359.

Avant tout traitement, des surfaces métalliques, qui constituent le substrat conducteur du matériau, ont été nettoyées aux ultra-sons pendant 15 min dans de l'éthanol puis ont été rincées dans de l'éthanol et séchées. Les surfaces métalliques utilisées sont de type acier, mais des dépôts sur du platine, donnent des résultats sensiblement identiques (données non détaillées ci-dessous). D'autres surfaces telles que l'aluminium permettent également le dépôt de pyrrole.

Ensuite, sur le substrat, des traitements par plasma oxygène ou plasma argon, un greffage de monocouche auto-assemblée SAM et/ou une ou deux électrodépositions ont été réalisées.

Le détail des différents modes opératoires de ces étapes sont détaillés ci-dessous :

a. Plasma O₂ :

Après nettoyage, les surfaces d'acier sont traitées par plasma d'oxygène sous un flux de 10sccm à 300W pendant 1 minute. L'électrodéposition du polymère superhydrophobe est réalisée immédiatement après ce traitement.

b. Plasma Ar :

Après nettoyage, les surfaces d'acier sont traitées par plasma d'argon sous un flux de 10sccm à 300W pendant 1 minute. L'électrodéposition du polymère superhydrophobe est réalisée immédiatement après ce traitement.

c. Aqua Regia :

Après nettoyage, le substrat est immergé 10 minutes dans une solution d'*Aqua Regia* (acide chlorhydrique/acide nitrique dans les proportions 3:1), puis il est rincé à l'eau déminéralisée et séché.

5 d. Monocouche auto-assemblée SAM :

Les molécules greffées sont des acides comme par exemple, l'acide undecylenique, l'acide décanoïque, l'acide linoléique ou l'octadecyl phosphonique acide ou le 11-(1H-pyrrol-1-yl)undecane-1-thiol.

10 Après nettoyage, les surfaces d'acier sont immergées dans une solution à 2,5mM dans l'éthanol absolu pendant 12h. Les surfaces sont ensuite rincées à l'éthanol absolu, puis séchées.

e. Electrodeposition Pyrrole Acétonitrile/LiClO₄ :

15 La polymérisation électrochimique du pyrrole s'effectue dans une solution contenant 0,01M de monomère avec du perchlorate de lithium (0,1M) comme électrolyte.

20 Le polypyrrole est une couche polymérique conductrice dont l'épaisseur doit préférentiellement être inférieure à 0,1 micromètres. L'épaisseur idéale étant comprise entre 1 et 50 nanomètres. Plus préférentiellement encore, l'épaisseur idéale est d'environ 20 nm.

Le solvant utilisé est l'acétonitrile anhydre.

La charge surfacique déposée est d'environ 5mC/cm² avec un potentiel de travail de 1,5V à 1,9V selon la présence d'un traitement préalable.

25 La contre électrode est une plaque de platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (SCE).

Après déposition la surface est rincée dans le solvant.

f. Electrodeposition Pyrrole Eau/H₂SO₄ :

30 La polymérisation électrochimique du pyrrole s'effectue dans une solution contenant 0,01 M de monomère avec de l'acide sulfurique (0,1M) comme électrolyte. Le solvant utilisé est l'eau ultra pure.

La charge surfacique déposée est de 5mC/cm² avec un potentiel de travail d'environ 1V.

La contre électrode est une plaque de platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (SCE).

Après déposition la surface est rincée dans le solvant.

5 g. Electrodéposition Pyrrole Eau/Acide paratoluène-sulfonique :

La polymérisation électrochimique du pyrrole s'effectue dans une solution contenant 0,25 M de monomère avec de l'acide paratoluènesulfonique (1M) comme électrolyte. Le solvant utilisé est l'eau ultra pure.

10 La charge surfacique déposée est de 20mC/cm² avec un potentiel de travail d'environ 0,70V.

La contre électrode est une plaque de platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (SCE).

Après déposition la surface est rincée dans le solvant.

15

h. Electrodéposition copolymère Pyrrole/Aniline Eau/Acide oxalique :

La polymérisation électrochimique du copolymère Pyrrole/Aniline s'effectue dans une solution contenant 0,1 M de chaque monomère avec de l'acide oxalique dihydrate (0,25 M) comme électrolyte. Le solvant utilisé est l'eau ultra pure.

20

La charge surfacique déposée est de 7mC/cm² avec un potentiel de travail d'environ 1,05V.

La contre électrode est une plaque de platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (SCE).

25

Après déposition la surface est rincée dans le solvant.

i. Electrodéposition Pyrrole acétonitrile/HFSO₃

La polymérisation électrochimique du pyrrole s'effectue dans une solution contenant 0,01 M de monomère avec de l'acide fluorosulfonique (0,01M) comme électrolyte. Le solvant utilisé est l'acétonitrile anhydre.

30

La charge surfacique déposée est de 5mC/cm² avec un potentiel de travail d'environ 1,6V.

La contre électrode est une plaque de platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (SCE).

Après déposition la surface est rincée dans le solvant.

j. Electrodéposition Pyrrole Eau/Acide oxalique

La polymérisation électrochimique du pyrrole s'effectue dans une solution contenant 0,25M de monomère avec de l'acide oxalique dihydrate (0,057M) comme électrolyte. Le solvant utilisé est l'eau ultra pure.

La charge surfacique déposée est de 5mC/cm² avec un potentiel de travail d'environ 0,75V.

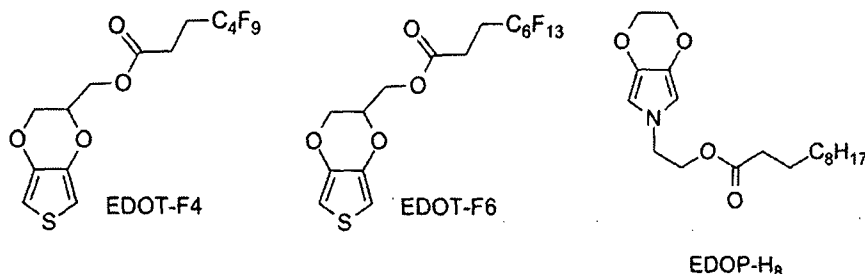
La contre électrode est une plaque de platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (SCE).

Après déposition la surface est rincée dans le solvant.

k. Electrodéposition polymère superhydrophobe Acétonitrile/LiClO₄ :

La polymérisation électrochimique des polymères superhydrophobe s'effectue dans une solution contenant 0,01M de monomère avec du perchlorate de lithium (0,1M) comme électrolyte.

Les polymères superhydrophobes utilisés sont les suivants :



Le solvant utilisé est l'acétonitrile anhydre.

La charge surfacique déposée est d'environ 5mC/cm² avec un potentiel de travail de 1,5V à 1,9V selon la présence d'un traitement préalable.

La contre électrode est une plaque de platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (SCE).

Après déposition la surface est rincée dans le solvant.

Le détail des différents constituants des seize matériaux réalisés est repris dans le tableau 1 ci-dessous. Le tableau 1 reprend également les résultats des mesures de l'angle de contact à l'eau (WCA pour « Water Contact Angle ») ainsi que les résultats du test d'adhésion selon la méthode ASTM D 3359. Il est à noter que les résultats montrant de faibles adhésions (résultat

0B) présentés dans le tableau 1, correspondent à des couches copolymériques dont le dépôt est homogène et permettant de retrouver les propriétés intrinsèques des matériaux superoléophobes et/ou superhydrophobes. Cela est donc une amélioration par rapport aux résultats obtenus pour les dépôts sans traitement de surface ou utilisation de promoteur observés précédemment sur la figure 1.

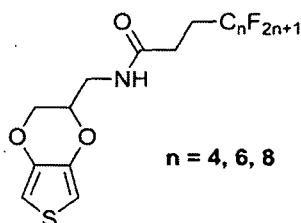
Tableau 1 :

Substrat	Plasma ou Etching chimique	SAM	Electro-déposition 1	Electro-déposition 2 (polymère SH)	WCA	Tests adhésion selon norme ASTM D 3359
Acier		Acide undecylenique		Edot-F6 100mC Acetonitrile/ LiClO4	153°	0B
Acier		Octadecyl phosphonique acide		Edot-F6 100mC Acetonitrile/ LiClO4	153°	0B
Acier			Pyrrole 10mC Acétonitrile/LiCl O4	Edot-F6 100mC Acetonitrile/ LiClO4	151°	0B
Acier	Plasma O2		Pyrrole 10mC Acétonitrile/LiCl O4	Edot-F6 100mC Acetonitrile/ LiClO4	150°	0B
Acier	Plasma Ar		Pyrrole 10mC Acétonitrile/LiCl O4	Edot-F6 100mC Acetonitrile/ LiClO4	151°	0B
Acier		Octadecyl phosphonique acide	Pyrrole 10mC Acétonitrile/LiCl O4	Edot-F6 100mC Acetonitrile/ LiClO4	150°	0B
Acier	Plasma O2	Acide décanoïque	Pyrrole 10mC Acétonitrile/LiCl O4	Edot-F6 100mC Acetonitrile/ LiClO4	154°	0B

Acier	Plasma O2	Acide undecylenique	Pyrrole 10mC Acétonitrile/LiCl O4	Edot-F6 100mC Acétonitrile/ LiClO4	150°	0B
Acier	Plasma O2	Octadecyl phosphonique acide	Pyrrole 10mC Acétonitrile/LiCl O4	Edot-F6 100mC Acétonitrile/ LiClO4	154°	0B
Acier			Pyrrole 10mC Eau/H2SO4	Edot-F6 100mC Acétonitrile/ LiClO4	150°	0B
Acier			Pyrrole 10mC Eau/HFSO3	Edot-F6 100mC Acétonitrile/ LiClO4	155°	5B
Acier			Pyrrole 5mC Eau/Acide oxalique	Edot-F4 10mC Acétonitrile/ LiClO4	160°	5B
Acier		Dopamine		Edot-H8 200mC Acétonitrile/ Bu4NPF6	150°	5B
Acier			Pyrrole 5mC Eau/Acide paratoluenesulfonique	Edot-F4 20mC Acétonitrile/LiCl O4	157	5B
Acier	Aqua Regia		Pyrrole 10mC Acétonitrile/LiCl O4	Edot-F4 20mC Acétonitrile/LiCl O4	155	0B
Acier			Copolymère Pyrrole /Aniline 7mC eau/Acide oxalique	Edot-F4 25mC Acétonitrile/LiCl O4	158	0B

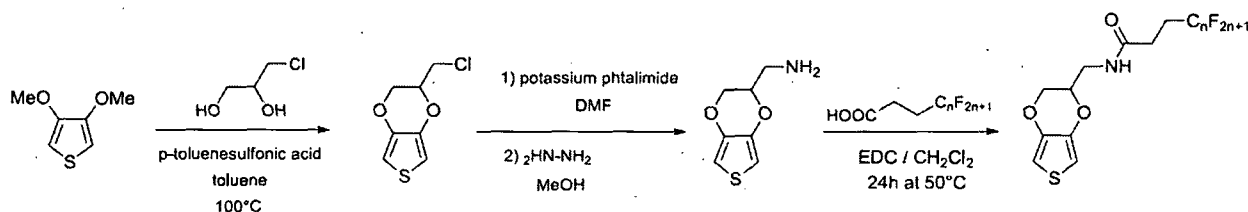
Exemple 3 : Exemple de préparation de monomères à courte chaine fluorée selon l'invention et étude des propriétés associées.

Pour cet exemple, afin d'élaborer des surfaces superoléophobes, des monomères EDOT-NH-F_n répondant à la formule générale suivante ont été synthétisés et caractérisés:



5 a. Synthèse des composés

Le schéma de synthèse de ces composés, en trois étapes, est repris ci-dessous :



La première étape de la synthèse est la transesterification du 3,4-diméthoxythiophène avec le 3-chloropropane-1,2-diol et permet d'obtenir le 2-(chlorométhyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine.

La deuxième étape est la substitution du groupement chlorure par une amine primaire en utilisant la réaction de Gabriel en présence de phthalimide de potassium.

Du 2-(chlorométhyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4] dioxine (0,3 g, 1,6 mmol) et du phthalimide de potassium (0,4 g, 2,2 mmol) sont ajoutés à 5 mL de DMF. Le mélange est chauffé à 100°C pendant 24 heures.

Ensuite, la solution est versée dans 100 mL d'eau et le produit est extrait avec du chloroforme.

La couche organique est ensuite lavée avec de l'hydroxyde de sodium froid et de l'eau, puis est séchée sur du sodium sulfate Na₂SO₄.

Le produit obtenu et l'hydrate d'hydrazine (0,16 g, 3,2 mmol) sont alors ajoutés à 10 mL de méthanol, le mélange est chauffé à 50°C pendant 1 heure. 25 mL d'eau sont ajoutés et le méthanol est extrait sous vide.

2 mL de HCl concentré sont ensuite ajouté lentement et la solution est chauffée à 60°C pendant 1 heure.

Après filtration, le filtrat est neutralisé avec 2N d'hydroxyde de sodium. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur colonne (gel de silice, éluant: méthanol / dichlorométhane 1:4).

Pour ces expériences, trois chaînes fluorées courtes, C₄F₉, C₆F₁₃ et C₈F₁₇, ont été introduites afin de démontrer la possibilité de réaliser des surfaces superoléophobes avec des chaînes fluorées courtes.

Les composés suivants ont été synthétisés :

- EDOT-NH₂: (2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methanamine ;
- EDOT-NH-F₈: N-((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4] dioxin-2-yl)methyl)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10, 11,11,11-heptadecafluoroundecanamide ;
- EDOT-NH-F₆: N-((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4] dioxin-2-yl)methyl)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-tri-decafluorononanamide ; et
- EDOT-NH-F₄: N-((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4] dioxin-2-yl)methyl)-4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-heptanamide.

Le Demandeur a pu mettre en évidence que des monomères à chaîne fluorée courte peuvent, sous certaines conditions, démontrer des propriétés de répulsion liquide supérieures aux composés à longue chaîne fluorée.

b. Propriétés de surfaces des composés :

Une charge de dépôt (Qs) de 100 mC/cm² a été utilisée pour le dépôt.

Les analyses au microscope électronique à balayage des films polymères ont révélé que la longueur de la chaîne fluorée avait une influence majeure sur la morphologie de surface. Cela est notamment illustré à la figure 10.

L'augmentation de la longueur de la chaîne fluorée induit un changement de morphologie de la surface. On observe un assemblage 3D en forme de fibrilles minces pour les composés C₄F₉ (figure 10a-b), tandis que les composés C₈F₁₇ présentent un assemblage 3D en forme de sphères (figures 10e-f).

Les analyses de mouillabilité de surface ont été réalisées avec quatre différents liquides sondes :

- Eau ($\gamma_L = 72,8 \text{ mN/m}$),
- Diiodométhane ($\gamma_L = 50,0 \text{ mN/m}$),
- Huile de tournesol ($\gamma_L \approx 31 \text{ mN/m}$) et
- Hexadécane ($\gamma_L = 27,6 \text{ mN/m}$).

5. Les angles de glissement (α) et l'hystérésis (H) ont été déterminés en utilisant la méthode inclinée à goutte avec 6 μL de gouttes de liquide. L'angle de glissement correspond à l'inclinaison de surface minimale pour induire le retrait d'une gouttelette d'eau.

10 Les angles de mouillage rentrant et sortant, et par conséquent l'hystérésis, ont été obtenus juste avant que la goutte d'eau ne roule sur la surface (l'inclinaison de la surface induit une déformation de la goutte).

Au moment du dépôt, des surfaces superhydrophobes présentant des propriétés autonettoyantes ont été élaborés à partir des trois monomères ($\theta_{\text{eau}} = 160,4^\circ$, $H_{\text{eau}} = 1,3^\circ$ et $\alpha_{\text{eau}} = 1,2^\circ$ pour PEDOT-NH- F_4 ; $\theta_{\text{eau}} = 160,5^\circ$, $H_{\text{eau}} = 4,6^\circ$ et $\alpha_{\text{eau}} = 1,2^\circ$ pour PEDOT-NH- F_6 ; $\theta_{\text{eau}} = 157,0^\circ$, $H_{\text{eau}} = 8,0^\circ$ et $\alpha_{\text{eau}} = 1,4^\circ$ pour PEDOT-NH- F_8).

20 De façon surprenante, lorsque la tension de surface de du liquide sonde diminue (de l'eau à l'hexadécane), une forte diminution de la répulsion liquide a été observée, avec une augmentation de la longueur de la chaîne fluorée.

Les propriétés observées contredisent donc ce qui est connu sur les polymères fluorés. En effet, contrairement à ce qui a été réalisé à ce jour, pour la première fois, des surfaces présentant d'excellentes propriétés superoléophobes ont été développées avec succès à l'aide de chaînes fluorées extrêmement courtes (F -butyle).

25 Afin de bien comprendre l'impact de chaque paramètre sur la mouillabilité de la surface, l'influence de la morphologie/rugosité de surface (partie physique) et de l'hydrophobie intrinsèque des polymères (partie chimique) ont été séparés.

30 Pour calculer ces paramètres, il est nécessaire de produire des surfaces lisses de chaque polymère afin de mesurer leur mouillabilité. Pour cela, des surfaces « lisses » de polymères ont pu être obtenus en réduisant la charge de dépôt à environ $0,5 \text{ mC/cm}^2$. La régularité de la surface a été confirmée par profilométrie optique.

Quelle que soit le liquide sonde, une diminution de l'hydro- et d'oléophobie a été observée avec la longueur de la chaîne fluorée.

Les résultats de ces travaux sont repris dans le tableau 2 ci-dessous :

5 Tableau 2 : Propriétés hydrofuges pour les polymères « lisses »; $Q_s = 0,5 \text{ mC/cm}^2$

	Angles de contact statiques [deg]			
	Eau	Diiodométhane	Huile de tournesol	Hexadécane
PEDOT-NH-F ₄	93,3	62,6	51,9	43,4
PEDOT-NH-F ₆	102,5	68,3	60,3	49,1
PEDOT-NH-F ₈	113,7	79,7	65,7	54,0

10 Afin de comprendre l'importance de la rugosité de surface sur les propriétés de répulsion liquide, des dépôts ont été effectués en faisant varier la charge de dépôt (Q_s) de 0 à 400 mC/cm^2 . Les figures 11(a), 11(b) et 11(c) montrent l'influence de Q_s sur les propriétés répulsives liquides. Comme cela est illustré aux figures 11(a), 11(b) et 11(c), l'augmentation de l'angle de contact n'est pas directement fonction de la charge de dépôt (Q_s). La rugosité de surface en revanche est fonction de la charge de dépôt (Q_s).

15 Les trois polymères sont intrinsèquement hydrophobe (θ_{eau} polymères « lisses » $> 90^\circ$), ce qui explique la facilité à produire des surfaces superhydrophobes à partir de ces monomères, tel que décrit par les théories de Wenzel et Cassie-Baxter.

20 Pour obtenir des propriétés superhydrophobes, des charges de dépôt Q_s de 25, 50 et 100 mC/cm^2 , ont été nécessaires pour atteindre les meilleures propriétés d'hydrofugation avec PEDOT-NH-F₄, PEDOT-NH-F₆ et PEDOT-NH-F₈. De telles charges de dépôt correspondent à une rugosité de surface d'environ $0,10 \mu\text{m}$, $0,15 \mu\text{m}$ et $2,2 \mu\text{m}$ respectivement. Ces analyses confirment la plus grande capacité à produire des surfaces superhydrophobes à l'aide EDOT-NH-F₄ en tant que monomère.

25 De façon intéressante, il apparait que l'angle de contact pour le diiodométhane pour les trois polymères « lisses » est largement inférieur à 90° , alors que des polymères structurés pourraient repousser ce liquide avec

un angle de contact supérieur à 140° . Cela dépend de la charge de dépôt comme le montre les figures 11 (a) à (c) (pour $Q_s \approx 50 \text{ mC/cm}^2$ avec EDOT-NH-F4, 100 mC/cm^2 avec EDOT-NH-F6 et 200 mC/cm^2 avec EDOT-NH-F8).

Seul le PEDOT-NH-F4 a réussi à repousser l'huile de tournesol avec un angle de contact maximal de 150° lorsque le Q_s est de 400 mC/cm^2 , alors que l'angle de contact du PEDOT-NH-F4 « lisse » n'est que de $51,9^\circ$, comme cela est décrit au tableau 2 ci-dessus.

Pour les deux autres polymères, l'angle de contact pour l'huile de tournesol des polymères structurés est inférieur à 90° mais supérieur à celui des polymères « lisses » correspondants, dont les valeurs sont reprises dans le tableau 2 ci-dessus.

Pour ce qui concerne l'hexadécane, seul le PEDOT-NH-F4 est capable de repousser ce liquide. Toutefois, il a été observé une forte dépendance de l'angle de contact avec la charge de dépôt Q_s . En effet, en raison de la tension superficielle extrêmement faible du liquide sonde, celui-ci est extrêmement sensible au profil de rugosité en raison de sa forte capacité à pénétrer à l'intérieur de cavités extrêmement petites. De façon atypique, un angle de contact maximal de 132° a été mesuré lorsque $Q_s = 100 \text{ mC/cm}^2$. Pour PEDOT-NH-F6 et PEDOT-NH-F8, l'angle de contact des films structurés est supérieur à celui des polymères « lisses » correspondants à Q_s bas (faible rugosité), mais devient plus bas à Q_s élevé (forte rugosité).

L'angle de contact des polymères « lisses », la rugosité de surface et la tension de surface du liquide sonde sont des paramètres importants, mais ne suffisent pas à prédire la possibilité de produire des surfaces superoléophobes.

Les paramètres géométriques caractérisant la morphologie de surface tels que la forme des structures et leurs dimensions sont des paramètres plus importants que le pouvoir de répulsion liquide des polymères.

Dans cet exemple, il apparaît que les fibrilles obtenues avec les chaînes C_4F_9 induisent la formation de structures plus réentrantes ou à géométrie négative que les structures en chou-fleur obtenues avec des chaînes C_8F_{17} .

c. Parties physiques et chimiques des angles de contact :

La détermination des angles de contact sur des surfaces « lisses » de polymères a permis de séparer la contribution en pourcentage de la physique de surface (rugosité de surface/morphologie) et de la contribution en pourcentage de la chimie de surface, sur la valeur de l'angle de contact.

5 Les calculs ont été réalisés en prenant en considération les résultats obtenus lorsque $Q_s = 100 \text{ mC/cm}^2$.

Les résultats sont repris aux figures 11 (a) à (c).

La contribution chimique des polymères fluorés diminue avec le γ_L du liquide sonde. Elle augmente lorsque la taille de la chaîne fluorée augmente.

10 Pour les polymères fluorés PEDOT-NH-F₆ et PEDOT-NH-F₈, il a été observé que la contribution physique augmente avec le γ_L de l'eau au diiodométhane, puis diminue du diiodométhane à l'hexadécane. Avec l'hexadécane, la contribution physique représente environ 10% de l'angle de contact pour PEDOT-NH-F₈ et environ 20% pour PEDOT-NH-F₆.

15 Pour PEDOT-NH-F₄, la contribution physique augmente avec le γ_L de l'eau à l'hexadécane. La contribution physique représente environ 42% de la valeur de l'angle de contact pour l'eau et 67% de la valeur de l'angle de contact pour l'hexadécane.

20 Si la contribution physique représente souvent moins de 50% des angles de contact pour les surfaces superhydrophobes, elle devrait être toujours supérieure à 50% pour les surfaces superoléophobes. Dans le cas présent, environ 2/3 des propriétés superoléophobes sont dues à la contribution physique, c'est-à-dire la rugosité de surface/morphologie.

Conclusion :

25 Dans cet exemple, il a été montré qu'il est possible d'obtenir des surfaces qui soient superoléophobes avec des courtes chaînes fluorées de type F-butyle ($\theta_{\text{huile de tournesol}} = 150,0^\circ$ et $\theta_{\text{hexadécane}} = 132,1^\circ$).

30 Ceci va à l'encontre des connaissances actuelles concernant les polymères fluorés et semble être en partie dû à la présence de fibrilles minces comme détaillé ci-dessus (cf. figure 10 (a)).

Afin d'étudier l'impact de la contribution physique (rugosité de surface/morphologie) et de la contribution chimique (hydro/oléophobie intrinsèque) sur l'angle de contact, des surfaces « lisses » de polymères ont été produites et leurs propriétés analysés.

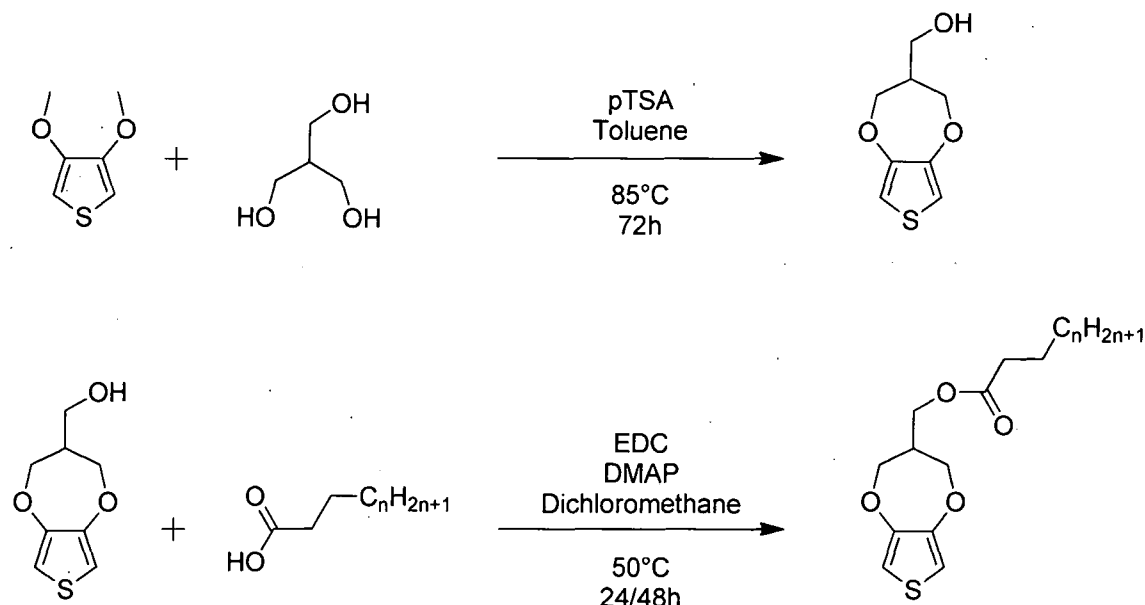
De tels polymères sont oléophiles (pour *F*-butyle, $\theta_{\text{huile de tournesol}} = 51,9^\circ$ et $\theta_{\text{hexadécane}} = 43,4^\circ$). Ceci signifie que c'est la rugosité de surface et la morphologie qui sont capables de modifier les propriétés de la surface en la faisant passer d'oléophile à superoléophobe.

- 5- Ici, il semble également que la présence de connecteurs amides permet de réduire la mobilité des chaînes fluorées en augmentant leur cristallinité. Cet effet semble être fortement amplifié par la morphologie de surface et la rugosité. En conséquence, les connecteurs amides induisent la formation d'une barrière d'énergie supplémentaire entre l'état Cassie-Baxter et l'état Wenzel, qui stabilise l'état Cassie-Baxter.

Exemple 4 : Exemple de surfaces superhydrophobes sans fluor à partir de dérivés de 3,4-propylenedioxythiophène (ProDOT) :

a. Synthèse des composés

- 15 Le schéma de synthèse des composés ProDOT- H_n est repris ci-dessous :

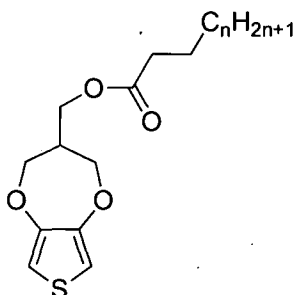


- 20 Pour la synthèse des composés, le précurseur hydroxylé ProDOT-OH ((3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepin-3-yl)méthanol a été obtenu par transesterification du 3,4-diméthoxythiophène avec du 2-(hydroxyméthyl)-propane-1,3-diol dans du toluène en présence d'une quantité catalytique d'acide p-toluènesulfonique. Ensuite, les monomères originaux (ProDOT- H_n pour lesquels $n = 4, 6$ et 8) ont été obtenus par greffage d'alkyles acides sur du

ProDOT-OH par une réaction d'estérification en présence de Chlorhydrate de N-(3-diméthylamino-propyl)-N'-éthylcarbodiimide (EDC) et de (diméthylamino) pyridine (DMAP) dans du dichlorométhane.

Les monomères sont ensuite purifiés par chromatographie sur colonne (gel de silice, éluant: dichlorométhane/cyclohexane 9:1).

La formule générale des composés obtenus est la suivante :



Les composés synthétisés pour cet exemple sont les suivants :

- ProDOT-H₈ : (3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]diox-epin-3-yl)methyl undecanoate ;
- ProDOT-H₆ : (3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]diox-epin-3-yl)methyl nonanoate ; et
- ProDOT-H₄ : (3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]diox-epin-3-yl)methyl heptanoate.

L'électropolymérisation des monomères a été étudiée en utilisant deux solvants différents (l'acétonitrile et le dichlorométhane). Toutes les expériences ont été réalisées avec 0,1 M d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium et 0,01 M de monomère dans une cellule à trois électrodes.

L'électrode de travail est soit un disque de platine permettant d'étudier les paramètres électrochimiques des monomères et polymères, soit une plaque en or permettant d'étudier les propriétés des films polymères électrolytiques. La contre-électrode est une barre de carbone vitreux, et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé.

Tout d'abord, le potentiel d'oxydation du monomère a été mesuré par une méthode de voltampérométrie cyclique rapide (1 cycle de 0 à 2V à 0,1 Vs⁻¹). Ensuite, pour étudier l'aptitude à la polymérisation des films, une voltampérométrie cyclique plus faible est effectuée: dix balayages de -1V à

un potentiel légèrement plus faible que le potentiel d'oxydation du monomère à 0,02 Vs⁻¹.

La même expérience de voltampérométrie cyclique est également effectuée dans une solution exempte de monomère, afin de vérifier la stabilité du polymère.

Afin d'étudier les caractéristiques des surfaces de polymères électrodéposées, une plaque d'or d'environ 1 cm² remplace le disque de platine comme électrode de travail. Les films sont déposés à l'aide d'une méthode de chronoampérométrie avec différentes charges de dépôt: 25, 50, 100, 200 et 300 mC/cm².

La mouillabilité de surface a été déterminée en mesurant les angles de contact statiques (CA) sur l'eau ($\gamma_{\text{eau}}; \gamma_L = 72,8 \text{ mN/m}$).

La morphologie des surfaces a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et la rugosité a été évaluée par profilométrie optique.

b. Electrochimie :

Les potentiels d'oxydation des différents monomères, listés dans le tableau 3 ci-dessous, sont plus élevés dans le dichlorométhane que dans l'acétonitrile. La capacité d'électropolymérisation est plus élevée dans l'acétonitrile que dans du dichlorométhane:

Tableau 3: Potentiel d'oxydation des monomères

Polymère	E ^{ox} dans l'acétonitrile [V vs. SCE]	E ^{ox} dans le dichlorométhane [V vs. SCE]
ProDOT-H ₈	1,56	1,91
ProDOT-H ₆	1,59	1,91
ProDOT-H ₄	1,58	1,91

L'influence de la nature ou de la longueur des substituants hydrophobes est négligeable.

Les films polymères ont ensuite été électrodéposés par voltampérométrie cyclique (10 cycles) afin d'étudier la croissance et la stabilité des films.

La figure 12 montre les Voltamogrammes cycliques obtenus pour les polymères avec des pics d'oxydation et de réduction.

Chaque polymère s'est parfaitement agrandi à la fois dans l'acétonitrile et dans le dichlorométhane, de façon constante après chaque cycle.

Afin d'étudier leur stabilité, l'électrode de travail a été mise dans une solution sans monomère et dix cycles ont été effectués afin de visualiser s'il y a ou non une perte de signal. Les PProDOT-Hn sont relativement stables dans l'acétonitrile. En revanche, ils sont moins stables dans le dichlorométhane car une fraction de polymère s'est décrochée après chaque cycle.

c. Mesures de mouillage de surface :

Différentes mesures de mouillage ont été réalisées pour les polymères, dans des solvants différents. Les résultats de ces tests sont repris dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4 : Propriétés hydrofuges des polymères PProDOT; Qs = 100 mC/cm²

Polymère	Solvant	CA _{eau} / °	H _{eau} / °	α _{eau} / °
PProDOT-H ₈	Acétonitrile	132.1	-	-
	Dichlorométhane	130.7	-	-
PProDOT-H ₆	Acétonitrile	155.0	Comportement collant	
	Dichlorométhane	129.3	-	-
PProDOT-H ₄	Acétonitrile	117.4	-	-
	Dichlorométhane	118.6	-	-

Le tableau 4 ci-dessus démontre que les polymères PProDOT-H8 et PProDOT-H4 sont hydrophobes, tandis que le polymère PProDOT-H6 est, quant à lui, superhydrophobe, avec un comportement collant. Ceci signifie qu'une goutte d'eau reste attachée à la surface, même si la surface est perturbée.

Le solvant d'électropolymérisation Dichlorométhane a uniquement impacté le polymère PProDOT-H₆, alors que, pour les autres dérivés alkyles PProDOT aucun changement significatif de l'angle de contact à l'eau n'est observée.

Autrement dit, l'électropolymérisation dans le dichlorométhane ne fait pas varier la mouillabilité à l'eau des polymères PProDOT-H4 et PProDOT-H8 mais a un impact significatif sur le PProDOT-H6 (diminution de 25.7°).

d. Morphologie de la surface.

5 Afin de mieux comprendre les valeurs d'angle de contact, la morphologie de surface a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais).

La figure 13 reprend les images MEB des surfaces de polymères PProDOT-Hn.

10 Le polymère PProDOT-H6 électrodéposé dans de l'acétonitrile est composé d'agglomérats ou de fibres sur un tapis de nanofibres plus petites dont le diamètre est d'environ 100 nm. L'espace entre les agrégats semble être à l'origine du comportement collant de la surface polymérique PProDOT-H6.

15 A partir de ces images, on peut conclure que le dichlorométhane semble influencer la morphologie de surface des dérivés hydrocarbonés PProDOT. Ces polymères conduisent à des surfaces plus ou moins structurées dans l'acétonitrile où, comme dans le dichlorométhane, ils sont lisses avec de petits trous qui couvrent toute leur surface, quelle que soit la longueur de
20 la chaîne alkyle.

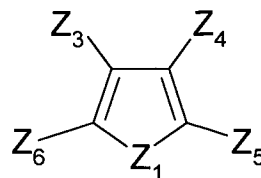
Comme cela est illustré aux figures 14 (a), (b) et (c), le diamètre des trous augmente lorsque la chaîne hydrocarbonée diminue. Pour le PProDOT-H₈, les trous ont un diamètre d'environ 400 nm, pour PProDOT-H₆, il est autour de 550 nm, et pour le PProDOT-H₄, le diamètre est d'environ 600 nm.

25 Par conséquent, si l'effet du solvant a déjà été précédemment identifié comme étant un facteur majeur dans l'électrodéposition de dérivés EDOT contenant des chaînes hydrocarbonées (surfaces structurées et lisses obtenues dans l'acétonitrile et le dichlorométhane, respectivement), cet exemple confirme que c'est également le cas pour les expériences réalisées.

30 En effet, il a été démontré que le solvant influence la solubilité des oligomères formés dans les premiers instants. Dans ces conditions électrochimiques, il a été montré que la taille des pores est contrôlée par la longueur de la chaîne hydrocarbonée greffée sur le cœur polymérisable ProDOT.

REVENDICATIONS

1. Monomère à courte chaîne fluorée de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, O, NH et N-W ;
- Z_3 est choisi parmi les atomes et groupements H, X_1 -W, X_1 -R₁-X₂, C(R₂)(R₃) ;
- Z_4 est choisi parmi les atomes et groupements W, X_1 -W, X_1 -R₁-X₂, C(R₂)(R₃) ;
- Z_5 et Z_6 représentent un atome H ou une chaîne hydrocarbonée comprenant 3 atomes de carbone ;

dans laquelle :

- o W représente $(CF_2)_qF$, $B_1-(CF_2)_pF$, Q_1-Z_2 ou $B_1-Q_1-Z_2$;
 - avec B_1 , B_2 , B_3 identiques ou différents choisis parmi les groupements : C_1 -C₂₀ alkyles, C_1 -C₂₀ alkényles, C_1 -C₂₀ alkynyles, C_6 -C₁₈ aryles, C_6 -C₁₈ hétéroaryles ;
 - avec Z_2 correspondant à A_1 , $CH(A_1)(A_2)$, $CH_2(A_1)$, $NH(A_1)$, $N(A_1)(A_2)$, $O(A_1)$ ou $S(A_1)$;
pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents représentent :
 $-B_2-(CF_2)_pF$,
 $-B_3-ph-Q_2-B_2-(CF_2)_pF$; « ph » désignant le groupe fonctionnel phényle ;
 - avec q et p compris entre 1 et 6 ;
 - avec Q_1 et Q_2 , identiques ou différents qui représentent OC(O), C(O), SC(O), NHC(O) ;
- o X_1 et X_2 ; identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes ou groupements O, S, NH ;
- o R_1 est choisi parmi les groupements $-CH(W)$, $-(CH_2)_{n1}-CH(W)-$;
 $-CH(W)-(CH_2)_{n1}$; $-(CH_2)_{n2}-CH(W)-(CH_2)_{n3}-$; et

$-(CH_2)_{n1}-$ lorsque Z_1 équivaut à N-W ; W étant tel que défini ci-dessus et n_1, n_2, n_3 , identiques ou différents, sont compris entre 1 et 12, la somme de $n_2 + n_3$ étant inférieure ou égale à 12 ;

o R_2 est une chaîne hydrocarbonée comprenant 3 atomes de carbone ;

5 o R_3 est choisi parmi les groupements W, X_1-W ou $X_1-R_1-X_2$;

et dans laquelle :

- lorsque Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$, ils sont reliés ensemble pour former un cycle ;

10 • lorsque Z_3 et/ou Z_4 correspondent à $C(R_2)(R_3)$, ils sont reliés à Z_6 et Z_5 , (Z_6 et Z_3) et (Z_5 et Z_4), pour former un cycle aromatique à 6 carbones, et lorsque R_3 correspond à $X_1-R_1-X_2$ alors Z_3 et Z_4 sont reliés entre eux et forment également un cycle ;

et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S ou un groupement NH :

15 • si Z_3 est un atome de H, alors Z_4 est choisi parmi les groupements: X_1-W ou $C(R_2)(R_3)$;

et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S ou le groupement N-W :

- si Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$ et n_1 est égal à 1 alors Q_1 est choisi parmi $C(O)$ et $NHC(O)$ de tel sorte que Z_2 correspond à $A_1, CH(A_1)(A_2), CH_2(A_1), NH(A_1), N(A_1)(A_2)$ ou $S(A_1)$.

20

2. Monomère selon la revendication 1, répondant à la formule générale (I), dans laquelle :

- Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S, NH et N-W ;
- Z_3 est choisi parmi les atomes et groupements H, X_1-W , $X_1-R_1-X_2$;
- 25 • Z_4 est choisi parmi les atomes et groupements W, X_1-W , $X_1-R_1-X_2$;
- Z_5 et Z_6 représentent un atome H;

dans laquelle :

o W représente $(CF_2)_4F$, $B_1-(CF_2)_4F$, Q_1-Z_2 ou $B_1-Q_1-Z_2$;

30 • avec B_1, B_2, B_3 identiques ou différents choisis parmi les groupements : C_1-C_{14} alkyles;

- avec Z_2 correspondant à $A_1, CH(A_1)(A_2), CH_2(A_1), NH(A_1), N(A_1)(A_2), O(A_1)$ ou $S(A_1)$;

pour lequel A_1 et A_2 , identiques ou différents représentent :

35

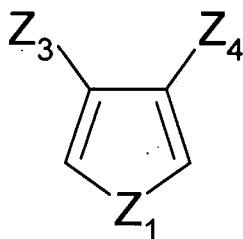
$-B_2-(CF_2)_4F$,

$-B_3-ph-Q_2-B_2-(CF_2)_4F$; « ph » désignant le groupe fonctionnel phényle ;

- avec Q_1 et Q_2 , identiques ou différents qui représentent $OC(O)$, $C(O)$, $SC(O)$, $NHC(O)$;
- o X_1 et X_2 ; identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes ou groupements O , S ;
- 5 o R_1 est choisi parmi les groupements $-CH(W)-$, $-(CH_2)_{n1}-CH(W)-$;
 $-CH(W)-(CH_2)_{n1}$; $-(CH_2)_{n2}-CH(W)-(CH_2)_{n3}-$; et
 $-(CH_2)_{n1}-$ lorsque Z_1 équivaut à $N-W$; W étant tel que défini ci-dessus et n_1 , n_2 , n_3 , identiques ou différents, sont compris entre 1 et 4, la somme de $n_2 + n_3$ étant inférieure ou égale à 4 ;
- 10 et dans laquelle :
 - lorsque Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$, ils sont reliés ensemble pour former un cycle ;
 et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S ou un groupement NH :
 - si Z_3 est un atome de H , alors Z_4 est choisi parmi les
 - 15 groupements: X_1-W ;
 et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S ou le groupement $N-W$:
 si Z_3 et Z_4 correspondent à $X_1-R_1-X_2$ et n_1 est égal à 1 alors Q_1 est choisi parmi $C(O)$ et $NHC(O)$ de tel sorte que Z_2 correspond à $A_1, CH(A_1)(A_2), CH_2(A_1), NH(A_1), N(A_1)(A_2)$ ou $S(A_1)$.

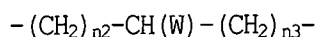
20

3. Monomère selon la revendication 2, de formule (II) suivante :



(II)

- dans laquelle :
- 25 • Z_1 est choisi parmi les atomes et groupements S , NH et $N-W$,
 - Z_3 et Z_4 représentent $X_1-R_1-X_2$ et sont reliés ensemble pour former un cycle ;
 - o X_1 et X_2 sont choisis parmi les atomes et groupements O et S ;
 - 30 o R_1 est choisi parmi les groupements suivants :
 $-CH(W)-$, $-(CH_2)_{n1}-CH(W)-$,
 $-CH(W)-(CH_2)_{n1}$,



o W représente $-\text{B}_1-(\text{CF}_2)_4\text{F}$, Q_1-Z_2 ou $\text{B}_1-\text{Q}_1-\text{Z}_2$ où Z_2 correspondant à A_1 , $\text{CH}(\text{A}_1)(\text{A}_2)$, $\text{CH}_2(\text{A}_1)$, $\text{NH}(\text{A}_1)$, $\text{N}(\text{A}_1)(\text{A}_2)$, $\text{O}(\text{A}_1)$ ou $\text{S}(\text{A}_1)$;

5 pour lequel A_1 et A_2 identiques ou différents représentent :

$-\text{B}_2-(\text{CF}_2)_4\text{F}$, avec B_1 , B_2 identiques ou différents choisis parmi les groupements : C_1-C_{14} alkyles,

avec Q_1 représentant $\text{OC}(\text{O})$, $\text{C}(\text{O})$, $\text{SC}(\text{O})$, $\text{NHC}(\text{O})$

10 n_1 , n_2 et n_3 identiques ou différents, sont compris entre 1 et 4, la somme de $n_2 + n_3$ étant inférieure ou égale à 4 ;

et dans laquelle lorsque Z_1 est un atome de S ou le groupement N-W :

si Z_3 et Z_4 correspondent à $\text{X}_1-\text{R}_1-\text{X}_2$ et n_1 est égal à 1 alors Q_1 est choisi parmi $\text{C}(\text{O})$ et $\text{NHC}(\text{O})$ de tel sorte que Z_2 correspond à A_1 ,

15 $\text{CH}(\text{A}_1)(\text{A}_2)$, $\text{CH}_2(\text{A}_1)$, $\text{NH}(\text{A}_1)$, $\text{N}(\text{A}_1)(\text{A}_2)$ ou $\text{S}(\text{A}_1)$.

4. Monomère selon l'une des revendications précédentes, choisi parmi les composés :

- 12-(2H-[1,4]dioxino[2,3-c]pyrrol-6(3H)-yl)-N-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl)dodecanamide ;
- S-((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]oxathiin-2-yl)methyl)4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanethioate ;
- (3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepin-3-yl)methyl4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanoate ;
- 25 • 6-(2H-[1,4]dioxino[2,3-c]pyrrol-6(3H)-yl)hexyl 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanoate ;
- 1-((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methyl)-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyl)urea ;
- 2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyl ((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methyl)carbamate ; et
- 30 • (2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methyl(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyl)carbamate ;
- 12-((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methoxy)-N-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-undecafluorohexyl)dodecanamide.

5. Couche polymérique ou copolymérique superoléophobe et/ou superhydrophobe composée d'un ou plusieurs monomères selon l'une des revendications 1 à 4.

5- ~~6. Matériau superoléophobe et/ou superhydrophobe comprenant d'une part un~~
premier constituant qui est un substrat conducteur ou préalablement rendu
conducteur :

- dont la surface est modifiée par traitement chimique et/ou
physique ;
- 10 et/ou
- intégrant au moins une première couche conductrice promoteur
d'adhésion ;

et d'autre part au moins une couche polymérique ou copolymérique selon la
revendication 5.

15

7. Utilisation d'un matériau selon la revendication 6 comme matériau anti-
adhésion.

20

8. Utilisation d'un matériau selon la revendication 6 comme matériau
antifriction.

9. Utilisation d'un matériau selon la revendication 6 comme matériau
anticorrosion.

1/11

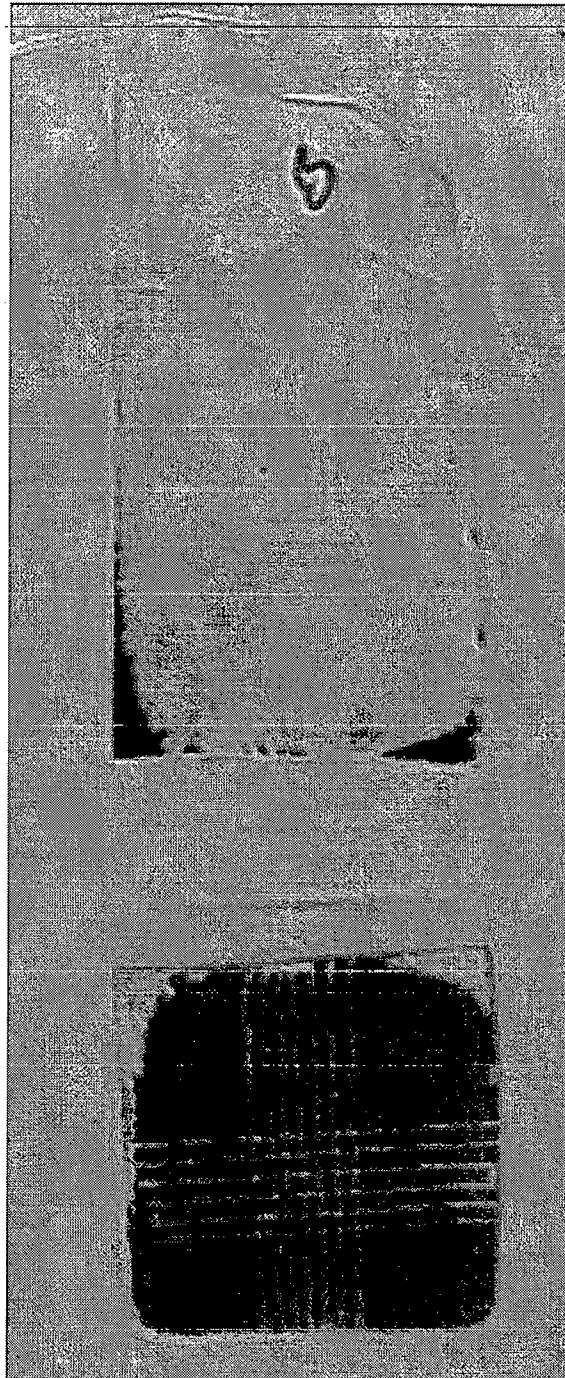


Figure 1

2/11

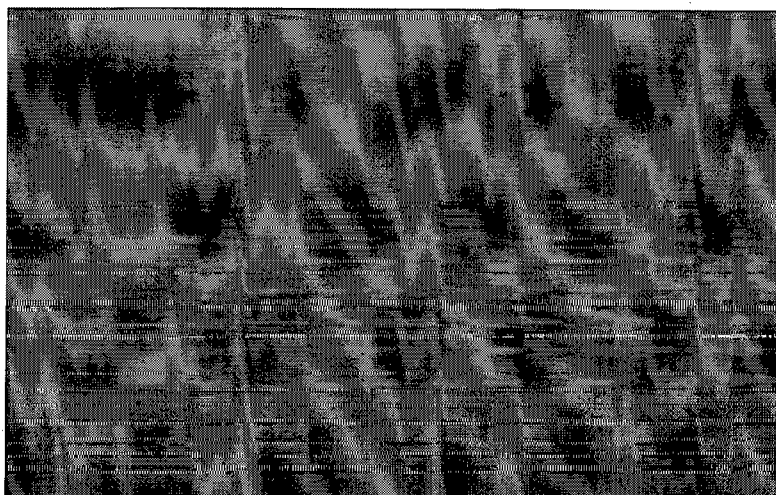


Figure 2

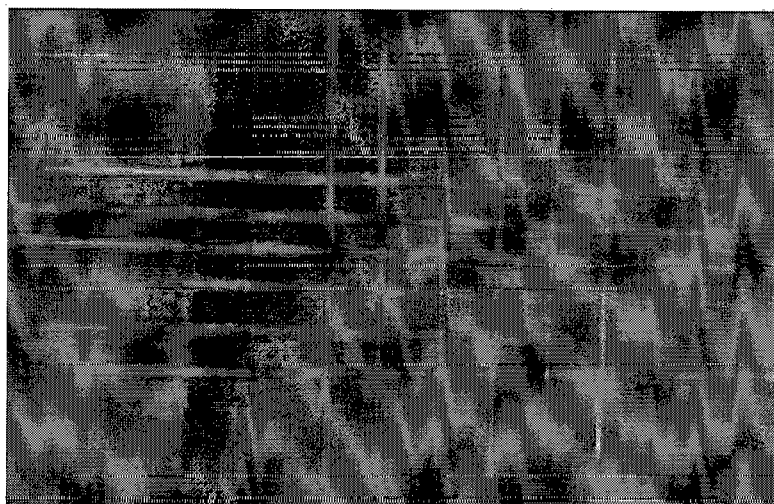


Figure 3

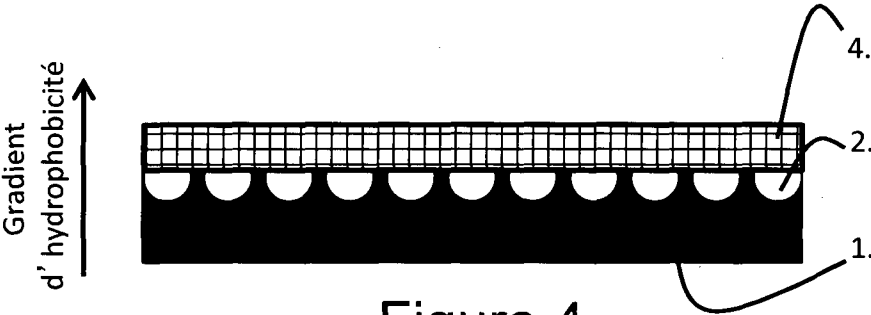


Figure 4



Figure 5

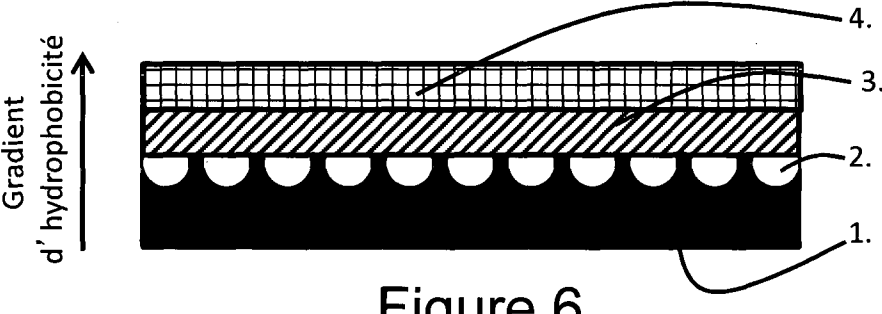


Figure 6

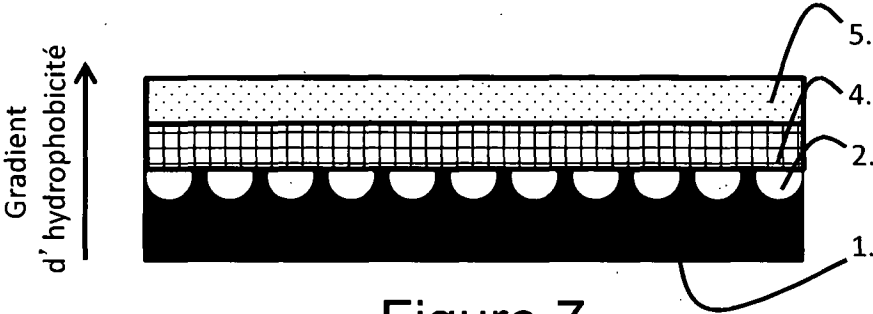


Figure 7

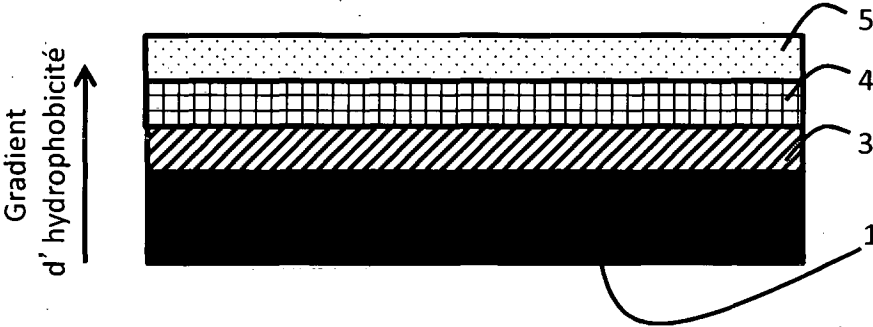


Figure 8

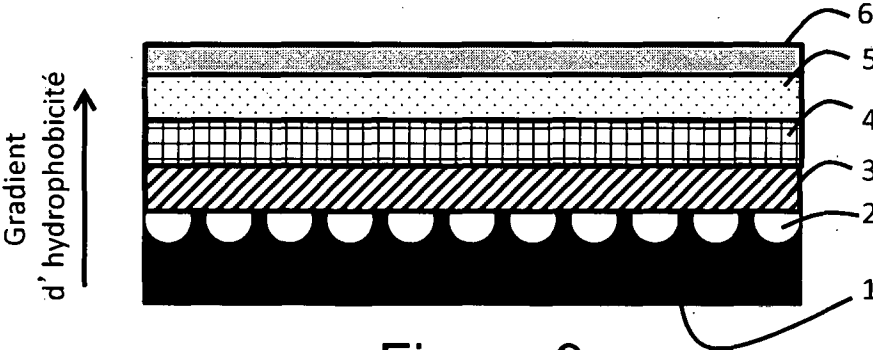


Figure 9

5/11

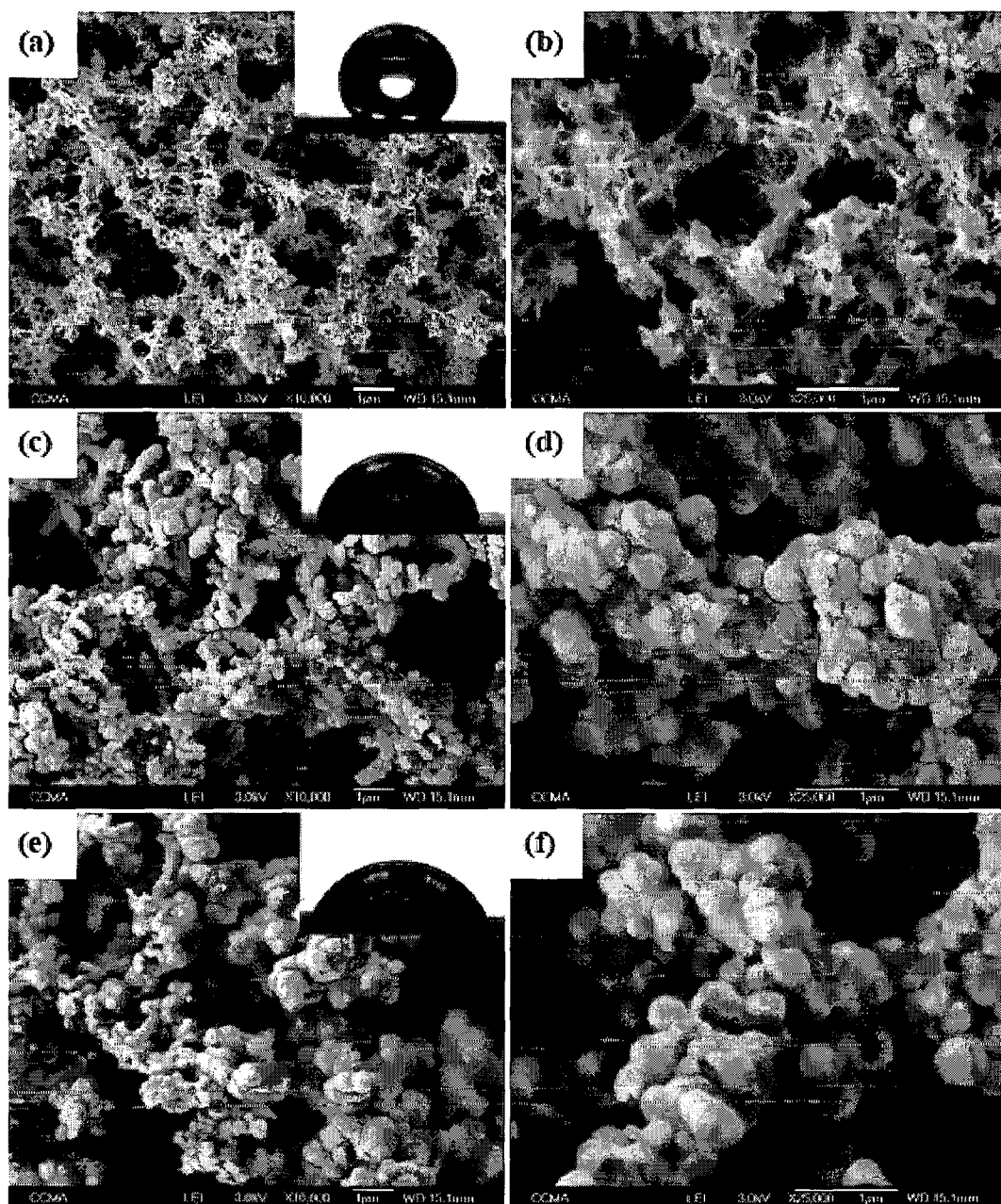


Figure 10

6/11

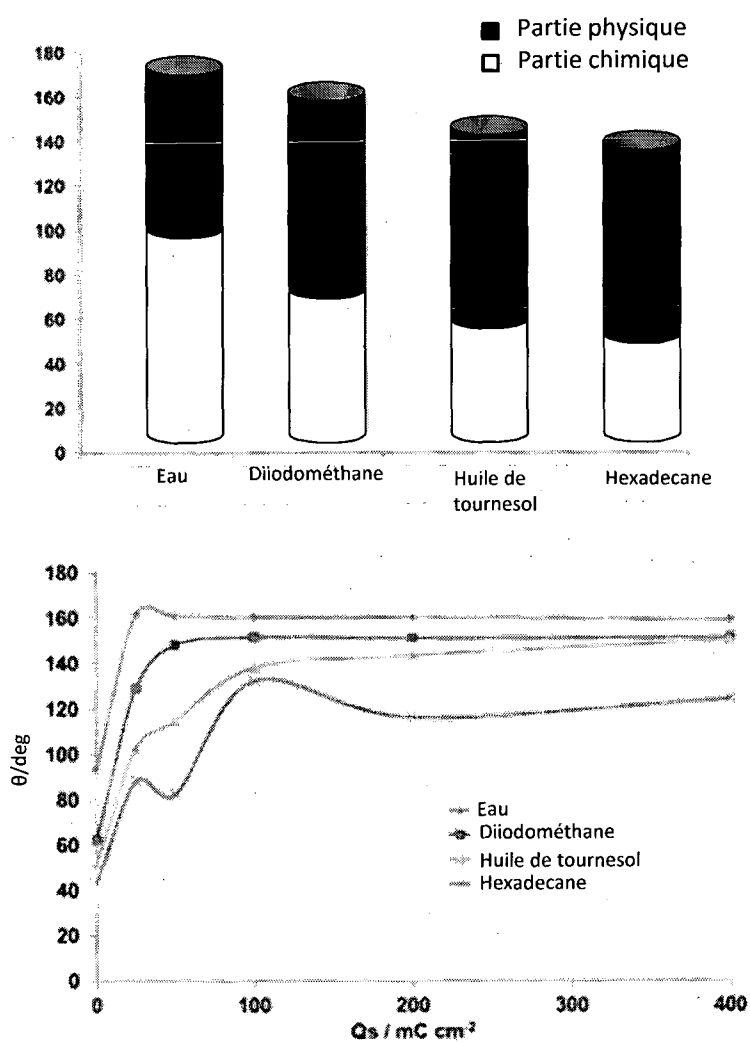
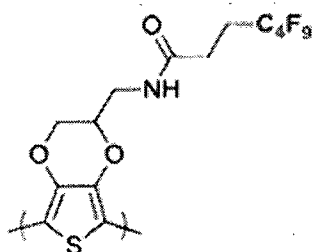


Figure 11a

7/11

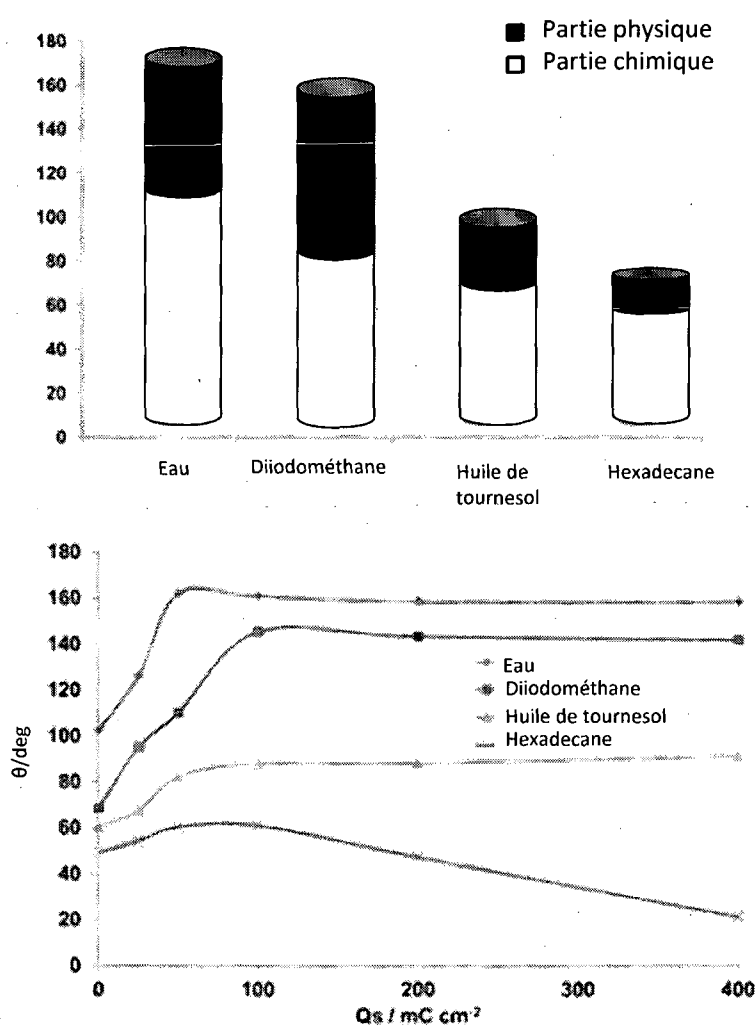
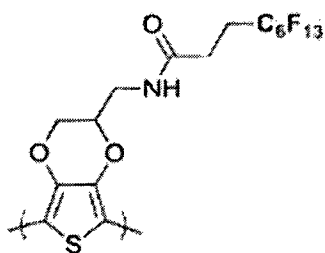


Figure 11b

8/11

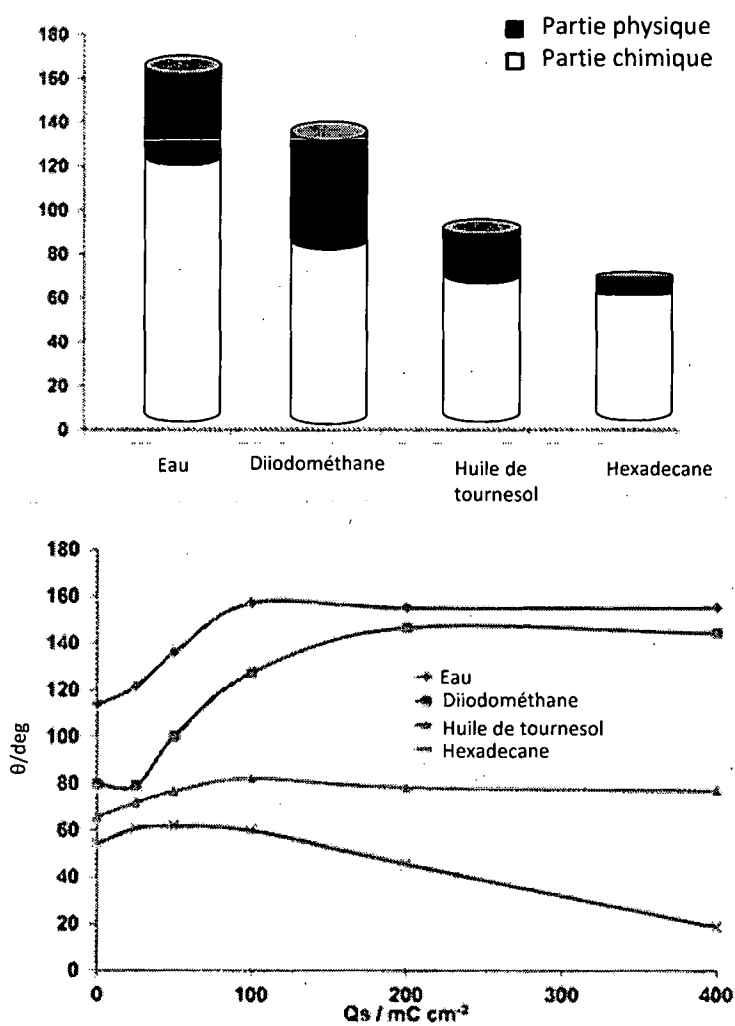
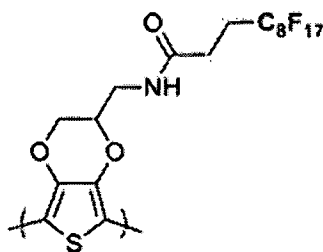


Figure 11c

9/11

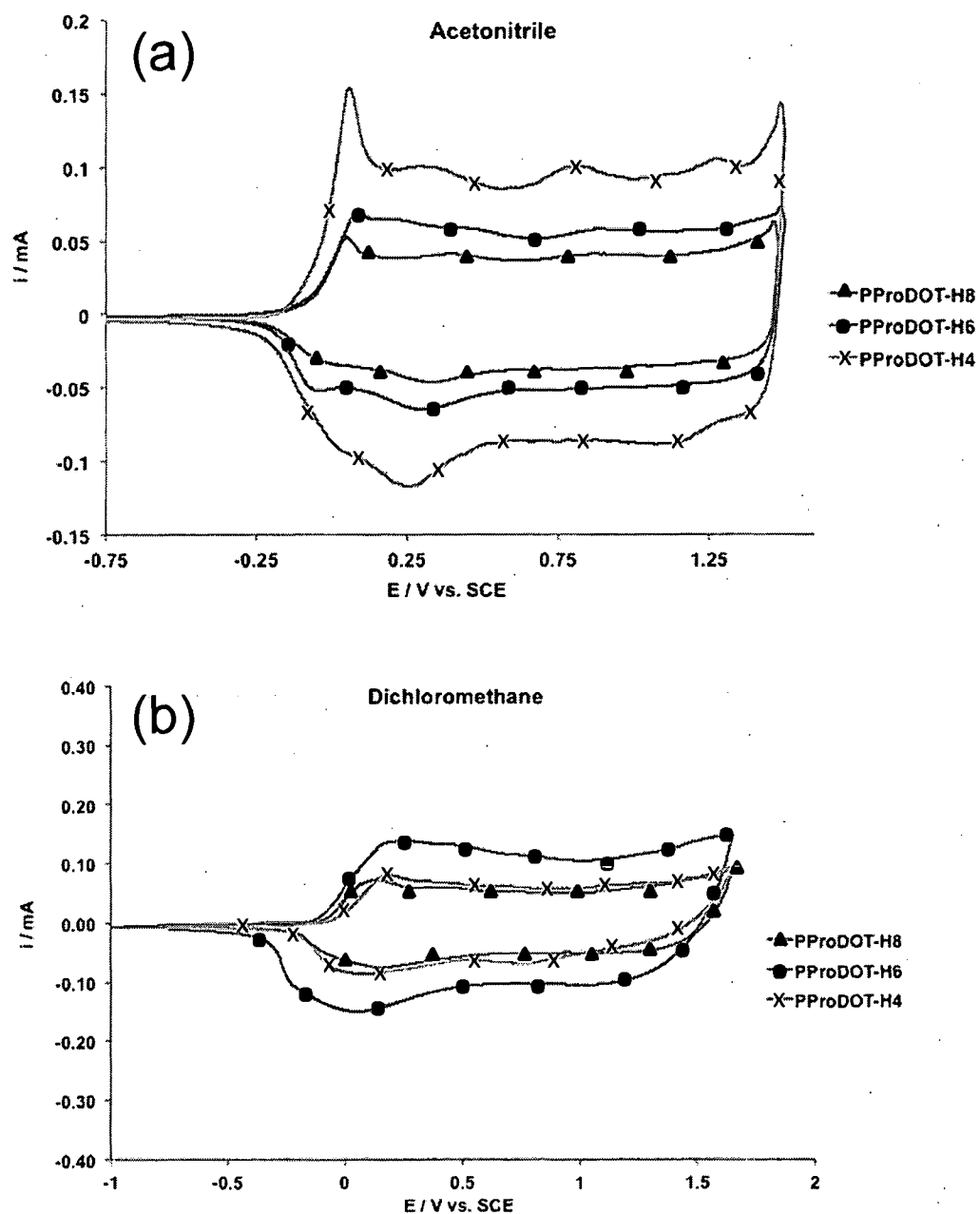
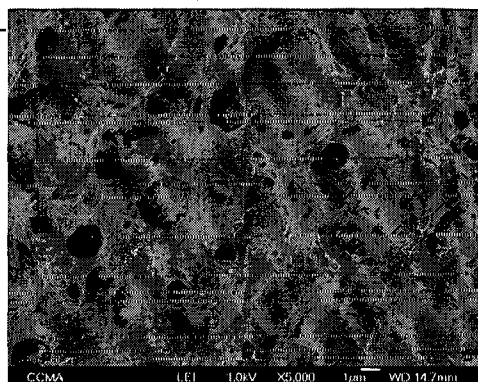
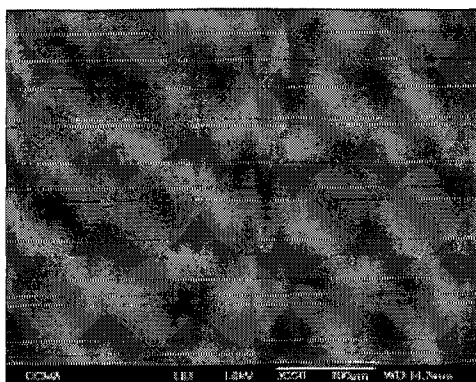


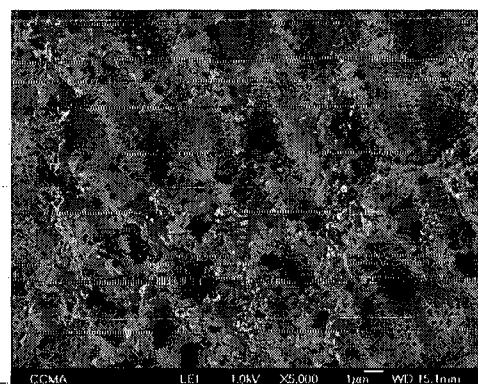
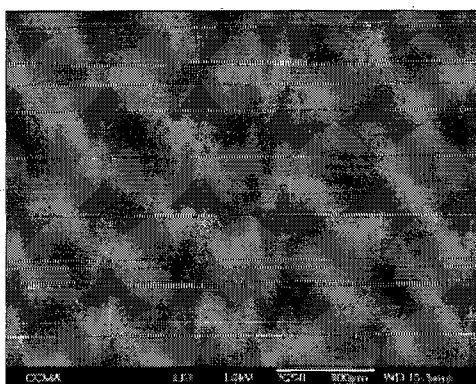
Figure 12

10/11

(a)

PProDOT-H₄

(b)

PProDOT-H₆

(c)

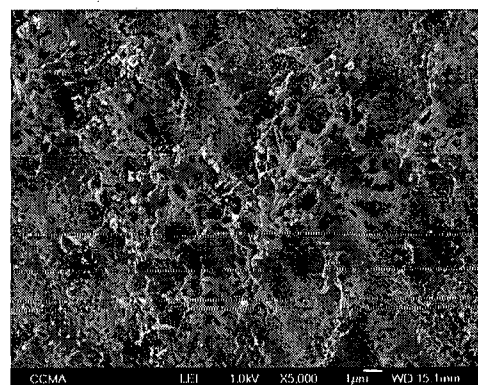
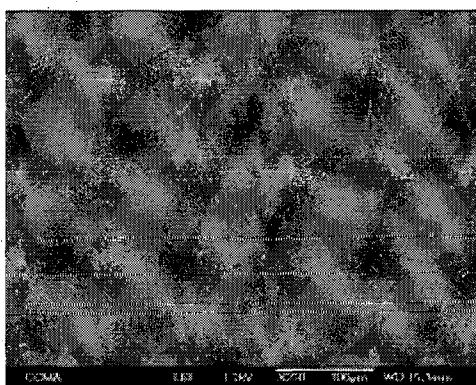
PProDOT-H₈

Figure 13

11/11

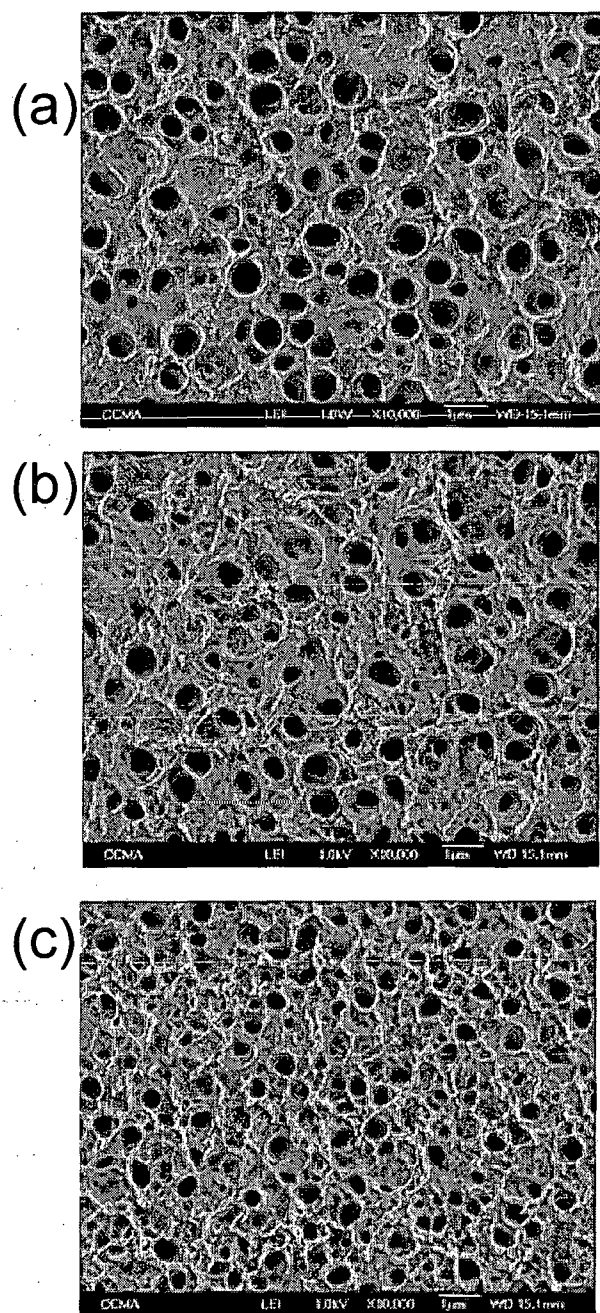


Figure 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/000115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07D497/04 C08J5/18 C09D5/16 C07D495/04 C09K3/18 ADD.		
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) C07D C08J C09D C09K		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/082662 A1 (DU PONT [US]; ROSTOVTSEV VSEVOLOD [US]; HSU CHE-HSIUNG [US]; DUBOIS CH) 10 July 2008 (2008-07-10) page 37, line 18 - line 19; compounds EDOT-CH2-OCF2CHFOCF2CF2S03H -----	1-9
X	US 2004/072987 A1 (GROENENDAAL BERT [BE] ET AL) 15 April 2004 (2004-04-15) page 15; claims 1, 8 -----	1,5
A		2-4,6-9
A	MELANIE WOLFS ET AL: "Analogy of morphology in electrodeposited hydrocarbon and fluorocarbon polymers", RSC ADVANCES, vol. 3, no. 2, 1 January 2013 (2013-01-01) , page 647, XP055099519, ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/c2ra22307d page 647; compounds E0TT-0Fn ----- -/-	1-9
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 September 2014		Date of mailing of the international search report 26/09/2014
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 Jeanjean, Fabien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/000115

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 2004/214985 A1 (MARTIN BRETT D [US] ET AL) 28 October 2004 (2004-10-28) page 5; claim 1 -----	1-9
A	MIRELA BALOG ET AL: "A versatile building block for EDOT or PEDOT functionalization", NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, vol. 32, no. 7, 1 January 2008 (2008-01-01), page 1183, XP055099506, ISSN: 1144-0546, DOI: 10.1039/b715568a page 1184; compound 7 -----	1-9
X	ZUO L ET AL: "Synthesis and characterization of perfluorohexylated poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, ELSEVIER, NL, vol. 125, no. 10, 1 October 2004 (2004-10-01), pages 1441-1446, XP004579046, ISSN: 0022-1139, DOI: 10.1016/J.JFLUCHEM.2004.04.011 page 1442; compound 5 -----	1,5
A	----- WO 2005/000956 A2 (A123 SYSTEMS INC [US]; GOZDZ ANTONI S [US]; LOXLEY ANDREW L [US]; PULL) 6 January 2005 (2005-01-06) page 19 - page 20; compounds (VI)-(IX) -----	2-4,6-9
A	----- WO 2005/000956 A2 (A123 SYSTEMS INC [US]; GOZDZ ANTONI S [US]; LOXLEY ANDREW L [US]; PULL) 6 January 2005 (2005-01-06) page 19 - page 20; compounds (VI)-(IX) -----	1-9
X	THIERRY DARMANIN ET AL: "Superhydrophobic Fiber Mats by Electrodeposition of Fluorinated Poly(3,4-ethyleneoxythiathiophene)", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 133, no. 39, 5 October 2011 (2011-10-05), pages 15627-15634, XP055099514, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja205283b page 15628; compounds EDOT, EOTT page 15633 -----	1-9
X	THIERRY DARMANIN ET AL: "Molecular Design of Conductive Polymers To Modulate Superoleophobic Properties", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 131, no. 22, 10 June 2009 (2009-06-10), pages 7928-7933, XP055101368, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja901392s page 7931; table 2; compounds 1, 3, Poly1, Poly3 page 7933 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/000115

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008082662 A1	10-07-2008	EP 2125928 A1 JP 5059874 B2 JP 2010514903 A KR 20090106558 A TW 200842141 A US 2008166564 A1 WO 2008082662 A1	02-12-2009 31-10-2012 06-05-2010 09-10-2009 01-11-2008 10-07-2008 10-07-2008
US 2004072987 A1	15-04-2004	AU 2003274121 A1 DE 60306670 T2 EP 1551847 A1 JP 4674159 B2 JP 2006515315 A US 2004072987 A1 WO 2004031192 A1	23-04-2004 28-06-2007 13-07-2005 20-04-2011 25-05-2006 15-04-2004 15-04-2004
US 2004214985 A1	28-10-2004	US 2004214985 A1 WO 2005020293 A2	28-10-2004 03-03-2005
WO 2005000956 A2	06-01-2005	US 2005034993 A1 WO 2005000956 A2	17-02-2005 06-01-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/000115

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07D497/04 C08J5/18 C09D5/16 C07D495/04 C09K3/18 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07D C08J C09D C09K		
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, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2008/082662 A1 (DU PONT [US]; ROSTOVTSEV VSEVOLOD [US]; HSU CHE-HSIUNG [US]; DUBOIS CH) 10 juillet 2008 (2008-07-10) page 37, ligne 18 - ligne 19; composés EDOT-CH2-OCF2CHFOCF2CF2S03H -----	1-9
X	US 2004/072987 A1 (GROENENDAAL BERT [BE] ET AL) 15 avril 2004 (2004-04-15) page 15; revendications 1, 8 -----	1,5
A	----- -/--	2-4,6-9
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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 15 septembre 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 26/09/2014
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 Jeanjean, Fabien

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	MELANIE WOLFS ET AL: "Analogy of morphology in electrodeposited hydrocarbon and fluorocarbon polymers", RSC ADVANCES, vol. 3, no. 2, 1 janvier 2013 (2013-01-01), page 647, XP055099519, ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/c2ra22307d page 647; composés EOTT-OFn -----	1-9
A	US 2004/214985 A1 (MARTIN BRETT D [US] ET AL) 28 octobre 2004 (2004-10-28) page 5; revendication 1 -----	1-9
A	MIRELA BALOG ET AL: "A versatile building block for EDOT or PEDOT functionalization", NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, vol. 32, no. 7, 1 janvier 2008 (2008-01-01), page 1183, XP055099506, ISSN: 1144-0546, DOI: 10.1039/b715568a page 1184; composé 7 -----	1-9
X	ZUO L ET AL: "Synthesis and characterization of perfluorohexylated poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, ELSEVIER, NL, vol. 125, no. 10, 1 octobre 2004 (2004-10-01), pages 1441-1446, XP004579046, ISSN: 0022-1139, DOI: 10.1016/J.JFLUCHEM.2004.04.011 page 1442; composé 5 -----	1,5
A	WO 2005/000956 A2 (A123 SYSTEMS INC [US]; GOZDZ ANTONI S [US]; LOXLEY ANDREW L [US]; PULL) 6 janvier 2005 (2005-01-06) page 19 - page 20; composés (VI)-(IX) -----	2-4,6-9
A	WO 2005/000956 A2 (A123 SYSTEMS INC [US]; GOZDZ ANTONI S [US]; LOXLEY ANDREW L [US]; PULL) 6 janvier 2005 (2005-01-06) page 19 - page 20; composés (VI)-(IX) -----	1-9
X	THIERRY DARMANIN ET AL: "Superhydrophobic Fiber Mats by Electrodeposition of Fluorinated Poly(3,4-ethyleneoxythiathienophene)", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 133, no. 39, 5 octobre 2011 (2011-10-05), pages 15627-15634, XP055099514, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja205283b page 15628; composés EDOT, EOTT page 15633 ----- -/--	1-9

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	THIERRY DARMANIN ET AL: "Molecular Design of Conductive Polymers To Modulate Superoleophobic Properties", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 131, no. 22, 10 juin 2009 (2009-06-10), pages 7928-7933, XP055101368, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja901392s page 7931; tableau 2; composés 1, 3, Poly1, Poly3 page 7933 -----	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/000115

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008082662	A1	10-07-2008	EP 2125928 A1	02-12-2009
			JP 5059874 B2	31-10-2012
			JP 2010514903 A	06-05-2010
			KR 20090106558 A	09-10-2009
			TW 200842141 A	01-11-2008
			US 2008166564 A1	10-07-2008
			WO 2008082662 A1	10-07-2008

US 2004072987	A1	15-04-2004	AU 2003274121 A1	23-04-2004
			DE 60306670 T2	28-06-2007
			EP 1551847 A1	13-07-2005
			JP 4674159 B2	20-04-2011
			JP 2006515315 A	25-05-2006
			US 2004072987 A1	15-04-2004
			WO 2004031192 A1	15-04-2004

US 2004214985	A1	28-10-2004	US 2004214985 A1	28-10-2004
			WO 2005020293 A2	03-03-2005

WO 2005000956	A2	06-01-2005	US 2005034993 A1	17-02-2005
			WO 2005000956 A2	06-01-2005
