



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109968760 A

(43)申请公布日 2019.07.05

(21)申请号 201910112951.0

B32B 9/04(2006.01)

(22)申请日 2014.10.28

B32B 15/18(2006.01)

(30)优先权数据

B32B 7/12(2006.01)

13190495.5 2013.10.28 EP

(62)分案原申请数据

201410587584.7 2014.10.28

(71)申请人 斯沃奇集团研究和开发有限公司

地址 瑞士马林

(72)发明人 D·理查德 C·勒顿多

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 徐国栋 林柏楠

(51)Int.Cl.

B32B 15/04(2006.01)

B32B 27/06(2006.01)

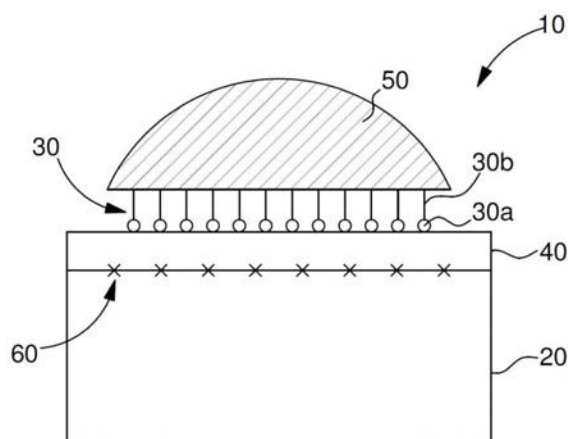
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

防扩散剂涂覆的贵重产品

(57)摘要

本发明涉及防扩散剂涂覆的产品(10),所述产品包含防扩散剂(30)沉积于其上的基质(20),其特征在于该产品进一步包含位于基质与防扩散剂之间且具有与所述防扩散剂的化学亲合力的粘附层(40)。



1. 用于时钟运动的一部分的防扩散剂涂覆的产品 (10), 其包含防扩散剂 (30) 沉积于其上的基质 (20), 其特征在于该产品进一步包含位于基质与防扩散剂之间且具有与所述防扩散剂的化学亲合力的粘附层 (40), 使得所述防扩散剂和所述基质可借助化学键连在一起, 其中粘附层 (40) 选自 SiO_2 、氧化铝、二氧化钛或其组合, 且其中所述基质为具有镀铬或镀金表面的聚合物。

2. 根据权利要求1的产品, 其特征在于防扩散剂 (30) 包含至少一个锚部分 (30a) 和功能部分 (30b), 所述粘附层具有与所述锚部分的化学亲合力。

3. 根据权利要求1的产品, 其特征在于化学键为共价类型的。

4. 根据权利要求2的产品, 其特征在于化学键为共价类型的。

5. 根据权利要求2的产品, 其特征在于锚为硅烷类型的。

6. 根据权利要求3的产品, 其特征在于锚为硅烷类型的。

7. 根据权利要求4的产品, 其特征在于锚为硅烷类型的。

8. 根据权利要求1的产品, 其特征在于基质具有与防扩散剂的低化学亲合力。

9. 根据权利要求1的产品, 其特征在于粘附层 (40) 是不可见的, 并显示出基质在下面, 使得不削弱基质的美学外观。

10. 根据权利要求1的产品, 其特征在于粘附层具有1-500nm的厚度。

11. 用于时钟运动的一部分的防扩散剂涂覆的产品 (10), 其包含防扩散剂 (30) 沉积于其上的基质 (20), 其特征在于该产品进一步包含位于基质与防扩散剂之间且具有与所述防扩散剂的化学亲合力的粘附层 (40), 使得所述防扩散剂和所述基质可借助氢键连在一起, 其中粘附层 (40) 选自 SiO_2 、氧化铝、二氧化钛或其组合, 且其中所述基质为具有镀铬或镀金表面的聚合物。

12. 包含根据权利要求1或11的防扩散剂涂覆的产品的时钟。

防扩散剂涂覆的贵重产品

[0001] 本申请是申请号为201410587584.7、申请日为2014年10月28日、发明名称为“防扩散剂涂覆的贵重产品”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及包含易碎基质如金或铑的产品，其中防扩散剂(epilame)膜沉积于所述基质上。

背景技术

[0003] 时钟运动的适当操作尤其取决于它的润滑。润滑剂的耐久性特别取决于它保持在操作区域中：然而，所有钟表工人观察到一滴润滑剂快速地扩散在洁净的部件上。润滑剂在其表面张力比所述油置于其上的基质更高时保持在适当位置上。如果油的表面张力太低，则油蠕动且不保留在原地。

[0004] 为克服这一点，将基质用防扩散剂涂覆。为实现这一点，沉积防扩散剂膜，其通常为不可见的疏水且疏油分子层形式，以防止润滑剂及其组分的任何蠕动。

[0005] 该防扩散剂是改变基质的表观表面张力的产品。实际上，防扩散剂捕获润滑剂使得它保留在合适位置上或者它排斥润滑剂以将它保持在明确限定的区域中。

[0006] 存在两类防扩散剂：机械地确保在基质上的“机械”防扩散剂和通常由2个部分形成的“化学”防扩散剂：锚(anchor)（其会促进在基质上的化学附着）和功能体（其借助例如氟化元素提供给分子防扩散力）。

[0007] 一个现有缺点在于这一事实：机械防扩散剂对清洗操作具有天生的有限抗性（在表面上的差化学附着力，为此未必是最佳的，以及由于它们的化学表面性质，甚至在金和铑上更小的附着力）。搅拌、清洗浴、溶液的温度等因此导致机械防扩散剂的劣化。在图1中，显示包含不适于防扩散剂3的基质2的产品1。该基质2需要带有润滑剂5。

[0008] 在区域A中，将防扩散剂3置于基质上，使得润滑剂保持在所述基质2上。区域B显示经受钟表清洗操作的相同基质2。应当指出不再存在防扩散剂3。

[0009] 目前所用化学防扩散剂为具有例如硅烷锚的防扩散剂。当该防扩散剂沉积于钢基质上时，天然存在的表面氧化物提供硅烷锚与表面氧化物之间的共价或强附着力。

[0010] 对于化学防扩散剂，当基质为脆性时出现缺点。易碎基质为可由金、铑或塑料构成的基质。在该情况下，因为低化学亲合力，可能附着于表面氧化物上的常用防扩散剂锚（硅烷锚）不能化学附着于镀金或镀铑表面上。因此，仅实现机械锚定，类似于基质上的油漆层，且这类基质不提供对钟表清洗操作而言足够的抗性。

发明内容

[0011] 本发明涉及防扩散剂涂覆的产品，所述产品克服了现有技术的缺点，即，使得可提供其防扩散剂或分子防扩散剂涂层对钟表清洗操作具有抗性而不管基质性质的产品。

[0012] 为此，本发明涉及防扩散剂涂覆的产品，其包含防扩散剂沉积于其上的基质，其特

征在于该产品进一步包含位于基质与防扩散剂之间且具有与所述防扩散剂的化学亲合力的粘附层,使得所述防扩散剂和所述基质可借助化学键连在一起。

[0013] 在第一实施方案中,防扩散剂包含锚部分和功能部分,所述粘附层具有与所述锚部分的化学亲合力。

[0014] 在第二实施方案中,锚为硅烷类型且粘附层为氧化物。

[0015] 在第三实施方案中,粘附层的氧化物选自硅氧化物、氧化铝、二氧化钛或其组合。

[0016] 在第四实施方案中,基质具有与防扩散剂的低化学亲合力。

[0017] 在另一实施方案中,基质为聚合物。

[0018] 在另一实施方案中,基质为镀铬或镀金基质。

[0019] 在另一实施方案中,粘附层是不可见的并显示基质在下面使得基质的美学外观不受损。

[0020] 在另一实施方案中,粘附层具有1-500nm的厚度。

[0021] 在另一实施方案中,化学键为共价类型。

[0022] 在另一实施方案中,化学键为氢键。

[0023] 本发明还涉及包含本发明防扩散剂涂覆的产品的时钟。

附图说明

[0024] 本发明的目的、优点和特征更清楚地显现于仅作为非限定性实例给出并通过附图阐述的本发明至少一个实施方案的以下详细描述中,其中:

[0025] 图1为根据现有技术的防扩散剂涂覆的产品的示意图。

[0026] 图2为根据本发明的防扩散剂涂覆的产品的示意图。

具体实施方式

[0027] 图2显示本发明防扩散剂涂覆的产品10。该产品包含基质20。该基质20为防扩散剂30或防扩散剂分子层置于其上的产品。该产品10可以为时钟运动的一部分如电桥或主板。该产品10还可以为微型机械物体如八音盒的一部分。当然,该产品可适于使用防扩散剂的所有应用。钟表应用会用于以下描述中。

[0028] 基质20由第一材料构成,所述第一材料可以为已知的制表材料如钢或黄铜。

[0029] 化学防扩散剂层30可沉积于基质上。化学防扩散剂30通常由两个部分形成:促进在基质20上化学附着的称为锚的部分30a,和借助例如氟化元素赋予分子防扩散剂力的称为功能体的部分30b。

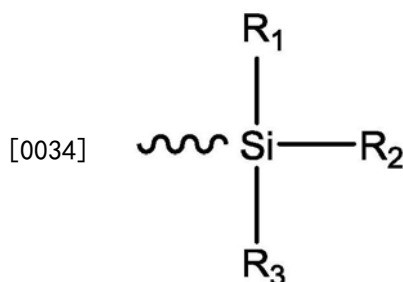
[0030] 为确保防扩散剂30在基质20上的良好附着而不管基质的性质,本发明在于提供位于基质20与防扩散剂30之间的粘附层40,如图2所见。

[0031] 有利地,该粘附层40具有以下特征:与任何类型基质的良好亲合力,以及与防扩散剂30的良好亲合力使得粘附层40与防扩散剂30之间的连接是强的。层40与基质20和防扩散剂30的这一亲合力提供防扩散剂30在基质20上的良好附着而不管基质20的性质。图2中可见的交叉60显示基质20与层40之间的亲合力提供强附着。

[0032] 粘附层根据所选择的防扩散剂选择。实际上,促进在基质20上化学附着的称为锚的部分30a不是万能的,所以不存在与所有基质20反应的锚。因此,需要调整锚30a和粘附层

40以实现良好亲合力。

[0033] 例如,普通的锚为具有以下结构的硅烷锚30a:



[0035] R_1 指 C_1 - C_{18} 烷氧基或 C_5 - C_{18} 环烷氧基,优选选自 C_1 - C_4 烷氧基,尤其是甲氧基和乙氧基的基团,或者羟基或卤素基团,优选氯基团。

[0036] R_2 和 R_3 为相同或不同的,且指 C_1 - C_{18} 烷氧基或 C_5 - C_{18} 环烷氧基,优选选自 C_1 - C_4 烷氧基,尤其是甲氧基和乙氧基的基团,或者羟基或卤素基团,优选氯,或者氢原子或 C_1 - C_{10} 线性或支化烷基、 C_5 - C_{18} 环烷基、 C_6 - C_{18} 芳基,优选 C_1 - C_4 烷基,优选甲基或乙基。

[0037] 这些硅烷锚30a具有与表面氧化物的良好亲合力。粘附层40则可由氧化物,例如硅氧化物 SiO_2 、氧化铝或三氧化二铝 Al_2O_3 、二氧化钛 TiO_2 或这三种元素的组合形成。对于这类粘附层40,也可使用含磷或儿茶酚衍生物类型的锚30a。这产生这一类型的共价键:其中两个原子分享其外层的两个电子(来自各相同原子的一个电子或两个电子)以在两个原子之间形成一对电子。

[0038] 当然,其它类型的键是可能的,且氢键用于连接具有酸H的化合物给体,即氢原子连接在杂原子上(例如胺、醇、硫醇),受体包含带有孤对电子的杂原子(仅氮、氧或氟)。

[0039] 因此,生产具有易碎基质20的防扩散剂涂覆的产品变得可能,如用塑料如聚合物或者镀金或镀铬材料生产的那些,所述材料自然地显示出在具有硅烷锚的防扩散剂30上的差附着力。这些基质事实上不具有抓紧具有硅烷锚的防扩散剂30的表面氧化物。基质20还可以为具有镀金或镀铬表面的钢金属类基质。

[0040] 为生产该防扩散剂涂覆的产品10,第一步骤在于取得基质20,即,待用防扩散剂30涂覆的部件。

[0041] 当得到基质20时,进行沉积步骤。该沉积步骤包括将粘附层40沉积于基质20上。可使用几种方法实现这一点。

[0042] 第一种方法包括使用在真空技术下蒸发。该在真空技术下蒸发依赖于两个基本方法:从加热源中蒸发和在基质上将蒸发材料冷凝成固态。蒸发在真空下,即在除沉积蒸气外包含极少颗粒的气体环境中进行。在这些条件下,材料颗粒可传播至目标体而不与其它颗粒碰撞(例如在 10^{-4} 帕的真空中,直径为0.4nm的颗粒具有60米的平均自由行程,即在与其它颗粒碰撞以前,它可行进平均60米)。实际上,蒸发期间不同原子的碰撞可导致容易改变所需沉积的性质的反应。例如在氧气的存在下,铝会形成氧化铝。该现象也可降低沉积的蒸气的量。

[0043] 另一方法为使用闪蒸的方法。在闪蒸方法中,待沉积的材料为线的形式,所述线通过与非常热的陶瓷棒接触而连续地解开并蒸发。

[0044] 所用另一方法是原子层沉积(ALD)。该方法为沉积薄原子层的方法。原理在于使表面暴露于一系列不同的化学母质下以得到超薄层。

[0045] 因此,沉积的粘附层附着于基质上。沉积的层具有约1-500nm的厚度。

[0046] 最后的步骤则包括将一滴防扩散剂3沉积于所需区域上。

[0047] 根据本发明的第一变化方案,设置粘附层40为不可见的或透明的,也就是说,它使基质显现出来。该特征使得可得到粘附层40而不使基质的外观劣化。实际上,镀金或镀铑的基质20具有优秀的视觉效果。因此,该效果必须不能通过会掩蔽基质20的层劣化。

[0048] 显然,本领域技术人员明显可作出对上述本发明各个实施方案的各种改变和/或改进和/或组合而不偏离所附权利要求书所限定的本发明范围。

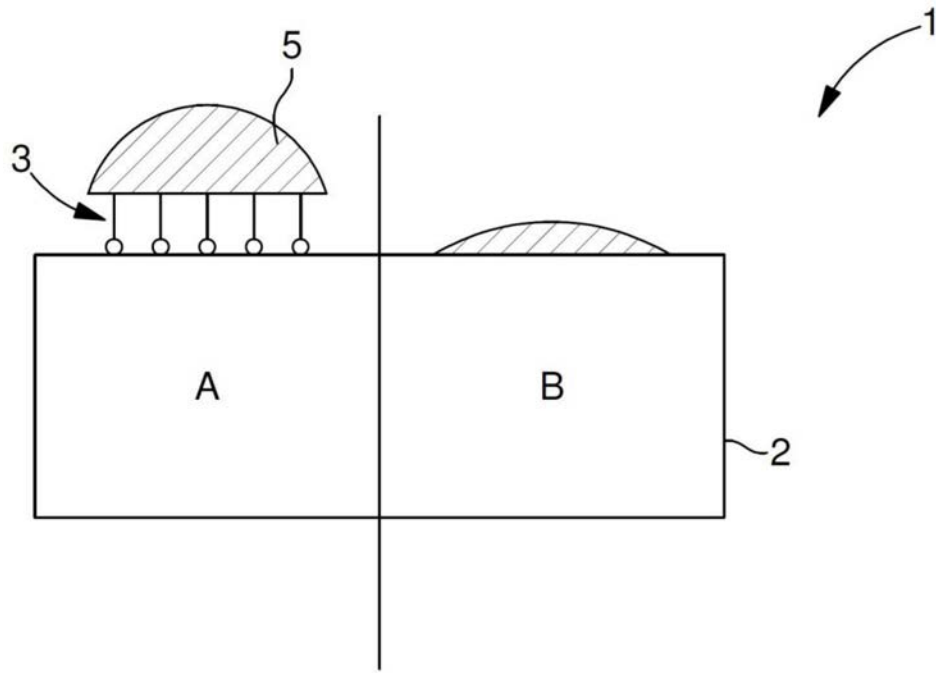


图1

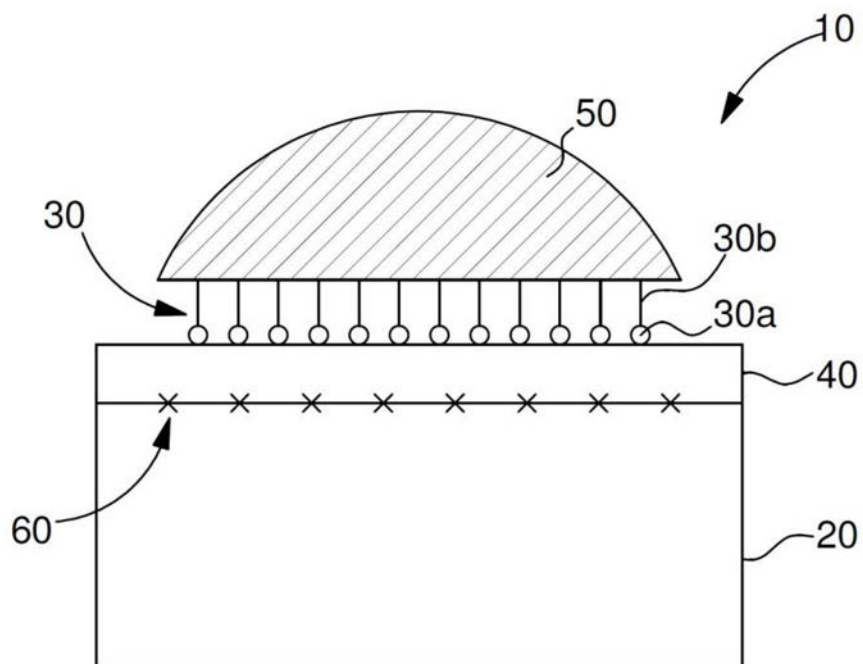


图2