



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
24.05.2017 Bulletin 2017/21

(51) Int Cl.:
G04B 31/08 (2006.01) **G04B 15/14** (2006.01)
G04D 3/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **15195386.6**

(22) Date de dépôt: **19.11.2015**

(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
Etats de validation désignés:
MA MD

(72) Inventeurs:
• **Charbon, Christian**
2054 Chézard-St-Martin (CH)
• **Dubois, Philippe**
2074 Marin (CH)

(74) Mandataire: **Giraud, Eric et al**
ICB
Ingénieurs Conseils en Brevets SA
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

(71) Demandeur: **Nivarox-FAR S.A.**
2400 Le Locle (CH)

(54) **COMPOSANT D'HORLOGERIE A TRIBOLOGIE AMELIOREE**

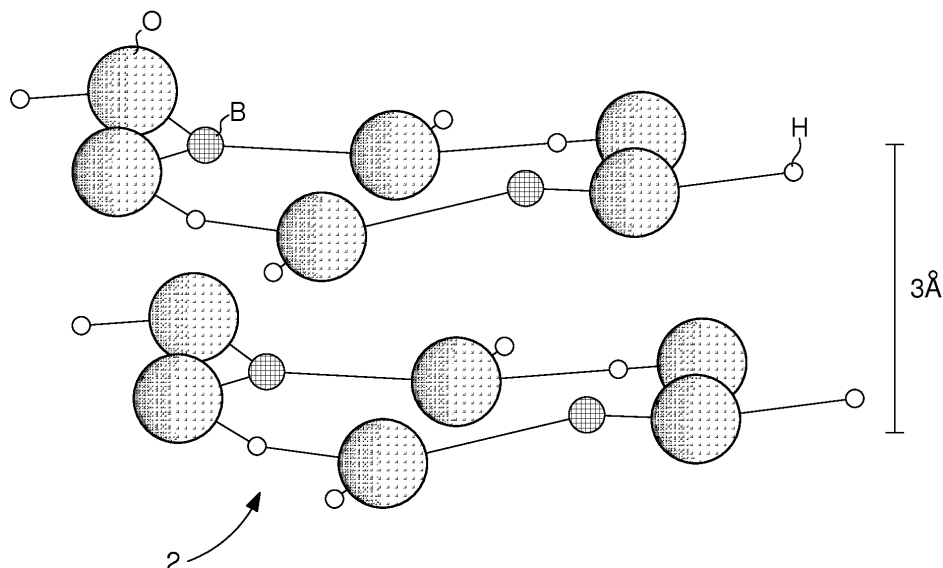
(57) Composant (1) d'horlogerie comportant une couche superficielle (2) auto-lubrifiante, sèche, comportant de l'acide borique, d'épaisseur de 10 nanomètres à 10 micromètres.

Procédé de revêtement d'un composant (1) d'horlogerie avec une couche superficielle (2) auto-lubrifiante, comportant les étapes suivantes :

- mettre en solution à température ambiante des grains ou de la poudre d'acide borique H_3BO_3 dans un solvant choisi parmi l'eau, l'isopropanol, le propanol, le méthanol, le methyl-propanol, l'éthylène glycol, le glycerol, l'acéto-

ne, avec un dosage de 0,01 % à 1,0% en masse,
- mélanger et brasser la solution,
- tremper ledit composant (1) à revêtir dans ladite solution,
- sortir ledit composant de ladite solution et laisser évaporer la phase liquide, avec la surface constituant ladite couche superficielle (2) maintenue à distance de tout corps étranger, jusqu'à évaporation complète,
- réitérer les étapes de trempage et d'évaporation jusqu'à l'obtention d'une épaisseur de couche désirée, de 10 nanomètres à 10 micromètres.

Fig. 1



Description

Domaine de l'invention

[0001] L'invention concerne un composant d'horlogerie comportant au moins une couche superficielle auto-lubrifiante.

[0002] L'invention concerne encore un mécanisme d'échappement d'horlogerie comportant au moins un tel composant.

[0003] L'invention concerne encore un mouvement d'horlogerie comportant au moins un tel mécanisme d'échappement.

[0004] L'invention concerne encore une montre comportant au moins un mouvement.

[0005] L'invention concerne encore un procédé de revêtement d'un composant d'horlogerie avec une couche superficielle auto-lubrifiante,

[0006] L'invention concerne le domaine des composants de mécanismes horlogers soumis à un usage intense, avec une grande fréquence d'impulsions, et un grand nombre d'impulsions et de phases de frottement pendant leur service, comme les composants de mécanismes d'échappement.

Arrière-plan de l'invention

[0007] Le fonctionnement sans entretien d'un mécanisme d'échappement, en particulier l'échappement à ancre suisse qui est le plus courant, demeure un objectif majeur des développements horlogers actuels. L'entretien portant généralement sur un rafraîchissement de la lubrification, le développement d'un échappement non-lubrifié passe par la recherche de matériaux solides présentant des propriétés tribologiques exceptionnelles. De plus, la tendance actuelle de faire fonctionner les échappements à plus haute fréquence, afin d'augmenter la précision, est limitée par les huiles qui tendent à être éjectées lorsqu'elles sont soumises à de fortes accélérations. A l'heure actuelle, la demande pour une lubrification sèche est particulièrement marquée.

Résumé de l'invention

[0008] L'acide borique H_3BO_3 présente un intérêt particulier en frottement, en raison de sa faculté de lubrifier à sec. Lors de frottements, les mailles cristallines planaires de l'acide borique tendent à s'auto-ranger en feuillets parallèles à la surface. Cette disposition réduit le frottement de manière similaire à des composés plus connus tels que le sulfure de molybdène MoS_2 et le sulfure de tungstène WS_2 .

[0009] L'invention vise un fonctionnement non-lubrifié de l'échappement horloger, afin de réduire l'entretien, et de permettre des fréquences d'oscillations élevées.

[0010] A cet effet, l'invention concerne un composant d'horlogerie comportant au moins une couche superficielle auto-lubrifiante, selon la revendication 1.

[0011] L'invention concerne encore un mécanisme d'échappement d'horlogerie comportant au moins un tel composant.

[0012] L'invention concerne encore un mouvement d'horlogerie comportant au moins un tel mécanisme d'échappement.

[0013] L'invention concerne encore une montre comportant au moins un mouvement.

[0014] L'invention concerne encore un procédé de revêtement d'un composant d'horlogerie avec une couche superficielle auto-lubrifiante, selon la revendication 12.

Description sommaire des dessins

[0015] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre, en référence aux dessins annexés, où :

- la figure 1 représente, de façon schématisée, et en perspective, la structure cristalline triclinique de l'acide borique H_3BO_3 , en strates sensiblement parallèles entre elles et à la surface du matériau ;
- la figure 2 est un schéma-blocs représentant une montre qui comporte un mouvement comportant lui-même un mécanisme d'échappement avec un composant selon l'invention.

Description détaillée des modes de réalisation préférés

[0016] L'invention se propose, au moins pour les composants les plus sollicités des mécanismes d'horlogerie, de les réaliser avec une couche superficielle sèche, auto-lubrifiante, pour laquelle on privilégie l'utilisation de l'acide borique H_3BO_3 , qui présente un intérêt particulier en frottement, en raison de sa faculté de lubrifier à sec.

[0017] Ainsi, l'invention concerne un composant 1 d'horlogerie comportant au moins une couche superficielle 2 auto-lubrifiante. Selon l'invention, cette couche superficielle 2 est une couche sèche comportant de l'acide borique H_3BO_3 et a une épaisseur comprise entre 10 nanomètres et 10 micromètres.

[0018] Plus particulièrement, cette épaisseur est comprise entre 50 nanomètres et 1 micromètre.

[0019] Plus particulièrement, cette couche superficielle 2 est entièrement constituée d'acide borique.

[0020] De façon avantageuse, le composant 1 comporte, sous cette couche superficielle 2, un matériau choisi pour procurer une très bonne adhésion de l'acide borique. En particulier, le composant 1 comporte, sous la couche superficielle 2, un substrat qui est, ou bien constitué d'oxyde de silicium SiO_2 ou d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , ou bien qui est recouvert d'une couche intermédiaire 3 constituée d'oxyde de silicium SiO_2 ou d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , ou de DLC, ou similaire.

[0021] Sur le silicium, un oxyde natif très mince se forme spontanément. Celui-ci peut suffire comme couche d'adhésion. Il est toutefois préférable d'oxyder le silicium

thermiquement de manière à obtenir une couche d'oxyde contrôlée. Il en est de même avec l'alumine Al_2O_3 .

[0022] Le substrat du composant 1 peut être réalisé de différentes façons, notamment et non limitativement:

- un substrat en silicium ou oxyde de silicium ou diamant CVD ou issu d'un matériau de micro-fabrication, soit par un procédé additif de type « LIGA » ou similaire, soit à partir d'une ébauche transformée avec un procédé de micro-usinage, de type « DRIE » ou électro-érosion, ou similaire, ou encore résultant de la mise en oeuvre d'un procédé de type « MEMS ».
- un substrat en céramique,
- un substrat en acier ou en alliage cuivreux, CuBe, nickel ou composé de nickel, NiP, ou alliage similaire d'utilisation courante en horlogerie,
- un substrat en alliage de métal noble, d'or, de platine, ou d'argent,
- un substrat en matière plastique.

[0023] Tout particulièrement, l'invention s'applique très avantageusement à un composant 1 qui est un composant de mécanisme d'échappement, pris parmi une roue d'échappement, une ancre, un balancier, un dard, une ellipse, une palette, une butée de limitation, un plateau, un étoqueau, un repos, une détente, une fourchette, une cheville.

[0024] L'invention concerne encore un mécanisme d'échappement 10 d'horlogerie comportant au moins un tel composant 1.

[0025] Plus particulièrement, ce mécanisme d'échappement 10 comporte un tel composant 1 qui est une roue d'échappement réalisée en oxyde de silicium ou dans un mélange de silicium et d'oxyde de silicium SiO_2 . Typiquement, dans une réalisation avantageuse, le composant 1 est réalisé en silicium par DRIE, et ensuite oxydé thermiquement. La micro-fabrication de composants en silice ou quartz (SiO_2 cristallin ou amorphe) n'est pas encore complètement maîtrisée à l'heure actuelle. Cette roue d'échappement est revêtue d'une telle couche superficielle 2 d'acide borique, et est agencée pour coopérer avec d'autres composants 1 qui sont des palettes en rubis chacune revêtue d'une telle couche superficielle 2 d'acide borique.

[0026] L'invention concerne encore un mouvement 100 d'horlogerie comportant au moins un tel mécanisme d'échappement 10.

[0027] L'invention concerne encore une montre 1000 comportant au moins un tel mouvement 100.

[0028] L'invention concerne encore un procédé de revêtement d'un composant 1 d'horlogerie avec une couche superficielle 2 auto-lubrifiante.

[0029] Pour réaliser cette couche superficielle 2, le procédé comporte les étapes suivantes :

- mettre en solution à température ambiante des grains ou de la poudre d'acide borique H_3BO_3 dans

un solvant choisi parmi l'eau, l'isopropanol, le propanol, le méthanol, le methyl-propanol, l'éthylène glycol, le glycerol, l'acétone, ou similaire, avec un dosage de 0,01% à 1,0% en masse, typiquement voisin de 0.15% en masse. Dans le cas de l'eau, il est possible de faciliter la mise en solution par élévation de la température de l'eau,

- mélanger et brasser la solution, par exemple et non limitativement avec l'utilisation d'ultrasons, qui facilite la mise en solution,
- tremper le composant 1 à revêtir dans ladite solution, ou l'asperger par projection sur le composant 1 de la solution en gouttelettes, aérosol ou de façon ciblée (c'est-à-dire uniquement sur les zones fonctionnelles du composant grâce à des injecteurs, piézo ou similaires),
- dans l'alternative du trempage, sortir le composant de la solution,
- laisser évaporer la phase liquide, avec la surface constituant la couche superficielle 2 maintenue à distance de tout corps étranger, jusqu'à évaporation complète.

[0030] Plus particulièrement, on réitère, jusqu'à l'obtention d'une épaisseur de couche désirée, comprise entre 10 nanomètres et 10 micromètres, les étapes consistant à :

- tremper ou asperger le composant 1,
- en cas de trempage, sortir le composant 1 de la solution,
- laisser évaporer la phase liquide, avec la surface constituant la couche superficielle 2 maintenue à distance de tout corps étranger, jusqu'à évaporation complète.

[0031] L'épaisseur de la couche d'acide borique H_3BO_3 peut également être contrôlée par la concentration de la solution.

[0032] L'épaisseur dépend donc également de la concentration de la solution. La réitération des étapes permet d'accroître l'épaisseur, en raison du fait que la dissolution de l'acide borique déjà formé est relativement lente.

[0033] De façon préférée, on applique ce procédé à un composant 1 de mécanisme d'échappement d'horlogerie, émettant ou subissant plus d'une impulsion par seconde, choisi parmi une roue d'échappement, une ancre, un balancier, un dard, une ellipse, une palette, une butée de limitation, un plateau, un étoqueau, un repos, une détente, une fourchette, une cheville.

[0034] Ainsi, dans cette application préférée, l'invention consiste à revêtir au moins l'un des composants de l'échappement, typiquement la roue et/ou les palettes, avec de l'acide borique appliqué en solution liquide, le liquide étant ensuite évaporé de manière à avoir de l'acide borique pur à l'état solide en surface (température fusion de l'acide borique $H_3BO_3=171\text{ }^{\circ}C$). Typiquement l'épaisseur de la couche d'acide borique est comprise

entre 50 nanomètres et 1 micromètre. Dans les mécanismes d'échappement les plus modernes, les composants à revêtir d'acide borique sont typiquement en silicium, silicium et oxyde de silicium, métaux ou céramiques. Ceux-ci peuvent présenter une surface rugueuse ou poreuse, de manière à favoriser l'adhésion.

[0035] La concentration typique de la solution est calculée de manière à revêtir les composants d'une couche mince, plus particulièrement de l'ordre de 100nm, d'acide borique solide. La solubilité du H_3BO_3 à température ambiante étant, dans les liquides solvants proposés ci-dessus, supérieure au dosage préconisé, il n'est en général pas nécessaire de chauffer les liquides. Toutefois, un chauffage peut faciliter la mise en solution, spécialement dans le cas de l'eau qui n'est pas inflammable.

[0036] Pour faciliter la dissolution, de la poudre de H_3BO_3 est avantageusement mélangée au solvant et brassée, et des ultrasons peuvent également être utilisés.

[0037] Le composant à revêtir est trempé dans la solution, ou aspergé, puis extrait et laissé à sécher, de manière à éviter tout contact avec les parties fonctionnelles, par exemple déposé sur un papier buvard. Un léger soufflé de gaz peut être utilisé pour hâter l'évaporation du liquide.

[0038] Dans son état final, le composant 1 est recouvert de la couche superficielle 2 désirée.

[0039] Si le composant 1 est réalisé de façon à présenter une surface polie miroir avant revêtement, des franges d'interférence sont visibles. Les faibles épaisseurs d'acide borique déposé, typiquement d'environ 50 nm à 100 nm, n'amènent pas de changement de couleur marqué.

[0040] Aux fins de vérification, le passage d'un objet pointu sur la surface peut laisser une trace révélatrice de la présence de la couche.

[0041] Naturellement, une analyse par XRD ou Raman peut permettre d'identifier avec certitude la présence de la couche de H_3BO_3 . Il est à remarquer que, comme la couche superficielle 2 déposée est peu visible, la totalité du composant 1 peut être revêtue, sans occasionner de gêne mécanique ou esthétique.

[0042] En somme, l'invention permet un fonctionnement non-lubrifié d'un échappement horloger, afin de réduire l'entretien, et de permettre des fréquences d'oscillations élevées.

Revendications

1. Composant (1) d'horlogerie comportant au moins une couche superficielle (2) auto-lubrifiante, **caractérisé en ce que** ladite couche superficielle (2) est une couche sèche comportant de l'acide borique H_3BO_3 et a une épaisseur comprise entre 10 nanomètres et 10 micromètres.

2. Composant (1) selon la revendication 1, **caractérisé**

en ce que ladite épaisseur est comprise entre 50 nanomètres et 1 micromètre.

3. Composant (1) selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ladite couche superficielle (2) est entièrement constituée d'acide borique.

4. Composant (1) selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ledit composant (1) comporte, sous ladite couche superficielle (2), un substrat constitué d'oxyde de silicium SiO_2 ou d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , ou qui est recouvert d'une couche intermédiaire (3) constituée d'oxyde de silicium SiO_2 ou d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 .

5. Composant (1) selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** ledit composant (1) comporte, sous ladite couche superficielle (2), un substrat en silicium ou oxyde de silicium ou diamant CVD ou autre matériau de micro-fabrication.

6. Composant (1) selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** ledit composant (1) comporte, sous ladite couche superficielle (2), un substrat en céramique.

7. Composant (1) selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** ledit composant (1) comporte, sous ladite couche superficielle (2), un substrat en acier ou en alliage cuivreux ou en nickel ou en composé de nickel.

8. Composant (1) selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** ledit composant (1) comporte, sous ladite couche superficielle (2), un substrat en matière plastique.

9. Composant (1) selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** ledit composant (1) est un composant de mécanisme d'échappement parmi une roue d'échappement, une ancre, un balancier, un dard, une ellipse, une palette, une butée de limitation, un plateau, un étoqueau, un repos, une détente, une fourchette, une cheville.

10. Mécanisme d'échappement (10) d'horlogerie comportant au moins un composant (1) selon la revendication 9.

11. Mécanisme d'échappement (10) selon la revendication 10, **caractérisée en ce qu'il** comporte un dit composant (1) qui est une roue d'échappement réalisée en oxyde de silicium ou dans un mélange de silicium et d'oxyde de silicium SiO_2 , revêtue d'une dite couche superficielle (2) d'acide borique, qui est agencée pour coopérer avec d'autres dits composants (1) qui sont des palettes en rubis chacune revêtue d'une dite couche superficielle (2) d'acide bo-

rique.

12. Mouvement (100) d'horlogerie comportant au moins un mécanisme d'échappement (10) selon la revendication 10 ou 11. 5

13. Montre (1000) comportant au moins un mouvement (100) selon la revendication 12.

14. Procédé de revêtement d'un composant (1) d'horlogerie avec une couche superficielle (2) auto-lubrifiante, **caractérisé en ce que**, pour réaliser ladite couche, il comporte les étapes suivantes : 10
 - mettre en solution à température ambiante des grains ou de la poudre d'acide borique H_3BO_3 dans un solvant choisi parmi l'eau, l'isopropanol, le propanol, le méthanol, le methyl-propanol, l'éthylène glycol, le glycerol, l'acétone, avec un dosage de 0,01% à 1,0% en masse, 15 20
 - mélanger et brasser la solution,
 - tremper ledit composant (1) à revêtir dans ladite solution, ou l'asperger de ladite solution,
 - en cas de trempage, sortir ledit composant de ladite solution, 25
 - laisser évaporer la phase liquide, avec la surface constituant ladite couche superficielle (2) maintenue à distance de tout corps étranger, jusqu'à évaporation complète. 30

15. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** lesdites étapes consistant à :
 - tremper ledit composant (1) à revêtir dans ladite solution ou l'asperger de ladite solution, 35
 - en cas de trempage, sortir ledit composant de ladite solution,
 - laisser évaporer la phase liquide, avec la surface constituant ladite couche superficielle (2) maintenue à distance de tout corps étranger, 40 jusqu'à évaporation complète,

sont réitérées jusqu'à l'obtention d'une épaisseur de couche désirée, comprise entre 10 nanomètres et 10 micromètres. 45

16. Application du procédé selon la revendication 14 ou 15 à un composant (1) de mécanisme d'échappement d'horlogerie, émettant ou subissant plus d'une impulsion par seconde, choisi parmi une roue d'échappement, une ancre, un balancier, un dard, une ellipse, une palette, une butée de limitation, un plateau, un étoqueau, un repos, une détente, une fourchette, une cheville. 50 55

Fig. 1

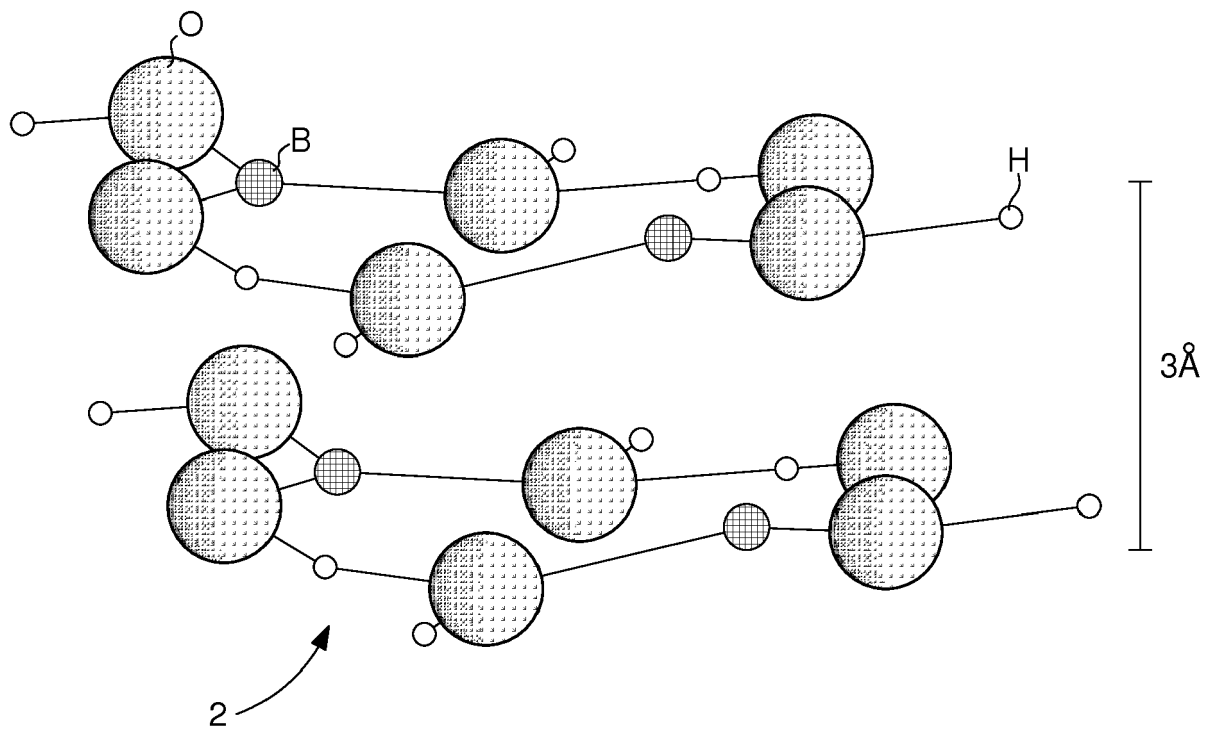
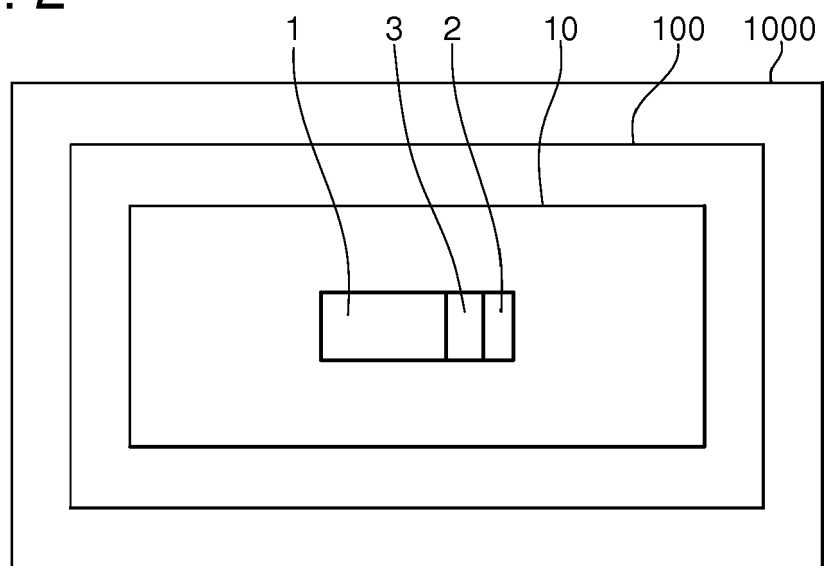


Fig. 2





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 15 19 5386

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

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	GB 528 370 A (CHRYSLER CORP) 28 octobre 1940 (1940-10-28)	1,7	INV. G04B31/08
Y	* page 1, ligne 12 - page 2, ligne 122 *	1,7	G04B15/14
A	----- US 2 159 327 A (HENDRICK JOHN V) 23 mai 1939 (1939-05-23)	1,7	G04D3/00
A	* page 1, colonne 1, lignes 15-22; figures 1-2 * * page 1, colonne 2, ligne 6 - page 2, colonne 1, ligne 32 *	2-6,8-16	
A	----- BARTHEL ANTHONY J ET AL: "Origin of Ultra-Low Friction of Boric Acid: Role of Vapor Adsorption", TRIBOLOGY LETTERS, BALTZER SCIENCE PUBLISHERS, NL, vol. 58, no. 3, 21 avril 2015 (2015-04-21), pages 1-12, XP035489852, ISSN: 1023-8883, DOI: 10.1007/S11249-015-0512-7 [extrait le 2015-04-21] * page 2, colonne 2, lignes 20-33 *	1-16	
A	----- US 2008/057272 A1 (ERDEMIR ALI [US] ET AL) 6 mars 2008 (2008-03-06) * alinéas [0004], [0007], [0032] *	1-16	
A	----- DE 198 22 934 A1 (DAIMLER CHRYSLER AG [DE]) 25 novembre 1999 (1999-11-25) * colonne 2, lignes 12-21; figure 1 * * colonne 2, ligne 68 - colonne 3, ligne 8 * * colonne 6, lignes 13-66 *	1-16	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		17 juin 2016	Cavallin, Alberto
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			

EPO FORM 1503 03.02 (P04C02)

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

EP 15 19 5386

5 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.

17-06-2016

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 528370 A	28-10-1940	AUCUN	
US 2159327 A	23-05-1939	AUCUN	
US 2008057272 A1	06-03-2008	AUCUN	
DE 19822934 A1	25-11-1999	DE 19822934 A1	25-11-1999
		EP 1088118 A1	04-04-2001
		JP 2002516924 A	11-06-2002
		US 6602829 B1	05-08-2003
		WO 9961682 A1	02-12-1999

EPO FORM P0460

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