

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
10 mars 2022 (10.03.2022)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2022/048833 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C09C 1/30 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)
C09C 3/06 (2006.01) G02B 5/22 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) C03C 17/00 (2006.01)

MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2021/071464

(22) Date de dépôt international :

30 juillet 2021 (30.07.2021)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

20315402.6 02 septembre 2020 (02.09.2020) EP

(71) Déposants : RHODIA OPERATIONS [FR/FR] ; 52 rue
de la Haie Coq, 93300 Aubervilliers (FR). CENTRE
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
[FR/FR] ; 3 rue Michel-Ange, 75794 PARIS Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs : PLISSONNEAU, Marie ; Centre de R&D
Rhodia, 85, Av. des Frères Perret, 69190 Saint-Fons (FR).
BERTRY, Laure ; 21 rue de la Commune de Paris, 93300
Aubervilliers (FR). LE MERCIER, Thierry ; 12, rue
du Rhin, 93110 ROSNY-SOUS-BOIS (FR). BUISSETTE,
Valérie ; 88, rue de Javel, 75015 PARIS (FR). DU-
GUET, Etienne ; 1, rue Paul Langevin, 33130 Bègles
(FR). DRISKO, Glenna ; 11, Place Brémontier, 33850
Léognan (FR). TREGUER-DELAPIERRE, Mona ; 16,
rue Marx Dormoy, 33140 VILLENAVE D'ORNON (FR).
LERMUSIAUX, Laurent ; LABORATOIRE DE CHIMIE
(UMR 5182), 15, parvis René Descartes, BP 7000, 69342
Lyon Cedex 07 (FR). LENG, Jacques ; 37, avenue de
Douaumont, 33700 Mérignac (FR). VYNCK, Kévin ; 12,
rue Palais Grillet, 69002 Lyon (FR). LEHTIHET, Moncef
; 12, rue Blaise Pascal, 31500 Toulouse (FR).

(74) Mandataire : SENNINGER, Thierry ; 40, rue de la Haie-
Coq, 93306 AUBERVILLIERS CEDEX (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title: NANOPARTICLES CONSISTING OF A SILICA CORE COVERED WITH SILVER CRYSTALLITES

(54) Titre : NANOPARTICULES CONSTITUÉES D'UN CŒUR EN SILICE RECOUVERT DE CRISTALLITES EN ARGENT

(57) Abstract: The present application relates to particles consisting of a silica core covered with silver crystallites as well as to a process for producing said particles. The present application also relates to a composite comprising said particles dispersed in a polymer and to its use in the absorption of near-infrared rays.

(57) Abrégé : La présente demande est relative à des particules constituées d'un cœur en silice recouvert de cristallites en argent ainsi qu'au procédé de préparation desdites particules. La présente demande est aussi relative à un composite comprenant lesdites particules dispersées dans un polymère et à son utilisation dans l'absorption des rayons du proche infrarouge.



WO 2022/048833 A1

Nanoparticules constituées d'un cœur en silice recouvert de cristallites en argent

5 La présente demande revendique la priorité de la demande de brevet ep 20315402.6 déposée le 29 novembre 2019 et dont le contenu est intégralement incorporé par référence. En cas d'incohérence entre le texte de la présente demande et le texte de la demande de brevet français qui affecterait la clarté d'un terme ou d'une expression, il sera fait référence à la présente demande uniquement.

10 La présente demande est relative à des particules constituées d'un cœur en silice recouvert de cristallites en argent ainsi qu'au procédé de préparation desdites particules. La présente demande est aussi relative à un composite comprenant lesdites particules dispersées dans un polymère et à son utilisation dans l'absorption des rayons du proche infrarouge.

15

Domaine technique

L'énergie du rayonnement solaire reçu sur terre est constituée approximativement de 43% de lumière visible (longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 800 nm), de 52% de rayonnement infrarouge (longueurs d'onde supérieures à 800 nm) et de 5% d'ultraviolet
20 (longueurs d'onde inférieures à 400 nm). Le domaine technique de la présente demande est celui des films polymère qui absorbent les rayons du proche infrarouge (longueurs d'onde comprises entre 700 et 2500 nm).

Problème technique

25 Des particules comprenant un cœur en silice et une couche métallique en argent sont connues comme absorbant la lumière par résonance plasmonique. L'épaisseur de la couche métallique de ces particules décrites est supérieure à celle revendiquée (>10 nm). Ces particules absorbent préférentiellement dans le domaine du visible et pas dans le domaine du proche-infrarouge.

30

Le problème technique à résoudre consiste donc à mettre au point des particules qui absorbent le rayonnement préférentiellement dans le proche infrarouge par rapport au visible. De plus, ces particules doivent être facilement dispersibles dans une matrice polymère sans altérer la transparence du film polymère dans le domaine du visible.

35

Les particules de l'invention visent à résoudre ces problèmes techniques.

Arrière-plan technique

- D1 (CN 101767769) décrit des particules cœur-écorce qui sont également décrites par les mêmes inventeurs dans l'article Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 387 (2011) 17– 22. Les particules présentent un R inférieur à 52%. De plus, l'épaisseur de la couche est supérieure à 20 nm comme cela est décrit dans les exemples de la demande CN et dans l'article (cf. Fig. 1 et 2 de D1). Le procédé décrit n'est pas identique à celui de la présente demande puisque les particules de silice ne sont pas prétraitées avec une base dans D1.
- D2 (*Adv. Funct. Mater.* 2004, 74(11), 1089) décrit des particules silice-argent. Toutefois, il n'est pas possible de calculer R puisque les courbes d'absorption visibles dans D2 s'arrêtent à 800 nm. D2 ne décrit donc pas le rapport R.
- D3 (ACS Photonics 2020, 7, 1312–1322) correspond à des modélisations numériques permettant de calculer l'absorption de particules composées d'un cœur en silice et d'une couche en argent. Toutefois, comme les modélisations s'arrêtent à une longueur d'onde de 800 nm et qu'aucune préparation effective de particules n'a été réalisée dans le cadre de D3, D3 ne décrit donc pas le rapport R qui nécessite la mesure de l'absorbance entre 800 nm et 1350 nm.

Brève description de l'invention

- Les particules de l'invention sont telles que décrites à l'une des revendications 1 à 17. Le procédé de l'invention permettant de préparer ces particules est tel que décrit à l'une des revendications 18 à 20.

- L'invention est aussi relative à un matériau composite tel que décrit à l'une des revendications 21 à 30, ainsi qu'à l'utilisation dudit matériau telle que définie à la revendication 31. L'invention est aussi relative à un procédé d'absorption du rayonnement infrarouge émis par une source de lumière émettant notamment dans le proche infrarouge tel que décrit à la revendication 32 ainsi qu'à une dispersion des particules telle que décrite à la revendication 33. Enfin, l'invention a aussi pour objet un matériau transparent tel que défini à la revendication 34.

Figures

- Fig. 1/2** décrit l'image d'une particule selon l'invention obtenue par la technique de microscopie électronique en transmission en mode balayage couplée à un détecteur

champ sombre annulaire à grand angle (STEM-HAADF) avec un grossissement de 1 500 000 et sur laquelle on peut apercevoir la couche de cristallites d'argent < 15 nm.

Fig. 2/2 illustre le montage utilisé pour faire la mesure dans l'exemple applicatif.

5

Description détaillée de l'invention

Tous ces objets sont maintenant décrits plus en détails. Sauf mention contraire, tous les % sont donnés en poids (wt%).

10 Les particules de l'invention sont constituées d'un cœur recouvert de cristallites en argent et elles sont caractérisées par les paramètres suivants :

- un pic d'absorption correspondant à une longueur d'onde L_{max} comprise entre 650 nm et 1350 nm, plus particulièrement entre 800 nm et 1350 nm, encore plus particulièrement entre 1000 et 1350 nm ;
- 15 - un rapport d'absorbance R supérieur ou égal à 45%, plus particulièrement supérieur ou égal à 56%, voire supérieur ou égal à 60%, voire encore supérieur ou égal à 65%, R étant défini par : $R = (\text{Absorbance entre 800 nm et 1350 nm} / \text{Absorbance entre 315 nm et 1350 nm}) \times 100$.

20 L_{max} et les absorbances sont déterminés sur une dispersion des particules dans de l'eau, notamment dans le domaine des longueurs d'onde allant de 300 nm à 1350 nm.

Les particules comprennent un cœur constitué de silice. L'invention s'applique aussi au cas où le cœur est constitué essentiellement de silice. Le cœur peut être plus
25 particulièrement sphéroïdal.

La proportion de silice du cœur peut être d'au moins 95,0%, voire d'au moins 99,0%, voire encore d'au moins 99,5%, voire encore d'au moins 99,9%.

30 Le cœur est recouvert de cristallites en argent. La taille de ces cristallites est généralement inférieure à 15 nm, plus particulièrement inférieure à 10 nm, voire inférieure ou égale à 5 nm. Généralement, on considère que les cristallites sont des particules nanométriques composées d'un ou plusieurs domaines cristallins.

35 Les cristallites peuvent recouvrir partiellement le cœur. Ils peuvent aussi recouvrir le cœur au point de former une couche. Cette couche peut recouvrir intégralement le cœur. Cette couche présente une épaisseur moyenne inférieure à 15 nm, plus particulièrement à 10

nm, voire inférieure ou égale à 5 nm. L'épaisseur moyenne correspond à la moyenne arithmétique d'épaisseurs mesurées à plusieurs endroits d'une même particule et pour plusieurs particules. Le nombre de particules observées est généralement supérieure à 20, voire supérieur à 50. Le nombre de mesures pour une même particule est supérieur à 5, voire à 10.

Ainsi, l'invention permet d'obtenir un bon compromis de propriétés. Un autre avantage des particules est qu'il est possible d'obtenir ce compromis avec une taille des cristallites et/ou de la couche qui est inférieure à 15 nm, ce qui permet d'utiliser moins d'argent.

On détermine l'aspect des particules, la taille des cristallites et l'épaisseur de la couche dans le cas où les cristallites recouvrent le cœur au point de former une couche à l'aide de la microscopie électronique à transmission. On peut par exemple utiliser un microscope JEOL 1400. Une technique particulièrement utile consiste à utiliser la microscopie électronique à transmission à haute résolution. On peut aussi plus particulièrement utiliser la technique de microscopie électronique en transmission en mode balayage couplée à un détecteur champ sombre annulaire à grand angle (STEM-HAADF). Ces techniques particulières permettent d'atteindre un grossissement supérieur à 1 000 000, par exemple un grossissement de 1 500 000.

Les particules présentent des propriétés optiques particulières. Ainsi, les particules présentent un pic d'absorption correspondant à une longueur d'onde, notée L_{max} , comprise entre 650 nm et 1350 nm, plus particulièrement entre 800 nm et 1350 nm, encore plus particulièrement entre 1000 nm et 1350 nm.

Les particules présentent également un rapport d'absorbance R supérieur ou égal à 45%, plus particulièrement supérieur ou égal à 56%, voire supérieur ou égal à 60%, voire encore supérieur ou égal à 65%, R étant défini par : $R = (\text{Absorbance entre 800 nm et 1350 nm} / \text{Absorbance entre 315 nm et 1350 nm}) \times 100$.

L_{max} et les absorbances sont déterminées sur un spectre d'absorption d'une dispersion des particules dans de l'eau, la mesure étant réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre notamment dans le domaine des longueurs d'onde allant de 300 nm à 1350 nm. On peut par exemple utiliser un spectrophotomètre Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR. Cet outil permet de faire une mesure dans une large gamme de longueurs d'onde afin de déterminer L_{max} et les absorbances. On peut notamment utiliser les conditions de mesure qui sont données dans la partie "exemples".

Les particules présentent préférentiellement un diamètre moyen D50 inférieur ou égal à 400 nm. Le D50 est de préférence compris entre 150 nm et 400 nm, plus particulièrement entre 150 nm et 300 nm. D50 correspond au diamètre médian déterminé sur une
5 distribution de diamètres (en nombre) obtenues à l'aide de la microscopie électronique à transmission.

Les particules de l'invention peuvent être utilisées soit à l'état de poudre soit en dispersion dans un milieu aqueux, tel que l'eau. Par ailleurs, elles peuvent être aussi dispersées
10 dans une matrice polymère de manière à former un composite.

Procédé de préparation des particules de l'invention

Le procédé de préparation des particules de l'invention comprend les étapes a)-d) dans l'ordre suivant :

- 15 a) on met en contact des particules de silice avec une solution aqueuse d'une base forte telle que NaOH ou KOH ;
- b) on met en contact les particules avec une solution aqueuse d'un sel d'étain (II), acidifiée à l'aide d'un acide, par exemple à l'aide d'acide chlorhydrique ;
- c) dans une dispersion des particules dans un milieu liquide aqueux, on forme des
20 germes métalliques d'argent ;
- d) dans une dispersion des particules dans un milieu liquide aqueux, on réduit *in situ* un sel d'argent pour provoquer la croissance des germes métalliques en cristallites, l'agent réducteur étant une association de formaldéhyde et d'ammoniaque.

25

On notera qu'à chacune des étapes, on peut ajouter un agent dispersant à la dispersion de particules. Cet agent dispersant peut être par exemple du PVP (polyvinylpyrrolidone).

On notera aussi qu'entre chacune des étapes, il est préférable de réaliser une ou plusieurs
30 étape(s) de lavage consistant à séparer les particules du milieu liquide dans lequel elles sont dispersées et à les redisperser dans de l'eau. A l'échelle du laboratoire, la technique de séparation solide/liquide que l'on peut avantageusement utiliser est la technique de centrifugation. Par cette technique, on soumet une dispersion de particules à une centrifugation et on élimine le surnageant.

35

étape a)

On utilise des particules de silice qui vont constituer le cœur des particules de l'invention.

Les particules de silice présentent préférentiellement un diamètre moyen D50 inférieur ou égal à 400 nm. Le D50 est de préférence compris entre 150 nm et 400 nm, plus particulièrement entre 150 nm et 300 nm.

- 5 Les particules sont avantageusement sphéroïdales. Celles-ci peuvent être préparées par la méthode de Stöber. Cette méthode a été décrite dans Journal of Colloid and Interface Science 1968, 26(1), 62-69. Cette méthode consiste à préparer de façon contrôlée les particules de silice par hydrolyse et condensation de tétraméthoxysilane (TMOS) ou de tétraéthoxysilane (TEOS) dans un mélange eau – ammoniacque – alcool. La préparation
- 10 de suspensions monodisperses de silice est connue et peut être réalisée par exemple par le procédé Stöber en une étape (Stöber W, Fink A, Bohn E. *J Colloid Interface Sci* **1968**; 26 ; 62-69) ou par des dérivés du procédé Stöber par ensemencement/croissance (K. D. Hartlen, A. P. T. Athanasopoulos, V. Kitaev, *Langmuir* **2008**, 24, 1714-1720).
- 15 A l'étape a), on met en contact les particules de silice ou à base de silice avec une solution aqueuse d'une base forte telle que NaOH ou KOH. La quantité de base forte peut être comprise entre 0,01 g et 0,30 g de base pour 100 mg de silice. On pourra utiliser la quantité de base forte donnée à l'étape a) des exemples.
- 20 L'étape a) peut être conduite à la température ambiante. La durée de l'étape a) peut être comprise entre 2 minutes et 2 heures, voire entre 2 minutes et 1 heure, plus particulièrement entre 2 minutes et 30 minutes. Une durée de contact trop importante peut conduire à une dégradation des particules de silice. Ce prétraitement des particules est susceptible de conduire à une modification de la surface des particules.

25

Les particules sont ensuite lavées à l'eau et redispersées dans l'eau.

étape b)

- Les particules obtenues à l'issue de l'étape a) sont centrifugées et mises en contact avec
- 30 une solution aqueuse d'un sel d'étain (II) acidifiée à l'aide d'un acide par exemple à l'aide d'acide chlorhydrique. Le sel d'étain (II) peut être par exemple SnCl₂.

La durée de l'étape b) est de préférence inférieure à 1 heure, voire à 45 minutes.

- 35 Le rapport massique Sn/SiO₂ est généralement compris entre 0,1 et 2,0, voire entre 0,50 et 1,00.

A l'aide des techniques d'analyse de laboratoire, par exemple les techniques de cartographie élémentaire, il est possible de détecter des traces d'étain présent à la surface des particules de l'invention. Ainsi, l'invention porte également sur des particules comprenant de l'étain. La proportion d'étain présent dans les particules est généralement telle que le rapport massique Sn/SiO_2 est compris entre 1/50 et 1/250. Ce rapport massique est généralement supérieur ou égal à 1/250.

L'étape de lavage intermédiaire entre l'étape b) et l'étape c) permet de retirer l'excès de sel d'étain qui n'a pas réagi, ce qui tend à favoriser la formation des germes métalliques à la surface des particules de silice.

étape c)

On forme des germes métalliques d'argent à la surface des particules issues de l'étape b). On utilise pour cela le réactif de Tollens. Le réactif de Tollens est composé de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$. Ce réactif est décrit par exemple dans Chem. Comm. **2014**, 50, 8121–8123. On peut préparer ce réactif en mettant en contact les solutions aqueuses de nitrate d'argent et de soude en présence d'ammoniaque. On peut par exemple utiliser le mode opératoire décrit dans la partie exemples qui consiste à ajouter à une solution aqueuse d' AgNO_3 , une solution de soude et de l'ammoniaque. La solution du réactif de Tollens peut avoir une concentration comprise entre 3 et 10%, voire entre 3 et 5%, cette concentration étant exprimée en équivalent AgNO_3 . On peut par exemple utiliser la solution du réactif de Tollens qui est décrite dans la partie exemples.

Il convient à cette étape c) d'obtenir une densité de germes la plus homogène et la plus élevée possible à la surface des particules de silice. Pour cela, il convient d'optimiser la durée de réaction et la quantité de réactif de Tollens ajoutée à la dispersion des particules de silice. Ainsi, on utilise préférentiellement entre 50 et 500 μL de la solution de réactif de Tollens par mg de silice, préférentiellement entre 80 et 300 $\mu\text{L}/\text{mg}$ de silice. La dispersion est laissée sous agitation entre 15 secondes et 1 heure, préférentiellement entre 15 secondes et 15 minutes, voire préférentiellement entre 1 et 5 minutes. Le lavage intermédiaire entre l'étape c) et l'étape d) permet de retirer les germes d'argent qui ne seraient pas fixés à la surface des particules de silice.

Il est recommandé de poursuivre à l'étape suivante rapidement après avoir terminé cette étape c). En effet, si la dispersion est amenée à vieillir plus de 30 minutes environ, il est nécessaire de réitérer le lavage afin d'éliminer les germes d'argent qui se seraient éventuellement décrochés de la surface des particules de silice.

étape d)

On réduit *in situ* un sel d'argent pour provoquer la croissance des germes métalliques en cristallites, l'agent réducteur étant l'association de formaldéhyde et d'ammoniaque. Le sel
5 d'argent peut être par exemple le nitrate d'argent. Cet agent réducteur permet de favoriser la croissance des cristallites d'argent en surface de la silice plutôt que la nucléation homogène en solution.

La proportion de silice dans la dispersion doit être suffisante par rapport au sel d'argent
10 pour favoriser le dépôt de l'argent à la surface des particules de silice. Toutefois, cette proportion ne doit pas être trop élevée afin de permettre le dépôt d'une quantité suffisante d'argent à la surface des particules de silice. On notera aussi que lorsque la proportion en argent est trop importante, la couronne devient trop épaisse, ce qui est susceptible d'entraîner une absorption dans le visible. C'est ainsi que le rapport massique Ag/SiO₂
15 est avantageusement compris entre 0,5 et 10,0, plus particulièrement entre 0,5 et 5,0.

Des étapes successives de dépôt peuvent être réalisées par répétition de l'étape d).

L'utilisation à cette étape d) d'un agent dispersant, tel que la PVP, permet de stabiliser
20 les particules en dispersion en évitant l'agrégation des particules entre elles.

L'ordre d'ajout des réactifs est critique à cette étape d) : à la dispersion des particules issue de l'étape c), on ajoute dans l'ordre suivant :

- le sel d'argent ;
- 25 - le formaldéhyde ;
- l'ammoniaque.

Le délai d'ajout entre les deux derniers réactifs est important. L'ammoniaque est ajoutée rapidement après l'ajout du formaldéhyde. Ainsi, il est préférable d'ajouter l'ammoniaque
30 moins d'une minute après avoir ajouté le formaldéhyde. Par exemple, l'ammoniaque peut être ajoutée moins de 1 minute, préférentiellement moins de 30 secondes, après avoir ajouté le formaldéhyde.

Selon une variante, on peut ajouter les réactifs dans l'ordre suivant :

- 35 - le formaldéhyde ;
- le sel d'argent ;
- l'ammoniaque.

A nouveau, l'ammoniaque est ajoutée rapidement après l'ajout du formaldéhyde. Ainsi, il est préférable d'ajouter l'ammoniaque moins d'une minute après avoir ajouté le formaldéhyde. Par exemple, l'ammoniaque peut être ajoutée moins de 1 minute, 5 préférentiellement moins de 30 secondes, après avoir ajouté le formaldéhyde.

Dans les deux cas, l'agent dispersant éventuel peut être ajouté en premier ou en dernier.

De préférence, il faut ajouter suffisamment de réducteur en une fois, de façon rapide et 10 sous agitation pour bien réduire le sel d'argent.

A l'issue de l'étape d), on peut récupérer les particules par une séparation solide/liquide, par exemple par filtration ou par centrifugation. Les particules peuvent être éventuellement lavées à l'eau. Les particules peuvent être ensuite redispersées dans un 15 milieu aqueux de façon à obtenir une dispersion des particules dans un milieu aqueux. Le milieu aqueux peut être l'eau.

La préparation des particules sous forme de poudre repose sur le séchage de la dispersion, par exemple à l'aide de la technique de séchage par atomisation.

20

L'homme du métier pourra se servir des recettes données dans la partie exemples.

Utilisation des particules de l'invention

L'invention est aussi relative à un matériau composite comprenant les particules de 25 l'invention et au moins un polymère dans lequel sont dispersées lesdites particules. Le polymère peut être un polymère thermoplastique, un polymère thermodurcissable ou un polymère photo-réticulé.

Le polymère thermoplastique peut être plus particulièrement un polymère comprenant des 30 motifs d'un monomère vinylique.

Le polymère thermoplastique peut être par exemple (1) une polyoléfine, (2) un polymère à base de styrène, notamment le polystyrène, (3) un polymère à base de méthacrylate de méthyle, (4) un polyamide, (5) un polycarbonate, (6) un polyester, (7) un polymère fluoré, 35 notamment un polymère comprenant les motifs du fluorure de vinylidène. Le polymère thermoplastique peut être éventuellement réticulé.

La polyoléfine peut être plus particulièrement un polyéthylène ou un polypropylène. Le terme polyéthylène désigne les homopolymères de l'éthylène et les copolymères de l'éthylène et d'au moins un comonomère de l'éthylène tel que le propylène, le butène, l'héxène ou l'octène. Le terme polypropylène désigne les homopolymères de propylène et les copolymères de propylène et d'au moins un comonomère du propylène tel que par exemple l'éthylène et le butylène.

Le polymère fluoré désigne un polymère comprenant les motifs d'au moins un monomère choisi parmi les composés contenant un groupe vinyle capable de s'ouvrir pour se polymériser et qui contient, directement attaché au groupe vinyle, au moins un atome de fluor, un groupe fluoroalkyle ou un groupe fluoroalcoxy. Le polymère fluoré peut être plus particulièrement choisi parmi :

- les homo- et copolymères du fluorure de vinylidène (VDF) contenant au moins 50% de VDF. Dans le cas d'un copolymère, le VDF est copolymérisé avec au moins un comonomère choisi parmi le chlorotrifluoroéthylène, l'hexafluoropropylène, le trifluoroéthylène et le tétrafluoroéthylène (TFE) ;
- les copolymères du VDF et de TFE.

Le polymère thermodurcissable peut être plus particulièrement un polyimide, un polyuréthane ou un polyester insaturé.

Le matériau composite comprend généralement de 0,10% à 5,00% en poids, plus particulièrement de 0,10% à 2,50% en poids, de particules. Le matériau composite peut se présenter sous la forme d'un film. L'épaisseur du film peut être comprise entre 1,0 et 100 µm, plus particulièrement entre 10 et 70 µm, voire entre 10 et 50 µm.

Le matériau composite est obtenu à l'aide des techniques habituelles de mélange des polymères et des charges minérales. Dans le cas des polymères thermoplastiques, on peut utiliser la technique d'extrusion à l'état fondu. Dans le cas d'un polymère à base de méthacrylate de méthyle, on peut incorporer les particules de l'invention dans le méthacrylate de méthyle ou une solution à base de méthacrylate de méthyle avant d'appliquer un chauffage contrôlé au mélange. Cette technique de polymérisation permet d'obtenir directement une plaque dite coulée. Dans le cas des polymères thermodurcissables ou photoréticulables, on peut incorporer les particules à l'un des monomères ou au mélange de monomères avant la réaction de polymérisation.

Le film peut également être préparé par une technique d'évaporation qui consiste à déposer sur un support un mélange comprenant le polymère, un milieu liquide et les particules de l'invention et à éliminer ensuite le milieu liquide. Il est possible ensuite éventuellement de séparer le film formé du support. Le polymère peut être dissous dans le milieu liquide. Le milieu liquide peut être de l'eau ou un solvant organique ou un mélange eau / solvant organique. Par exemple, le polymère peut être le polyvinylpyrrolidone et le milieu liquide peut être l'eau. Un exemple de technique d'évaporation est celle appelée revêtement par lame ("blade coating" en Anglais). Cette technique peut être notamment ou préférentiellement mise en œuvre en régime évaporatif. Un exemple de procédé de préparation d'un film par évaporation est donné dans l'un des exemples.

Le matériau composite de l'invention peut être utilisé pour absorber les rayons du proche infrarouge. L'invention est aussi relative à un procédé par lequel on interpose le matériau composite de l'invention entre un objet et une source de lumière qui émet notamment dans le proche infra-rouge afin d'absorber tout ou partie du rayonnement dans le proche infra-rouge. Le matériau composite peut ainsi trouver application dans le domaine du vitrage par application du matériau composite notamment sous forme de film sur un matériau transparent en matière plastique ou en verre. L'invention a donc aussi pour objet un matériau transparent en matière plastique ou en verre, notamment sous forme d'une vitre, sur lequel est déposé le matériau composite.

Le matériau composite de l'invention, notamment sous forme de film, peut présenter une densité de particules ρ qui est supérieure ou égale à 0,10 particules par μm^3 , de préférence supérieure ou égale à 0,15 particules par μm^3 . On retiendra que le film absorbe d'autant mieux dans le proche infrarouge que ρ est importante.

On retiendra aussi que la transparence du film a tendance à diminuer et le nombre de particules agrégées a tendance à augmenter avec l'augmentation de la densité ρ . Ainsi, ρ est de préférence inférieure ou égale à 1,0 particule par μm^3 , de préférence inférieure ou égale à 0,5 particules par μm^3 .

ρ peut être ainsi de préférence comprise entre 0,10 et 1,0 particules par μm^3 , de préférence entre 0,15 et 1,0 particules par μm^3 , de préférence encore entre 0,15 et 0,50 particules par μm^3 .

On retient que les valeurs de ρ données ci-dessus s'appliquent notamment et plus particulièrement à un film dont l'épaisseur L est comprise entre 10 et 100 μm , voire entre 10 et 60 μm , notamment entre 30 et 60 μm .

5 La densité ρ est contrôlée lors de la préparation du matériau composite en modifiant les quantités de particules et de polymère et en tenant compte de la densité du polymère. Ainsi, ρ peut être contrôlée à l'aide du rapport nombre de particules / volume du polymère, étant entendu que le nombre de particules est corrélé au poids et à la taille moyenne D50 des particules introduites. Le volume du polymère est quant à lui corrélé au poids de
10 polymère et à sa densité. On retient la densité du polymère avant incorporation des particules et à la température de 20°C. La mesure effective de ρ peut être réalisée par un bilan massique par mesure de la quantité de silicium dans le composite, cette mesure pouvant être réalisée à l'aide des techniques d'analyse connues de l'homme du métier, comme par exemple par ICP ("Inductively Coupled Plasma").

15

Par ailleurs, il est préférable que le facteur $\rho \times L$ soit supérieur ou égal à 5.0 μm^{-2} , de préférence supérieur ou égal à 8.0 μm^{-2} . L désigne l'épaisseur du composite, notamment du film. De plus, il est préférable que le facteur $\rho \times L$ soit inférieur ou égale à 40.0 μm^{-2} , de préférence inférieur ou égal à 25.0 μm^{-2} . Le facteur $\rho \times L$ est de préférence compris
20 entre 5.0 et 40.0 μm^{-2} , préférentiellement entre 8.0 et 25.0 μm^{-2} .

Le matériau composite, notamment sous forme de film, peut présenter une transmission dans la gamme du visible notée T_{vis} qui est supérieure ou égale à 70,0%, de préférence supérieure ou égale à 80,0%, T_{vis} (%) étant définie comme la transmittance dans la
25 gamme visible (entre 300 nm et 700 nm).

Le matériau composite, notamment sous forme de film, peut présenter une transmission dans la gamme infrarouge notée T_{IR} qui est inférieure ou égale à 90,0%, de préférence supérieure ou égale à 75,0%, T_{IR} (%) étant définie comme la transmittance dans la gamme
30 infrarouge (entre 700 nm et 2 μm).

T_{vis} et T_{IR} sont déterminées à l'aide de mesures spectrales réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre. Les mesures peuvent être réalisées à l'aide d'un microspectrophotomètre UV/Vis/PIR de la marque JASCO MSV-5200.

35

Exemples

Mesure des spectres d'extinction optique

La mesure du spectre d'extinction des échantillons est effectuée avec un spectromètre "Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR". Cet appareil comprend deux faisceaux optiques : "faisceau de référence" (eau épurée) et "faisceau de mesure". Les échantillons sont placés dans des cuves en polyméthacrylate de méthyle (PMMA), à usage unique, avec un trajet optique de 1 cm. Les mesures spectrales sont effectuées entre 300 nm et 1350 nm, avec un échantillonnage de 1 nm maximum et un temps d'acquisition "lent" ou "moyen". Premièrement, une ligne de base est effectuée en plaçant une cuve d'eau épurée dans le faisceau de mesure. Ensuite, cette cuve est remplacée par la cuve comprenant la dispersion de particules dans l'eau. La dispersion est non diluée ou est légèrement diluée pour effectuer la mesure spectrale.

Particules de silice

Des particules de silice monodisperses de diamètre contrôlé sont tout d'abord synthétisées par la méthode décrite dans *Langmuir* **2008**, 24, 1714-1720. Les particules présentent un D50 compris entre 200 et 300 nm selon le lot utilisé.

Préparation d'une solution du réactif de Tollens (SP-Ag)

On prépare une solution de réactif de Tollens : dans 10,08 mL d'eau, on ajoute successivement 5,4 mL d'une solution aqueuse à 17,0% de AgNO_3 (pureté $\geq 99.0\%$), 2,16 mL de NaOH à 12,0% (pureté $\geq 97,0\%$) et 2,236 mL d'ammoniaque à 28%. Ceci correspond à une solution dont la concentration est d'environ 4,59% en AgNO_3 . La solution est laissée sous agitation jusqu'à devenir claire et est utilisée rapidement dans la journée.

Préparation des particules

Toutes les particules ont été préparées à partir des particules de silice décrites ci-dessus et du protocole décrit ci-dessous à la lumière de ce qui a été décrit précédemment pour le procédé de l'invention, notamment pour ce qui est de la vitesse d'ajout de l'ammoniaque après l'ajout du formaldéhyde :

étape a) : 101,5 mg de particules de silice sont transférées par centrifugation dans 10 mL d'une solution aqueuse de NaOH à 0,2%. Les particules sont au contact de la soude pendant 10 minutes avant d'être transférées dans de l'eau épurée.

étape b) : les particules sont ensuite transférées par centrifugation dans 10 mL d'une solution aqueuse contenant 1,2% $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pureté 98%) et 0,036% d'une solution d'HCl à 37%. Le mélange est placé sous agitation pendant une durée notée D1 (voir

tableau I), puis lavé par 3 centrifugations respectives (3 fois 6 min à une accélération de 4000 g). Les particules sont ensuite redispersées dans 2 mL d'eau épurée. On obtient ainsi une dispersion notée Ag_1 concentrée à 50,75 mg silice/mL.

- 5 étape c) : on ajoute sous agitation 1,5 mL de la dispersion Ag_1 (correspondant à 76,1 mg de silice) à un volume donné de la solution SP-Ag de manière à obtenir un rapport T donné, ce rapport T étant exprimé en μL de la solution SP-AG par mg de silice (par ex. on utilise 20 mL de solution SP-Ag pour obtenir 263 μL de SP-Ag/mg de silice dans l'exemple 1a). La solution devient très sombre instantanément. L'agitation est maintenue
- 10 pendant une durée notée D2 (voir tableau I), puis la dispersion ainsi obtenue est lavée par centrifugation (3 fois 5 minutes à une accélération de 2500 g) et les particules sont redispersées dans 10 mL d'eau épurée. On obtient une dispersion notée Ag_2.

- étape d) : croissance de la couronne métallique - un volume VAg_2 de la suspension
- 15 Ag_2, correspondant à une masse M1 de silice (par ex. 0,57 mg de silice pour l'exemple 1a) est prélevé. On y ajoute successivement dans l'ordre standard suivant (noté ST) :

- un volume V0 d'eau épurée ;
 - un volume V1 d'une solution aqueuse de polyvinylpyrrolidone à 1% (masse moléculaire moyenne en poids $M_w = 40000 \text{ g/mol}$) ;

20 - une masse M2 d'AgNO₃ (pureté $\geq 99,0\%$) ;

 - un volume V2 d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 37% ;
 - un volume V3 d'ammoniaque à 28%.
- avec $V_{Ag2} + V0 + V1 + V2 + V3 = 10 \text{ mL}$.

- 25 Une réaction se produit en environ 1 minute, le milieu réactionnel passant du jaune au bleu. La dispersion est lavée par centrifugation (2 fois 2 minutes, accélération 2000 g) puis les particules sont redispersées indifféremment dans 10 mL d'une solution aqueuse de polyvinylpyrrolidone ($M_w=40000 \text{ g/mol}$) à 0,1% ou dans de l'eau épurée.

- 30 Les exemples sont classés par série numérotée de 1 à 5. La série 2 montre qu'une durée de contact trop importante des particules de silice avec la soude induit une dégradation de celles-ci. Les séries 1, 3, 4 et 5 correspondent à différents rapports T utilisés lors de l'étape c). Les rapports utilisés dans ces séries sont inclus dans la gamme définie dans la demande et permettent de synthétiser les particules de l'invention (exemples 1a-d, 1f-g, 3a, 4a-b).
- 35

D'autres paramètres ont été étudiés et les exemples comparatifs sont décrits ci-dessous :

- les exemples 1a-d étudient l'effet de la présence de PVP dans le milieu réactionnel et démontrent que les concentrations de PVP utilisées n'affectent pas la préparation des particules.

5 - les exemples 1e et 4b étudient une variation de l'ordre d'ajout des réactifs, en comparaison avec les exemples 1a et 4a respectivement.

Pour l'exemple 1e, l'ordre des réactifs est modifié par rapport à l'ordre standard ST car on ajoute successivement :

- 1 mL solution aqueuse de polyvinylpyrrolidone à 1% ($M_w = 40000$ g/mol) ;
- 10 - 0,85 mg d'AgNO₃ (pureté ≥99,0%) ;
- 20 µL d'ammoniaque à 28% ;
- 50 µL d'une solution de formaldéhyde à 37%.

15 Pour l'exemple 4b, l'ordre des réactifs est modifié par rapport à l'ordre standard ST car on ajoute successivement :

- 0,5 mL solution aqueuse de polyvinylpyrrolidone à 1% ($M_w = 40000$ g/mol) ;
- 50 µL d'une solution de formaldéhyde à 37% ;
- 0,85 mg d'AgNO₃ (pureté ≥99,0%) ;
- 20 µL d'ammoniaque à 28%.

20

Les particules de l'exemple 4b rentrent dans les critères des particules de l'invention, démontrant l'importance de l'ordre d'ajout des réactifs.

On peut aussi faire les remarques suivantes :

25 - l'exemple 3a et le contre-exemple 3b illustrent l'impact de la concentration en particules dans le milieu réactionnel sur la formation de la couche métallique. La concentration en particules de silice est critique. Si elle est trop faible, le dépôt métallique n'est pas homogène ;

30 - l'exemple 3a et le contre-exemple 3d montrent que la formation de la couche métallique est sensible à la concentration en ammoniaque et en formaldéhyde dans le milieu réactionnel ;

35 - l'exemple 5 a été obtenu en reprenant les mêmes conditions opératoires à une échelle plus importante (voir tableau). On a ainsi utilisé : VAg2+ V0 + V1 + V2 + V3 = 396,4 mL. Cela démontre la possibilité d'effectuer la synthèse des particules à différentes échelles.

L'homme du métier comprend donc que les paramètres du tableau I sont de préférence ceux qui permettent d'obtenir les valeurs L-max et R revendiquées.

Tableau I

Ex.	Etape b		Etape c		Etape d							Données optiques	
	D1	D2	T	mg de silice/mL dans Ag_2	M1	V1	M2	rapport masse Ag/silice	V2	V3	ordre	L_max (nm)	R (%)
1a	30	2	263	7,6	0,57	1	0,85	0,95	50	20	ST	1090	68,4
1b	30	2	263	7,6	0,57	0	0,85	0,95	50	20	ST	1240	63,6
1c	30	2	263	7,6	0,57	0,5	0,85	0,95	50	20	ST	845	61,2
1d	30	2	263	7,6	0,57	3	0,85	0,95	50	20	ST	1295	64,6
1e	30	2	263	7,6	0,57	1	0,85	0,95	50	20	voir texte	1295	57,2
1f	30	2	263	7,6	0,57	0,5	1,27	1,41	50	20	ST	1160	61,2
1g	30	2	263	7,6	0,57	0,5	1,70	1,89	50	20	ST	775	58,6
1h	30	2	263	7,6	0,57	1	8,49	9,46	50	20	ST	820	55,1
2*	180	30	394				particules de SiO ₂ dégradées, partiellement dissoutes après l'étape b)						
3a	30	2	99	10,15	0,51	0,25	1,70	2,12	50	20	ST	1295	58,2
3b*	30	2	99	10,15	0,051	0,25	0,17	2,12	50	20	ST	500	51,4
3c	30	2	99	10,15	0,51	0,25	0,34	0,42	50	20	ST	1350	55,3
3d*	30	2	99	10,15	0,51	0,25	1,70	2,12	5	2	ST	500	50,2
4a	30	2	217	9,13	0,91	0,5	0,85	0,59	50	20	ST	1295	67,4
4b	30	2	217	9,13	0,91	0,5	0,85	0,59	50	20	voir texte	1295	70,2
5	30	2	197	5,08	15,23	0	10,2	0,43	4000	800	ST	1290	67,7

M1 : masse de silice (mg)

M2 : masse de nitrate d'argent (mg)

V1 : volume de la solution de PVP à 1% en masse dans l'eau (mL)

V2 : volume de formaldéhyde (μL)

V3 : volume d'ammoniaque (μL)

D1 : durée de contact (min) entre les particules de silice et le sel d'étain lors de l'étape b)

D2 : durée d'agitation (min) des particules de silice dans la solution SP-Ag lors de l'étape c)

T : Rapport du volume de la solution SP-AG ajoutée par mg de silice (en μL/mg)

ST : ordre standard d'introduction des réactifs : AgNO₃ → formaldéhyde → NH₄OH

Préparation d'un film composite particules / PVP

Dépôt des films

Les films composites ont été préparés par blade-coating en régime évaporatif, c'est-à-dire suffisamment lent pour que l'évaporation densifie le film au moment même de sa
5 déposition sur des substrats de verre. Le principe de cette méthode est le suivant : deux lames sont placées en regard l'une de l'autre avec un certain angle d'incidence α et une distance fixée h_0 . La suspension (décrite plus bas) est placée entre ces deux lames et forme ainsi un réservoir liquide. À l'aide d'une platine de translation, le substrat inférieur est déplacé à une vitesse uniforme u . Le liquide est alors déformé par le mouvement
10 imposé et un ménisque étiré se forme entre les deux lames. Un porte-lame en acier spécifiquement usiné permet de spécifier la température de la lame inférieure à l'aide d'une résistance chauffante et d'un contrôleur PID.

Les lames utilisées sont des lames de verre borosilicaté calibrées d'épaisseur 1 mm, de
15 largeur 127 mm et de longueur 178 mm, sur lesquelles on dépose environ 200 μL de suspension. On vise une épaisseur finale de film L de 50 μm . L'angle α est fixé à environ 3° et la hauteur h_0 est comprise entre 300 et 500 μm . La lame inférieure est déplacée à une vitesse constante de 1 $\mu\text{m/s}$ et sa température maintenue à 60°C durant tout le dépôt.

20

Suspension : on utilise les particules coeur-couronne silice-argent de l'exemple 5 ($D_{50} = 210 \text{ nm}$) mises en suspension dans l'eau à 0,017 %vol. Une masse déterminée de la suspension est ajoutée à une solution aqueuse de PVP (Merck, $M_w = 360\,000 \text{ g/mol}$, masse volumique $1,2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) à 5%wt afin de viser un facteur $\rho \times L$ donné. Par
25 exemple, pour l'exemple à $\rho \times L = 10 \mu\text{m}^{-2}$, on vise une densité $\rho = 0,2 \mu\text{m}^{-3}$ et on ajoute 240 μL de suspension de particules dans 1 mL de solution aqueuse de PVP à 5 wt%. Le mélange comprenant les particules, le polymère et le milieu liquide (eau) est utilisé immédiatement après avoir été préparé.

30 **Mesure de l'épaisseur L des films**

La mesure est réalisée par profilométrie contact à l'aide de l'outil Veeco Dektak 6M. Tous les films présentent une épaisseur de $50 \pm 2 \mu\text{m}$.

Mesure des propriétés optiques des films

35 Les mesures spectrales sont réalisées sur les films à l'aide d'un microspectrophotomètre UV/Vis/PIR de la marque JASCO MSV-5200. Il dispose de deux lampes recouvrant l'UV

visible et le proche-infrarouge : une lampe deutérium de 30 W et une lampe halogène de 20 W. Le système permet de mesurer le spectre d'extinction des films et la transmission ballistique.

5 A partir des données spectrales, on calcule

- T_{vis} (%) la transmittance dans la gamme visible (entre 300 nm et 700 nm)
- T_{IR} (%) la transmittance dans la gamme infrarouge (entre 700 nm et 2 μ m)

Mesure des propriétés thermiques

10 Une enceinte de mesures thermiques est utilisée pour mesurer les élévations de température du substrat de verre sur lequel est déposé le film fin, et de la puissance transmise par le système film fin + verre. Une enceinte thermique aux parois noires est utilisée pour préserver l'échantillon des radiations parasites extérieures. Une lampe
15 solaire HAL – 320 de la marque Asahi Spectra, composée d'une lampe Xénon émettant un rayonnement similaire à celui du soleil, est utilisée. Un guide d'onde permet d'acheminer le faisceau à un trou sur la paroi supérieure de l'enceinte, et une lentille collimatrice engendre un faisceau divergent illuminant l'échantillon dans l'enceinte. L'échantillon est placé dans un porte échantillon fixé à une potence graduée situé à 37
20 cm exactement de la lentille collimatrice. A cette distance, l'intensité du faisceau solaire est égale à 1000 W/m², et sa section est de 5 x 5 cm.

Fig. 2/2 illustre le montage utilisé pour faire la mesure.

Lorsque les mesures thermiques doivent être réalisées sous illumination dans le proche
25 infrarouge seulement, un filtre passe-haut bloquant tout le visible (seuil de coupure à 700 nm) est utilisé. L'intensité du faisceau est alors réduite à 380 W/m² à la distance où est positionné l'échantillon.

Mesure de ΔT (delta T)

30 Les mesures de température sont réalisées à l'aide d'un thermocouple de type K de la marque RS Components, fixé à la surface inférieure du verre avec un peu de colle thermique et un morceau de scotch. La colle thermique assure un bon contact au verre et élimine l'influence de l'air sur la pointe du thermocouple. Le thermocouple est relié à un
boîtier National Instruments réalisant la conversion de la tension lue aux bornes du
35 thermocouple en température.

On suit l'évolution de la température de la surface inférieure du substrat de verre au cours du temps, et on calcule $\Delta T = T_{10} - T_0$ avec T_0 = température initiale du substrat avant éclairage par la lampe solaire et T_{10} = température du substrat de verre mesurée après 10 minutes d'éclairage, correspondant au régime stationnaire dans cette étude.

5

On distingue ΔT_{tot} , mesuré avec un éclairage dans la gamme 300 nm – 2 μm et ΔT_{IR} , mesurée avec un éclairage dans le proche infrarouge seulement (700 nm - 2 μm).

10 Mesure du SHGC

Pour réaliser des mesures de fluxmétrie, un module Peltier de la marque Laird Technologies (fournisseur RS Components) de taille 6,2 x 6,2 cm est utilisé. Afin d'assurer une sensibilité du Peltier à une large gamme spectrale incluant l'UV, le visible et l'infrarouge, la face exposée du Peltier est peinte en noir avec une peinture Vantablack commerciale Black 2.0 de la marque Culture Hustle, possédant une réflexion inférieure à 1% sur une très large gamme spectrale. Le flux radiatif est alors absorbé par cette couche de peinture et convertie en chaleur. Le flux thermique conductif traverse alors les deux bornes du module Peltier, induisant une tension à ses bornes par l'effet Peltier. Cette tension est acquise au cours du temps par le boîtier National Instruments.

20

Afin de ne récupérer que le flux ayant traversé l'ensemble substrat de verre + film fin, des caches en aluminium présentant un trou carré de 2 x 2 cm en leur centre sont positionnés sur le Peltier.

25 Afin de pouvoir calculer l'intensité optique arrivant sur le Peltier à partir de la tension mesurée à ses bornes, une calibration est réalisée sans l'ensemble substrat de verre + film fin : le module Peltier est placé à la distance de travail (37 cm) de la lentille collimatrice de la lampe ; l'intensité du faisceau est variée de 300 à 1000 W/m² par pas de 50 W/m² ; la tension électrique est relevée aux bornes du Peltier. La loi de calibration reliant
30 l'intensité optique incidente à la tension électrique mesurée aux bornes du Peltier est ainsi construite. Cette étape est réalisée pour le Peltier nu et avec le cache en aluminium.

On mesure ainsi le SHGC = solar heat gain coefficient, qui correspond à la puissance transmise par le système, exprimée en pourcentage de la puissance totale incidente. Plus
35 le SHGC est faible, plus le système est efficace pour limiter la transmission de la chaleur.

On distingue SHGC_tot, mesuré avec un éclairage dans la gamme 300 nm – 2 μm et SHGC_IR, mesurée avec un éclairage dans le proche infrarouge seulement (700 nm - 2 μm).

- 5 L'exemple comparatif est réalisé de la même manière que l'exemple, sauf qu'on vise $\rho \times L = 3,3 \mu\text{m}^{-2}$, soit une densité $\rho = 0,066 \mu\text{m}^{-3}$ et on ajoute donc 79 μL de suspension de particules dans 1 mL de solution aqueuse de PVP à 5 wt%. Les résultats des essais sont donnés dans le tableau II.

10 **Tableau II**

	$\rho \times L$ (μm^{-2})	T_{vis} (%)	TIR (%)	ΔT_{tot} ($^{\circ}\text{C}$)	SHGC_tot (%)	SHGC_IR (%)	ΔT_{IR} ($^{\circ}\text{C}$)
exemple	10,0	82	73	12,5	58	71	6,8
contre-exemple	3,3	96	93	5,8	76	96	2,1

Revendications

1. Particules constituées d'un cœur constitué de silice ou bien constitué essentiellement de silice, recouvert de cristallites en argent et caractérisées par les paramètres suivants:
- 5 - un pic d'absorption correspondant à une longueur d'onde $L_{\max}$ comprise entre 650 nm et 1350 nm ;
- un rapport d'absorbance R supérieur ou égal à 45%, R étant défini par : $R = (\text{Absorbance entre 800 nm et 1350 nm} / \text{Absorbance entre 315 nm et 1350 nm}) \times 100$;
- 10 $L_{\max}$ et les absorbances étant déterminés sur une dispersion des particules dans de l'eau.
2. Particules selon la revendication 1 caractérisées en ce que $L_{\max}$ et les absorbances sont déterminées sur un spectre d'absorption d'une dispersion des particules dans de
- 15 l'eau, la mesure étant réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre notamment dans le domaine des longueurs d'onde allant de 300 nm à 1350 nm.
3. Particules selon la revendication 1 caractérisées par un pic d'absorption correspondant à une longueur d'onde $L_{\max}$ comprise entre 800 nm et 1350 nm.
- 20 4. Particules selon la revendication 1 caractérisées par un pic d'absorption correspondant à une longueur d'onde $L_{\max}$ comprise entre 1000 et 1350 nm.
5. Particules selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisées par un rapport
- 25 d'absorbance R supérieur ou égal à 56%, de préférence à 60%, de préférence à 65%.
6. Particules selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que la taille des cristallites est inférieure ou égale à 15 nm, de préférence inférieure ou égale à 10 nm, voire de préférence inférieure ou égale à 5 nm.
- 30 7. Particules selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que les cristallites recouvrent partiellement le cœur.
8. Particules selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisées en ce que les cristallites
- 35 recouvrent le cœur au point de former une couche.

9. Particules selon la revendication 8 caractérisées en ce que l'épaisseur de la couche est inférieure ou égale à 15 nm, de préférence inférieure ou égale à 10 nm, voire de préférence inférieure ou égale à 5 nm.
- 5 10. Particules selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que les cristallites sont des particules nanométriques composées d'un ou plusieurs domaines cristallins.
11. Particules selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que le
10 coeur des particules est sphéroïdal.
12. Particules selon l'une des revendications précédentes présentant un diamètre moyen D50 inférieur ou égal à 400 nm, D50 correspondant au diamètre médian déterminé sur une distribution de diamètres (en nombre) obtenues à l'aide de la microscopie
15 électronique à transmission.
13. Particules selon l'une des revendications précédentes présentant un diamètre moyen D50 compris entre 150 nm et 400 nm, plus particulièrement entre 150 nm et 300 nm, D50 correspondant au diamètre médian déterminé sur une distribution de diamètres (en
20 nombre) obtenues à l'aide de la microscopie électronique à transmission.
14. Particules selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que le rapport R est supérieur ou égal à 60%.
- 25 15. Particules selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que le rapport R est supérieur ou égal à 65%.
16. Particules selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce qu'elles comprennent de l'étain dont la proportion peut être telle que le rapport massique Sn/SiO₂
30 est supérieur ou égal à 1/250.
17. Particules selon la revendication 16 pour lesquels le rapport massique Sn/SiO₂ est compris entre 1/50 et 1/250.
- 35 18. Procédé de préparation des particules de l'invention selon l'une des revendications 1 à 17 comprenant les étapes a)-d) dans l'ordre suivant :

- a) on met en contact des particules de silice avec une solution aqueuse d'une base forte telle que NaOH ou KOH ;
- b) on met en contact les particules avec une solution aqueuse d'un sel d'étain (II), acidifiée à l'aide d'un acide, par exemple à l'aide d'acide chlorhydrique ;
- 5 c) dans une dispersion des particules dans un milieu liquide aqueux, on forme des germes métalliques d'argent ;
- d) dans une dispersion des particules dans un milieu liquide aqueux, on réduit *in situ* un sel d'argent pour provoquer la croissance des germes métalliques en cristallites, l'agent réducteur étant une association de formaldéhyde et
- 10 d'ammoniaque ;
- caractérisé en ce qu'à l'étape d), la réduction est conduite en ajoutant les produits dans l'ordre suivant :
- le sel d'argent ;
 - le formaldéhyde ;
 - 15 - l'ammoniaque.
- ou bien dans l'ordre suivant :
- formaldéhyde ;
 - le sel d'argent ;
 - l'ammoniaque.
- 20
19. Procédé selon la revendication 18 caractérisé en ce qu'entre chacune des étapes a)-d), on réalise une ou plusieurs étape(s) de lavage consistant à séparer les particules du milieu liquide dans lequel elles sont dispersées et à les redisperser dans de l'eau.
- 25 20. Procédé selon l'une des revendications 18 ou 19 caractérisé en ce que l'ammoniaque est ajouté moins d'une minute après avoir ajouté le formaldéhyde.
21. Matériau composite comprenant les particules selon l'une des revendications 1 à 17 et au moins un polymère dans lequel sont dispersées lesdites particules.
- 30
22. Matériau composite selon la revendication 21 caractérisé en ce que le polymère est un polymère thermoplastique, un polymère thermodurcissable ou un polymère photo-réticulé.
- 35 23. Matériau composite selon l'une des revendications 21 ou 22 comprenant de 0,10% à 5,0% en poids, plus particulièrement de 0,10% à 2,50% en poids, de particules.

24. Matériau composite selon l'une des revendications 21 à 23 présentant une densité de particules ρ qui est supérieure ou égale à 0,10 particules par μm^3 , de préférence supérieure ou égale à 0,15 particules par μm^3 .
- 5 25. Matériau composite selon l'une des revendications 21 à 24 présentant une densité de particules ρ qui est inférieure ou égale à 1,0 particule par μm^3 , de préférence inférieure ou égale à 0,5 particules par μm^3 .
- 10 26. Matériau composite selon l'une des revendications 21 à 25 se présentant sous forme d'un film.
- 15 27. Matériau composite sous forme de film selon la revendication 26 caractérisé par un facteur $\rho \times L$ supérieur ou égal à $5 \mu\text{m}^{-2}$, de préférence supérieur ou égal à $8 \mu\text{m}^{-2}$, désignant la densité de particules (nombre de particules par μm^3) et L désignant l'épaisseur du film.
- 20 28. Matériau composite sous forme de film selon la revendication 26 ou 27 caractérisé par un facteur $\rho \times L$ inférieur ou égal à $40 \mu\text{m}^{-2}$, de préférence inférieur ou égal à $25 \mu\text{m}^{-2}$, désignant la densité de particules (nombre de particules par μm^3) et L désignant l'épaisseur du film.
- 25 29. Matériau composite selon l'une des revendications 26 à 28 présentant une transmission dans la gamme du visible notée T_{vis} qui est supérieure ou égale à 70,0%, de préférence supérieure ou égale à 80,0%, T_{vis} (%) étant définie comme la transmittance dans la gamme visible entre 300 nm et 700 nm.
- 30 30. Matériau composite selon l'une des revendications 26 à 29 présentant une transmission dans la gamme infrarouge notée T_{IR} qui est inférieure ou égale à 90,0%, de préférence supérieure ou égal à 75,0%, T_{IR} (%) étant définie comme la transmittance dans la gamme infrarouge entre 700 nm et 2 μm .
31. Utilisation du matériau composite selon l'une des revendications 21 à 30 pour absorber les rayons du proche infrarouge.

32. Procédé par lequel on interpose le matériau composite selon l'une des revendications 21 à 30 entre un objet et une source de lumière qui émet notamment dans le proche infra-rouge afin d'absorber tout ou partie du rayonnement dans le proche infra-rouge.

- 5 33. Dispersion des particules selon l'une des revendications 1 à 17 dans un milieu aqueux, notamment dans de l'eau.

34. Matériau transparent en matière plastique ou en verre, notamment sous forme d'une vitre, sur lequel est déposé le matériau composite selon l'une des revendications 21 à 30.

Fig. 1

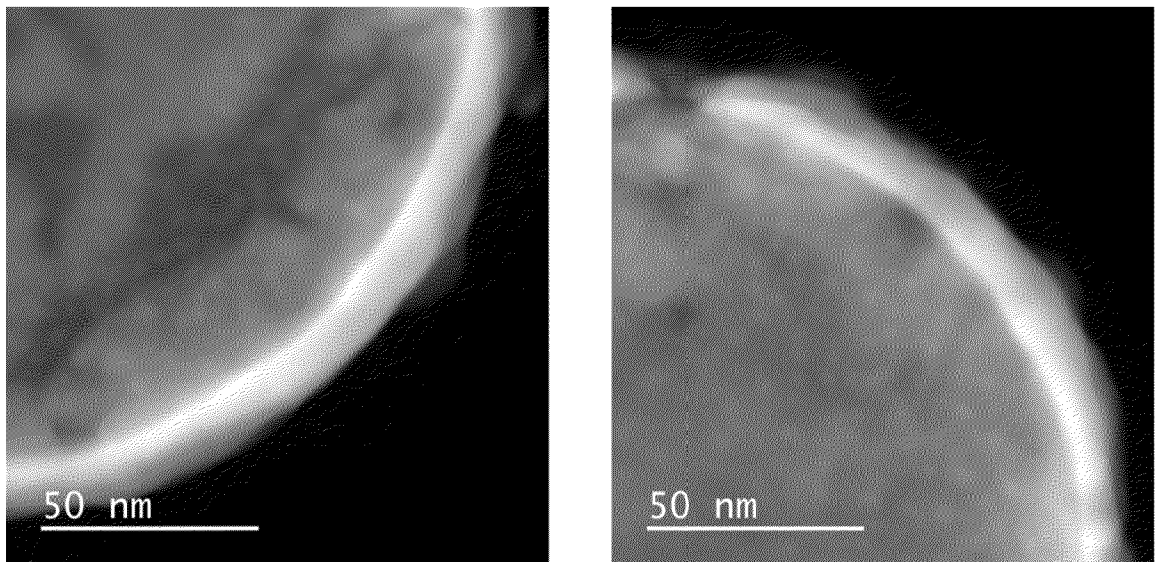
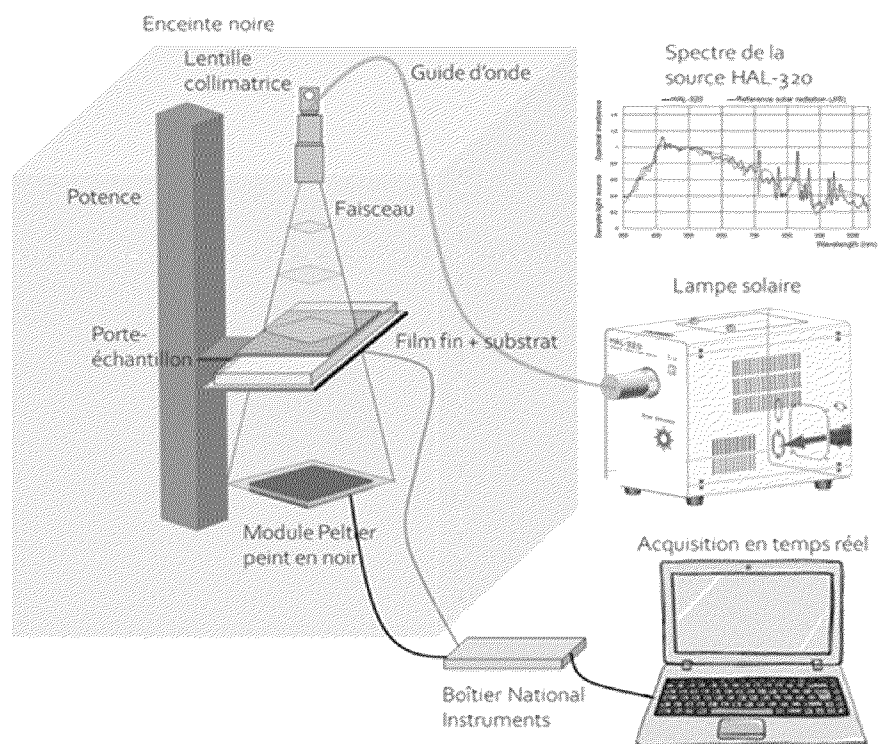


Fig. 2

5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/071464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09C 1/30(2006.01)i; *C09C 3/06*(2006.01)i; *C08K 3/013*(2018.01)i; *G02B 5/20*(2006.01)i; *G02B 5/22*(2006.01)i;
C03C 17/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09C; C08K; G02B; C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101767769 A (UNIV ZHEJIANG) 07 July 2010 (2010-07-07)	1-17, 33
Y	figures 1-3; examples 1-5	18-20
	the whole document	
	abstract	
X	ZHANG J ET AL. "FACILE METHODS TO COAT POLYSTYRENE AND SILICA COLLOIDS WITH METAL" ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE, Vol. 14, No. 11, 01 November 2004 (2004-11-01), pages 1089-1096 DOI: 10.1002/ADFM.200400119 ISSN: 1616-301X, XP001211428	1-15, 33
Y	point 2.2 and scheme 2; page 1092 - page 1093	18-20
A	figures 8, 10	16, 17
	the whole document	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October 2021

Date of mailing of the international search report

20 December 2021

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
 p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
 Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Follens, Lana

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/071464**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YALÇIN REFET ALI ET AL. "Colored Radiative Cooling Coatings with Nanoparticles" , Vol. 7, No. 5, 22 April 2020 (2020-04-22), pages 1312-1322, ACS PHOTONICS, Retrieved from the Internet: https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acsp Photonics.0c00513 DOI: 10.1021/acsp Photonics.0c00513 ISSN: 2330-4022, XP055793658	1-15, 33
Y	page 1319, right-hand column, line 33 - page 1320, right-hand column, line 8; figures 15b, 16, 17, 2, 5-8	18-20
A	the whole document	16, 17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/071464

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-20, 33

Particles consisting of a silicon dioxide core covered with silver crystallites, and method for preparing same.

2. claims: 21-32, 34

Composite material, film manufactured from this material and use thereof.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: **1-20, 33**

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2021/071464

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	101767769	A	07 July 2010	NONE	

Cadre n° II Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)

Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2)a) pour les raisons suivantes :

1. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :
2. ☐ Les revendications n^{os} parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier :
3. ☐ Les revendications n^{os} parce qu'elles sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre n° III Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a sollicité le paiement d'aucunes taxes de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n :
4. ☒ Aucune taxes additionnelles demandées n'ont été payées dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications;; elle est couverte par les revendications n :
1-20, 33

Remarque quant à la réserve ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve.
☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invitation.
☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2021/071464

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV.	C09C1/30	C09C3/06
	C03C17/00	
ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)		
C09C C08K G02B C03C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CN 101 767 769 A (UNIV ZHEJIANG)	1-17, 33
Y	7 juillet 2010 (2010-07-07) figures 1-3; exemples 1-5 le document en entier abrégé	18-20
	----- -/-	
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
19 octobre 2021		20/12/2021
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Follens, Lana

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	ZHANG J ET AL: "FACILE METHODS TO COAT POLYSTYRENE AND SILICA COLLOIDS WITH METAL", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE, vol. 14, no. 11, 1 novembre 2004 (2004-11-01), pages 1089-1096, XP001211428, ISSN: 1616-301X, DOI: 10.1002/ADFM.200400119	1-15, 33
Y	point 2.2 et scheme 2;	18-20
A	page 1092 - page 1093 figures 8, 10 le document en entier -----	16, 17
X	YALÇIN REFET ALI ET AL: "Colored Radiative Cooling Coatings with Nanoparticles", ACS PHOTONICS vol. 7, no. 5 22 avril 2020 (2020-04-22), pages 1312-1322, XP055793658, ISSN: 2330-4022, DOI: 10.1021/acsp Photonics.0c00513 Extrait de l'Internet: URL:https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/a csp Photonics.0c00513	1-15, 33
Y	page 1319, colonne de droite, ligne 33 -	18-20
A	page 1320, colonne de droite, ligne 8; figures 15b, 16, 17, 2, 5-8 le document en entier -----	16, 17

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/EP2021/071464

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (avril 2005)

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1-20, 33

Particules constituées d'un coeur silice et recouvert de cristallites en argent et leur procédé de préparation.

2. revendications: 21-32, 34

Matériau composite, film fabriqué de ce matériau et son utilisation.
