

(19)



(11)

EP 2 687 580 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
22.01.2014 Bulletin 2014/04

(51) Int Cl.:
C10M 105/18 (2006.01) G04B 31/08 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **12177174.5**

(22) Date de dépôt: **19.07.2012**

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

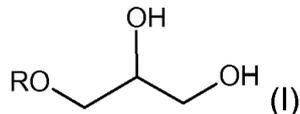
(72) Inventeurs:
• **EGGLI, Patrick**
2503 Bienne (CH)
• **HUOT-MARCHAND, Sylvain**
2400 Le Locle (CH)

(71) Demandeur: **Breitling AG**
2540 Grenchen (CH)

(74) Mandataire: **GLN SA**
Avenue Edouard-Dubois 20
2000 Neuchâtel (CH)

(54) **Pièce d'horlogerie**

(57) La présente invention concerne une pièce d'horlogerie comprenant au moins deux éléments en contact et mobiles relativement l'un par rapport à l'autre, au moins l'un desdits éléments présentant une surface de contact qui est lubrifiée au moyen d'une composition lubrifiante. Ladite composition lubrifiante comprend au moins un éther de glycérol de formule (I):



où R est un groupe comprenant de 7 à 20 atomes de carbone, ramifié ou linéaire, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un ou plusieurs groupes aromatiques, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes intercalé(s) choisi(s) parmi le groupe comprenant O, N, S, R ne formant pas de fonction ester avec l'atome d'oxygène auquel il est lié.

L'invention concerne également une composition lubrifiante comprenant au moins un tel éther de glycérol.

EP 2 687 580 A1

Description

Domaine technique

5 [0001] La présente invention se rapporte au domaine de l'horlogerie mécanique. Elle concerne, plus particulièrement une pièce d'horlogerie comprenant au moins deux éléments en contact et mobiles relativement l'un par rapport à l'autre, au moins l'un desdits éléments présentant une surface de contact avec l'autre élément qui est lubrifiée au moyen d'une composition lubrifiante. La présente invention concerne également une telle composition lubrifiante, l'utilisation de composés chimiques comme agent lubrifiant et de nouveaux composés chimiques.

10

Etat de la technique

[0002] Dans une pièce d'horlogerie comprenant au moins deux éléments en contact et mobiles relativement l'un par rapport à l'autre, il est nécessaire de lubrifier les surfaces en contact de ces éléments afin de garantir un frottement aussi faible que possible entre ces deux éléments.

15

[0003] Pour cela, il est connu d'utiliser des huiles de lubrification comprenant des agents lubrifiants à faible coefficient de frottement, inférieur ou égal à 0,1. Un tel agent lubrifiant est par exemple des mélanges d'huiles synthétiques de type polyalphaoléfine associées à un ester de glycérol, à savoir le monooléate de glycérol (GMO).

20

[0004] En outre, les huiles de lubrification utilisées dans les pièces d'horlogerie doivent s'altérer le moins possible et conserver leurs propriétés de lubrifiant pendant une durée généralement admise d'au moins 4 ans.

25

[0005] Pour réduire les frottements, il est également connu d'associer des éléments présentant des surfaces de contact ayant une affinité pour les groupes hydrophiles à des agents lubrifiants contenant des groupes hydrophiles. De telles surfaces de contact comprennent au moins une couche d'oxyde en surface, et sont par exemple réalisées en alumine ou en zircon, et plus particulièrement en rubis ou en saphir, matériaux traditionnellement utilisés dans l'horlogerie pour des paliers ou des palettes d'ancre. Une telle solution est proposée par exemple dans la demande de brevet EP 2 082 014, l'agent lubrifiant étant 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. Un composé préféré est le glycérol. Ces composés sont des agents à très faible coefficient de frottement, les coefficients obtenus étant inférieurs à 0,06. Toutefois, ces composés présentent l'inconvénient de s'altérer dans le temps. Notamment, ils favorisent le développement de micro-organismes qui vont dégrader la composition lubrifiante mais également favoriser la corrosion des pièces de la montre.

30

35

[0006] D'autre part, certaines huiles utilisées pour la lubrification des pièces d'horlogerie sont très fluides. De telles huiles ont une tendance naturelle à migrer en cas de préparation de surface déficiente. Cette migration serait catastrophique pour le fonctionnement du mouvement, de sorte que ces huiles nécessitent l'application d'une couche d'épilame, ce qui complique les étapes de montage d'une pièce d'horlogerie.

[0007] Il est donc nécessaire de proposer de nouveaux agents lubrifiants permettant de garantir la stabilité dans le temps de la composition lubrifiante, mais également de simplifier les étapes de montage de la pièce d'horlogerie, tout en présentant des propriétés tribologiques égales voire meilleures à celles des compositions lubrifiantes connues.

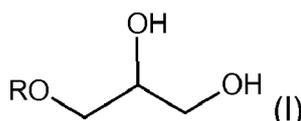
40

Divulgation de l'invention

[0008] A cet effet, et conformément à la présente invention, il est proposé une pièce d'horlogerie comprenant au moins deux éléments en contact et mobiles relativement l'un par rapport à l'autre, au moins l'un desdits éléments présentant une surface de contact avec l'autre élément qui est lubrifiée au moyen d'une composition lubrifiante. Selon l'invention, ladite composition lubrifiante comprend au moins un éther de glycérol de formule (I) :

45

50



où R est un groupe comprenant de 7 à 20 atomes de carbone, ramifié ou linéaire, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un ou plusieurs groupes aromatiques, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes intercalé(s) choisi(s) parmi le groupe comprenant O, N, S, R ne formant pas de fonction ester avec l'atome d'oxygène auquel il est lié.

55

[0009] La présente invention concerne également une composition lubrifiante comprenant au moins un éther de glycérol de formule (I).

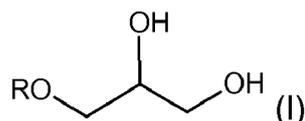
[0010] Ces éthers de glycérol présentent l'avantage de permettre d'obtenir des compositions lubrifiantes stables dans

le temps, tout en garantissant des propriétés tribologiques égales ou supérieures à celles des compositions lubrifiantes connues.

Mode(s) de réalisation de l'invention

[0011] La présente invention concerne une pièce d'horlogerie comprenant au moins deux éléments en contact et mobiles relativement l'un par rapport à l'autre, au moins l'un desdits éléments présentant une surface de contact qui est lubrifiée au moyen d'une composition lubrifiante.

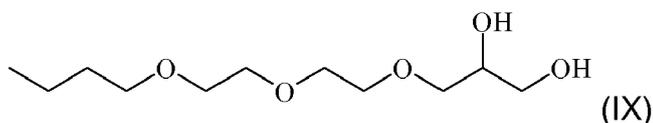
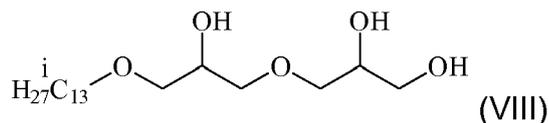
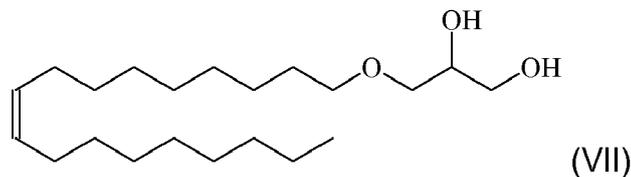
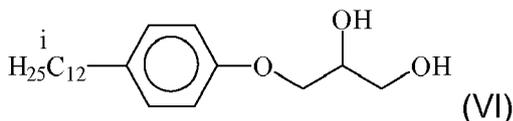
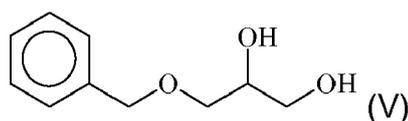
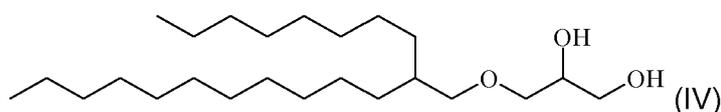
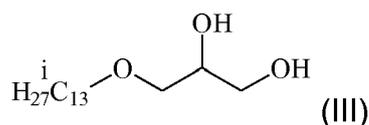
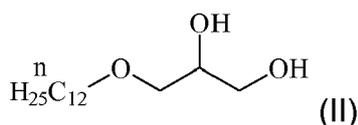
[0012] Selon l'invention, ladite composition lubrifiante comprend au moins un éther de glycérol de formule (I) :

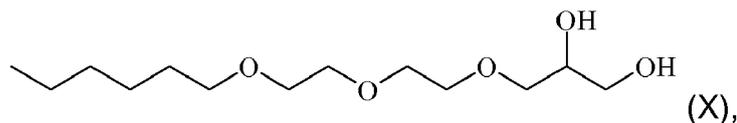


où R est un groupe comprenant de 7 à 20 atomes de carbone, ramifié ou linéaire, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un ou plusieurs groupes aromatiques, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes intercalé(s) choisi(s) parmi le groupe comprenant O, N, S, R ne formant pas de fonction ester avec l'atome d'oxygène auquel il est lié.

[0013] Plus particulièrement, R peut comprendre une ou plusieurs doubles liaisons. R peut également comprendre un ou plusieurs groupes aromatiques intercalés ou situés en bout de chaîne.

[0014] Avantagusement, l'éther de glycérol de formule (I) est choisi parmi le groupe comprenant





5

et leurs mélanges.

[0015] La surface de contact de l'un au moins des deux éléments en contact peut être métallique, à base d'alliage métallique ou en matière plastique. Ainsi, la surface de contact de l'un au moins des deux éléments en contact peut être en alliage ferreux ou cuivreux et présenter un revêtement de surface déposé par voie électrochimique, chimique, plasma ou autre.

[0016] Si nécessaire, il est également possible de prévoir entre les deux éléments en contact une couche de modification de tension superficielle (couche d'épilame) empêchant l'étalement de la composition lubrifiante. Il est également possible d'effectuer des traitements de diffusion.

[0017] D'une manière avantageuse, la surface de contact de l'un au moins des deux éléments lubrifiée au moyen d'une composition lubrifiante peut présenter une affinité avec des groupes hydrophiles.

[0018] De préférence, la surface de contact présentant une affinité avec des groupes hydrophiles de l'un au moins des deux éléments est réalisée dans un matériau à base d'oxyde. Un tel oxyde peut être choisi parmi le groupe comprenant par exemple l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de zirconium. Avantageusement, la surface de contact ayant une affinité avec des groupes hydrophiles de l'un au moins des deux éléments est réalisée en rubis ou en saphir. La contrepièce peut être un alliage ferreux, cuivreux ou autre, revêtu ou non, traité ou non.

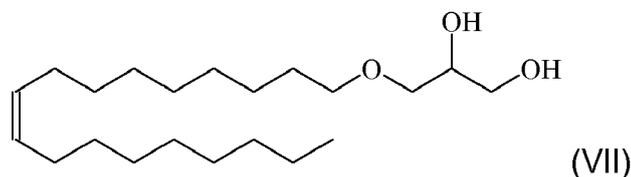
[0019] Dans une variante de réalisation, la surface de contact de chacun des deux éléments présente une affinité avec des groupes hydrophiles, telle que définie ci-dessus.

[0020] Avantageusement, l'un des éléments de la pièce d'horlogerie est une palette d'ancre et l'autre élément est une roue d'échappement. Il est également possible de lubrifier de manière avantageuse un axe de mobile (par exemple un élément du rouage ou un balancier) pivotant dans une pierre horlogère.

[0021] La présente invention concerne également une composition lubrifiante, comprenant au moins un éther de glycérol de formule (I) tel que défini ci-dessus, y compris leurs mélanges.

[0022] De préférence, on utilise l'éther de glycérol de formule :

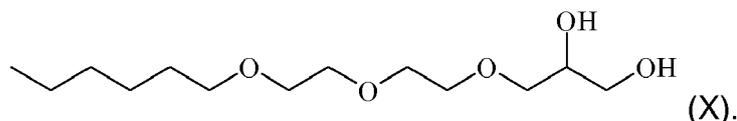
30



35

ou l'éther de glycérol de formule :

40



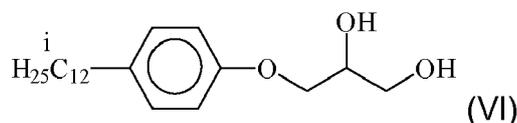
45

[0023] La composition lubrifiante comprend également tous les additifs nécessaires traditionnellement utilisés dans les compositions lubrifiantes, et en particulier dans les compositions lubrifiantes utilisées dans le domaine de l'horlogerie. Notamment, la composition lubrifiante peut comprendre des agents de contrôle de la viscosité, d'autres huiles de base complémentaires, des antioxydants, des additifs anti-usure et haute-pression et/ou des inhibiteurs de corrosion.

[0024] La présente invention concerne également l'utilisation comme agent lubrifiant dans une composition lubrifiante d'au moins un éther de glycérol de formule (I) tel que défini ci-dessus, y compris leurs mélanges.

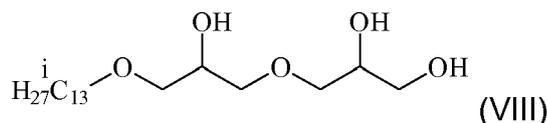
[0025] La présente invention concerne également un composé chimique de formule :

55



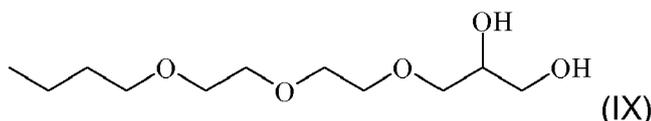
[0026] La présente invention concerne également un composé chimique de formule :

5



[0027] La présente invention concerne également un composé chimique de formule :

10



15

[0028] Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

[0029] I : Synthèse des éthers de glycérol

[0030] Synthèse du composé II

20

[0031] Introduire 0,5 mol de 2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-1,3-dioxolane, 500 mL de cyclohexane, 3 mol de soude caustique en solution aqueuse à 50% et 0,05 mol d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium dans un ballon. Chauffer à 30°C sous agitation et ajouter 0,5 mol de n-bromododécane en 15 minutes. Chauffer à 45°C et agiter à cette température 48 heures. Ajouter 400 mL d'eau, séparer la phase aqueuse, laver 3x avec de l'eau. Sécher la phase organique sur du sulfate de magnésium, filtrer et évaporer le solvant. 140 g de produit brut sont obtenus, purifiés par distillation, éb. 136°C à 0,05 mbar ; 89,2 g (59%) de 2,2-diméthyl-4-dodécyloxyméthyl-1,3-dioxolane sont récupérés.

25

[0032] Introduire 400 mL d'eau, 400 mL d'éthanol et 4 g d'acide sulfurique concentré dans un ballon. Ajouter 0,29 mol de 2,2-diméthyl-4-dodécyloxyméthyl-1,3-dioxolane. Chauffer à reflux durant 2,5 heures sous agitation. Refroidir à 20°C, ajouter 300 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium, extraire 2x avec 150 mL puis 2x avec 50 mL d'éther. Laver les phases organiques réunies 2x avec de l'eau puis avec une solution saturée de chlorure de sodium. Sécher la phase organique sur du sulfate de magnésium, filtrer et évaporer le solvant. 77 g de produit brut sont obtenus, purifiés par distillation, éb. 135-137°C à 0,05 mbar ; 59,1 g (78%) de 1-dodécyloxy-2,3-propanediol sont récupérés sous la forme d'un solide cristallin blanc d'aspect cireux fondant à 44-46°C.

30

[0033] Synthèse du composé III

[0034] Introduire 0,25 mol de 2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-1,3-dioxolane, 250 mL de cyclohexane, 1,5 mol de soude caustique en solution aqueuse à 50% et 0,025 mol d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium dans un ballon. Chauffer à 30°C sous agitation et ajouter 0,25 mol de bromoisotridécane en 15 minutes. Chauffer à 45°C et agiter à cette température 48 heures. Ajouter 200 mL d'eau, séparer la phase aqueuse, laver avec de l'eau puis avec une solution saturée de chlorure de sodium. Sécher la phase organique sur du sulfate de magnésium, filtrer et évaporer le solvant. 65 g de produit brut sont obtenus, purifiés par distillation, éb. 156°C à 0,05 mbar ; 52,7 g (67%) de 2,2-diméthyl-4-isotridécyloxyméthyl-1,3-dioxolane sont récupérés.

35

[0035] Introduire 200 mL d'eau, 200 mL d'éthanol et 2 g d'acide sulfurique concentré dans un ballon. Ajouter 0,15 mol de 2,2-diméthyl-4-isotridécyloxyméthyl-1,3-dioxolane. Chauffer à reflux durant 2,5 heures sous agitation. Refroidir à 20°C, ajouter 150 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium, extraire avec 3x 100 mL d'éther. Laver les phases organiques réunies 2x avec de l'eau. Sécher la phase organique sur du sulfate de magnésium, filtrer et évaporer le solvant. 48 g de produit brut sont obtenus, purifiés par distillation, éb. 165°C à 0,05 mbar ; 33,6 g (82%) de 1-isotridécyloxy-2,3-propanediol sont récupérés sous la forme d'une huile visqueuse incolore.

45

[0036] Synthèse du composé IV

[0037] Introduire 0,5 mol de 2-octyldodécanol, 500 mL de cyclohexane, 1,5 mol de soude caustique en solution aqueuse à 50% et 0,025 mol de chlorure de trioctylméthylammonium dans un ballon. Ajouter 1,0 mol d'épichlorhydrine en 30 minutes sous agitation. Agiter à température ambiante 24 heures. Ajouter 100 mL d'eau, séparer la phase aqueuse, laver 3x la phase organique avec de l'eau. Sécher la phase organique sur du sulfate de magnésium, filtrer et évaporer le solvant. 222 g de produit brut sont obtenus, purifiés par distillation, éb. 185-188°C à 0,05 mbar ; 145,5 g (82%) de 2-octyldodécylglycidyléther sont récupérés.

50

[0038] Introduire dans un ballon 4,2 mol d'acétone et 0,02 mol d'éthérate de trifluorure de bore. Ajouter sous agitation 0,37 mol de 2-octyldodécylglycidyléther en 2 heures à température ambiante. Poursuivre l'agitation 2,5 heures. Ajouter 0,04 mol de bicarbonate de sodium et évaporer le solvant. Laver avec 200 mL d'eau, séparer la phase aqueuse. 150 g de 2,2-diméthyl-4-(2-octyldodécyloxyméthyl)-1,3-dioxolane brut sont obtenus.

55

[0039] Introduire 300 mL d'eau, 300 mL de méthanol et 5 g d'acide sulfurique concentré dans un ballon. Ajouter 0,37

mol de 2,2-diméthyl-4-(2-octylododécylxyméthyl)-1,3-dioxolane brut. Chauffer à reflux durant 2,5 heures sous agitation. Refroidir à 20°C, ajouter 10 g de bicarbonate de sodium et évaporer le solvant. Séparer la phase aqueuse à chaud, laver la phase organique avec de l'eau chaude. Sécher la phase organique sur du carbonate de potassium, filtrer sous bûchner. 139 g de produit brut sont obtenus, purifiés par distillation, éb. 230-245°C à 0,05 mbar ; 92,1 g (67%) de 1-(2-octylododécylxyméthyl)-2,3-propanediol sont récupérés sous la forme d'une huile visqueuse incolore.

[0040] Synthèse du composé V

[0041] Introduire 0,42 mol de 2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-1,3-dioxolane, 100 mL de cyclohexane, 1,26 mol de soude caustique en solution aqueuse à 50% et 0,021 mol d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium dans un ballon. Ajouter 0,4 mol de chlorure de benzyle en 1 heure à température ambiante sous agitation. Chauffer à 45°C et agiter à cette température 2 heures. Ajouter 200 mL d'eau, séparer la phase aqueuse, laver avec une solution saturée de chlorure de sodium. Sécher la phase organique sur du sulfate de magnésium, filtrer et évaporer le solvant. 99,3 g de produit brut sont obtenus, purifié par distillation, éb. 108-112°C à 0,05 mbar ; 79,4 g (89%) de 2,2-diméthyl-4-benzylxyméthyl-1,3-dioxolane sont récupérés.

[0042] Introduire 460 mL d'eau, 460 mL d'éthanol et 4,6 g d'acide sulfurique concentré dans un ballon. Ajouter 0,35 mol de 2,2-diméthyl-4-benzylxyméthyl-1,3-dioxolane. Chauffer à reflux durant 3 heures sous agitation. Refroidir à 20°C, ajouter 300 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium, extraire 3x avec 100 mL d'éther. Laver les phases organiques réunies 2x avec de l'eau. Sécher la phase organique sur du sulfate de magnésium, filtrer et évaporer le solvant. 43 g de produit brut sont obtenus, purifiés par distillation, éb. 117-122°C à 0,05 mbar ; 34,7 g (54%) de 1-benzylxyméthyl-2,3-propanediol sont récupérés sous la forme d'une huile incolore se solidifiant au stockage. Point de fusion : 34-35°C.

[0043] Synthèse du composé VI

[0044] Introduire dans un ballon 0,5 mol de 4-dodécylphénol, 100 mL d'éthanol et 0,5 mol d'hydroxyde de potassium à 85%. Distiller l'éthanol hors du milieu réactionnel sous vide. Ajouter 200 mL d'éthanol anhydre puis 0,55 mol de 1-chloro-2,3-propanediol. Chauffer à reflux durant 2,5 heures puis laisser refroidir à température ambiante. Filtrer le précipité de sels et évaporer le solvant. 151,3 g de produit brut sont obtenus, purifiés par distillation, éb. 205-225°C à 0,05 mbar ; 51,8 g (31%) de 1-(4-dodécylphénoxy)-2,3-propanediol sont récupérés sous la forme d'une huile jaunâtre très visqueuse.

[0045] Synthèse du composé VII

[0046] Introduire 0,5 mol d'alcool oléique, 500 mL de cyclohexane, 1,5 mol de soude caustique en solution aqueuse à 50% et 0,025 mol de chlorure de trioctylméthylammonium dans un ballon. Ajouter 1,0 mol d'épichlorhydrine en 15 minutes sous agitation. Agiter à 25-30°C durant 21 heures. Ajouter 200 mL d'eau, séparer la phase aqueuse, laver 2x la phase organique avec de l'eau. Sécher la phase organique sur du sulfate de magnésium, filtrer et évaporer le solvant. 208 g de produit brut sont obtenus, purifiés par distillation, éb. 158-164°C à 0,05 mbar ; 121,7 g (75%) de cis-9-octadécényl-glycidyléther sont récupérés.

[0047] Introduire dans un ballon 4,2 mol d'acétone et 0,02 mol d'éthérate de trifluorure de bore. Ajouter sous agitation 0,35 mol de cis-9-octadécényl-glycidyléther en 2 heures à température ambiante. Poursuivre l'agitation 2 heures. Ajouter 0,04 mol de bicarbonate de sodium et évaporer le solvant. Laver avec 500 mL d'eau, séparer la phase aqueuse. 142 g de 2,2-diméthyl-4-(cis-9-octadécényloxyméthyl)-1,3-dioxolane brut sont obtenus.

[0048] Introduire 300 mL d'eau, 300 mL de méthanol et 5 g d'acide sulfurique concentré dans un ballon. Ajouter 0,35 mol de 2,2-diméthyl-4-(cis-9-octadécényloxyméthyl)-1,3-dioxolane brut. Chauffer à reflux durant 3 heures sous agitation. Ajouter 10 g de bicarbonate de sodium et évaporer le solvant. Séparer la phase aqueuse à chaud, laver la phase organique avec de l'eau chaude. Sécher la phase organique sur du sulfate de magnésium, filtrer sous bûchner. 127,5 g de produit brut sont obtenus, purifiés par distillation, éb. 189-197°C à 0,05 mbar ; 72,6 g (60%) de 1-(cis-9-octadécényloxy)-2,3-propanediol sont récupérés sous la forme d'une huile cristallisant à température ambiante.

[0049] Synthèse du composé VIII

[0050] Introduire 0,42 mol de 2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-1,3-dioxolane, 100 mL de cyclohexane, 1,26 mol de soude caustique en solution aqueuse à 50% et 0,021 mol d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium dans un ballon. Ajouter 0,5 mol d'épichlorhydrine en 1 heure. Chauffer à 45°C et agiter à cette température 2 heures. Ajouter 200 mL d'eau, séparer la phase aqueuse, laver avec de l'eau puis avec une solution saturée de chlorure de sodium. Sécher la phase organique sur du sulfate de magnésium, filtrer et évaporer le solvant. 69,3 g de produit brut sont obtenus, purifiés par distillation, éb. 60-62°C à 0,05 mbar ; 48,9 g (61%) de 2,2-diméthyl-4-glycidylxyméthyl-1,3-dioxolane sont récupérés.

[0051] Introduire 1 mol d'isotridécanol dans un ballon. Ajouter 0,01 mol de sodium métallique et chauffer à 100°C. Une fois le sodium complètement dissous, ajouter 0,2 mol de 2,2-diméthyl-4-glycidylxyméthyl-1,3-dioxolane en 30 minutes à 100 °C sous agitation. Chauffer à cette température encore 5 heures. Refroidir à température ambiante, laver avec 200 mL d'eau. Sécher la phase organique sur du sulfate de magnésium, filtré sur bûchner. 210 g de sont obtenus. L'excès d'isotridécanol est séparé par distillation, éb. 90°C à 0,05 mbar ; le résidu de distillation est constitué de 2,2-diméthyl-4-((3-isotridécylxyméthyl)-2-hydroxypropane-1-yloxy)-1,3-dioxolane brut. 60,1 g sont obtenus.

[0052] Introduire 200 mL d'eau, 200 mL d'éthanol et 4 g d'acide sulfurique concentré dans un ballon. Ajouter 0,155

EP 2 687 580 A1

mol de 2,2-diméthyl-4-((3-isotridécyloxy-2-hydroxypropane-1-yloxy)-méthyl)-1,3-dioxolane. Chauffer à reflux durant 3 heures sous agitation. Refroidir à 20°C, ajouter 150 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium, extraire avec 200 mL puis 2x avec 50 mL d'éther. Sécher la phase organique sur du sulfate de magnésium, filtrer et évaporer le solvant. 69,3 g de produit brut sont obtenus, purifié par distillation, éb. 240-250°C à 0,05 mbar ; 30,3 g (56%) de 1-(3-isotridécyloxy-2-hydroxypropane-1-yloxy)-2,3-propanediol sont récupérés sous la forme d'une huile jaunâtre très visqueuse.

[0053] Synthèse du composé IX

[0054] Introduire dans un ballon 80 mL de diméthylformamide et refroidir à 0°C au bain de glace. Ajouter lentement 2,2 mol de chlorure de thionyle en ne dépassant pas 10°C. Ajouter goutte-à-goutte 2 mol de diéthylèneglycolmonobutyléther en ne dépassant pas 10°C sous agitation. Chauffer à 100°C lentement, du gaz chlorhydrique et de l'anhydride sulfureux se dégagent et doivent être absorbés dans une solution étendue de soude caustique. Une fois le dégagement gazeux terminé, refroidir à température ambiante et ajouter 500 mL d'eau. Séparer la phase aqueuse, laver la phase organique avec 500 mL d'eau et 500 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium. Sécher sur du carbonate de potassium et filtrer. 320 g de produit brut sont obtenus, purifiés par distillation, éb. 82-83°C à 8 mbar ; 283 g (78%) de 2-(2-butoxyéthoxy)-1-chloroéthane sont récupérés sous la forme d'une huile incolore.

[0055] Introduire 0,5 mol de 2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-1,3-dioxolane, 500 mL de cyclohexane, 3,0 mol de soude caustique en solution aqueuse à 50% et 0,05 mol d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium dans un ballon. Ajouter 0,5 mol de 2-(2-butoxyéthoxy)-1-chloroéthane à température ambiante sous agitation en 15 minutes. Chauffer à 45°C et agiter à cette température 48 heures. Séparer la phase aqueuse, laver avec 200 mL d'eau. Sécher la phase organique sur du carbonate de potassium, filtrer et évaporer le solvant. 142 g de produit brut sont obtenus, purifiés par distillation, éb. 116-120°C à 0,05 mbar ; 30,1 g (22%) de 2,2-diméthyl-4-(2-(2-butoxyéthoxy)-éthoxyméthyl)-1,3-dioxolane sont récupérés.

[0056] Introduire 130 mL d'eau, 130 mL d'éthanol et 1,3 g d'acide sulfurique concentré dans un ballon. Ajouter 0,1 mol de 2,2-diméthyl-4-(2-(2-butoxyéthoxy)-éthoxyméthyl)-1,3-dioxolane. Chauffer à reflux durant 2 heures sous agitation. Refroidir à 10°C, ajouter 100 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium, extraire avec 100 mL puis 4x 50 mL d'éther. Laver les phases organiques réunies avec une solution saturée de chlorure de sodium. Sécher la phase organique sur du sulfate de magnésium, filtrer et évaporer le solvant. 28,7 g de produit brut sont obtenus, purifiés par distillation, éb. 138-140°C à 0,05 mbar ; 16,9 g (72%) de 1-(2-(2-butoxyéthoxy)-éthoxy)-2,3-propanediol sont récupérés sous la forme d'une huile incolore.

[0057] Synthèse du composé X

[0058] Introduire 1,0 mol de diéthylèneglycol monohexyléther, 1 L de cyclohexane, 3,0 mol de soude caustique en solution aqueuse à 50% et 0,05 mol de chlorure de trioctylméthylammonium dans un ballon. Ajouter 2,0 mol d'épichlorhydrine en 30 minutes sous agitation. Agiter à 35°C durant 20 heures. Ajouter 200 mL d'eau, séparer la phase aqueuse, laver 2x la phase organique avec une solution saturée de chlorure de sodium. Sécher la phase organique sur du sulfate de magnésium, filtrer et évaporer le solvant. 275 g de produit brut sont obtenus, purifiés par distillation, éb. 121-123°C à 0,05 mbar ; 184,3 g (75%) de 2-(2-hexyloxyéthoxy)-éthylglycidyléther sont récupérés.

[0059] Introduire dans un ballon 12 mol d'acétone et 0,035 mol d'éthérate de trifluorure de bore. Ajouter sous agitation 0,7 mol de 2-(2-hexyloxyéthoxy)-éthylglycidyléther en 1 heure à température ambiante. Poursuivre l'agitation 2 heures. Ajouter 0,07 mol de bicarbonate de sodium et évaporer le solvant. Laver avec 400 mL d'eau, séparer la phase aqueuse, sécher sur du sulfate de magnésium et filtrer sur büchner. 180,5 g de produit brut sont obtenus, purifiés par distillation, éb. 120-123°C à 0,05 mbar ; 98,5 g (46%) de 2,2-diméthyl-4-(2-(2-hexyloxyéthoxy)-éthoxyméthyl)-1,3-dioxolane sont récupérés.

[0060] Introduire 330 mL d'eau, 330 mL de méthanol et 1,5 g d'acide sulfurique concentré dans un ballon. Ajouter 0,31 mol de 2,2-diméthyl-4-(2-(2-hexyloxyéthoxy)-éthoxyméthyl)-1,3-dioxolane en 20 minutes. Chauffer à reflux durant 2 heures sous agitation. Ajouter 10 g de bicarbonate de sodium et évaporer le solvant. Ajouter 100 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium, extraire avec 3x 200 mL puis 2x 50 mL d'éther. Sécher les phases organiques réunies sur du sulfate de magnésium, filtrer et évaporer le solvant. 112,3 g de produit brut sont obtenus, purifiés par distillation, éb. 158-162°C à 0,05 mbar ; 42,7 g (52%) de 1-(2-(2-hexyloxyéthoxy)-éthoxy)-2,3-propanediol sont récupérés sous la forme d'une huile légèrement jaune.

[0061] II : Essai de lubrification (exemple tribométrique)

[0062] Les différents éthers de glycol tels que préparés ci-dessus sont testés par tribologie pion disque dans les conditions suivantes :

Pion :	Acier 20AP 900HV	Rayon de frottement:	3 mm
Rayon pion :	1,5 mm	Distance :	Variable
Disque :	Rubis	Nombre de tours :	Variable
Charge :	10 N	Humidité:	85%

EP 2 687 580 A1

(suite)

Vitesse :	10 mm/s		Température :	18-25°C
-----------	---------	--	---------------	---------

- 5 **[0063]** Le lubrifiant est déposé en quantité surabondante.
[0064] On mesure le coefficient de frottement moyen sur les 10 premiers mètres.
[0065] A titre comparatif, un essai à sec est réalisé. Cet essai correspond au glissement direct sans lubrifiant ajouté.
[0066] A titre comparatif également, on réalise le même test avec une huile Synt-A-Lube™ 9010 commercialisée par The Swatch Group R&D Ltd. Division Moebius.
10 **[0067]** Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Composé	Coefficient de frottement (Moyenne sur 10 m)
Essai à sec (comp.)	0,46
III (inv.)	0,08
IV (inv.)	0,06
VI (inv.)	0,08
VII (inv.)	0,06
VIII (inv.)	0,08
IX (inv.)	0,07
X (inv.)	0,06
huile Synt-A-Lube™ 9010 (comp.)	0,07

- [0068]** Ces résultats montrent que les éthers de glycérol utilisés dans la présente invention permettent d'obtenir de faibles voire très faibles coefficients de frottement inférieurs à 0,08 et de préférence inférieurs à 0,06.
30 **[0069]** De plus, les éthers de glycérol sont stables dans le temps de sorte que la composition lubrifiante selon l'invention n'est pas altérée dans le temps, contrairement au glycérol.
[0070] Enfin, certains composés utilisés selon l'invention présentent de fortes viscosités à température ambiante (consistance d'une graisse) et permettent de formuler des compositions lubrifiantes à forte viscosité à température ambiante (consistance d'une graisse). En conséquence, les composés utilisés selon l'invention permettent de ne pas recourir à un épilame afin d'empêcher l'étalement de la composition lubrifiante. Au contraire, l'huile Synt-A-Lube™ 9010 utilisée dans l'exemple tribométrique comparatif, la graisse 9415 utilisée dans l'exemple horloger comparatif ou les compositions lubrifiantes à base de glycérol sont fluides voire très fluides, de sorte qu'elles nécessitent l'utilisation d'un épilame.
35 **[0071]** III : Mesure de l'amplitude (essai horloger)
[0072] On mesure l'amplitude d'un balancier lubrifié par l'une des compositions lubrifiantes selon l'invention (lubrification conventionnelle de la pierre de pivotement de l'axe de balancier).
[0073] On mesure également l'amplitude d'un balancier, l'échappement ayant été lubrifié par l'une des compositions lubrifiantes selon l'invention (lubrification conventionnelle des dents de la roue de l'échappement).
[0074] A titre comparatif, on réalise les mêmes tests dans les mêmes conditions de mesure avec une huile Moebius 9415 ou Moebius 9010 commercialisées par The Swatch Group R&D Ltd. Division Moebius.
45 **[0075]** Les amplitudes sont mesurées en degrés, les mesures étant réalisées sur un échantillon représentatif de mouvements, avec le même équipement.
[0076] Les résultats sont indiqués dans les tableaux ci-dessous :
[0077] Lubrification de l'échappement :

Lubrifiant	Composition comprenant un mélange 50/50 des composés VII et X	Moebius 9415	Gain moyen
Horizontal	323	309	5%
Vertical	311	290	7%

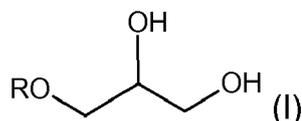
- [0078]** Lubrification du balancier :

Lubrifiant	Composition comprenant le composé VII	Composition comprenant un mélange 70/20 des composés VII et X	Moebius 9010	Gain moyen
Horizontal	316	318	310	2%
Vertical	287	287	277	3%

[0079] Les compositions lubrifiantes selon l'invention sont donc plus avantageuses que les huiles connues car elles tiennent en place sans recourir à un épilame, elles ne s'altèrent pas dans le temps, tout en présentant des propriétés tribologiques égales voire meilleures à celles des huiles connues.

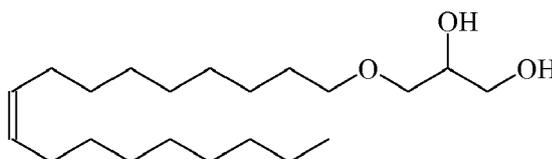
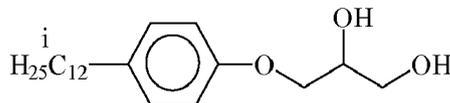
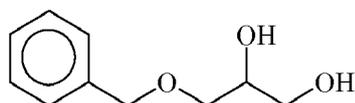
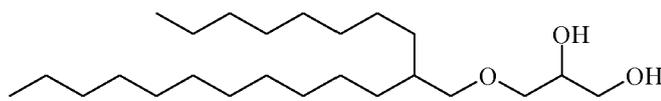
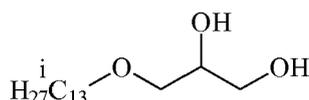
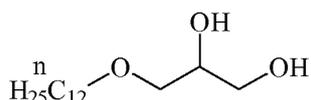
Revendications

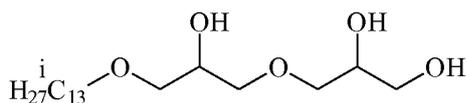
1. Pièce d'horlogerie comprenant au moins deux éléments en contact et mobiles relativement l'un par rapport à l'autre, au moins l'un desdits éléments présentant une surface de contact avec l'autre élément qui est lubrifiée au moyen d'une composition lubrifiante, **caractérisée en ce que** ladite composition lubrifiante comprend au moins un éther de glycérol de formule (I) :



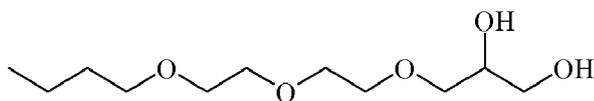
où R est un groupe comprenant de 7 à 20 atomes de carbone, ramifié ou linéaire, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un ou plusieurs groupes aromatiques, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes intercalé(s) choisi(s) parmi le groupe comprenant O, N, S, R ne formant pas de fonction ester avec l'atome d'oxygène auquel il est lié.

2. Pièce d'horlogerie selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'éther de glycérol est choisi par le groupe comprenant

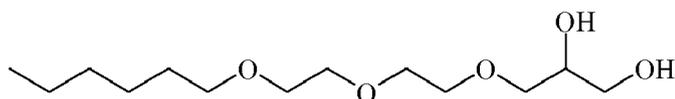




5



10



15

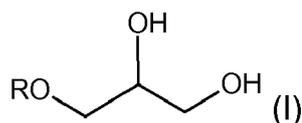
et leurs mélanges.

3. Pièce d'horlogerie selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'un des éléments est une palette d'ancre et l'autre élément est une roue d'échappement.

20

4. Composition lubrifiante, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins un éther de glycérol de formule (I) :

25

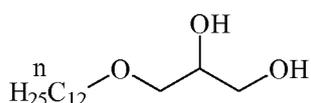


où R est un groupe comprenant de 7 à 20 atomes de carbone, ramifié ou linéaire, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un ou plusieurs groupes aromatiques, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes intercalé(s) choisi(s) parmi le groupe comprenant O, N, S, R ne formant pas de fonction ester avec l'atome d'oxygène auquel il est lié.

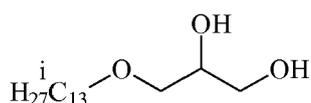
30

5. Composition lubrifiante selon la revendication 4, **caractérisée en ce que** l'éther de glycérol est choisi par le groupe comprenant

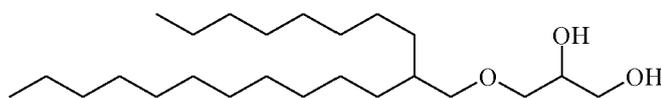
35



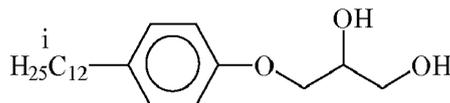
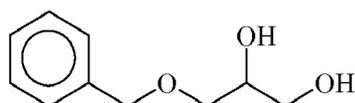
40



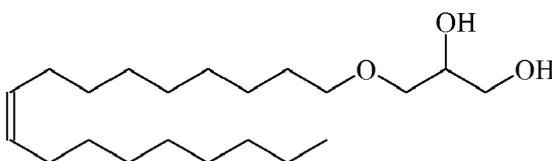
45



50



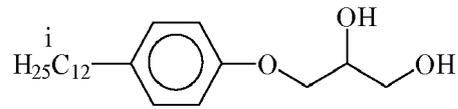
55



et leurs mélanges.

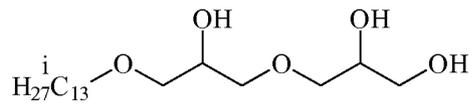
7. Composé chimique de formule :

5



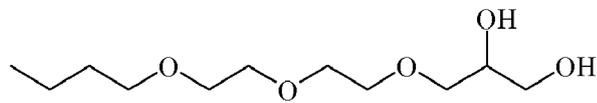
10 8. Composé chimique de formule

15



9. Composé chimique de formule

20



25

30

35

40

45

50

55



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 12 17 7174

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	US 2006/183652 A1 (FUJITSU TAKASHI [JP] ET AL) 17 août 2006 (2006-08-17) * alinéas [0022], [0024] - [0028], [0033] * * alinéas [0097], [0116]; tableau 1 *	4	INV. C10M105/18 G04B31/08
X	US 4 659 772 A (HOY KENNETH L [US] ET AL) 21 avril 1987 (1987-04-21) * colonne 31, ligne 2-3 *	9	
X	UEDA, F.: "Studies on the syntheses and antiviral effects of 3-alkylphenoxy- and 3-alkanoylaminophenoxy-1,2-propanediols", CHEM. AND PHARMACEUTICAL BULL., vol. 7, 1959, pages 823-828, XP002687816, * compound V-4 of Table II; page 825 *	7	
A	WO 2008/052378 A2 (ROLEX SA [CH]; BONARD JEAN-MARC [CH]) 8 mai 2008 (2008-05-08) * page 2, ligne 11 - page 3, ligne 17 * * page 5, ligne 8 - page 7, ligne 9 *	1-6	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C10M G04B
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 23 novembre 2012	Examineur Bork, Ana-Maria
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)

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

EP 12 17 7174

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

23-11-2012

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2006183652 A1	17-08-2006	BR PI0518863 A2	16-12-2008
		CA 2590038 A1	15-06-2006
		CN 101098951 A	02-01-2008
		EP 1817396 A1	15-08-2007
		JP 2008523188 A	03-07-2008
		KR 20070085954 A	27-08-2007
		US 2006183652 A1	17-08-2006
		WO 2006061437 A1	15-06-2006
		ZA 200704695 A	25-09-2008
-----	-----	-----	-----
US 4659772 A	21-04-1987	AUCUN	
-----	-----	-----	-----
WO 2008052378 A2	08-05-2008	CH 698230 B1	14-01-2011
		EP 2082014 A2	29-07-2009
		WO 2008052378 A2	08-05-2008
-----	-----	-----	-----

EPO FORM P0460

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

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- EP 2082014 A [0005]