



(11) **EP 2 082 014 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
14.02.2018 Bulletin 2018/07

(51) Int Cl.:
C10M 105/14 ^(2006.01) **C10M 173/02** ^(2006.01)
G04B 15/14 ^(2006.01) **G04B 31/08** ^(2006.01)
C10N 30/06 ^(2006.01) **C10N 40/06** ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **07816221.1**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/CH2007/000538

(22) Date de dépôt: **31.10.2007**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2008/052378 (08.05.2008 Gazette 2008/19)

(54) **MONTRE**

WATCH

WATCH

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorité: **02.11.2006 EP 06405460**

(43) Date de publication de la demande:
29.07.2009 Bulletin 2009/31

(73) Titulaire: **ROLEX SA**
1211 Genève 26 (CH)

(72) Inventeur: **BONARD, Jean-Marc**
CH-1004 Lausanne (CH)

(74) Mandataire: **Moinas & Savoye SARL**
19A, rue de la Croix-d'Or
1204 Genève (CH)

(56) Documents cités:
EP-A1- 2 014 748 WO-A-2007/126057
CH-B5- 570 645 FR-A- 717 014
FR-A- 1 208 799 FR-A- 1 397 862
JP-A- 2007 316 046 US-A- 2 355 616
US-A- 2 794 037

EP 2 082 014 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

Description pour l'(les) Etat(s) contractant(s) suivant(s) : AT, BE, CH, DK, ES, GR, IT, LI, LU, MC, NL, SE

- 5 **[0001]** La présente invention se rapporte à une montre, notamment à une montre mécanique, dont certaines des pièces mobiles au moins sont lubrifiées par des agents à très faible coefficient de frottement.
- [0002]** On sait que l'un des problèmes majeurs qui se pose en horlogerie, particulièrement dans le domaine de la montre-bracelet chronomètre, est d'assurer un frottement aussi bas que possible entre les pièces en mouvement relatif les unes par rapport aux autres, compte tenu de la faible réserve d'énergie dont on dispose.
- 10 **[0003]** Habituellement, la lubrification est assurée, entre les pièces en mouvement relatif, généralement en acier et en rubis, par des huiles bien connues dans le domaine technique considéré, qui produisent des coefficients de frottement bas, par exemple $< 0,1$ à la température de 23°C . On citera à cet égard l'huile connue sous le nom de Huile 941, à côté d'autres lubrifiants qui peuvent être également utilisés, en particulier des mélanges d'huiles synthétiques de type poly-alphaoléfine (PAO) comprenant comme additifs du monooléate de glycérol (GMO).
- 15 **[0004]** Comme cela est décrit par ailleurs par Kano et al, Tribology Letters 18 (2) février 2005, il s'est avéré possible d'obtenir de meilleurs coefficients de frottement encore, typiquement $\leq 0,06$, de préférence $\leq 0,05$, à la température de 80°C , en intercalant un film de carbone entre les surfaces en frottement, c'est-à-dire en combinant le dépôt d'un film de carbone dur sur au moins l'une des surfaces en glissement avec l'utilisation d'un additif à groupe -OH comme le GMO dans le lubrifiant. Dans cet article, il est question de glissement de surfaces contenant des groupes -OH et les auteurs font l'hypothèse, qu'ils indiquent immédiatement comme étant à vérifier par des travaux analytiques, que les groupes
- 20 -OH glissent les uns contre les autres en étant accrochés sur la surface par l'intermédiaire du film contenant les groupes C.
- [0005]** On a cependant vite remarqué que l'interposition d'un film contenant du carbone, si elle donnait d'excellents résultats pour le frottement de pièces travaillant à haute température, par exemple à 80°C , en particulier dans des moteurs d'automobiles, ne convenait pas en revanche pour des pièces travaillant à basse température comme dans
- 25 l'horlogerie. La lubrification obtenue ne montre aucun progrès par rapport à une lubrification de type traditionnel.
- [0006]** US 2,355,616 décrit une montre dont certaines des pièces mobiles sont lubrifiées par un alcool ou polyol.
- [0007]** De façon surprenante, on a alors constaté que l'on pouvait obtenir des résultats nettement meilleurs en supprimant la couche de carbone intermédiaire, et en associant directement une ou des surfaces d'oxyde ayant une affinité pour les groupes hydrophiles et un composé contenant un ou plusieurs groupes hydrophiles. C'est précisément l'objet
- 30 de l'invention, qui concerne donc une montre, notamment une montre mécanique, dont certaines des pièces mobiles au moins sont lubrifiées par des agents à très faible coefficient de frottement. On parlera ici et dans la suite de l'exposé de "très faible coefficient de frottement" pour des valeurs de ce coefficient inférieures ou égales à $0,06$.
- [0008]** Une telle montre comprend une première pièce en glissement relatif sur une deuxième pièce, la première pièce étant formée d'oxyde ou comportant une couche d'oxyde en surface, la surface de glissement ayant une affinité chimique avec des groupes hydrophiles, ainsi que, sur la surface de glissement de la première pièce, au moins un composé
- 35 contenant un ou plusieurs groupes hydrophiles choisis parmi les polyols en C_3 - C_9 ayant un tiers au moins de groupes -OH par rapport au nombre d'atomes de carbone.
- [0009]** Ce composé peut être un mélange et peut contenir, par exemple, une autre substance contenant des groupes hydrophiles, telle que l'eau.
- 40 **[0010]** Le polyol en C_3 - C_9 peut être choisi par exemple dans le groupe comprenant le glycérol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), le propylène glycol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$), le diéthylène glycol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$), le 1,6-hexanediol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$), le 1,2,6-hexanetriol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$), le triéthylène glycol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$), le diglycérol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_5$), le triglycérol ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_7$), la triéthanolamine ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$). Comme on le voit, la chaîne carbonée du polyol peut comprendre des atomes de O ou de N.
- [0011]** Le glycérol est un alcool en C_3 contenant 3 groupes -OH, le propylène glycol un alcool en C_3 contenant 2 groupes -OH, le diéthylène glycol un alcool en C_4 comprenant 2 groupes -OH et 1 atome de O dans la chaîne, le 1,6-hexanediol un alcool en C_6 comprenant 2 groupes -OH, le 1,2,6-hexanetriol un alcool en C_6 comprenant 3 groupes -OH, le triéthylène glycol un alcool en C_6 comprenant 2 groupes -OH et deux atomes de O dans la chaîne, le diglycérol un alcool en C_6 comprenant 4 groupes -OH et 1 atome de O dans la chaîne, le triglycérol un alcool en C_9 comprenant 5 groupes -OH et 2 atomes de O dans la chaîne et la triéthanolamine un alcool en C_6 comprenant 3 groupes -OH et un
- 50 atome de N.
- [0012]** La deuxième surface peut avoir, elle aussi, une affinité chimique avec des groupes hydrophiles et être, par exemple formée d'oxyde ou comporter en surface une couche d'oxyde, au même titre que la première surface. Elle peut être également métallique ou en alliage métallique.
- [0013]** Ainsi, l'une des pièces en glissement relatif peut être en céramique, notamment en alumine ou en zircone, plus particulièrement en rubis ou saphir, et l'autre des pièces en glissement relatif peut être en fer, acier, par exemple en acier 20AP, ou autre alliage de fer, ou encore en laiton, aluminium, titane, cuprobéryllium, silicium, nickel, nickel-phosphore ou leurs alliages. La pièce en question peut être une pièce présentant un revêtement de surface, obtenu par exemple par dépôt galvanique d'or, d'or-cuivre-cadmium et or, de nickel, de rhodium, d'étain-nickel. Elle peut également

EP 2 082 014 B1

présenter une surface traitée par anodisation, comme dans le cas des pièces en alliage d'aluminium ou de titane. Elle peut aussi être modifiée par un traitement de surface comme l'oxydation, la carburation ou la nitruration. Entre les deux pièces en glissement relatif peut aussi se trouver une couche intermédiaire dite "épilame", bien connue en horlogerie et utilisée pour éviter l'étalement des lubrifiants.

[0014] On peut ainsi réaliser un excellent glissement entre une palette d'ancre en rubis ou zircone et une roue d'échappement en acier, ou encore entre un axe en acier et un palier en rubis ou zircone.

[0015] De préférence, le composé comprenant un ou plusieurs groupes hydrophiles est un polyol de bas poids moléculaire, par exemple du glycérol ou du glycérol aqueux. Ce composé agit comme lubrifiant en formant un film ou une pellicule entre les deux surfaces en mouvement.

[0016] On explique les propriétés de glissement exceptionnelles obtenues par l'interaction entre les groupes hydrophiles et les groupes oxygène au moyen de liaisons hydrogène. Il est possible aussi que les forces de Van der Waals interviennent aussi dans le phénomène.

[0017] L'invention sera mieux comprise en référence aux exemples 1 à 16 qui suivent, donnés à titre non limitatif, ainsi qu'à la figure unique annexée. Ces exemples, pour meilleure lisibilité, sont repris sous forme d'un tableau unique qui est complété par un exemple comparatif 17 concernant l'éthylène glycol et une série d'exemples comparatifs 18 à 24.

[0018] Les exemples 1 à 6 indiquent les résultats obtenus avec le glycérol aqueux sur divers couples de surfaces, tandis que les exemples 7 à 17 donnent les résultats obtenus avec d'autres composés que le glycérol pour le même couple de surfaces rubis-acier 20AP.

[0019] Ces résultats ont été obtenus sur tribomètre rectiligne alternatif, à l'aide d'un pion et d'un disque pour une force normale de 1.5 N correspondant à une pression de Hertz de 0.8 GPa, et une vitesse de 61.2 mm/s, pour une dizaine de milliers de cycles (soit une course totale de 200 m) au moins. Chaque valeur est une moyenne de 3 essais au moins. La température est typiquement de 23°C et le taux d'humidité relative typiquement de 35%. La quantité de lubrifiant déposée est de 1µl. Par cycle, on entend un frottement aller-retour d'une pièce contre l'autre.

[0020] Le coefficient de frottement, mesure standard en horlogerie, exprime le frottement dynamique et correspond au rapport entre la force tangentielle exercée pour maintenir le mouvement relatif entre les deux pièces et la force perpendiculaire exercée sur celles-ci.

[0021] L'acier 20AP est un acier au carbone trempable, composé de 1% de carbone, 0.4% de manganèse, 0.2% de plomb, 0.15% de silicium, 0.05% de soufre, et de fer pour le solde. Par "acier 20AP épilamé", on entend désigner un acier 20AP sur lequel a été déposé un épilame horloger classique, en l'occurrence celui vendu sous la marque Fixodrop FK/BS-10 par la maison Moebius et Fils à Allschwil (Suisse).

[0022] Le rubis est un rubis synthétique tel qu'utilisé habituellement en horlogerie et "glycérol à 85 %" signifie un liquide composé de glycérol à 85 % en poids et 15 % en poids d'eau (mutatis mutandis pour les exemples 13, 14 et 16).

[0023] "L'huile 941" est une huile commerciale, fabriquée par cette même maison Moebius, et correspond à un mélange d'un alkyl-aryl-monooléate et de deux diesters C₁₀-C₁₃, avec additifs anti-usure et extrême pression ; sa viscosité mesurée à 20°C est de 100 mm²/s.

[0024] "PAO+GMO" est un mélange d'huiles synthétiques de type polyalphaoléfine (PAO) avec une viscosité mesurée à 20°C de 100 mm²/s, et de 1% d'additif GMO (monooléate de glycérol).

[0025] Enfin "DLC", pour "diamond like carbon", désigne une couche de carbone très dur de type diamant, déposée en phase vapeur, en référence à l'article de Kano cité précédemment.

Tableau

	Lubrifiant	Matériau du pion	Matériau du disque	Coef. frottement
1	Glycérol à 85%	Acier 20AP	Rubis	0,02
2	Glycérol à 85%	Rubis	Acier 20AP	0,02
3	Glycérol à 85%	Rubis	Rubis	0,03
4	Glycérol à 85%	Rubis	Si	0,06
5	Glycérol à 85%	Rubis	Ni électroformé	0,04
6	Glycérol à 85%	Rubis	Acier 20AP épilamé	<0,02
7	Glycérol à 100%	Rubis	Acier 20AP	<0,02
8	1,2,6-hexanetriol	Rubis	Acier 20AP	0,05
9	Propylène glycol	Rubis	Acier 20AP	0,05
10	Triéthanolamine	Rubis	Acier 20AP	0,05
11	Triéthylène glycol	Rubis	Acier 20AP	0,05
12	α-α'-diglycerol	Rubis	Acier 20AP	0,06
13	Triglycérol à 68 %	Rubis	Acier 20AP	0,06

EP 2 082 014 B1

(suite)

	Lubrifiant	Matériau du pion	Matériau du disque	Coef. frottement
5	14 1,6-hexanediol à 86 %	Rubis	Acier 20AP	0,06
	15 Diéthylène glycol	Rubis	Acier 20AP	0,06
	16 1,6-hexanediol à 67,5 %	Rubis	Acier 20AP	0,06
	17 Ethylène glycol	Rubis	Acier 20AP	0,10
10	18 à sec	Acier 20AP	Rubis	0,64
	19 à sec	Acier 20AP+DLC	Rubis	0,17
	20 à sec	Acier 20AP+DLC	Rubis+DLC	0,09
	21 Huile 941	Acier 20AP	Rubis	0,08
	22 Huile 941	Acier 20AP+DLC	Rubis	0,09
15	23 PAO+GMO	Acier 20AP	Rubis	0,08
	24 PAO+GMO	Acier 20AP+DLC	Rubis	0,08

[0026] A la lecture du tableau, on ne pourra que constater les excellents résultats obtenus et l'abaissement des valeurs de coefficient de frottement par rapport aux solutions des exemples comparatifs 18 à 24 servant de valeurs de référence, les exemples "à sec" correspondant au glissement direct pièce contre pièce, sauf l'exemple 20 où est présente une couche de DLC. Le glycérol est le polyol qui donne parmi les meilleurs résultats et il s'agit d'un produit courant et aisé de mise en oeuvre. En revanche, on constatera à la lecture de l'exemple 17 que l'utilisation de l'éthylène glycol (C₂) n'est pas satisfaisante.

[0027] On se rapportera également à la figure unique annexée qui permet d'apprécier les résultats obtenus sur la durée et démontre que ceux-ci sont stables, même après de nombreux cycles.

Description pour l'(les) Etat(s) contractant(s) suivant(s) : DE, FR, GB

[0028] La présente invention se rapporte à une montre, notamment à une montre mécanique, dont certaines des pièces mobiles au moins sont lubrifiées par des agents à très faible coefficient de frottement.

[0029] On sait que l'un des problèmes majeurs qui se pose en horlogerie, particulièrement dans le domaine de la montre-bracelet chronomètre, est d'assurer un frottement aussi bas que possible entre les pièces en mouvement relatif les unes par rapport aux autres, compte tenu de la faible réserve d'énergie dont on dispose.

[0030] Habituellement, la lubrification est assurée, entre les pièces en mouvement relatif, généralement en acier et en rubis, par des huiles bien connues dans le domaine technique considéré, qui produisent des coefficients de frottement bas, par exemple < 0,1 à la température de 23°C. On citera à cet égard l'huile connue sous le nom de Huile 941, à côté d'autres lubrifiants qui peuvent être également utilisés, en particulier des mélanges d'huiles synthétiques de type poly-alphaoléfine (PAO) comprenant comme additifs du monooléate de glycérol (GMO).

[0031] Comme cela est décrit par ailleurs par Kano et al, Tribology Letters 18 (2) février 2005, il s'est avéré possible d'obtenir de meilleurs coefficients de frottement encore, typiquement ≤ 0,06, de préférence ≤ 0,05, à la température de 80°C, en intercalant un film de carbone entre les surfaces en frottement, c'est-à-dire en combinant le dépôt d'un film de carbone dur sur au moins l'une des surfaces en glissement avec l'utilisation d'un additif à groupe -OH comme le GMO dans le lubrifiant. Dans cet article, il est question de glissement de surfaces contenant des groupes -OH et les auteurs font l'hypothèse, qu'ils indiquent immédiatement comme étant à vérifier par des travaux analytiques, que les groupes -OH glissent les uns contre les autres en étant accrochés sur la surface par l'intermédiaire du film contenant les groupes C.

[0032] On a cependant vite remarqué que l'interposition d'un film contenant du carbone, si elle donnait d'excellents résultats pour le frottement de pièces travaillant à haute température, par exemple à 80°C, en particulier dans des moteurs d'automobiles, ne convenait pas en revanche pour des pièces travaillant à basse température comme dans l'horlogerie. La lubrification obtenue ne montre aucun progrès par rapport à une lubrification de type traditionnel.

[0033] US 2,355,616 décrit une montre dont certaines pièces mobiles sont lubrifiées par un alcool ou polyol.

[0034] De façon surprenante, on a alors constaté que l'on pouvait obtenir des résultats nettement meilleurs en supprimant la couche de carbone intermédiaire, et en associant directement une ou des surfaces d'oxyde ayant une affinité pour les groupes hydrophiles et un composé contenant un ou plusieurs groupes hydrophiles. C'est précisément l'objet de l'invention, qui concerne donc une montre, notamment une montre mécanique, dont certaines des pièces mobiles au moins sont lubrifiées par des agents à très faible coefficient de frottement. On parlera ici et dans la suite de l'exposé de "très faible coefficient de frottement" pour des valeurs de ce coefficient inférieures ou égales à 0,06.

[0035] Une telle montre comprend une première pièce en glissement relatif sur une deuxième pièce, la première pièce

étant formée d'oxyde ou comportant une couche d'oxyde en surface, la surface de glissement ayant une affinité chimique avec des groupes hydrophiles, ainsi que, sur la surface de glissement de la première pièce, au moins un composé contenant un ou plusieurs groupes hydrophiles choisis parmi les polyols en C₃-C₉ ayant un tiers au moins de groupes -OH par rapport au nombre d'atomes de carbone, ladite montre étant caractérisée en ce que:

- la montre comprend une couche épilame intercalaire entre les deux pièces ou
- le composé est choisi parmi le propylène glycol, le diéthylène glycol, le 1,6-hexanediol, le 1,2,6-hexanetriol, le triéthylène glycol, le diglycérol, le triglycérol et la triéthanolamine.

[0036] Ce composé peut être un mélange et peut contenir, par exemple, une autre substance contenant des groupes hydrophiles, telle que l'eau.

[0037] Le polyol en C₃-C₉ peut être choisi par exemple dans le groupe comprenant le glycérol (C₃H₈O₃), le propylène glycol (C₃H₈O₂), le diéthylène glycol (C₄H₁₀O₃), le 1,6-hexanediol (C₆H₁₄O₂), le 1,2,6-hexanetriol (C₆H₁₄O₃), le triéthylène glycol (C₆H₁₄O₄), le diglycérol (C₆H₁₄O₅), le triglycérol (C₉H₂₀O₇), la triéthanolamine (C₆H₁₅NO₃). Comme on le voit, la chaîne carbonée du polyol peut comprendre des atomes de O ou de N.

[0038] Le glycérol est un alcool en C₃ contenant 3 groupes -OH, le propylène glycol un alcool en C₃ contenant 2 groupes -OH, le diéthylène glycol un alcool en C₄ contenant 2 groupes -OH et 1 atome de O dans la chaîne, le 1,6-hexanediol un alcool en C₆ contenant 2 groupes -OH, le 1,2,6-hexanetriol un alcool en C₆ contenant 3 groupes -OH, le triéthylène glycol un alcool en C₆ contenant 2 groupes -OH et deux atomes de O dans la chaîne, le diglycérol un alcool en C₆ contenant 4 groupes -OH et 1 atome de O dans la chaîne, le triglycérol un alcool en C₉ contenant 5 groupes -OH et 2 atomes de O dans la chaîne et la triéthanolamine un alcool en C₆ contenant 3 groupes -OH et un atome de N.

[0039] La deuxième surface peut avoir, elle aussi, une affinité chimique avec des groupes hydrophiles et être, par exemple formée d'oxyde ou comporter en surface une couche d'oxyde, au même titre que la première surface. Elle peut être également métallique ou en alliage métallique.

[0040] Ainsi, l'une des pièces en glissement relatif peut être en céramique, notamment en alumine ou en zircone, plus particulièrement en rubis ou saphir, et l'autre des pièces en glissement relatif peut être en fer, acier, par exemple en acier 20AP, ou autre alliage de fer, ou encore en laiton, aluminium, titane, cuprobéryllium, silicium, nickel, nickel-phosphore ou leurs alliages. La pièce en question peut être une pièce présentant un revêtement de surface, obtenu par exemple par dépôt galvanique d'or, d'or-cuivre-cadmium et or, de nickel, de rhodium, d'étain-nickel. Elle peut également présenter une surface traitée par anodisation, comme dans le cas des pièces en alliage d'aluminium ou de titane. Elle peut aussi être modifiée par un traitement de surface comme l'oxydation, la carburation ou la nitruration. Entre les deux pièces en glissement relatif peut aussi se trouver une couche intermédiaire dite "épilame", bien connue en horlogerie et utilisée pour éviter l'étalement des lubrifiants.

[0041] On peut ainsi réaliser un excellent glissement entre une palette d'ancre en rubis ou zircone et une roue d'échappement en acier, ou encore entre un axe en acier et un palier en rubis ou zircone.

[0042] De préférence, le composé comprenant un ou plusieurs groupes hydrophiles est un polyol de bas poids moléculaire, par exemple du glycérol ou du glycérol aqueux. Ce composé agit comme lubrifiant en formant un film ou une pellicule entre les deux surfaces en mouvement.

[0043] On explique les propriétés de glissement exceptionnelles obtenues par l'interaction entre les groupes hydrophiles et les groupes oxygène au moyen de liaisons hydrogène. Il est possible aussi que les forces de Van der Waals interviennent aussi dans le phénomène.

[0044] L'invention sera mieux comprise en référence aux exemples 6 et 8 à 16 qui suivent, donnés à titre non limitatif, ainsi qu'à la figure unique annexée. Ces exemples, pour meilleure lisibilité, sont repris sous forme d'un tableau unique qui est complété par un exemple comparatif 17 concernant l'éthylène glycol et une série d'exemples comparatifs 18 à 24, 1 à 5 et 7.

[0045] Les exemples 1 à 6 indiquent les résultats obtenus avec le glycérol aqueux sur divers couples de surfaces, tandis que les exemples 7 à 17 donnent les résultats obtenus avec d'autres composés que le glycérol pour le même couple de surfaces rubis-acier 20AP.

[0046] Ces résultats ont été obtenus sur tribomètre rectiligne alternatif, à l'aide d'un pion et d'un disque pour une force normale de 1.5 N correspondant à une pression de Hertz de 0.8 GPa, et une vitesse de 61.2 mm/s, pour une dizaine de milliers de cycles (soit une course totale de 200 m) au moins. Chaque valeur est une moyenne de 3 essais au moins. La température est typiquement de 23°C et le taux d'humidité relative typiquement de 35%. La quantité de lubrifiant déposée est de 1µl. Par cycle, on entend un frottement aller-retour d'une pièce contre l'autre.

[0047] Le coefficient de frottement, mesure standard en horlogerie, exprime le frottement dynamique et correspond au rapport entre la force tangentielle exercée pour maintenir le mouvement relatif entre les deux pièces et la force perpendiculaire exercée sur celles-ci.

EP 2 082 014 B1

[0048] L'acier 20AP est un acier au carbone trempable, composé de 1% de carbone, 0.4% de manganèse, 0.2% de plomb, 0.15% de silicium, 0.05% de soufre, et de fer pour le solde. Par "acier 20AP épilamé", on entend désigner un acier 20AP sur lequel a été déposé un épilame horloger classique, en l'occurrence celui vendu sous la marque Fixodrop FK/BS-10 par la maison Moebius et Fils à Allschwil (Suisse).

[0049] Le rubis est un rubis synthétique tel qu'utilisé habituellement en horlogerie et "glycérol à 85 %" signifie un liquide composé de glycérol à 85 % en poids et 15 % en poids d'eau (mutatis mutandis pour les exemples 13, 14 et 16).

[0050] "L'huile 941" est une huile commerciale, fabriquée par cette même maison Moebius, et correspond à un mélange d'un alkyl-aryl-monooléate et de deux diesters C₁₀-C₁₃, avec additifs anti-usure et extrême pression ; sa viscosité mesurée à 20°C est de 100 mm²/s.

[0051] "PAO+GMO" est un mélange d'huiles synthétiques de type polyalphaoléfine (PAO) avec une viscosité mesurée à 20°C de 100 mm²/s, et de 1% d'additif GMO (monooléate de glycérol).

[0052] Enfin "DLC", pour "diamond like carbon", désigne une couche de carbone très dur de type diamant, déposée en phase vapeur, en référence à l'article de Kano cité précédemment.

Tableau

	Lubrifiant	Matériau du pion	Matériau du disque	Coef. frottement
1	Glycérol à 85%	Acier 20AP	Rubis	0,02
2	Glycérol à 85%	Rubis	Acier 20AP	0,02
3	Glycérol à 85%	Rubis	Rubis	0,03
4	Glycérol à 85%	Rubis	Si	0,06
5	Glycérol à 85%	Rubis	Ni électroformé	0,04
6	Glycérol à 85%	Rubis	Acier 20AP épilamé	<0,02
7	Glycérol à 100%	Rubis	Acier 20AP	<0,02
8	1,2,6-hexanetriol	Rubis	Acier 20AP	0,05
9	Propylène glycol	Rubis	Acier 20AP	0,05
10	Triéthanolamine	Rubis	Acier 20AP	0,05
11	Triéthylène glycol	Rubis	Acier 20AP	0,05
12	α-α'-diglycerol	Rubis	Acier 20AP	0,06
13	Triglycérol à 68 %	Rubis	Acier 20AP	0,06
14	1,6-hexanediol à 86 %	Rubis	Acier 20AP	0,06
15	Diéthylène glycol	Rubis	Acier 20AP	0,06
16	1,6-hexanediol à 67,5 %	Rubis	Acier 20AP	0,06
17	Ethylène glycol	Rubis	Acier 20AP	0,10
18	à sec	Acier 20AP	Rubis	0,64
19	à sec	Acier 20AP+DLC	Rubis	0,17
20	à sec	Acier 20AP+DLC	Rubis+DLC	0,09
21	Huile 941	Acier 20AP	Rubis	0,08
22	Huile 941	Acier 20AP+DLC	Rubis	0,09
23	PAO+GMO	Acier 20AP	Rubis	0,08
24	PAO+GMO	Acier 20AP+DLC	Rubis	0,08

[0053] A la lecture du tableau, on ne pourra que constater les excellents résultats obtenus et l'abaissement des valeurs de coefficient de frottement par rapport aux solutions des exemples comparatifs 18 à 24 servant de valeurs de référence, les exemples "à sec" correspondant au glissement direct pièce contre pièce, sauf l'exemple 20 où est présente une couche de DLC. Le glycérol est le polyol qui donne parmi les meilleurs résultats et il s'agit d'un produit courant et aisé de mise en oeuvre. En revanche, on constatera à la lecture de l'exemple 17 que l'utilisation de l'éthylène glycol (C₂) n'est pas satisfaisante.

[0054] On se rapportera également à la figure unique annexée qui permet d'apprécier les résultats obtenus sur la durée et démontre que ceux-ci sont stables, même après de nombreux cycles.

Revendications

Revendications pour l'(les) Etat(s) contractant(s) suivant(s): AT, BE, CH, DK, ES, GR, IT, LI, LU, MC, NI, SE

- 5 1. Montre dont certaines des pièces mobiles au moins sont lubrifiées par des agents à très faible coefficient de frottement, **caractérisée en ce qu'**elle comprend :

10 une première pièce en glissement relatif sur une deuxième pièce, la première pièce étant formée d'oxyde ou présentant une couche d'oxyde en surface, la surface de glissement ayant une affinité chimique avec des groupes hydrophiles, ainsi que, sur la surface de glissement de la première pièce, au moins un composé contenant un ou plusieurs groupes hydrophiles choisis parmi les polyols en C₃-C₉ ayant un tiers au moins de groupes -OH par rapport au nombre d'atomes de carbone.

- 15 2. Montre selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la deuxième pièce est, elle aussi, formée d'oxyde ou présente une couche d'oxyde en surface, la surface de glissement ayant, elle aussi, une affinité chimique avec des groupes hydrophiles.

3. Montre selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la deuxième pièce est métallique ou en alliage métallique.

- 20 4. Montre selon la revendication 1 à 3, **caractérisée en ce que** le polyol en C₃-C₉ est choisi dans le groupe comprenant le glycérol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le 1,6-hexanediol, le 1,2,6-hexanetriol, le triéthylène glycol, le diglycérol, le triglycérol, la triéthanolamine.

- 25 5. Montre selon la revendication 1 ou 4, **caractérisée en ce que** le polyol contient de l'eau.

6. Montre selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** le polyol est du glycérol ou du glycérol aqueux.

- 30 7. Montre selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** l'une des pièces au moins contient de l'oxyde d'aluminium ou de l'oxyde de zirconium.

8. Montre selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** l'une des pièces est en rubis ou en zircon.

- 35 9. Montre selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** l'autre pièce est en fer, acier, laiton, aluminium, titane, cuprobéryllium, silicium, nickel, nickel-phosphore ou leurs alliages, avec un revêtement de surface galvanique ou non, avec un traitement de surface anodique, d'oxydation, de carburation ou de nitruration ou non, ou une couche épilame intercalaire.

- 40 10. Montre selon l'une des revendications 1, 8 et 9, **caractérisée en ce que** la pièce en rubis ou en zircon est une palette d'ancre et la pièce en acier est une roue d'échappement.

- 45 11. Montre selon l'une des revendications 1, 8 et 9, **caractérisée en ce que** la pièce en rubis ou en zircon est un palier et la pièce en acier est un axe.

Revendications pour l'(les) Etat(s) contractant(s) suivant(s): DE, FR, GB

- 50 1. Montre dont certaines des pièces mobiles au moins sont lubrifiées par des agents à très faible coefficient de frottement, **caractérisée en ce qu'**elle comprend :

55 une première pièce en glissement relatif sur une deuxième pièce, et une couche épilame intercalaire entre les deux pièces, la première pièce étant formée d'oxyde ou présentant une couche d'oxyde en surface, la surface de glissement ayant une affinité chimique avec des groupes hydrophiles, ainsi que, sur la surface de glissement de la première pièce, au moins un composé contenant un ou plusieurs groupes hydrophiles choisis parmi les polyols en C₃-C₉ ayant un tiers au moins de groupes -OH par rapport au nombre d'atomes de carbone.

2. Montre selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la deuxième pièce est, elle aussi, formée d'oxyde ou présente une couche d'oxyde en surface, la surface de glissement ayant, elle aussi, une affinité chimique avec des

groupes hydrophiles.

3. Montre selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la deuxième pièce est métallique ou en alliage métallique.
- 5 4. Montre selon la revendication 1 à 3, **caractérisée en ce que** le polyol en C₃-C₉ est choisi dans le groupe comprenant le glycérol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le 1,6-hexanediol, le 1,2,6-hexanetriol, le triéthylène glycol, le diglycérol, le triglycérol, la triéthanolamine.
- 10 5. Montre selon la revendication 1 ou 4, **caractérisée en ce que** le polyol contient de l'eau.
6. Montre selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** le polyol est du glycérol ou du glycérol aqueux.
7. Montre selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** l'une des pièces au moins contient de l'oxyde d'aluminium ou de l'oxyde de zirconium.
- 15 8. Montre selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** l'une des pièces est en rubis ou en zircon.
9. Montre selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** l'autre pièce est en fer, acier, laiton, aluminium, titane, cuprobéryllium, silicium, nickel, nickel-phosphore ou leurs alliages, avec un revêtement de surface galvanique ou non, avec un traitement de surface anodique, d'oxydation, de carburation ou de nitruration ou non.
- 20 10. Montre selon l'une des revendications 1, 8 et 9, **caractérisée en ce que** la pièce en rubis ou en zircon est une palette d'ancre et la pièce en acier est une roue d'échappement.
- 25 11. Montre selon l'une des revendications 1, 8 et 9, **caractérisée en ce que** la pièce en rubis ou en zircon est un palier et la pièce en acier est un axe.
12. Montre dont certaines des pièces mobiles au moins sont lubrifiées par des agents à très faible coefficient de frottement, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :

30 une première pièce en glissement relatif sur une deuxième pièce, la première pièce étant formée d'oxyde ou présentant une couche d'oxyde en surface, la surface de glissement ayant une affinité chimique avec des groupes hydrophiles,

35 ainsi que, sur la surface de glissement de la première pièce, au moins un composé contenant un ou plusieurs groupes hydrophiles choisis parmi les polyols en C₃-C₉ ayant un tiers au moins de groupes -OH par rapport au nombre d'atomes de carbone, ce composé étant choisi parmi le propylène glycol, le diéthylène glycol, le 1,6-hexanediol, le 1,2,6-hexanetriol, le triéthylène glycol, le diglycérol, le triglycérol, la triéthanolamine.

40 **Patentansprüche**

Patentansprüche für folgende(n) Vertragsstaat(en): AT, BE, CH, DK, ES, GR, IT, LI, LU, MC, NI, SE

- 45 1. Uhr, bei der zumindest einige der beweglichen Teile mit Mitteln mit sehr geringem Reibungskoeffizient geschmiert sind, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie umfasst:
- 50 - ein erstes Teil, in relativer Gleitbewegung auf einem zweiten Teil, wobei das erste Teil aus einem Oxid gebildet ist oder eine Oxidschicht an der Oberfläche aufweist, wobei die Gleitfläche eine chemische Affinität zu hydrophilen Gruppen besitzt,
- sowie, dass sie auf der Gleitfläche des ersten Teils, mindestens eine Zusammensetzung aufweist, umfassend eine oder mehrere hydrophile Gruppen, gewählt aus den C₃-C₉ Polyolen, die mindestens ein Drittel -OH Gruppen im Verhältnis zur Zahl der Kohlenstoffatome aufweisen.
- 55 2. Uhr gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zweite Teil auch aus einem Oxid gebildet ist oder eine Oxidschicht an der Oberfläche aufweist, wobei die Gleitfläche auch eine chemische Affinität zu hydrophilen Gruppen aufweist.

EP 2 082 014 B1

3. Uhr gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zweite Teil metallisch oder aus einer Metall-Legierung ist.
- 5 4. Uhr gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das C₃-C₉ Polyol gewählt ist aus der Gruppe umfassend das Glycerin, das Propylenglykol, das Diethylenglykol, das 1,6-Hexandiol, das 1,2,6-Hexantriol, das Triethylenglykol, das Diglycerin, das Triglycerin, das Triethanolamin.
- 10 5. Uhr gemäß Anspruch 1 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyol Wasser enthält.
7. Uhr gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyol Glycerin oder wässriges Glycerin ist.
- 15 6. Uhr gemäß Anspruch 1 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyol Wasser enthält.
7. Uhr gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eines der Teile Aluminiumoxid enthält oder Zirkoniumoxid.
- 15 8. Uhr gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** eines der Teile aus Rubin oder Zirkonium ist.
9. Uhr gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das andere Teil aus Eisen, Stahl, Messing, Aluminium, Titan, Kupferberyllium, Silicium, Nickel, Nickel-Phosphor, oder aus ihren Legierungen ist, mit einer galvanischen oder nicht-galvanischen Oberflächenbeschichtung, mit einer anodischen, einer Oxidations-,
20 einer Karburierungs- oder einer Nitrieroberflächenbehandlung, oder keiner Oberflächenbehandlung, oder eine Epilamzwichenschicht.
10. Uhr gemäß einem der Ansprüche 1, 8 und 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Teil aus Rubin oder aus Zirkonium eine Ankerpalette und das Teil aus Stahl ein Hemmungsrad ist.
- 25 11. Uhr gemäß einem der Ansprüche 1, 8 und 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Teil aus Rubin oder aus Zirkonium ein Lager und das Teil aus Stahl eine Achse ist.

30 Patentansprüche für folgende(n) Vertragsstaat(en): DE, FR, GB

1. Uhr, bei der zumindest einige der beweglichen Teile mit Mitteln mit sehr geringem Reibungskoeffizient geschmiert sind, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie umfasst:
- 35 - ein erstes Teil, in relativer Gleitbewegung auf einem zweiten Teil und eine Epilamzwichenschicht zwischen den beiden Teilen, wobei das erste Teil aus einem Oxid gebildet ist oder eine Oxidschicht an der Oberfläche aufweist, wobei die Gleitfläche eine chemische Affinität zu hydrophilen Gruppen besitzt,
- sowie, dass sie auf der Gleitfläche des ersten Teils, mindestens eine Zusammensetzung aufweist, umfassend eine oder mehrere hydrophile Gruppen, gewählt aus den C₃-C₉ Polyolen, die mindestens ein Drittel -OH Gruppen im Verhältnis zur Zahl der Kohlenstoffatome aufweisen.
- 40 2. Uhr gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zweite Teil auch aus einem Oxid gebildet ist oder eine Oxidschicht an der Oberfläche aufweist, wobei die Gleitfläche auch eine chemische Affinität zu hydrophilen Gruppen aufweist.
- 45 3. Uhr gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zweite Teil metallisch oder aus einer Metall-Legierung ist.
- 50 4. Uhr gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das C₃-C₉ Polyol gewählt ist aus der Gruppe umfassend das Glycerin, das Propylenglykol, das Diethylenglykol, das 1,6-Hexandiol, das 1,2,6-Hexantriol, das Triethylenglykol, das Diglycerin, das Triglycerin, das Triethanolamin.
- 55 5. Uhr gemäß Anspruch 1 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyol Wasser enthält.
6. Uhr gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyol Glycerin oder wässriges Glycerin ist.
7. Uhr gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eines der Teile Aluminiumoxid enthält oder Zirkoniumoxid.

EP 2 082 014 B1

8. Uhr gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** eines der Teile aus Rubin oder Zirkonium ist.
9. Uhr gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das andere Teil aus Eisen, Stahl, Messing, Aluminium, Titan, Kupferberyllium, Silicium, Nickel, Nickel-Phosphor, oder aus ihren Legierungen ist, mit einer galvanischen oder nicht-galvanischen Oberflächenbeschichtung, mit einer anodischen, einer Oxidations-, einer Karburierungs- oder einer Nitrieroberflächenbehandlung, oder keiner Oberflächenbehandlung.
10. Uhr gemäß einem der Ansprüche 1, 8 und 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Teil aus Rubin oder aus Zirkonium eine Ankerpalette und das Teil aus Stahl ein Hemmungsrad ist.
11. Uhr gemäß einem der Ansprüche 1, 8 und 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Teil aus Rubin oder aus Zirkonium ein Lager und das Teil aus Stahl eine Achse ist.
12. Uhr, bei der zumindest einige der beweglichen Teile mit Mitteln mit sehr geringem Reibungskoeffizient geschmiert sind, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie umfasst:
- ein erstes Teil, in relativer Gleitbewegung auf einem zweiten Teil, wobei das erste Teil aus einem Oxid gebildet ist oder eine Oxidschicht an der Oberfläche aufweist, wobei die Gleitfläche eine chemische Affinität zu hydrophilen Gruppen aufweist,
 - sowie dass sie auf der Gleitfläche des ersten Teils mindestens eine Zusammensetzung aufweist, umfassend eine oder mehrere hydrophile Gruppen, gewählt aus den C₃-C₉ Polyolen, die mindestens ein Drittel -OH Gruppen im Verhältnis zur Zahl der Kohlenstoffatome aufweisen, wobei die Zusammensetzung gewählt ist aus dem Glycerin, dem Propylenglykol, dem Diethylenglykol, dem 1,6-Hexandiol, dem 1,2,6-Hexantriol, dem Triethylenglykol, dem Diglycerin, dem Triglycerin, dem Triethanolamin.

Claims

Claims for the following Contracting State(s): AT, BE, CH, DK, ES, GR, IT, LI, LU, MC, NI, SE

1. Watch, at least some of the moving parts of which are lubricated by agents having a very low friction coefficient, **characterized in that** it comprises:
- a first part that can slide relative to a second part, the first part being formed of oxide or having an oxide layer at the surface, the sliding surface having a chemical affinity with hydrophilic groups, and also, on the sliding surface of the first part, at least one compound containing one or more hydrophilic groups chosen from C₃-C₉ polyols having at least a third of -OH groups relative to the number of carbon atoms.
2. Watch according to Claim 1, **characterized in that** the second part is, itself also, formed of oxide or has an oxide layer at the surface, the sliding surface having, itself also, a chemical affinity with hydrophilic groups.
3. Watch according to Claim 1, **characterized in that** the second part is metallic or made of metal alloy.
4. Watch according to Claims 1 to 3, **characterized in that** the C₃-C₉ polyol is chosen from the group comprising glycerol, propylene glycol, diethylene glycol, 1,6-hexanediol, 1,2,6-hexanetriol, triethylene glycol, diglycerol, triglycerol, triethanolamine.
5. Watch according to Claim 1 or 4, **characterized in that** the polyol contains water.
6. Watch according to Claim 5, **characterized in that** the polyol is glycerol or aqueous glycerol.
7. Watch according to one of Claims 1 to 6, **characterized in that** at least one of the parts contains aluminium oxide or zirconium oxide.
8. Watch according to Claim 7, **characterized in that** one of the parts is made of ruby or made of zirconia.
9. Watch according to one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the other part is made of iron, steel, brass, aluminium,

titanium, beryllium-copper, silicon, nickel, nickel-phosphorus or alloys thereof, with or without a galvanic surface coating, with or without an anodic, oxidizing, carburizing or nitriding surface treatment, or an interlayer epilame layer.

5 10. Watch according to one of Claims 1, 8 and 9, **characterized in that** the part made of ruby or made of zirconia is a pallet stone and the part made of steel is an escape wheel.

11. Watch according to one of Claims 1, 8 and 9, **characterized in that** the part made of ruby or made of zirconia is a bearing and the part made of steel is a shaft.

10 **Claims for the following Contracting State(s): DE, FR, GB**

15 1. Watch, at least some of the moving parts of which are lubricated by agents having a very low friction coefficient, **characterized in that** it comprises:

a first part that can slide relative to a second part, and an interlayer epilame layer between the two parts, the first part being formed of oxide or having an oxide layer at the surface, the sliding surface having a chemical affinity with hydrophilic groups,

20 and also, on the sliding surface of the first part, at least one compound containing one or more hydrophilic groups chosen from C₃-C₉ polyols having at least a third of -OH groups relative to the number of carbon atoms.

2. Watch according to Claim 1, **characterized in that** the second part is, itself also, formed of oxide or has an oxide layer at the surface, the sliding surface having, itself also, a chemical affinity with hydrophilic groups.

25 3. Watch according to Claim 1, **characterized in that** the second part is metallic or made of metal alloy.

4. Watch according to Claims 1 to 3, **characterized in that** the C₃-C₉ polyol is chosen from the group comprising glycerol, propylene glycol, diethylene glycol, 1,6-hexanediol, 1,2,6-hexanetriol, triethylene glycol, diglycerol, triglycerol, triethanolamine.

30 5. Watch according to Claim 1 or 4, **characterized in that** the polyol contains water.

6. Watch according to Claim 5, **characterized in that** the polyol is glycerol or aqueous glycerol.

35 7. Watch according to one of Claims 1 to 6, **characterized in that** at least one of the parts contains aluminium oxide or zirconium oxide.

8. Watch according to Claim 7, **characterized in that** one of the parts is made of ruby or made of zirconia.

40 9. Watch according to one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the other part is made of iron, steel, brass, aluminium, titanium, beryllium-copper, silicon, nickel, nickel-phosphorus or alloys thereof, with or without a galvanic surface coating, with or without an anodic, oxidizing, carburizing or nitriding surface treatment.

45 10. Watch according to one of Claims 1, 8 and 9, **characterized in that** the part made of ruby or made of zirconia is a pallet stone and the part made of steel is an escape wheel.

11. Watch according to one of Claims 1, 8 and 9, **characterized in that** the part made of ruby or made of zirconia is a bearing and the part made of steel is a shaft.

50 12. Watch, at least some of the moving parts of which are lubricated by agents having a very low friction coefficient, **characterized in that** it comprises:

a first part that can slide relative to a second part, the first part being formed of oxide or having an oxide layer at the surface, the sliding surface having a chemical affinity with hydrophilic groups,

55 and also, on the sliding surface of the first part, at least one compound containing one or more hydrophilic groups chosen from C₃-C₉ polyols having at least a third of -OH groups relative to the number of carbon atoms, this compound being chosen from propylene glycol, diethylene glycol, 1,6-hexanediol, 1,2,6-hexanetriol, triethylene glycol, diglycerol, triglycerol, triethanolamine.

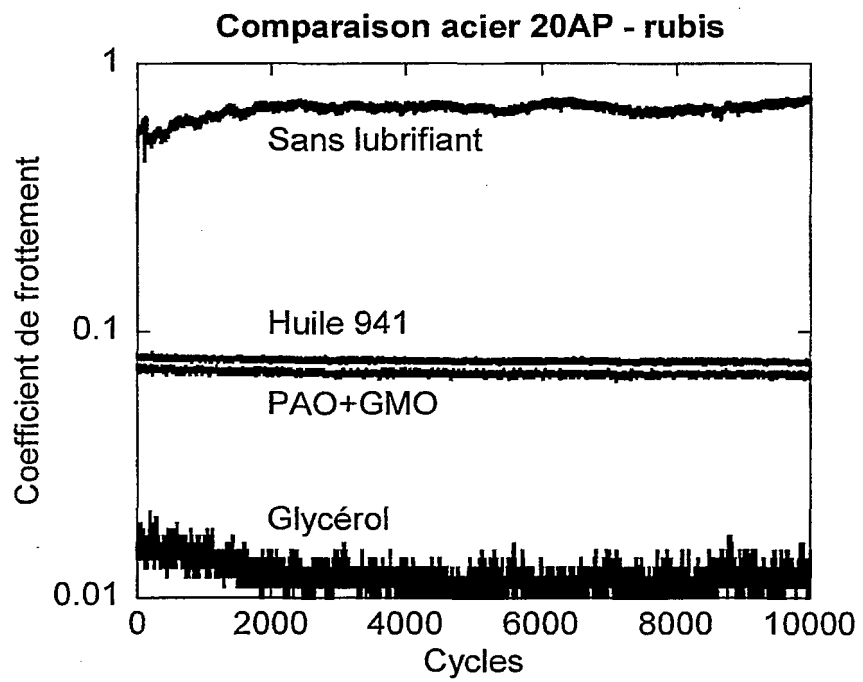


Figure Unique

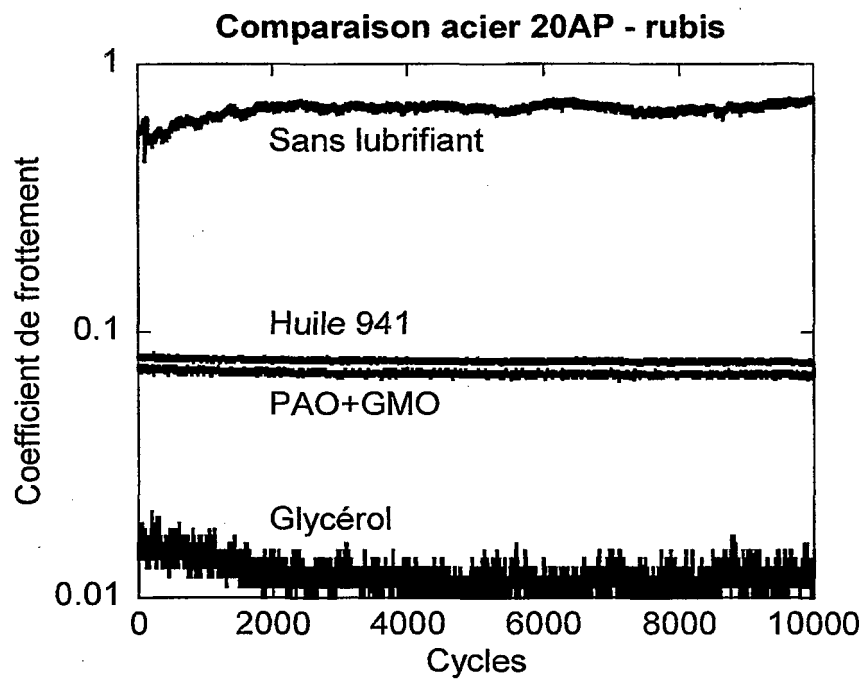


Figure Unique

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- US 2355616 A [0006] [0033]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **KANO et al.** *Tribology Letters*, Février 2005, vol. 18
(2 [0004] [0031])