



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 34141 B1** (51) Cl. internationale : **G02B 1/10; G02B 5/08**
- (43) Date de publication : **03.04.2013**

-
- (21) N° Dépôt : **35281**
- (22) Date de Dépôt : **28.09.2012**
- (30) Données de Priorité : **01.04.2010 DE 10 2010 013 865.7**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2010/056902 19.05.2010**
- (71) Demandeur(s) : **ALANOD GMBH & CO. KG, EGERSTRABE 12 58256 ENNEPETAL (DE)**
- (72) Inventeur(s) : **TEMPLIN, Frank ; PÜSCHL, René ; KÜSTER, Harald**
- (74) Mandataire : **MOROCCO INTELLECTUAL PROPERTY SERVICES**

(54) Titre : **RÉFLECTEUR À HAUTE RÉSISTANCE AUX INFLUENCES DES INTEMPÉRIES ET DE LA CORROSION, ET SON PROCÉDÉ DE PRODUCTION**

- (57) Abrégé : L'invention concerne un réflecteur (1) pour rayonnement électromagnétique dans une plage de longueur d'ondes de 100 nm à 1 mm, présentant une haute résistance aux influences des intempéries et de la corrosion, comprenant : un corps de réflecteur métallique (2), présentant une surface réfléchissante (3), ou un corps de réflecteur (2) sur lequel est déposée une couche de réflexion (9), et une couche de recouvrement transparente (4) en polysiloxane qui est formée lors d'un processus sol-gel. L'invention a pour but d'obtenir un mode de production plus avantageux sur le plan technologique, tout en conservant les avantages connus des couches de protection sol-gel. A cet effet, l'invention est caractérisée en ce que la couche de recouvrement (4) comprend un produit de polycondensation réticulé, formé d'au moins un ester d'acide silicique et d'au moins un oligomère de siloxane cyclique renfermant des groupes alkyle, vinyle et/ou aryle.

Abrégé :

L'invention concerne un réflecteur (1) pour un rayonnement électromagnétique dans la plage de longueurs d'onde de 100 nm à 1 mm, présentant une
5 résistance élevée aux intempéries et aux effets corrosifs, comprenant un corps (2) de réflecteur métallique présentant une surface réfléchissante (3) ou un corps (2) de réflexion sur lequel une couche de réflexion (9) est déposée, et une couche de
10 recouvrement (4) transparente préparée à partir de polysiloxane formée dans un procédé sol-gel. Afin de maintenir les avantages connus de revêtements protecteurs sol-gel et pour obtenir un procédé de production technologiquement plus avantageux, selon
15 l'invention, la couche de recouvrement (4) est en un produit de polycondensation réticulé d'au moins un ester d'acide silicique et d'au moins un oligomère de siloxane cyclique, comprenant des groupes alkyle, vinyle, et/ou aryle.

20

30/11/11
01 AVR 2013

RÉFLECTEUR À HAUTE RÉSISTANCE AUX INFLUENCES DES
INTEMPÉRIES ET DE LA CORROSION, ET SON PROCÉDÉ DE
PRODUCTION.

5

L'invention concerne un réflecteur pour un rayonnement électromagnétique dans la plage de longueurs d'onde de 100 nm à 1 mm, présentant une résistance élevée aux intempéries et aux facteurs corrosifs, comprenant

- 10 - un corps de réflecteur métallique, présentant une surface réfléchissante,
- ou un corps de réflecteur sur lequel une couche de réflexion a été déposée,
- et une couche de recouvrement transparente en un
15 polysiloxane qui a été formée dans un procédé sol-gel.

De plus, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un tel réflecteur.

20

La préparation de couches transparentes constituées de polysiloxanes, formées dans des procédés sol-gel, dans lesquelles des nanoparticules peuvent également être intégrées est connue. Dans le manuel de Stefan Sepeur
25 "Nanotechnologie : Grundlagen und Anwendungen", Hanovre, Vincentz-Netzwerk, 2008, pages 102 à 106, on décrit la préparation de matériaux de recouvrement présentant une bonne résistance à la corrosion et aux intempéries. Ces matériaux sont obtenus par
30 polycondensation de résines organiques à fonctionnalité époxy, en particulier de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS), avec du bisphénol A et du 1-méthylimidazole.

35 On y indique toutefois que la résistance à l'usure et aux griffes de ces couches laisse souvent à désirer.

Le document DE 298 12 559 U1 décrit un matériau composite présentant un support en aluminium, sur lequel est appliqué un système multicouche optiquement actif, sur lequel se trouve de nouveau une couche de protection extérieure. Cette couche de protection peut être en dioxyde de silicium ou, dans une forme de réalisation, constituée d'une composition préparée à base d'un procédé sol-gel, de préférence un réseau de silicate inorganique modifié organiquement. Le réseau peut être formé avec utilisation de silanes hydrolysables, en particulier de siloxanes, à partir desquels se forme, par hydrolyse et condensation en polysiloxane, avec dissociation d'alcool ou, selon le cas, d'eau, une solution colloïdale pouvant être appliquée sous forme de sol sur le système multicouche optique. Une formulation concrète pour la préparation de la couche de siloxane n'est cependant pas indiquée.

Le document EP 1 287 389 B1 décrit un réflecteur du type mentionné dans l'introduction, présentant en particulier un corps de réflecteur en aluminium ou en un alliage d'aluminium. Dans le document mentionné, on indique que la production de bandes en matériaux brillants, par exemple en aluminium pur, en aluminium de haute pureté ou en alliage AlMg à base d'aluminium présentant un degré de pureté de 99,5% et plus, qui génèrent, en fonction de l'utilisation, une réflexion diffuse ou orientée de la lumière, est connue de manière générale. Il est également connu ici, en vue d'augmenter la réflexion orientée, de polir chimiquement ou électrolytiquement les surfaces de ces bandes puis de générer par oxydation anodique une couche de protection, par exemple d'une épaisseur de couche de 2 à 10 μm . Le document EP 1 287 389 B1 mentionne le problème selon lequel ces réflecteurs présentent souvent une durée de vie limitée lorsqu'ils sont exposés aux intempéries à l'air libre. L'humidité

en interaction avec le rayonnement UV ou le CO₂, le SO₂ ou d'autres substances nuisibles conduit à une diminution des valeurs de réflexion, en particulier à une réduction de la brillance ou de la réflexion
5 totale. L'objet décrit dans le document mentionné doit donc permettre de concevoir un réflecteur dont la face réfléchissante est résistante aux intempéries et à la corrosion, résistante aux influences mécaniques et facile à nettoyer. La fabrication doit être possible
10 dans un procédé de fabrication continu. Dans le cas du réflecteur connu décrit pour résoudre ce problème, celui-ci présente une couche de protection transparente, extérieure finale présentant une épaisseur supérieure à 1 µm, formée à partir d'une
15 laque sol-gel. La surface réfléchissante du réflecteur présente une rugosité Ra (déterminée selon les normes DIN 4761 à DIN 4768) inférieure à 0,1 µm et la laque sol-gel est préparée à partir d'un polysiloxane, qui est préparé à partir d'une solution alcoolique d'un
20 silane et d'une solution colloïdale aqueuse de silice. Le réflecteur présente, dans un test QUV de 2000 heures, selon la norme ASTM G 53-96, des pertes inférieures à 5% de la réflexion totale et de la brillance. Il s'est cependant avéré que ces laques sol-
25 gel ne présentent qu'une durée de vie en pot relativement basse, technologiquement désavantageuse.

La durée de vie en pot décrit le temps pendant lequel une transformabilité sans problème des matériaux est
30 garantie. Il s'agit du temps entre le gâchage d'une substance à plusieurs composants et la fin de sa transformabilité. Généralement, la fin de la durée de vie en pot se manifeste par des modifications nettes des propriétés, comme par exemple par une augmentation
35 de la viscosité, qui empêche une transformation ultérieure. Les systèmes sol-gel, tels que ceux décrits ici, se transforment déjà après l'hydrolyse, c'est-à-

dire après l'addition d'acide, de manière telle que la formation du polymère commence déjà dans le "pot", c'est-à-dire dans le récipient de réaction.

5 Le problème à la base de l'invention réside dans la conception d'un réflecteur du type mentionné dans l'introduction et dans un procédé pour sa fabrication, le réflecteur pouvant être fabriqué d'une manière technologiquement avantageuse en améliorant les
10 propriétés de réflecteur avantageuses connues, telles que la résistance aux intempéries ou aux facteurs corrosifs, la résistance aux influences mécaniques, l'aptitude au nettoyage et la possibilité d'une fabrication dans un procédé de production continu.

15

Ce problème est résolu selon l'invention en ce que la couche de recouvrement est constituée par un produit de polycondensation réticulé d'au moins un ester de l'acide silicique et d'au moins un oligomère de
20 siloxane cyclique, contenant des groupes alkyle, vinyle et/ou aryle ou, selon le cas, d'un point de vue de procédé, formée par polycondensation de ces réactifs.

Par esters de l'acide silicique, on entend en
25 particulier les esters de l'acide orthosilicique présentant la formule générale $\text{Si}(\text{OR})_4$, R dans la molécule pouvant être un groupe aryle et/ou en particulier un groupe alkyle. Ces composés sont formés par réaction d'halogénures de silicium - par exemple le
30 tétrachlorure de silicium - avec des alcools, tels que par exemple le méthanol et l'éthanol. Lors de la réaction avec du méthanol, il se forme un ester tétraméthyle de l'acide silicique, également appelé orthosilicate de tétraméthyle - TMOS en abrégé - sous
35 forme de liquide incolore. Lors de la réaction avec de l'éthanol, il se forme de l'ester tétraéthylique de l'acide silicique, également appelé orthosilicate de

tétraéthyle - TEOS en abrégé. On a trouvé qu'en particulier ce dernier composé mentionné, en association avec un oligomère de siloxane cyclique contenant des groupes alkyle et/ou aryle, présente une adéquatation particulière pour la formation de la couche de recouvrement du réflecteur selon l'invention. On préfère que la structure cyclique de l'oligomère de siloxane cyclique ne comporte pas plus de sept, de préférence quatre, modules monomères. Par module monomère, on entend la plus petite unité structurelle à chaque fois formée à partir d'un monomère dans le cycle. En outre, dans l'oligomère, la présence d'un à huit groupes alkyle et/ou vinyle comprenant à chaque fois un à six atomes de carbone est préférée. On peut ainsi obtenir des rapports de réticulation optimaux dans la couche de recouvrement lors de la condensation, qui permettent de régler un rapport dureté-élasticité optimal.

A la différence de la durée de vie en pot limitée de la laque de protection connue selon le document EP 1 287 389 B1 d'environ 70 heures, les laques qui contiennent les carbosiloxanes cycliques permettent selon l'invention d'obtenir des durées de vie en pot supérieures à 155 heures. L'application de la laque peut avoir lieu par différents procédés, tels que le coulage, l'immersion, l'application par des cylindres, la pulvérisation, le raclage ou l'enduction, de manière continue ou de manière discontinue, comme lors du revêtement à la tournette.

Pour le réflecteur selon l'invention, la couche de protection peut assurer une viabilité extrêmement longue, qui s'exprime par exemple par le fait que le réflecteur ne présente pas encore, après 2000 heures, de préférence même après 3000 heures, de phénomènes de corrosion dans le test de brouillard salin neutre selon

la norme DIN EN ISO 9227 NSS. De plus, la surface de la couche de recouvrement peut être facilement nettoyée par des procédés usuels, tels que par exemple l'utilisation de brosses souples et d'eau courante et
5 n'est pas abîmée par l'utilisation de ces procédés de nettoyage standard.

Le corps du réflecteur peut être en aluminium, magnésium, cuivre, titane, molybdène, tantale ou acier,
10 comme par exemple l'acier noble, ou en alliages de ces substances, comme par exemple le laiton. Une couche de fond produite en particulier par chromatation, phosphatation, anodisation, zingage etc. peut être appliquée directement sur le corps du réflecteur. Au
15 préalable, pour le nettoyage, en particulier pour le dégraissage, le corps du réflecteur peut être prétraité par voie chimique humide et/ou au plasma.

Un système de couches présentant une fonction optique et/ou mécanique peut se trouver sous la couche de recouvrement - directement sur le corps du réflecteur ou sur la couche de fond, en particulier sous forme de paquet fonctionnel de couches. Un tel paquet de couches peut être appliqué avantageusement dans un procédé
25 continu de revêtement de bandes sous vide.

Par exemple, un système optique de couches peut être constitué par deux, trois ou plus de trois couches, au moins la couche supérieure étant une couche
30 diélectrique et la couche inférieure étant une couche métallique, en particulier en aluminium, qui forme la couche réfléchissante. Le matériau des couches sus-jacentes peut appartenir chimiquement au groupe des oxydes, fluorures, nitrures ou sulfures de métal ou
35 leurs mélanges, les couches présentant des indices de réfraction différents. Une différence de l'indice de réfraction - par rapport à une longueur d'onde de

550 nm - peut par exemple être supérieure à 0,10, de préférence supérieure à 0,20.

La couche de recouvrement minimise l'attaque corrosive directe de l'environnement sur les couches sous-jacentes. Etant donné que la couche de recouvrement se trouvant sur le réflecteur selon l'invention se caractérise également par une transmission orientée solaire élevée, les propriétés optiques, par exemple également souhaitées du paquet fonctionnel sous-jacent de couches, restent ainsi avantageusement aussi conservées.

Une adhérence remarquable, même aux épaisseurs plus importantes de la couche de recouvrement, celle-ci présentant une élasticité élevée et une dureté suffisante, peut être obtenue lorsqu'une couche diélectrique située immédiatement sous la couche de recouvrement réside dans une couche de dioxyde de titane, en particulier une couche de dioxyde de titane appliquée par un procédé PVD (dépôt physique en phase vapeur). En variante, le Nb_2O_5 et le Ta_2O_5 sont entre autres également conseillés dans ce contexte.

De préférence, l'application de la couche de recouvrement et des autres couches le cas échéant à prévoir a lieu sur une base métallique comme corps de réflecteur, en continu au moyen d'un revêtement sous vide. Le réflecteur selon l'invention peut donc présenter une conception sous forme de bobine - présentant en particulier une largeur de jusqu'à 1400 mm, de préférence de jusqu'à 1600 mm, et une épaisseur dans la plage d'environ 0,10 mm à 1,5 mm, de préférence dans la plage de 0,3 à 1,0 mm. Un tel réflecteur selon l'invention en bande métallique, couche de fond, paquet fonctionnel de couches et couche de recouvrement est déformable, sans que les propriétés

optiques, mécaniques et chimiques du matériau ne soient compromises.

D'autres formes de réalisation avantageuses de
5 l'invention sont contenues dans les revendications dépendantes et dans la description détaillée ci-dessous.

L'invention est explicitée davantage à l'aide d'un
10 exemple de réalisation représenté dans le dessin en annexe. La Figure 1 est une représentation de principe en coupe d'un réflecteur selon l'invention.

Le réflecteur 1 selon l'invention sert à la réflexion
15 d'un rayonnement optique - c'est-à-dire un rayonnement électromagnétique dans la plage de longueurs d'onde de 100 nm à 1 mm. Dans une forme de réalisation sous forme de bobine, le réflecteur 1 peut présenter une épaisseur D1 dans la plage d'environ 0,02 mm à 1,6 mm. Le
20 réflecteur 1 présente un corps 2 de réflecteur métallique, dont la surface 3 est réfléchissante. En variante, une couche de réflexion 9 peut également être déposée sur le corps 2 du réflecteur, comme indiqué en détail dans la suite.

25 Le corps 2 du réflecteur peut - comme déjà mentionné - être en aluminium, en magnésium, en cuivre, en titane, en molybdène, en chrome, en nickel, en tantale ou en acier, comme par exemple l'acier noble, ou en alliages
30 de ces substances, comme par exemple un alliage AlMg ou en laiton. Par exemple, pour le corps 2 du réflecteur, il peut s'agir d'une tôle en aluminium en forme de bande Al 98,3 (pureté 98,3%) d'une épaisseur D2 de 0,5 mm. L'épaisseur minimale D2 d'une telle tôle peut
35 être de 20 µm, alors que la limite supérieure de l'épaisseur D2 peut se situer à environ 1,5 mm.

Le réflecteur 1 présente une couche de recouvrement 4 transparente en polysiloxane qui a été formée dans un procédé sol-gel. La couche de recouvrement 4 peut présenter une épaisseur D4 dans la plage de 0,5 à 5 40 μm , de préférence dans la plage de 1 à 10 μm . De plus, on préfère que la surface de la couche de fond 5 ou du corps 2 du réflecteur - en fonction du substrat sur lequel la couche de recouvrement 4 est appliquée - présente une valeur de rugosité moyenne arithmétique R_a 10 dans la plage de moins de 0,05 μm , en particulier de moins de 0,01 μm , de manière particulièrement préférée de moins de 0,005 μm . Il est ainsi possible de régler un degré de réflexion totale de la lumière, déterminé selon la norme DIN 5036, du réflecteur 1 selon 15 l'invention qui est d'au moins 95%. En outre, il est également possible de régler un degré de réflexion diffuse de la lumière, déterminé selon la norme DIN 5036, qui est situé dans la plage de jusqu'à 95%.

20 La couche de recouvrement 4 est constituée selon l'invention par un produit de polycondensation réticulé d'au moins un ester d'acide silicique et d'au moins un oligomère de siloxane cyclique, contenant des groupes alkyle, vinyle et/ou aryle. Des formulations et 25 possibilités de préparation particulières à ce sujet sont encore indiquées dans la suite.

Pour les autres couches représentées dans le dessin, il s'agit de couches éventuellement présentes.

30

Une couche de fond 5 produite par chromatation, phosphatation, anodisation, zingage etc. peut par exemple être appliquée directement sur le corps 2 du réflecteur. De préférence, une telle couche de fond 5 35 peut être en aluminium oxydé anodiquement ou poli électrolytiquement et oxydé anodiquement, qui est formé à partir du matériau du corps 2 du réflecteur. Elle

peut être produite par voie chimique humide, les pores de la couche d'oxyde d'aluminium pouvant être formés au cours de la dernière phase de la chaîne de procédé, dans une large mesure par un compactage thermique, afin
5 qu'il se forme une surface résistante permanente. La couche de fond 5 peut également être constituée par plusieurs couches partielles. D'une part, comme couche appelée de prétraitement, présentant la fonction de génération d'une promotion de l'adhérence et de lissage
10 de la couche de fond pour les couches sus-jacentes, mais d'autre part également comme couche électrochimique formant une barrière ou comme couche présentant une fonction optique. La couche de fond 5 peut présenter une épaisseur minimale D5 de 1 nm, en
15 particulier de 20 nm, de préférence de 50 nm et de manière particulièrement préférée de 100 nm. L'épaisseur maximale D5 de la couche de fond 5 est par exemple de 5000 nm, de préférence de 1500 nm, et de manière particulièrement préférée de 300 nm.

20 Comme on peut le voir dans le dessin, à titre d'exemple, un système optique de couches est appliqué directement sous la couche de recouvrement 4 comme
paquet fonctionnel 6 de couches sur le corps 2 du
25 réflecteur. Un tel système de couches peut être appliqué de manière technologiquement avantageuse en utilisant un procédé continu de revêtement de bandes sous vide.

30 Comme représenté, un tel système optique de couches peut par exemple être constitué par au moins deux couches 7, 8, de manière caractéristique par trois couches 7, 8, 9, les deux couches supérieures 7, 8 étant des couches diélectriques et la couche inférieure
35 étant une couche métallique, en particulier en aluminium, qui, lorsque la surface 3 du corps 2 du réflecteur n'est pas prévue pour la réflexion, forme

dans une couche de réflexion 9. L'épaisseur optique D7, D8 de la couche supérieure et de la couche centrale 7, 8 du système 6 optique de couches doit être dimensionnée - afin que les couches 7, 8 puissent
5 fonctionner comme couches d'interférence augmentant la réflexion - de manière telle qu'elle vaut environ un quart de la longueur d'onde moyenne de la plage spectrale du rayonnement électromagnétique à réfléchir.

10 Une couche de réflexion 9 peut cependant aussi être prévue, indépendamment de la présence d'une ou de plusieurs couches diélectriques 7,8 sus-jacentes. La couche de réflexion métallique 9 peut avantageusement être une couche pulvérisée ou une couche générée par
15 évaporation, en particulier par un bombardement électronique ou à partir de sources thermiques. L'épaisseur D9 de la couche de réflexion 9 peut se situer dans la plage de 10 nm à 200 nm. La couche 9 peut être en aluminium, en argent, en cuivre, en or, en
20 chrome, en nickel et/ou en leurs alliages et également être formée de couches partielles.

Le pouvoir de réflexion est augmenté lorsque la couche 7 supérieure, située directement sous la couche de
25 recouvrement 4 du paquet fonctionnel de couches 6 est en un matériau à indice de réfraction élevé, tel que Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 ou de préférence TiO_2 , et la couche sous-jacente 8 est en un matériau à indice de réfraction bas, tel que SiO_2 .

30 Une adhérence particulièrement bonne de la couche de recouvrement 4 est obtenue lorsque la couche 7 diélectrique située directement sous la couche de recouvrement 4 est une couche de dioxyde de titane en
35 particulier appliquée par un procédé PVD, car lors de la condensation de l'ester de l'acide silicique et de l'oligomère de siloxane cyclique, contenant des groupes

alkyle, vinyle et/ou aryle, une telle couche agit également comme partenaire de réaction, de manière telle que la couche de recouvrement 4 et la couche diélectrique 7 sont reliées l'une à l'autre, non pas
5 uniquement par adhérence, mais aussi chimiquement, de préférence par un réseau interpénétrant.

Des échantillons de trois réflecteurs 1 selon l'invention sont fabriqués en comparaison avec un
10 échantillon comparatif. On détermine à chaque fois la durée de vie en pot et le degré de réflexion diffuse selon la norme DIN 5036-3 ainsi que le test de frottement selon la norme DIN ISO 9211-4 et le test appelé ΔT .

15

La transformabilité de laques sol-gel pour réflecteurs peut être déterminée par le rapport numérique de la réflexion diffuse ($\rho-d$) à la réflexion totale (ρ) sur des échantillons fabriqués finis, plans (DIN 5036-3
20 "Strahlungsphysikalische und lichttechnische Eigenschaften von Materialien, Messverfahren für lichttechnische und spektrale strahlungsphysikalische Kennzahlen" - propriétés physiques de rayonnement et techniques de lumière de matériaux, procédés de mesure
25 des caractéristiques techniques de lumière et physiques de rayonnement spectral). La détermination est réalisée comme suit. Directement après la préparation de la laque sol-gel, dans un cycle de multiples de 24 heures, on réalise un revêtement sur une tôle en aluminium
30 anodisé à partir d'un alliage EN AW 1085 selon la norme EN 573-3 (Al 99,85) par revêtement par immersion à une épaisseur sèche d'environ 3 μm et un durcissement de 3 minutes à 200°C. Après le durcissement du revêtement et le refroidissement de l'échantillon à température
35 ambiante, on détermine, à l'aide d'une bille d'Ulbricht les degrés de réflexion de la réflexion totale de la lumière (ρ) et de la réflexion diffuse ($\rho-d$). Alors

que la réflexion totale de la lumière (ρ) n'est pas modifiée, la réflexion diffuse de l'échantillon revêtu augmente en fonction du temps d'entreposage de la laque sol-gel. Un trouble du revêtement est observé visuellement, lorsque le quotient de ρ -d et ρ dépasse la valeur de 0,20.

Le test ΔT est réalisé en se référant à la norme DIN 50 928 section 9,5. Un échantillon rond d'un diamètre de 118 mm est fixé dans un dispositif. A l'aide de pompes, la face avant de l'échantillon est rincée avec de l'eau chaude à 42°C alors que la face arrière est exposée à de l'eau chaude à 35°C. La durée de la sollicitation est de 168 heures. Après la sollicitation, on teste visuellement si la laque s'est décollée.

En outre, on réalise les essais d'élimination de Tesa sans et avec découpe en quadrillage selon la norme DIN 2409. On évalue si des décollements superficiels surviennent ou si un décollement se produit au niveau de la découpe en quadrillage par l'élimination de Tesa.

Exemple comparatif :

On hydrolyse 10 ml de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) par addition de 1,222 ml d'acide chlorhydrique à 0,1 M et agitation pendant une heure à température ambiante. Ensuite, on dissout 2,95 g de bisphénol A dans le sol de GPTMS formé et on ajoute 7,02 ml de dispersion Nanopol® C 764.

30

Les produits Nanopol® C sont des sols colloïdaux de silice dans des solvants et sont préparés par la société nanoresins AG, Geesthacht. Ces produits sont de faible viscosité et ne présentent pas de sédimentation, c'est-à-dire que la transformabilité reste inchangée par rapport à la résine de base respective. Les nanoparticules sont préparées dans un procédé sol-gel

modifié. La phase dispersée de Nanopol® C est constituée de nanoparticules de SiO₂ sphériques, à surface modifiée, présentant des diamètres moyens de 20 nm et une répartition des tailles des particules
5 extrêmement étroite (environ ± 10 nm). Le Nanopol® C764 contient, en dispersion dans de l'acétate de méthoxypropyle, 50% en masse de nanoparticules de SiO₂ et présente, à 25°C une viscosité dynamique de 20 mPa*s.

10

Comme catalyseur pour la polycondensation, on ajoute 160 μ l de méthylimidazole par 10 ml de GPTMS.

La laque formée est appliquée par un revêtement par
15 immersion sur un support. Pour tous les exemples, on utilise comme support ou, selon le cas, comme corps de réflecteur 1 une tôle en aluminium anodisé désigné par EN AW 1085 selon la norme EN 573-3 (Al 99,85). Sur le corps 2 de réflecteur se trouve donc à chaque fois une
20 couche de fond 5 en Al₂O₃, qui peut en particulier présenter une épaisseur de 2 μ m.

Ensuite, on réalise à 200°C et pendant une durée dans la plage de 5 à 10 minutes un séchage et un
25 durcissement dans un four continu.

Pour la couche de recouvrement, on peut régler des épaisseurs de couche dans la plage de $4,1 \pm 3,4$ μ m, un degré de réflexion diffuse rho-d selon la norme DIN
30 5036-3 de 13,8% étant déterminé. Bien que le test de frottement selon la norme DIN ISO 9211-4 soit réussi (50 H-1), le test ΔT montre une défaillance du réflecteur. On constate un délaminage de la couche de recouvrement.

35

Premier exemple selon l'invention :

On fait réagir l'un avec l'autre 0,745 g d'un polysiloxane cyclique de formule chimique cyclo-
{SiO(CH₃)[CH₂CH₂Si(CH₃)(OC₂H₅)₂]}₄ avec 14,7 g de
5 tétraéthoxysilane (TEOS) dans une solution alcoolique
de 7,7 g d'éthanol et de 23,2 g de 2-butanol en
ajoutant 2,4 ml d'acide chlorhydrique à 0,1 M sous une
agitation de 30 minutes, en ajoutant ensuite 2,4 ml
d'acide chlorhydrique à 0,1 M sous une agitation de
10 60 minutes et en ajoutant enfin 1,2 ml d'acide acétique
à 2,5% sous une agitation de 60 minutes à température
ambiante.

La laque formée est appliquée par un revêtement par
15 immersion sur un corps 2 de réflecteur.

Ensuite, on réalise à 200°C, pendant une durée dans la
plage de 5 à 7 minutes, un séchage et un durcissement
dans un four continu, avec formation de la couche de
20 recouvrement 4. Il se forme comme gel un réseau
tridimensionnel d'organosiloxane, en ce que le
composant cyclique provoque en particulier une
augmentation de la souplesse.

25 Pour la couche de recouvrement 4, on peut régler des
épaisseurs de couche D4 dans la plage de $1,5 \pm 0,4 \mu\text{m}$.
Les rugosités se situent, pour la valeur de rugosité
moyenne arithmétique R_a , à $5,3 \pm 0,3 \text{ nm}$ et pour la
rugosité moyenne R_z à $38,3 \pm 3,0 \text{ nm}$, un degré de
30 réflexion diffuse de 8,5% étant déterminé selon la
norme DIN 5036-3. Tant le test de frottement selon la
norme DIN ISO 9211-4 (50 H-1) que le test ΔT sont
réussis. On ne constate pas de délaminage de la couche
de recouvrement 4.

35

Deuxième exemple selon l'invention :

On transfère 14,4 ml de méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MAOPTMS) avec 10,8 ml de tétraéthoxysilane (TEOS) et 5,4 ml de 1,3,5,7-tétravinyl-1,3,5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane (VINYL-D4) dans une solution alcoolique par addition de 26,6 ml d'isopropanol. On ajoute ensuite goutte à goutte sous agitation 4,5 ml d'eau déminéralisée avec 22 µl d'acide phosphorique à 85%. Une hydrolyse a lieu ensuite sous une agitation pendant six heures.

Ensuite, on réalise une addition de 1% en volume de peroxyde de di-tert-butyle et de TEGO® Glide 410.

15

En ce qui concerne le TEGO® Glide 410, il s'agit d'un copolymère de polyéthersiloxane, qui est commercialisé comme additif de glissement et d'étalement de la société Evonik Tego Chemie GmbH, Essen sous forme de liquide présentant une proportion non volatile d'environ 92% en masse et une viscosité dynamique à 25°C d'environ 2000 mPa*s. Cet additif règle la tension superficielle d'une laque qui sèche à un niveau bas régulier. Il nivelle les différences de tension superficielle, de manière telle que le flux de matière de zones de basse tension superficielle à des zones présentant une tension superficielle plus élevée est minimisé et que la formation de tourbillons est supprimée. Le film de laque sèche de manière très homogène et se caractérise par un étalement nettement meilleur, qui est, selon la norme DIN 55945, la propriété des laques à compenser automatiquement, après l'application, des irrégularités qui sont formées par le brouillard de pulvérisation, les coups de pinceau, etc.

20
25
30
35

La laque formée est appliquée par un revêtement par immersion sur un corps 2 de réflecteur. Ensuite, on réalise à 200°C, pendant une durée dans la plage d'environ 5 minutes, un séchage et un durcissement dans un four continu, avec formation de la couche de recouvrement 4. En outre, pour le réglage d'un degré de réticulation élevé, on peut utiliser, avant ou après le durcissement thermique, une irradiation par la lumière UV.

10

Pour la couche de recouvrement 4, on peut régler des épaisseurs D4 de couche dans la plage de $2,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$, un degré de réflexion diffuse selon la norme DIN 5036-3 de 13,9% étant déterminé. Tant le test de frottement selon la norme DIN ISO 9211-4 (50 H-1) que le test ΔT sont réussis. On ne constate pas de délaminage de la couche de recouvrement 4.

20

Il s'est avéré qu'en fonction de la composition et de l'épaisseur D4 de la couche de recouvrement 4, des temps de séchage dans la plage de 1 min à 60 min, de préférence dans la plage de 3 min à 5 min, sont opportuns. Une température de traitement préférée est une température située dans la plage de 150°C à 300°C, optimalement dans la plage de 180°C à 250°C.

25

Troisième exemple selon l'invention :

On transfère 60,0 ml de méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MAOPTMS) avec 10,0 ml de tétraéthoxysilane (TEOS) et 10,0 ml de 1,3,5,7-tétravinyl-1,3,5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane (VINYL-D4) dans une solution alcoolique par addition de 50,0 ml d'isopropanol. On ajoute ensuite sous agitation 1-2 ml d'acide chlorhydrique à 0,1 M en vue d'une hydrolyse. Une hydrolyse a lieu ensuite sous une agitation pendant douze heures.

35

Ensuite, on ajoute 1% en volume d'un photo-initiateur (par exemple une α -hydroxycétone, telle que Irgacure® 184 ou Irgacure® 1173 de la société Ciba). Ensuite, 5 pour la formation de la couche de recouvrement 4, une réticulation par une lumière UV au moyen d'un émetteur au mercure est possible. La vitesse de passage à une dose d'UV dans la plage de 100 mJ/cm² à 500 mJ/cm² peut se situer dans la plage d'environ 10 à 25 m/min.

10

Pour la couche de recouvrement 4, on peut régler des épaisseurs D4 de couche dans la plage de 2,5 ± 0,4 µm et des degrés de réflexion diffuse selon la norme DIN 5036-3 dans la plage de 8,2 à 12,7%. Le test de 15 frottement selon la norme DIN ISO 9211-4 (50 H-1) et le test ΔT sont réussis.

Pour les réflecteurs 1 selon l'invention, par rapport à l'exemple comparatif, on constate des propriétés 20 optiquement quasiment identiques et des résistances à la corrosion sensiblement meilleures. Celles-ci sont mesurées par la fréquence de défauts qui apparaissent dans la surface dans le test de pulvérisation de brouillard salin selon la norme DIN EN ISO 9227 NSS et 25 se situent selon l'invention à plus de 2000 h et sont donc deux fois plus élevées que pour l'exemple comparatif ou, selon le cas, pour un réflecteur selon le document EP 1 287 389 B1. Lors de l'exposition aux intempéries à l'extérieur - à l'air libre dans un 30 climat méditerranéen d'eau de mer, ceci correspond à une durée de vie de plus de douze mois.

Par le procédé décrit ci-dessus pour la détermination de la transformabilité, on a pu déterminer, pour le 35 "premier exemple selon l'invention", un temps de transformation d'environ 300 heures. A la différence, on ne peut déterminer pour la laque de protection

connue selon le document EP 1 287 389 B1 qu'un temps de transformation d'au maximum environ 70 heures, le fabricant indiquant une durée de conservation de 48 heures après la fabrication.

5

Pour supprimer avec encore plus de sécurité un trouble visuel, le quotient de $\rho-d$ (réflexion diffuse) et de ρ (réflexion totale) ne devrait pas dépasser la valeur de 0,15. Sur cette base, on peut déterminer pour le "premier exemple selon l'invention" un temps de transformation d'environ 155 heures, alors que la valeur de 0,15 est déjà atteinte après 70 heures pour la laque de protection connue par le document EP 1 287 389 B1. Pour "l'exemple comparatif" également, on n'atteint que des valeurs inférieures à 90 heures.

La présente invention n'est pas limitée à l'exemple de réalisation présenté, mais comprend tous les agents et toutes les mesures ayant le même effet dans le sens de l'invention. Il est par exemple aussi possible d'utiliser pour la formation de la couche de recouvrement 4 des esters d'acide silicique qui présentent une autre formule générale que la formule $\text{Si}(\text{OR})_4$ susmentionnée, dans laquelle R représente un groupe aryle ou alkyle. Par exemple, un ou plusieurs des groupes OR peuvent être remplacés par d'autres groupes, comme cela est le cas pour le GPTMS ou le MAOPTMS.

30 Comme déjà mentionné, outre les modules monomères des exemples de réalisation $-\text{SiO}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]-$ et $-\text{SiO}(\text{CH}_3)-$ d'autres modules monomères et d'autres nombres de ceux-ci peuvent également être utilisés dans les cycles des siloxanes cycliques.

35

De plus, l'homme du métier peut compléter l'invention par des mesures avantageuses supplémentaires sans

quitter le cadre de l'invention. La formulation de laque devra idéalement toujours être mise en contact avec une surface 3 présentant une énergie superficielle constante. A cette fin, il existe, outre l'utilisation
5 décrite d'un agent d'étalement, de nombreuses possibilités pour réaliser des conditions reproductibles avec le procédé approprié. Le corps 2 de réflecteur peut être activé avant l'application, par exemple via une pyrolyse à la flamme, un traitement au
10 corona ou un traitement au plasma ou leurs combinaisons, pour le réglage d'une énergie de surface libre constante. En outre, un refroidissement ou un réchauffement du corps 2 du réflecteur avant et/ou pendant et/ou après l'application de la couche de
15 recouvrement 4 et/ou le séchage peuvent également avoir lieu.

Le séchage et le durcissement de la laque de la couche de recouvrement 4 après l'application peut - comme il
20 découle déjà des indications ci-dessus - avoir lieu en fonction, entre autres, de la forme de réalisation particulière de la laque par différents types d'introduction d'énergie, comme par exemple par absorption du rayonnement optique, qu'il soit
25 polychromatique ou monochromatique, par exemple au moyen d'un laser, et/ou par conduction thermique, convection, rayonnement électronique et/ou par chauffage par induction du corps du réflecteur 2 et/ou par rayonnement électromagnétique en dehors du spectre
30 optique. Des dispositifs de conditionnement particuliers des conditions environnementales, telles que par exemple l'humidité, l'inertisation, la dépression ou surpression peuvent être disposés en amont et/ou en aval. Le séchage/la réticulation peuvent
35 également avoir lieu au total dans des atmosphères inertes.

Une augmentation de l'échelle de tous les traitements indiqués à titre d'exemple à l'échelle industrielle ne présente pas de problème.

5 En outre, l'invention n'est pas limitée aux combinaisons de caractéristiques définies dans les revendications indépendantes 1 et 25, mais peut également être définie par n'importe quelle autre combinaison de caractéristiques déterminées de toutes
10 les caractéristiques individuelles divulguées au total. Ceci signifie que fondamentalement pratiquement chaque caractéristique individuelle des revendications 1 et 25 peut être omise ou, selon le cas, être remplacée par au moins une caractéristique individuelle divulguée en un
15 autre endroit de la demande. Dans ce contexte, les revendications ne sont à considérer que comme un premier essai de formulation pour une invention.

n° de référence

- 20 1 Réflecteur
2 Corps du réflecteur de 1
3 Surface de 2
4 Couche de recouvrement
5 Couche de fond
25 6 Paquet fonctionnel de couches, en particulier système optique de couches
7 Couche supérieure de 6
8 Couche centrale de 6
9 Couche inférieure de 6, couche de réflexion
30 D1 Epaisseur de 1
D2 Epaisseur de 2
D4 Epaisseur de 4
D5 Epaisseur de 5
D6 Epaisseur de 6
35 D7 Epaisseur de 7
D8 Epaisseur de 8
D9 Epaisseur de 9

Revendications

1. Réflecteur (1) pour un rayonnement électromagnétique
5 dans la plage de longueurs d'onde de 100 nm à 1 mm,
présentant une résistance élevée aux intempéries et
aux facteurs corrosifs, comprenant
- un corps (2) de réflecteur métallique, présentant
une surface réfléchissante (3),
 - 10 - ou un corps (2) de réflecteur, sur lequel est
déposée une couche de réflexion (9),
 - et une couche de recouvrement (4) transparente en
un polysiloxane, qui a été formée dans un procédé
sol-gel.
- 15 caractérisé en ce que la couche de recouvrement (4)
est constituée par un produit de polycondensation
réticulé d'au moins un ester d'acide silicique et
d'au moins un oligomère de siloxane cyclique,
contenant des groupes alkyle, vinyle et/ou aryle.
- 20
2. Réflecteur (1) selon la revendication 1, caractérisé
en ce que l'ester d'acide silicique est un ester de
l'acide orthosilicique de formule générale $\text{Si}(\text{OR})_4$, R
représentant un groupe aryle et/ou en particulier
- 25 alkyle.
3. Réflecteur (1) selon la revendication 1 ou 2,
caractérisé en ce que l'ester de l'acide silicique
est l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS).
- 30
4. Réflecteur (1) selon l'une quelconque des
revendications 1 à 3, caractérisé en ce que pas plus
de sept, de préférence quatre, modules monomères
sont intégrés dans la structure cyclique de
- 35 l'oligomère de siloxane.

5. Réflecteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'oligomère de siloxane contient un à huit groupes alkyle et/ou vinyle comprenant de préférence à chaque fois un à six atomes de carbone.
6. Réflecteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'oligomère de siloxane est un composé présentant la formule chimique $\text{cyclo-}\{\text{SiO}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]\}_4$ ou $\text{cyclo-}[\text{SiO}(\text{CH}_3)(\text{CHCH}_2)]_4$ ou 1,3,5,7-tétravinyl-1,3,5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane.
7. Réflecteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le corps (2) du réflecteur est en aluminium, magnésium, cuivre, titane, molybdène, tantale ou acier, comme par exemple l'acier noble, ou en alliages de ces substances, comme par exemple le laiton.
8. Réflecteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'une couche de fond (5) produite par chromatation, phosphatation, anodisation, zingage etc. peut par exemple être appliquée directement sur le corps (2) du réflecteur.
9. Réflecteur (1) selon la revendication 8, caractérisé en ce que la couche de fond (5) présente une épaisseur minimale (D5) de 1 nm, une épaisseur maximale (D5) de la couche de fond (5) se situant à 5000 nm.
10. Réflecteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le corps (2) du réflecteur est prétraité pour le nettoyage,

en particulier pour le dégraissage, par voie chimique humide et/ou au plasma.

- 5 11. Réflecteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'un paquet (6) fonctionnel de couches, doté d'une fonction optique et/ou mécanique, est appliqué sous la couche de recouvrement (4) sur le corps (2) du réflecteur.
- 10 12. Réflecteur (1) selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'un système optique de couches est appliqué comme paquet (6) fonctionnel de couches.
- 15 13. Réflecteur (1) selon la revendication 12, caractérisé en ce que le système optique de couches est constitué par au moins trois couches, les couches supérieures (7, 8) étant des couches diélectriques et la couche inférieure (9) étant une couche métallique, en particulier en aluminium, qui forme la couche de réflexion (9).
- 20 14. Réflecteur (1) selon la revendication 13, caractérisé en ce que la couche métallique (9) du système optique de couches est une couche pulvérisée ou une couche générée par évaporation, en particulier par un bombardement électronique ou à partir de sources thermiques.
- 30 15. Réflecteur (1) selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que le matériau des deux couches supérieures (7, 8) du système optique de couches appartient chimiquement au groupe des oxydes, fluorures, nitrures ou sulfures de métal ou leurs mélanges et les deux couches supérieures (7, 8) présentent des indices de réfraction différents.
- 35

16. Réflecteur (1) selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que la couche supérieure (7), située directement sous la couche de recouvrement du système optique de couches est en un matériau à indice de réfraction élevé, tel que Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 ou de préférence TiO_2 , et la couche sous-jacente (8) est en un matériau à indice de réfraction bas, tel que SiO_2 .
17. Réflecteur (1) selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que les deux couches supérieures (7, 8) du système optique de couches sont des couches pulvérisées, en particulier des couches générées par pulvérisation réactive, des couches PVD (dépôt physique en phase vapeur) ou PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) ou des couches générées par évaporation, en particulier par un bombardement électronique ou à partir de sources thermiques.
18. Réflecteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que la couche de recouvrement (4) est durcie en une ou plusieurs étapes sous l'effet de la chaleur, par un rayonnement UV et/ou IR provenant de lampes ou de lasers, par des rayons électroniques et/ou par de l'air chaud.
19. Réflecteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que la couche de recouvrement (4) présente une épaisseur (D4) dans la plage de 0,5 à 40 μm , de préférence dans la plage de 1 à 10 μm .
20. Réflecteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que la

5 surface de la couche de fond (5) ou du corps (2) du réflecteur présente une valeur de rugosité moyenne arithmétique (R_a) dans la plage de moins de 0,05 μm , en particulier de moins de 0,01 μm , de manière particulièrement préférée de moins de 0,005 μm .

10 21. Réflecteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'un degré de réflexion totale de la lumière déterminé selon la norme DIN 5036 est d'au moins 95%.

15 22. Réflecteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'un degré de réflexion diffuse de la lumière, déterminé selon la norme DIN 5036, se situe dans la plage de jusqu'à 95%.

20 23. Réflecteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce qu'une aptitude à la sollicitation de la surface, déterminée selon la norme DIN 58196, est meilleure que H 50-1.

25 24. Réflecteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé par une conception sous forme de bobine présentant en particulier une largeur de jusqu'à 1400 mm, de préférence de jusqu'à 1600 mm, et une épaisseur (D1) dans la plage d'environ 0,10 mm à 1,60 mm, de préférence dans la plage de 0,3 à 1,0 mm.

30 25. Procédé pour la fabrication d'un réflecteur (1) pour un rayonnement électromagnétique dans la plage de longueurs d'onde de 100 nm à 1 mm, présentant une résistance élevée aux intempéries et aux facteurs corrosifs, comprenant

- un corps (2) de réflecteur métallique, présentant une surface réfléchissante (3),
- ou un corps (2) de réflecteur, sur lequel est déposée une couche de réflexion (9),
5 - et une couche transparente qui est formée dans un procédé sol-gel à partir de polysiloxane et appliquée comme couche de recouvrement (4),
caractérisé en ce que la couche de recouvrement (4) est préparée par polycondensation réticulante d'au
10 moins un ester d'acide silicique et d'au moins un oligomère de siloxane cyclique, contenant des groupes alkyle, vinyle et/ou aryle.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en
15 ce qu'on utilise, comme ester de l'acide silicique, un ester selon la partie caractéristique d'une des revendications 2 ou 3 et/ou, comme oligomère de siloxane cyclique contenant des groupes alkyle, vinyle et/ou aryle, un oligomère selon la partie
20 caractéristique d'une des revendications 4 à 6.

27. Procédé selon la revendication 25 ou 26, caractérisé en ce que l'ester de l'acide silicique et l'oligomère de siloxane cyclique, contenant des
25 groupes alkyle, vinyle et/ou aryle, sont amenés à réagir l'un avec l'autre dans un solvant organique, en particulier dans une cétone ou un alcool.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications
30 25 à 27, caractérisé en ce que l'ester de l'acide silicique et l'oligomère de siloxane cyclique contenant des groupes alkyle, vinyle et/ou aryle sont décomposés hydrolytiquement par au moins un acide.

35 29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 28, caractérisé en ce qu'on forme à partir des

réactifs de la polycondensation, appliqués d'abord sous forme de laque sur le corps (2) du réflecteur, la couche de recouvrement (4) par séchage et durcissement, l'introduction d'énergie ayant lieu
5 par absorption d'un rayonnement optique polychromatique ou monochromatique, par exemple introduit au moyen d'un laser et/ou par conduction thermique, convection, rayonnement électronique et/ou par chauffage par induction du corps (2) de
10 réflecteur et/ou par rayonnement électromagnétique en dehors du spectre optique.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que le séchage et le durcissement sont réalisés
15 dans un four continu à des temps de séchage dans la plage de 1 min à 60 min, de préférence dans la plage de 3 min à 5 min, et en particulier à une température de traitement dans la plage de 150°C à 300°C, de préférence dans la plage de 180°C à 250°C,
20 de manière particulièrement préférée à 200°C.

31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 30, caractérisé par un déroulement continu de toutes les étapes de procédé, une fabrication de
25 rouleau à rouleau ayant en particulier lieu.

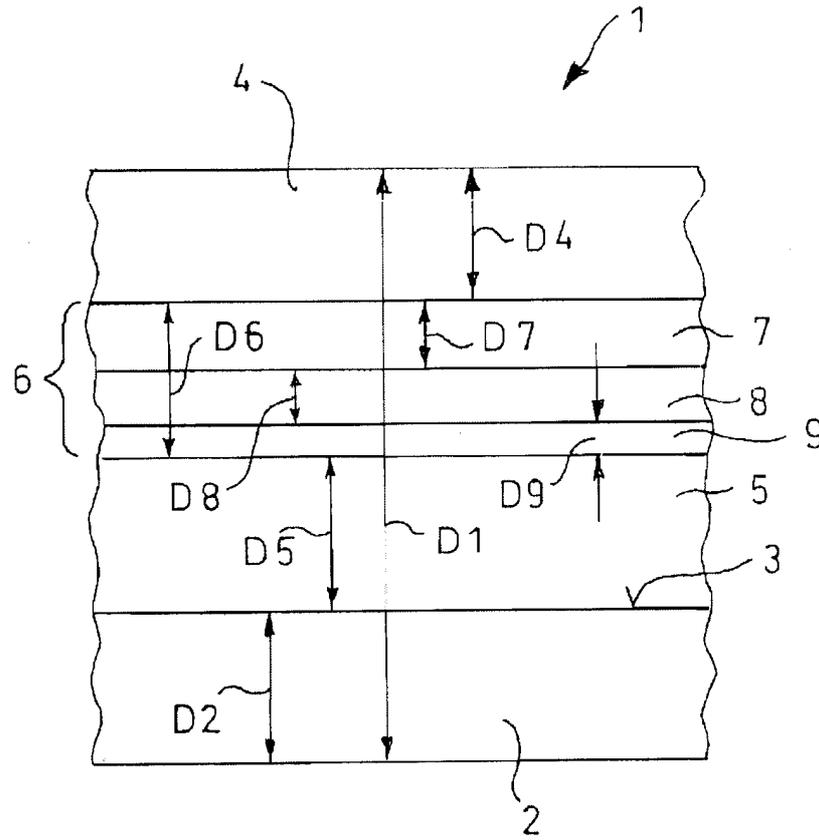


Fig.1