



(11)

EP 3 377 691 B1

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
12.02.2020 Bulletin 2020/07

(21) Numéro de dépôt: **16809997.6**

(22) Date de dépôt: **18.11.2016**

(51) Int Cl.:
D06M 11/83 (2006.01) **D06M 13/513** (2006.01)
D06M 15/248 (2006.01) **D06N 3/18** (2006.01)
D06N 7/00 (2006.01) **A62C 2/10** (2006.01)
C03C 25/10 (2018.01) **C03C 25/54** (2006.01)
D06N 3/00 (2006.01) **E06B 9/24** (2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2016/053022

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2017/085432 (26.05.2017 Gazette 2017/21)

(54) **ARTICLE COMPRENANT UNE COUCHE TEXTILE PLASTIFIÉE ET MÉTALLISÉE, EN PARTICULIER DESTINÉ A LA PROTECTION SOLAIRE, ET PROCÉDÉ DE GREFFAGE D'UNE COUCHE MÉTALLIQUE POUR L'OBTENTION DUDIT ARTICLE**

ARTIKEL MIT EINER LAMINIERTEN, METALLISIERTEN TEXTILEN SCHICHT, INSBESONDERE FÜR SONNENSCHUTZ, UND VERFAHREN ZUM ANBRINGEN EINER METALLSCHICHT ZUR HERSTELLUNG DERSELBIGEN

ARTICLE COMPRISING A PLASTIFIED AND METALLIZED TEXTILE SHEET, IN PARTICULAR FOR SOLAR PROTECTION, AND GRAFTING PROCESS OF A METALLIC LAYER FOR OBTAINING SAID ARTICLE

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

(30) Priorité: **20.11.2015 FR 1561203**

(43) Date de publication de la demande:
26.09.2018 Bulletin 2018/39

(73) Titulaire: **Mermet**
38630 Veyrins Thuellin (FR)

(72) Inventeurs:
• **DAMOUR, François-Xavier**
69004 Lyon (FR)
• **CROUZET, Alain**
38660 Le Touvet (FR)

(74) Mandataire: **Cabinet Beau de Loménie**
Immeuble Eurocentre
179 Boulevard de Turin
59777 Lille (FR)

(56) Documents cités:
WO-A1-2015/071615 FR-A1- 2 791 353
JP-A- S6 274 067

- **DATABASE WPI Week 200150 Thomson Scientific, London, GB; AN 2001-459792 XP002767430, -& JP 2001 098464 A (HIRAOKA SHOKUSEN KK) 10 avril 2001 (2001-04-10)**
- **DATABASE WPI Week 200351 Thomson Scientific, London, GB; AN 2003-535561 XP002759641, & JP 2002 254577 A (KANEBO LTD) 11 septembre 2002 (2002-09-11) cité dans la demande**

EP 3 377 691 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne le domaine technique des articles adaptés à la protection solaire, plus particulièrement des articles comprenant une couche textile comprenant un polymère mélangé avec au moins un plastifiant, et recouverte d'une couche métallisée convenant à la protection solaire ainsi que les procédés de fabrication de tels articles.

Arrière-plan de l'invention

[0002] Les performances des articles de protection solaire comprenant une couche textile sont, notamment, caractérisées par des indices thermiques, qui caractérisent la partie transmise (Ts) et la partie réfléchi (Rs) du rayonnement solaire. Plus la valeur de Rs est élevée, plus le store est performant. Cette valeur de Rs est essentiellement fonction de l'état de la surface extérieure de l'article de protection solaire. Il est généralement admis que des valeurs de Rs de l'ordre de 70% représentent les valeurs maximales atteignables pour les produits actuellement disponibles sur le marché.

[0003] Une autre caractéristique importante des articles de protection solaire est leur résistance au feu. Ce comportement au feu est caractérisé par différents tests normalisés. En France, le comportement au feu est, entre autres, évalué à l'aide de la norme NFP 92507 (en particulier datant de février 2004) qui permet l'obtention d'un classement « M ». Pour les articles de protection solaire, le niveau M0 ou le niveau M1 est généralement requis. La norme européenne EN 13.501-1 (en particulier datant de février 2013) permet également de définir un classement, connu sous le nom d'EUROCLASSE, de la résistance au feu pour les matériaux souples. Le niveau de classement recherché est A2s1d0. D'autres classements spécifiques à un pays ou à une zone géographique peuvent être requis. L'Allemagne, par exemple, établit un classement au feu selon la norme DIN 4102. Pour les toiles de protection solaire, le niveau requis est généralement B1.

[0004] Actuellement, la principale technique connue pour conduire à une valeur de 70% à 75% de Rs, pour des articles de protection solaire présentant un facteur d'ouverture (OF) allant de 2 à 10% est la réalisation d'un dépôt métallique sur la face extérieure de la couche textile. Plusieurs technologies permettent de réaliser un tel dépôt métallique :

- Le dépôt d'un liant contenant une charge métallique, notamment aluminisée. Dans ce cas, le liant, qui est de nature organique, sera combustible. Or, cette technique conduit à des taux de dépôts de matières organiques importants. De plus, la recherche d'une valeur de réflexion solaire importante (Rs) interdit l'incorporation d'agents ignifugeants dans la formulation de dépôt. Il ne sera donc pas possible d'obtenir un article de protection solaire présentant un niveau d'ignifugation de type M0 ou A2s1d0 sur la face métallisée dudit article. Le niveau M1 peut néanmoins être atteint en utilisant des composés halogénés.
- La pulvérisation d'un spray obtenu par dispersion de fines particules métalliques, telles que des particules d'aluminium, dans un liant généralement de type polymère. Comme pour le cas précédent, l'utilisation d'un liant organique, comme milieu de dispersion des particules métalliques, ne permet pas l'obtention d'un niveau d'ignifugation de type M0, ou A2s1d0 sur la face métallisée de la couche textile. Le niveau M1 n'est accessible que pour des produits fortement halogénés et ignifugés (par exemple des PVC avec ignifugation à base de trioxyde d'antimoine et hydroxystannate de zinc).
- Le dépôt d'un film transfert composé d'une couche d'aluminium et d'un liant polymère à la surface de la couche textile. Comme dans les deux cas précédents, la présence d'un liant organique empêche l'obtention d'un classement M0 ou A2s1d0 et le classement M1 ne peut être atteint qu'avec des composés halogénés.
- Le dépôt d'une couche d'aluminium sur la surface de la couche textile par une opération de métallisation sous vide. Contrairement aux technologies précédemment décrites, ce mode de dépôt permet de recouvrir la couche textile d'une couche d'aluminium pur. Le point délicat de cette technologie est l'accroche de la couche métallique à la surface du textile. A ce jour, les solutions utilisées pour résoudre ce défaut d'adhésion conduisent à la mise en place d'une enduction organique à l'interface, permettant d'assurer la liaison entre l'âme textile et la couche métallique. Cette couche organique sur la face métallisée du tissu empêchera l'obtention d'un classement du type M0, M1 ou A2s1d0.

[0005] Par ailleurs, lorsque l'on souhaite attribuer de la souplesse à un article textile, il est connu d'introduire dans la couche textile, ou de déposer selon au moins l'une de ses faces, un polymère en mélange avec au moins un plastifiant, tel que du polychlorure de vinyle en mélange avec au moins un plastifiant.

[0006] La couche métallique dans ce cas revêt la face de la couche textile comprenant du PVC plastifié. Néanmoins, dans toutes les techniques de dépôt d'une couche métallique présentées ci-dessus, on observe que le ou les plastifiant(s) présent(s) dans la couche textile migre(nt) à l'interface de la couche textile avec la couche métallique détruisant ainsi progressivement l'adhésion entre la couche textile et la couche métallique.

[0007] Il n'existe donc pas, à ce jour, de solution technique permettant l'obtention d'un article destiné à la protection

solaire comprenant une couche textile, dont au moins la face extérieure comprend au moins un polymère en mélange avec au moins un plastifiant, présentant, à la fois, un indice Rs supérieur ou égal à 75%, imposant la présence d'un métal en surface, et un classement au feu de type M1 selon la norme NFP 92.507, ou B1 selon la norme DIN 4102.

[0008] Le document WO 2015/071615 A1 a pour objet un textile métallisé exempt d'halogène, et de plastifiant, dans lequel l'adhésion entre la couche textile et la couche métallique est obtenue par l'intermédiaire d'un polymère de couplage formant des liaisons chimiques entre la couche métallique et la couche textile, en particulier directement avec les sites de pontage supportés par les fibres inorganiques de la couche textile. La technique utilisée dans ce document implique l'utilisation de fibres inorganiques dans la couche textile présentant des sites réactifs avec le polymère de couplage. JP S6274067 décrit la formation d'une couche métallique par dépôt de vapeur d'un métal sur un corps polymère qui peut être par exemple un article textile ou un film. Entre la couche métallique et le corps polymère est disposée une couche continue intermédiaire adhésive d'un produit de condensation obtenu en faisant réagir un organo silane fonctionnel, tel que le methacryloxypropyltriméthoxysilane, avec une huile de silicone réactive. Le corps polymère ne comprend pas de polymère plastifié. De plus, la couche adhésive ne comprend pas de polymère de couplage lié par des liaisons chimiques d'une part au corps polymère et d'autre part à la couche métallique puisque l'organosilane réagit seulement avec l'huile réactive pour la formation de la couche adhésive.

[0009] JP 2002-254577 A1 a pour objet un article comprenant dans cet ordre : un matériau de renfort fibreux ; une couche de résine, par exemple une résine de chlorure de vinyle comprenant un plastifiant polymère ; une couche adhésive, ladite couche adhésive étant obtenue en appliquant selon ladite couche de résine une solution d'isopropanol et d'acétate d'éthyle comprenant 10% en masse d'une résine silicone acrylique et 20% en masse d'un polysiloxane (silicone), et enfin une couche photocatalytique polymère comprenant des particules de dioxyde de titane encapsulées dans cette dernière. La couche polymère photocatalytique est obtenue par application d'une préparation dans l'acide nitrique comprenant du dioxyde de titane à 5% en masse et du dioxyde de silicium à 5% en masse. Cet article ne comprend donc pas de couche métallisée mais une couche organique comprenant pour moitié en masse des particules de dioxyde de titane. De plus, la couche adhésive comprend une préparation adhésive faisant réagir entre-elles une résine silicone acrylique avec un silicone sans formation de liaison chimique avec la couche de résine à base de chlorure de vinyle, ni avec les particules de dioxyde de titane dispersées dans la couche photocatalytique. La couche adhésive forme un film continu étanche faisant office de barrière physique à la migration du plastifiant vers la couche externe photocatalytique mais n'empêche pas la migration du plastifiant. JP 2001-098464 A décrit un article résistant à la salissure avec une structure similaire à JP 2002-254577 A1, la couche adhésive comprenant une résine silicone acrylique et un agent de couplage silane réactif, la couche photocatalytique étant obtenue par application d'un sol de dioxyde de titane et de silice.

Objet et résumé de l'invention

[0010] La présente invention a ainsi pour objet avantageusement un article, en particulier de protection solaire, ayant un indice de Rs (calculé selon la norme EN 410- avril 2011) supérieur à 75%, et présentant un facteur d'ouverture (OF) (calculé selon la norme EN 410- avril 2011) de l'ordre de 1 à 10%, de préférence de l'ordre de 1 à 6 %, en particulier de l'ordre de 3 à 6 %, et satisfaisant au classement au feu de type M1 selon la norme NFP 92.507 ou B1 selon la norme DIN 4102.

[0011] La présente invention a également pour objet un article, en particulier destiné à la protection solaire, dans lequel l'adhésion entre le polymère mélangé avec au moins un plastifiant de la couche textile et la couche métallique est nettement améliorée comparativement aux articles de protection solaires similaires.

[0012] La présente invention a également pour objet un procédé de dépôt d'au moins une couche métallique sur au moins la face extérieure d'une couche textile d'un article (en particulier destiné à la protection solaire) comprenant un polymère en mélange avec au moins un plastifiant, amélioré en termes de productivité et de reproductibilité permettant l'obtention d'une excellente adhésion entre le polymère en mélange avec au moins un plastifiant et la couche métallique.

[0013] La présente invention a ainsi pour objet, selon un premier aspect, un article, en particulier destiné à la protection solaire, comprenant au moins une couche métallique, et une couche textile ayant une face externe comprenant au moins un polymère en mélange avec au moins un plastifiant formant une première matrice. De manière avantageuse, la liaison entre ladite première matrice et la couche métallique est assurée par une couche intermédiaire polymérique comprenant au moins un polymère de couplage, ledit polymère de couplage étant lié par liaisons chimiques, d'une part à la première matrice et, d'autre part à la couche métallique.

[0014] Dans le cadre de l'invention, des liaisons chimiques sont établies entre les différents composants de l'article textile plastifié et métallisé. Ces liaisons sont créées par le polymère constitutif de la couche intermédiaire polymérique. De plus, la couche intermédiaire polymérique établit une séparation entre la couche métallique et la face extérieure de la couche textile comprenant le polymère en mélange avec au moins un plastifiant qui ne sont donc pas continuellement au contact l'une de l'autre.

[0015] Avantageusement, l'article selon l'invention présente une résistance au pelage de la couche métallique, après

plusieurs mois de stockage, similaire à sa résistance au pelage obtenue immédiatement après sa fabrication. La durabilité de la résistance au pelage est très nettement améliorée comparativement à celle des articles textiles plastifiés et métallisés dans l'état de la technique. Une explication non exhaustive serait que la formation de liaisons chimiques permanentes entre la couche intermédiaire polymérique et la première matrice annihilerait, les effets de la migration du plastifiant sur la résistance au pelage.

[0016] Bien que la métallisation puisse être effectuée sur les deux faces de la couche textile (faces externe et interne opposées), l'invention est particulièrement adaptée aux couches textiles métallisées sur une seule de leurs faces.

[0017] De préférence, ladite couche intermédiaire polymérique a des faces interne et externe, sa face interne est en contact avec la face externe de la couche textile, et sa face externe est en contact avec la face interne de la couche métallique.

[0018] De préférence, la face externe de la couche métallique est orientée vers l'ambiance, et éventuellement recouverte en tout ou partie par un vernis décrit ci-après.

[0019] L'utilisation d'une couche textile dont au moins la face extérieure comprend au moins un polymère en mélange avec au moins un plastifiant apporte de la souplesse à l'article selon l'invention, facilite sa manipulation, améliore la robustesse de l'article et lui permet notamment de pouvoir être mise en œuvre dans des applications en extérieur.

[0020] De manière connue, selon la nature du polymère et du plastifiant, mais également de sa masse par rapport à la masse totale du mélange de polymère plastifié, il est possible d'ajuster la souplesse de la couche textile plastifiée et donc au final celle de l'article textile. La température de transition vitreuse faible du polymère plastifié rend possible la manipulation de l'article et ce quel que soit la température ambiante ce qui lui confère davantage de polyvalence.

[0021] De préférence, la masse de la première matrice par rapport à la masse totale de l'article de protection est supérieure ou égale à 50%, encore de préférence supérieure ou égale à 60%, plus préférentiellement inférieure ou égale à 90%, en particulier inférieure ou égale à 80%.

[0022] Enfin, ledit au moins un polymère en mélange avec au moins un plastifiant peut être mélangé avec de nombreux additifs lui permettant ainsi de lui conférer des propriétés de résistance au feu, de résistance aux intempéries et de résistance aux micro-organismes notamment.

[0023] La première matrice peut comprendre un ou plusieurs polymère(s) en mélange avec un ou plusieurs plastifiant(s). Le ou lesdits polymère(s) peut/peuvent être thermoplastiques. De préférence, la première matrice comprend du polychlorure de vinyle en mélange avec au moins un plastifiant.

[0024] La première matrice peut se présenter sous forme d'une gaine disposée autour des fibres et/ou des fils de la couche textile et/ou sous forme d'un film disposé sur la face externe, et éventuellement d'un autre film disposé sur la face interne, de la couche textile

[0025] De préférence, ledit au moins un polymère en mélange avec au moins un plastifiant dans la première matrice est choisi parmi les polymères synthétiques thermoplastiques, en particulier parmi les polyoléfines, tels que le polypropylène ou encore le polyéthylène ; les polymères chlorés, tels que les polymères vinyliques, en particulier le polychlorure de vinyle ; les polymères acrylates, tels que le polyméthacrylate de méthyle ou de butyle ou encore les polymères dérivés d'acide acrylique ; les polyesters, tel que le polyéthylène téréphtalate ; ou leurs mélanges, encore de préférence parmi les polymères chlorés, en particulier il s'agit du polychlorure de vinyle.

[0026] De préférence, ledit au moins un plastifiant est choisi parmi les phtalates, les esters de l'acide téréphtalique (par exemple le dioctyl téréphtalate (DOTP)), les adipates (par exemple le diéthylhexyladipate DEHA), les trimellitates (par exemple le trioctyl trimellitate ou TOTM), les sébacates, les benzoates, les citrates (par exemple le tributylacetylcitrate ATBC), les cyclohexanoates (par exemple les benzyl butyl cyclohexanoate 1,2 dicarboxylates), les phosphates, les époxydes, les polyesters, les esters alkyl-sulfonates (par exemple il s'agit d'un mélange d'acides sulfoniques, d'esters de phényle et d'alcanes en C10-C18), le DINCH (1,2-cyclohexanedicarboxylic acid, diisononylester).

[0027] Lorsque ledit au moins un plastifiant est un phtalate, il s'agit d'un phtalate de dialkyle, dont chacune des chaînes alkyles comprend de 1 à 12 atomes de carbone(s), lesdites chaînes alkyles étant linéaires ou ramifiées, (par exemple le DEHP, DINP, le DIDP, le DNOP, le DBP,...).

[0028] De préférence, ledit plastifiant n'est pas un phtalate. Il s'agit, de préférence, de DOTP ou d'un mélange de plastifiants comprenant du DOTP et au moins un cyclohexanoate, comme un benzoate.

[0029] Dans l'état de la technique, le choix des plastifiants convenant à la première matrice est souvent orienté vers les plastifiants ayant un poids moléculaire élevé afin de limiter leur migration à l'interface avec la couche métallique, phénomène de migration qui favorise le délaminage de la couche métallique.

[0030] Avantagusement, l'invention permet de mettre en œuvre un plus grand nombre de plastifiants, indépendamment de leurs masses moléculaires. En effet, les inventeurs ont observé que non seulement l'adhésion immédiate créée entre la première matrice et la couche métallisée est excellente mais que cette dernière perdure, indépendamment donc de la migration du ou des plastifiants.

[0031] Cette disposition offre ainsi plus de latitude dans les propriétés qui peuvent être attribuées à la couche textile du fait de la première matrice (souplesse, résistance à l'abrasion, dureté,...).

[0032] De préférence, la masse de la première matrice par rapport à la masse totale de l'article est supérieure ou

égale à 50% et inférieure ou égale à 85%, de préférence inférieure ou égale à 75% ; la masse de la couche textile sans première matrice par rapport à la masse totale de l'article est supérieure ou égale à 25 % et inférieure ou égale à 50%.

[0033] De préférence, la masse de métal constitutif de la couche métallique par rapport à la masse total de l'article est inférieure ou égale à 0,5%.

[0034] De préférence, ledit au moins un polymère en mélange avec au moins un plastifiant est choisi parmi les polymères chlorés, en particulier il s'agit du polychlorure de vinyle.

[0035] Dans le cadre de la présente invention, on comprend par couche métallique une couche dont la masse de métal est supérieure ou égale à 95%, de préférence supérieure ou égale à 99%, par rapport à la masse total de ladite couche métallique.

[0036] Dans le cadre de la présente invention, l'article destiné à la protection solaire peut être un store d'intérieur ou d'extérieur, un rideau, un taud pour un bateau, un élément d'architecture intérieur ou extérieur tel qu'un plafond tendu ou encore un panneau d'une tente ou d'un article tendu destiné à former un abri.

[0037] On désigne, dans le présent texte, par le terme « article/couche (textile) plastifié(e) », que l'article ou la couche comprend au moins un polymère en mélange avec au moins un plastifiant.

[0038] On désigne, dans le présent texte, par le terme « polymère de couplage » les polymères et les oligomères, en particulier dont le nombre d'unité de répétition (n) est supérieure ou égal à 4.

[0039] Dans une variante, la couche textile comprend, au moins selon sa face externe, des fibres et/ou des fils dont tout ou partie desdites fibres et/ou des fils sont chacun revêtus d'une gaine formée de ladite première matrice.

[0040] Dans une variante, les liaisons chimiques existant, d'une part entre le polymère de couplage et la première matrice et, d'autre part entre le polymère de couplage et la couche métallique, sont des liaisons covalentes, hydrogènes ou polaires.

[0041] Dans une variante, les liaisons chimiques existant entre le polymère de couplage et la couche métallique, et éventuellement entre le polymère de couplage et la première matrice, sont assurées par l'intermédiaire de fonctions M-OH portées par la couche intermédiaire ou de ponts covalents O-M-O, avec M = Al, Zr, Ti, Cr ou, de préférence, Si.

[0042] Dans une variante, la couche polymérique intermédiaire comprend un ou plusieurs polymères à fonctions réactives, notamment choisies parmi les groupements au moins divalents listés ci-après : hydroxy, acide carboxylique, amine, amide, anhydride d'acide, isocyanate, époxy, caprolactame, carbodiimide.

[0043] Néanmoins, dans le cadre de l'invention, tous les types de polymères porteurs de fonctions réactives peuvent être utilisés. On peut citer tous les polycondensats (polyester, polyamide, polyuréthane), mais également tous les polymères autoréticulables et les TPV (polyoléfines obtenues par catalyse métallocène possédant une phase partiellement vulcanisée). Un exemple de TPV est la gamme SARLINK® de TEKNOR APEX. Un tel polymère à fonctions réactives est fonctionnalisé avec au moins un agent de couplage, notamment du type silane, titanate, zirconate, aluminate ou un complexe organochromé, ou encore un isocyanate bloqué, comme explicité ci-après pour correspondre au polymère de couplage.

[0044] Dans une variante, la couche polymérique intermédiaire est en un polymère choisi parmi : les polyesters (notamment le polyéthylène téréphtalate) ; les polyamides (notamment les polyamides 6, 6-4, 6-6, 6-9, 6-10, 11, 12) ; les polyuréthanes ; les polymères d'esters d'acides acryliques (les homopolymères et les copolymères d'esters d'acides acryliques, par exemples un polymère d'acide acrylique, un copolymère d'acide acrylique et d'acide méthacrylique), éventuellement fonctionnalisés par des groupes carboxylés (-C(=O)-OH) et/ou des groupes hydroxylés (-OH) et/ou des groupes epoxydés (comprenant au moins un groupe oxirane, notamment un groupe glycidoxy) ; les polyoléfines (notamment le polypropylène, et le polyéthylène) et les copolyoléfines ; les élastomères de polyoléfines, tel qu'un élastomère à base de propylène, par exemple celui commercialisé sous la marque Vistamaxx par Exxon ; les résines phénoxy, les polymères chlorés (notamment le polychlorure de vinyle et le polychlorure de vinylidène), les résines époxy, et leurs mélanges ; de préférence les polyuréthanes et les résines phénoxy.

[0045] Le(s) polymère(s) précité(s) est/sont un/des polymère(s) à fonctions réactives.

[0046] Dans une variante, la couche polymérique intermédiaire est issue de la réaction d'un ou plusieurs agent(s) de couplage, éventuellement avec un ou plusieurs polymère(s) à fonctions réactives, avec d'une part, la couche métallique, et d'autre part, la première matrice.

[0047] Dans une variante de réalisation, les liaisons chimiques existant entre le polymère de couplage et la première matrice, et éventuellement la couche métallique, sont assurées par l'intermédiaire de fonctions choisies dans une liste I de fonctions comprenant les fonctions éthers (-O-), les fonctions esters (-C(=O)-O-), les fonctions uréthanes (-NH-C(=O)-O-), les fonctions urées (-NH-C(=O)-NH-), et/ou choisies dans une liste II de fonctions comprenant des fonctions M-OH portées par la couche intermédiaire ou de ponts covalents O-M-O, avec M= Al, Zr, Ti, Cr ou, de préférence Si.

[0048] Dans une variante, la couche textile est dans un textile choisi dans la liste constituée par : un non-tissé, un tricot, un tissu, une grille ou leur combinaison.

[0049] Par grille, on entend un réseau de fils croisés sans entrelacement, le plus souvent collés entre eux à leurs points d'intersection.

[0050] Dans une variante, la couche textile comprend des fibres et/ou des fils choisi(e)s dans le ou les matériaux

suivants : le verre, les céramiques, des fibres optiques, des fils à base d'alliages métalliques comme, par exemple, des alliages Fe/Ni 36 ou des matériaux de type nanocrystallin, le basalte, le carbone, les polyesters (notamment le polyéthylène téréphtalate), les polyamides (notamment les polyamides 6, 6-4, 6-6, 6-9, 6-10, 11, 12), les aramides, le polyvinylalcool (PVA), ou leurs mélanges.

5 **[0051]** Dans un mode de réalisation, la couche textile est une couche textile de fibres et/ou de fils inorganiques, en particulier de fibres et/ou de fils de verre.

[0052] Dans un autre mode de réalisation, la couche textile est une couche textile de fibres et/ou de fils dans des polymères synthétiques, en particulier en polyesters (polyéthylène téréphtalate).

10 **[0053]** Lorsque des fibres inorganiques sont utilisées, elles pourront être recouvertes, de manière classique, d'un ensimage représentant moins de 0,5% de la masse des fibres.

[0054] Dans une variante, le métal constitutif de la couche métallique est de l'aluminium.

[0055] Dans une autre variante, l'invention peut être appliquée à des couches métalliques autres, notamment la couche métallisée peut comprendre, à la place d'une couche d'aluminium, une couche d'un autre métal déposable sous pression réduite, comme le chrome, l'or, l'argent, l'étain ou le nickel, ou encore une couche de métal ayant des propriétés de blindage contre les ondes électromagnétiques, telle qu'une couche d'invar (alliage Fe/Ni 36%) ou de mumétal ou p-métal (NiFe15Mo5 ou NiFe15Cu5Mo3, notamment).

15 **[0056]** Dans une variante, le polymère de couplage représente de 0,1% à 25 %, de préférence de 0,5% à 25%, encore de préférence de 0,5% à 7 %, plus préférentiellement de 2% à 7%, notamment de 2% à 6%, en masse de la masse totale dudit article.

20 **[0057]** Dans une variante, la couche métallique est recouverte d'un vernis afin d'éviter son oxydation et/ou sa corrosion.

[0058] Dans une sous-variante, ledit vernis représente moins de 1% massique de masse dudit article.

[0059] La présente invention, a pour objet selon un deuxième aspect, un procédé de dépôt d'une couche métallique selon au moins la face externe d'une couche textile, ladite face externe comprenant au moins un polymère en mélange avec au moins un plastifiant formant une première matrice, pour l'obtention d'un article selon l'une quelconque des variantes de réalisation décrites ci-dessus en référence à un premier aspect. Avantageusement, ledit procédé comprend les étapes successives suivantes :

30 a) Préparation d'une solution ou d'une dispersion comportant un polymère de couplage ou un mélange de polymères de couplage, le(s)dit(s) polymère(s) étant porteur(s) de fonctions de couplage capables de réaliser des liaisons chimiques entre le polymère de couplage et la première matrice, et de fonctions de couplage capables de réaliser des liaisons chimiques entre le polymère de couplage et le métal de la couche métallique, ces fonctions pouvant être identiques ou différentes,

b) Ensimage d'au moins la face externe de la couche textile comprenant la première matrice avec la solution ou dispersion préparée à l'étape a),

35 c) Application d'un traitement thermique permettant notamment de fixer chimiquement le polymère de couplage à la surface de la première matrice de la couche textile, de manière à fixer une couche de polymère intermédiaire sur la première matrice de la couche textile,

40 d) Métallisation, par dépôt de vapeurs de métal sous pression réduite, d'au moins une partie de la face externe de la couche textile précédemment traitée, entraînant la formation de liaisons chimiques entre la couche de polymère intermédiaire et la couche métallique formée.

[0060] Avantageusement, le procédé selon l'invention permet de former une couche polymérique intermédiaire développant des liaisons chimiques entre la couche intermédiaire polymérique et la couche métallisée d'une part, et la couche intermédiaire polymérique et la première matrice d'autre part assurant ainsi une excellente résistance à la délamination entre la première matrice et la couche métallisée, et ce de façon prolongée, malgré la migration du ou des plastifiants dans la première matrice en surface de cette dernière.

[0061] Les différentes variantes de réalisation définies en référence à un premier aspect s'appliquent également à l'invention selon un second aspect.

[0062] Dans une variante, les faces interne et externe opposées de la couche textile sont ensimées à l'étape b).

50 **[0063]** Dans une variante, les faces interne et externe de la couche textile ensimées obtenues à l'issue de l'étape c), sont métallisées à l'étape d) (éventuellement subissent également une étape (i) définie ci-après)).

[0064] De préférence, l'étape de métallisation d), comprend une étape (i) préliminaire au dépôt de la couche métallisée, de traitement plasma de la première matrice revêtue de la couche de polymère intermédiaire consistant à introduire la couche textile dont au moins la face extérieure comprend un polymère en mélange avec au moins un plastifiant et est revêtue de la couche intermédiaire polymérique obtenue à l'issue de l'étape c) dans une enceinte dans laquelle un gaz plasma est introduit, de préférence il s'agit d'un plasma oxygène. De préférence, l'enceinte est mise sous vide, encore de préférence l'air de l'enceinte est pompé et évacué pour atteindre une pression inférieure ou égale à 10^{-5} Torr.

55 **[0065]** Cette étape préliminaire d'activation (i) aurait plusieurs fonctions : permettre de greffer chimiquement le poly-

mère de couplage à la première matrice, de manière à fixer une couche polymérique intermédiaire sur la face externe de la couche textile comprenant ladite première matrice ; permettre l'élimination du milieu dispersif ou du solvant utilisé dans la préparation de dépôt de polymère, corrélativement de nettoyer physiquement ladite face externe de la couche textile comprenant ladite première matrice et de « débloquer » des fonctions de couplage pour conduire aux liaisons chimiques souhaitées qui permettront une adhésion « chimique » de la couche métallique sur le polymère de couplage. Dans ce dernier cas, on peut observer en particulier une activation de la surface de la couche intermédiaire polymérique donnant naissance à la formation de groupements fonctionnels hydrophiles, en particulier oxygénés, tels que des groupements hydroxyles, carbonyles, carboxyle, (hyper) peroxydes, et carbonates,.... La fonctionnalisation de la couche polymérique intermédiaire par des groupements hydrophiles permet d'augmenter la mouillabilité de la couche intermédiaire polymérique et donc son aptitude à l'adhésion.

[0066] Cette étape d'activation préliminaire (i) pourrait être effectuée également à l'aide d'un traitement corona bien qu'un traitement plasma soit préféré.

[0067] Ces fonctions de couplage « débloquées », notamment du type OH, viennent de l'agent de couplage notamment choisi parmi les silanes, titanates, zirconates, aluminates, isocyanates bloqués et complexes organochromés qui après liaison au polymère, ou polymérisation sur lui-même, ont permis de former le polymère de couplage.

[0068] De préférence, l'agent de couplage est un silane ou un isocyanate bloqué.

[0069] On comprend par isocyanate bloqué tout composé comprenant la fonction NH-C(=O)-B, en particulier tout composé de formule A-NH-C(=O)-B, qui sous l'effet d'une température de déblocage Td (°C) déterminée génère un composé comprenant la fonction isocyanate -N=C=O, ou un isocyanate noté A-N=C=O, et l'agent de blocage B-H lequel doit comprendre un hydrogène labile.

[0070] B représente l'agent de blocage ayant perdu son hydrogène labile.

[0071] A peut être ou comprendre dans sa structure : un atome d'hydrogène ; un groupe alkyle en C1-C20, un ou plusieurs groupe(s) cycloalkyle(s) en C3-C10 (saturé(s) ou insaturé(s), par exemple un ou plusieurs cycles aromatiques, par exemple un ou plusieurs groupes benzéniques); un groupe vinyle (CH₂=CH-); un groupe alkyle en C1-C20 substitué par un groupe vinyle (CH₂=CH-); un groupe alkyle en C1-C20 substitué par une amine primaire et/ou une amine secondaire et/ou une amine tertiaire ; une amine primaire ; une amine secondaire ; une amine tertiaire ; un groupe alkyle en C1-C20 substitué par un groupe thiol ; un groupe thiol ; un groupe urée ; un groupe alkyle en C1-C20 substitué par un groupe urée ; un groupe isocyanate ; un groupe alkyle en C1-C20 substitué par un groupe isocyanate.

[0072] Lesdits groupes alkyles précités sont saturés, linéaires ou ramifiés, en C1-C20, encore de préférence en C1-C15, et encore de préférence en C1-C10 et les groupes cycloalkyles sont de préférence en C3-C6.

[0073] Au sens de la présente invention, lorsqu'un groupe est en C_n-C_p, cela signifie qu'il présente de n à p atomes de carbones, n et p étant des nombres entiers.

[0074] L'agent de blocage peut être choisi parmi les phénols (Td≥180°C), les alcools (Td≥180°C), les oximes (Td≥130°C), les lactames (Td≥150°C), les triazoles (Td≥180°C), les imidazoles (Td≥160°C), les composés β-dicarboxylés (Td≥130°C), l'hydrosuccinimide, les bisulfites, de préférence parmi les lactames (cycle carboné comprenant une fonction amide), par exemple il s'agit du caprolactame.

[0075] De préférence, la température de déblocage Td (°C) est supérieure ou égale à 150°C.

[0076] Cette étape préliminaire d'activation (i), notamment par traitement plasma, peut permettre, tout d'abord, de par la chaleur dégagée, de libérer la fonction réactive du polymère de couplage et ainsi d'établir la liaison entre la couche polymérique et la première matrice, et ce avantageusement en milieu anhydre, ce qui permet d'utiliser des fonctions réactives de types isocyanate bloqué. Il entraîne également le déblocage des fonctions de couplage éventuellement présentes dans le polymère pour permettre son couplage ultérieur avec le métal.

[0077] En fonction de la nature du polymère, la préparation utilisée pour réaliser l'ensimage, nommée préparation de dépôt, pourra être réalisée en dispersion aqueuse ou en solution aqueuse ou en dispersion dans un solvant organique tel qu'un alcool, une cétone....

[0078] De préférence, la préparation de dépôt est une dispersion aqueuse permettant la formation d'une couche polymérique intermédiaire discontinue ménageant ainsi des zones dans lesquelles la première matrice et la couche métalliques sont en contact.

[0079] Cette disposition permet de fournir des degrés de liberté entre la couche intermédiaire polymérique et la première matrice d'une part, et la couche métallique d'autre part. L'article n'est donc pas rigidifié et conserve sa souplesse similaire à celle de la couche textile comprenant la première matrice.

[0080] Les composants de la préparation de dépôt du polymère sont :

- Optionnellement, un liant polymère possédant des fonctions réactives,
- Un agent de couplage chargé d'assurer la liaison « première matrice / polymère »,
- Un agent de couplage chargé d'assurer la liaison « polymère / métal ».

[0081] Il est possible d'utiliser un agent de couplage pour réaliser la liaison « première matrice / polymère » identique

ou différent à celui utilisé pour réaliser la liaison « polymère / métal ».

[0082] Les agents de couplage peuvent être des silanes, titanates, zirconates, aluminates ou des complexes organochromés ou encore des isocyanates bloqués, de préférence il s'agit des silanes ou des isocyanates bloqués

[0083] A titre d'exemples de titanates ou zirconates, on peut citer les composés de formule $(XO)_nZ(OY)_{4-n}$ où X est un groupement alkyle, par exemple n-propyle, iso-propyle, n-butyle, iso-octyléthyle, Y est un groupement organofonctionnel, par exemple du type carboxyle, ester, phosphonato, pyro-phosphonato, sulfonato et Z est Ti dans le cas des titanates ou Zr dans le cas des zirconates et m compris entre 1 et 3. Des gammes complètes dédiées à chaque type de polymère sont disponibles auprès des fournisseurs Famas technology, Capatue Chemical,

[0084] De manière préférée, les agents de couplage sont des organosilanes porteurs de une à trois fonctions OH ou alcoxy, et d'au moins une partie organique R possédant une fonction permettant leur greffage covalent sur le polymère. Ils seront le plus souvent des organosilanes porteurs de une à trois fonctions OH ou alcoxy (qui vont s'hydrolyser en milieu aqueux pour former des fonctions OH), dont la formule peut se schématiser par $(R'O)_m-Si(R)_{4-m}$ avec m compris entre 1 et 3, R' qui peut être H ou un groupe alkyle, notamment de 1 à 4 atomes de carbone. Il est possible qu'un même atome de silicium soit porteur de différents groupements OR' et/ou R.

[0085] Au moins une des parties organiques R possède une fonction permettant le greffage sur le polymère (au moins le polymère présent dans la première matrice, et éventuellement le polymère désigné dans le présent texte par polymère à fonctions réactives). Le choix de cette fonction dépend donc de la nature du polymère et des fonctions réactives portées par ce dernier. Par exemple, si le polymère est un polyuréthane, la partie organique R contiendra une fonction amine ou époxy. Des gammes complètes d'organosilanes dédiées à chaque type de polymère sont disponibles auprès des fournisseurs Dow Corning, Wacker, Momentive et Shin-Etsu.

[0086] Si la première matrice comprend un carboxylate de zinc, l'agent de couplage peut être par exemple un aminophénylsilane, la partie R comprend alors une fonction aminobenzène. Dans ce dernier cas, il n'est pas nécessaire d'utiliser un polymère à fonctions réactives.

[0087] Dans un mode de réalisation, ledit au moins un polymère à fonctions réactives est un polyuréthane ou une résine phénoxy et ledit au moins un agent de couplage est un isocyanate bloqué.

[0088] Lors de l'opération de préparation du bain, les agents de couplage vont réagir sur certaines des fonctions réactives du polymère, ou polymériser sur eux-mêmes, pour conduire à la formation d'un polymère modifié permettant un couplage chimique avec la première matrice de la couche textile et la couche métallique. Ce « polymère de couplage » est, de façon avantageuse, utilisé à de très faible teneur, notamment pour représenter de l'ordre de 0,5% à 7% en masse, en particulier de 2 à 7% en masse, notamment de 2% à 6% de l'article selon l'invention final.

[0089] La présence d'un ignifugeant permet de pallier à la dégradation des propriétés non feu liées à la présence de composés organiques. En effet, la couche intermédiaire polymérique, et donc la préparation de dépôt peut comprendre un ou plusieurs agent(s) ignifugeant(s), bien que cela ne soit pas préféré dans le cadre de la présente invention.

[0090] Dans une variante, le procédé selon l'invention comprend une étape de nettoyage chimique de la face externe de la couche textile comprenant la première matrice, ladite étape consistant dans l'application d'une solution ou d'une dispersion comprenant un tensio-actif ou un mélange de tensio-actifs sur la première matrice, cette étape de nettoyage ayant lieu préalablement à l'étape b) selon la première matrice non ensimée, ou concomitamment à l'étape b), dans ce cas le ou les tensio-actifs sont ajoutés à la solution ou à la dispersion à l'étape a).

[0091] Les tensio-actifs peuvent être des tensio-actifs anioniques (ions sulfonates, ions sulfates, ions carboxylates), cationiques (amines protonées, esterquats), non ioniques, amphotères zwitterionique, et de préférence sont non ioniques.

[0092] De préférence, les tensio-actifs pour effectuer le nettoyage chimique sont non siliconés (c'est-à-dire ne comprenant pas dans leur structure de façon répétée de fonction-Si-O-Si-)

[0093] A titre d'exemple, le mélange de tensio-actifs peut comprendre un mélange d'ester de l'acide phosphorique et d'alcool gras, tel que le SULVEOL NSE commercialisé par THOR ou encore le DYNOL 607 commercialisé par la société AIR PRODUCT.

[0094] Le ou les dit(s) tensio-actif(s) peut (peuvent) être choisi(s) parmi les aminométhylpropanols, tel que celui commercialisé par DOW sous la marque AMP 90.

[0095] De préférence, ladite dispersion ou solution comprend une proportion massique en tensio-actif(s) (mesurée selon la masse totale de ladite dispersion ou solution) supérieure à 0%, et inférieure ou égale à 2%, plus préférentiellement inférieure ou égale à 1%, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,5%.

[0096] Ladite étape de nettoyage chimique permet de supprimer toutes les pollutions externes et ôter tous les additifs et corps gras présents en surface de la première matrice.

[0097] Dans une variante, la solution ou dispersion préparée à l'étape a) est réalisée avec de 1% à 95% d'agent(s) de couplage, de 0% à 95% de polymère(s) à fonctions réactives, et de 0,05% à 10% d'agent(s) de formulation, ces pourcentages étant donnés sur l'extrait sec, par rapport à la masse totale de l'extrait sec correspondant à la solution ou dispersion préparée.

[0098] Dans un mode de réalisation, la proportion massique en agent(s) de couplage dans la solution ou dispersion

à l'étape a) par rapport à la masse totale de l'extrait sec de la solution ou dispersion, est supérieure ou égale à 70%, de préférence supérieure ou égale à 90%, encore de préférence supérieure ou égale à 95%. Cette disposition s'applique en particulier lorsque le polymère de couplage est obtenu par l'intermédiaire d'agent(s) de couplage sans polymère(s) à fonctions réactives.

5 **[0099]** Dans un autre mode de réalisation, la proportion massique en agent(s) de couplage dans la solution ou dispersion à l'étape a) par rapport à la masse totale de l'extrait sec de la solution ou dispersion, est supérieure ou égale à 0,1%, notamment supérieure ou égale à 0,5%, et inférieure ou égale à 30%, notamment inférieure ou égale à 20%.

[0100] Dans ce cas et de préférence, la proportion massique en polymère(s) à fonctions réactives dans la solution ou dispersion à l'étape a) par rapport à la masse totale de l'extrait sec de la solution ou dispersion, est supérieure ou égale à 60%, encore de préférence supérieure ou égale à 70%, plus préférentiellement supérieure ou égale à 80%.

10 **[0101]** De préférence, l'extrait sec en masse de la solution ou de la dispersion à l'étape a) est compris entre 15% et 50%.

[0102] De préférence, la teneur en masse d'eau et/ou en solvant(s) de la solution ou la dispersion à l'étape a) est comprise entre 50% et 85%.

15 **[0103]** De préférence, la préparation de dépôt préparée à l'étape a) est réalisée avec de 1% à 30%, de préférence de 1% à 25%, encore de préférence de 1% à 20%, encore plus préférentiellement de 1% à 6%, notamment de 1% à 5% d'agent(s) de couplage ; de 50% à 95%, de préférence de 60% à 95% de polymère(s) à fonctions réactives, et de 0,05% à 1% d'agent(s) de formulation, ces pourcentages étant donnés sur l'extrait sec, par rapport à la masse totale de l'extrait sec correspondant à la préparation de dépôt.

20 **[0104]** On pourra introduire tout type d'agents de formulation classiquement utilisés dans les dépôts polymériques, par exemple du type agent anti-mousse, agent mouillant...

[0105] De manière avantageuse, la préparation de dépôt contient un agent anti-mousse. On pourra utiliser tout agent anti-mousse classique bien connu de l'homme du métier et de façon avantageuse, ceux de la famille des polysiloxanes et notamment le BYK TM -094 commercialisé par BYK Chemie, ou de la famille des copolymères polyéther siloxane et notamment le TEGO TM Foamex 825 commercialisé par la société DEGUSSA.

25 **[0106]** La préparation de dépôt du polymère est ensuite appliquée sur une couche textile déjà constituée.

[0107] L'application de la préparation de dépôt du polymère peut être réalisée par toutes techniques classiques de traitement de matériau textile, nommées classiquement ensimage : imprégnation plein bain suivi d'un essorage au foulard, enduction à la racle, pulvérisation, cylindre lécheur, enduction au cadre rotatif (tête Zimmer ou Stork par exemple)....

30 **[0108]** Les techniques permettant de déposer la couche polymérique sur une seule des faces du textile seront privilégiées. Il est possible d'utiliser un procédé de dépôt suivi d'un foulardage. Le foulardage permet l'élimination de l'excès de polymère sur rouleaux (nommés foulards dans le langage de l'homme du métier).

35 **[0109]** L'opération de métallisation sur la surface du textile recouverte de polymère est alors réalisée selon toute technique connue, et de préférence par dépôt métallique sous pression réduite à partir de vapeurs de métal, classiquement nommé dépôt métallique sous vide. Ce dépôt métallique sera le plus souvent réalisé sur une seule des faces de la couche textile, à savoir la face externe comprenant la première matrice. Ainsi, dans un tel cas, lorsque le dépôt du polymère de couplage aura été réalisé selon les faces externe et interne de la couche textile (c'est notamment le cas par imprégnation dans un bain de la couche textile), la face interne de la couche textile sera recouverte de polymère de couplage et la face externe comprenant la première matrice sera recouverte de polymère de couplage, lui-même recouvert d'une couche de métal. Classiquement, une pression appartenant à la gamme allant de 10^{-2} à 10^{-4} Torr et une température appartenant à la gamme allant de 30 à 100°C seront appliquées lors de la métallisation. La pression et la température seront adaptées par l'homme du métier, en fonction du métal utilisé. Lors de cette métallisation, les fonctions de couplage restantes sur la couche polymérique vont former des liaisons chimiques avec le métal. Il y aura ainsi une parfaite cohésion entre la première matrice et la couche métallique, assurée par la couche polymérique intermédiaire. On obtient ainsi une couche métallique généralement de 3 à 100 nm d'épaisseur.

45 **[0110]** De manière préférée, au final, l'article selon l'invention obtenu est composé de :

- 0,5 à 7 parts (de préférence de 2 à 7 parts, encore de préférence de 2 à 6 parts) massiques de polymère de couplage ;
- 50 ≤ 0,5 part massique de métal constitutif de la couche métallique ; en particulier le métal sera présent à raison de 0,01 à 0,5 part massique ;
- de 50 à 75 parts massiques de la première matrice constitutive de la couche textile, pour 100 parts ;
- de 25 à 50 parts massiques de fibres/fils sans première matrice constitutifs de la couche textile, pour 100 parts.

55 **[0111]** Dans une variante, le ou les agent(s) de couplage est (sont) choisi(s) parmi les silanes, titanates, zirconates, aluminates, les isocyanates bloqués et complexes organochromés, de préférence les silanes et les isocyanates bloqués, encore de préférence les silanes.

[0112] Dans une variante, le(s) agent(s) de couplage est (sont) choisi(s) parmi les organosilanes porteurs de une à trois fonctions OH ou alcoxy, et d'au moins une partie organique R possédant une fonction permettant leur greffage

covalent sur le polymère à fonctions réactives et/ou sur la première matrice et/ou sur la couche métallisée.

[0113] La partie organique R comprend de préférence une fonction amine ou une fonction epoxy

[0114] Dans une variante, l'étape d) est suivie d'une étape de dépôt d'un vernis à la surface de la couche métallisée, afin d'éviter son oxydation et/ou sa corrosion.

[0115] Il peut s'agir par exemple d'un vernis polyuréthane, tel que celui commercialisé sous la marque Impranil DLN PUR.

[0116] Par ailleurs, la couche textile plastifiée et métallisée obtenue dans le cadre de l'invention pourra être traitée par dépôt d'un vernis à la surface de la couche métallisée, notamment afin d'éviter son oxydation et/ou sa corrosion. De tels vernis sont notamment, du type polyuréthane, polyacrylique, polyvinylique, silicone ou époxy, fluorocarbone ou dispersion de paraffine. Un tel vernis lorsqu'il est appliqué sur la couche métallisée représentera en général moins de 1% de la masse totale du textile final, et en général de 0,2 à 0,6%. De telles opérations pourront être réalisées selon les techniques classiques, bien connues de l'homme du métier, notamment fabriquant de textiles pour la protection solaire.

[0117] Dans une variante, la couche textile comprend des fibres et/ou des fils dont au moins une partie desdits fibres et/ou fils sont chacun revêtus en tout ou partie d'une gaine formée de la première matrice.

[0118] Dans une sous-variante, les fibres et/ou fils sont individuellement revêtus de la première matrice formant une gaine par immersion dans un bain comprenant une dispersion d'au moins un polymère dans au moins un plastifiant liquide.

[0119] De préférence, ladite dispersion liquide appartient à la famille des plastisols.

[0120] Dans une autre sous-variante, les fils sont individuellement revêtus de la première matrice format une gaine par extrusion gainage desdits fils d'une composition extrudable comprenant au moins un polymère et au moins un plastifiant.

[0121] Dans une variante, la première matrice comprend un ou plusieurs pigment(s) coloré(s).

Description détaillée des exemples de réalisation

[0122] Les exemples ci-après permettent d'illustrer l'invention et sont cités à titre non limitatif.

Exemple 1

[0123] Le procédé décrit ci-après est appliqué à une couche textile, d'environ 390 g/m², comprenant des fils gainés d'une première matrice comprenant du polychlorure de vinyle (PVC) et au moins un plastifiant, tel que le DIDP. La couche textile comprend pour environ 1/3 en masse de sa masse totale de fils en verre et pour environ 2/3 en masse de sa masse totale de ladite première matrice. La première matrice se retrouve donc ici sur les faces interne et externe opposées de la couche textile. La couche textile plastifiée subit une étape préalable de nettoyage chimique par immersion de cette dernière dans une solution de nettoyage décrite au tableau 1 ci-dessous. La couche textile plastifiée ainsi nettoyée est ensuite séchée par passage sur une rame de séchage, le temps de séchage est de 120s à 150°C.

Tableau 1

Type de matière première	Nature chimique Référence commerciale	Pourcentage pondéral
Milieu dispersif	eau	99.5
Tensio-actif	SULVEOL NSE	0.5
TOTAL	-	100.0

[0124] La préparation de dépôt est préparée en additionnant successivement dans la quantité d'eau nécessaire, maintenue sous agitation, du Permutex Evo Ex RU 92-605 (ayant un extrait sec de l'ordre de 40%), du Permutex XR 92-203, puis du BYK 094 au goutte à goutte dans les proportions indiquées au tableau 2 ci-dessous. La préparation de dépôt est maintenue sous une agitation de 100 à 300 tours/min, à l'aide d'un mélangeur comprenant une pale type défloculeuse, quadripale, et ce à température ambiante (20-25°C) pendant au moins 30 minutes.

Tableau 2

Type de matière première	Nature chimique Référence commerciale	Pourcentage pondéral
Milieu dispersif	eau	34.0
Polymère à fonctions réactives	Polyuréthane STAHL Permutex Evo Ex RU 92-605	60.0

EP 3 377 691 B1

(suite)

Type de matière première	Nature chimique Référence commerciale	Pourcentage pondéral
Agent de couplage	Isocyanate bloqué STAHL Permutex XR 92-203	6.0
Agent anti-mousse	Poly diméthyl siloxane BYK Chemie Byk 094	0.05
TOTAL		100,05

[0125] La couche textile plastifiée et nettoyée est alors passée dans un bain de la préparation de dépôt décrite ci-dessus (étape a)), puis exprimée entre deux rouleaux afin d'ôter le trop plein de préparation de dépôt par foulardage, la pression du foulard étant comprise entre 0,7 à 1, 5 bar. La couche textile plastifiée imprégnée de la préparation de dépôt est séchée sur une rame de séchage à 150°C pendant environ 120s (étape c).

[0126] La couche textile plastifiée et revêtue de la préparation de dépôt subit ensuite une étape (i) préliminaire d'activation de la première matrice revêtue de la couche de polymère intermédiaire consistant à introduire la couche textile plastifiée et comprenant la couche intermédiaire polymérique obtenue à l'issue de l'étape c) dans une enceinte, notamment sous vide (pression de l'ordre de 10-5 Torr) dans laquelle un plasma oxygène est injectée, la température du gaz plasma étant de l'ordre de 900-1000°C. Le temps de traitement est inférieur à 1s.

[0127] Préalablement au traitement plasma (i), la couche textile plastifiée comprenant la couche polymérique intermédiaire à l'issue de l'étape c) est séchée dans un four à gaz (vitesse 10 m/min) à une température de l'ordre de 130°C.

[0128] La couche textile plastifiée et traitée par plasma subit ensuite une étape de métallisation (étape d)), par dépôt de vapeurs d'aluminium sous pression réduite, sur sa face externe à une pression de 10⁻⁴ - 10⁻⁵ mbar, la vitesse de métallisation étant comprise entre 9 à 14 m/s.

[0129] Les étapes (i), (c), et (d) définies ci-dessus peuvent être effectuées à l'aide d'une machine LEYBOLD TopMet par exemple commercialisée par la société LEYBOLD Systems.

[0130] L'article de protection solaire obtenue a une masse surfacique de l'ordre de 395-400 g/m².

[0131] La valeur d'OF de la couche textile est de 5% mesurée selon la norme EN 410-avril 2011. La valeur de valeurs Rs de l'article destiné à la protection solaire obtenu mesuré selon la norme EN 410 -avril 2011 est de 84%.

[0132] L'article de protection solaire obtenue présente une valeur M1 de résistance au feu mesurée selon la norme NFP 92507 (février 2004) et une valeur absolue de DL* au test d'adhésion décrit ci-dessous (pelage -DL*) de 0,6 +/- 0,01 mesurée immédiatement après métallisation, et de 0,6 +/- 0,01 mesurée 11 mois après métallisation.

[0133] La méthode de mesure de la résistance au pelage dans le présent texte comprend les étapes suivantes :

- Découper une bande de SU de 4/5 cm environs de large et 25 cm environs de long ;
- Positionner le scotch double face référence 64621 produit par la société TESA sur la face métallisée de l'article de protection solaire à tester sur 20 cm, en laissant 5 cm libre de scotch pour pouvoir le positionner dans la mâchoire du dynamomètre et également 5 cm libre de SU ;
- Passer au foulard labo, pression = 1 bar ;
- Test au dynamomètre, méthode traction, vitesse de défilement = 100 mm/mn ;
- Positionner dans la mâchoire inférieure, le SU, et dans la mâchoire supérieure la partie du scotch libre ;
- Choisir la méthode "traction" et faire le pelage du Scotch/article de protection solaire - le résultat est la valeur max de résistance.
- Une mesure de DL* au spectrophotomètre est ensuite réalisée sur le ruban adhésif avec la mesure L* avant test et L* après test. Plus la valeur de DL* (delta) est élevée, plus le dépôt de couche métallisée sur le ruban adhésif sera important, inversement, plus la valeur de DL* est proche de zéro et plus la tenue mécanique de la couche métallisée sera importante.

Exemple 2

[0134] Le procédé décrit ci-après est appliqué à une couche textile, de l'ordre de 390 g/m², comprenant des fils gainés d'une première matrice comprenant du polychlorure de vinyle (PVC) et au moins un plastifiant, tel que le DIDP. La première matrice se retrouve donc ici sur les faces interne et externe opposées de la couche textile. Dans cet exemple, la préparation de dépôt est formulée en sorte de permettre également un nettoyage chimique de la couche textile plastifiée.

[0135] La préparation de dépôt est préparée en additionnant successivement dans la quantité d'eau nécessaire, maintenue sous agitation, du BYK 094, une résine phénoxy (InChemRez PKHW38), un silane (Coatosil C2287), et du AMP 90 dans les proportions indiquées au tableau 3 ci-dessous. La préparation de dépôt est maintenue sous une agitation de 100 à 300 tours/min, à l'aide d'un mélangeur comprenant une pâle type défloculeuse, quadripale, et ce à température ambiante (20-25°C) pendant au moins 30 minutes.

Tableau 3

Type de matière première	Nature chimique Référence commerciale	Pourcentage pondéral
Milieu dispersif	eau	50.0
Polymère à fonctions réactives	Résine phénoxy InChemRez PKHW38	49,3
Agent de couplage	Silane (3-glycidoxypropylmethyl-diéthoxysilane) Coatosil C2287	0,7
Agent anti-mousse	Poly diméthyl siloxane BYK Chemie Byk 094	0.05
Tensio-actif	2-Amino-2-méthyl-1-propanol DOW AMP 90	0.15
TOTAL		100.0

[0136] La couche textile plastifiée et nettoyée est alors passée dans un bain de la préparation de dépôt décrite ci-dessus (étape a)), puis exprimée entre deux rouleaux afin d'ôter le trop plein de préparation de dépôt par foulardage, la pression du foulard étant comprise entre 0,7 à 1, 5 bars. La couche textile plastifiée imprégnée de la préparation de dépôt est séchée sur une rame de séchage à 120°C pendant environ 1 min (étape c).

[0137] Avantagusement, la préparation de dépôt est formulée afin de permettre également le nettoyage chimique la couche textile, en particulier afin de dégraisser la couche textile, c'est-à-dire ôter le(s) plastifiant(s) migrant(s) en surface des fibres et/ou des fils.

[0138] La couche textile plastifiée et revêtue de la préparation de dépôt subit ensuite une étape (i) préliminaire d'activation de la première matrice revêtue de la couche de polymère intermédiaire consistant à introduire la couche textile, plastifiée et comprenant la couche intermédiaire polymérique obtenue à l'issue de l'étape c), dans une enceinte fermée, notamment sous vide (pression de l'ordre de 10⁻⁵ Torr) dans laquelle un plasma oxygène est injectée, la température du gaz plasma étant de l'ordre de 900-1000°C. Il s'agit dans cet exemple précis d'un traitement plasma. Le temps de traitement est inférieur à 1s.

[0139] Préalablement à l'étape préliminaire d'activation (i), la couche textile plastifiée comprenant la couche polymérique intermédiaire à l'issue de l'étape c) est séchée dans un four à gaz (vitesse 10 m/min) à une température de l'ordre de 130°C.

[0140] La couche textile plastifiée et traitée par plasma subit ensuite une étape de métallisation (étape d)), par dépôt de vapeurs d'aluminium sous pression réduite, sur sa face externe à une pression de 10⁻⁴ - 10⁻⁵ mbars, la vitesse de métallisation étant comprise entre 9 à 14 m/s.

[0141] L'article de protection solaire obtenu a une masse surfacique de l'ordre de 395-400 g/m².

[0142] La valeur d'OF de la couche textile est de 5% mesurée selon la norme EN 410-avril 2011. La valeur de valeurs Rs de l'article destiné à la protection solaire obtenu mesuré selon la norme EN 410 -avril 2011 est de 85%.

[0143] L'article de protection solaire obtenu présente une valeur M1 de résistance au feu mesurée selon la norme NFP 92507 (février 2004) et une valeur absolue de DL* au test d'adhésion décrit ci-dessous (pelage -DL*) de 0,7 +/- 0,01 immédiatement après métallisation, et de 0,68 +/- 0,01 mesurée 11 mois après métallisation.

Exemple 3

[0144] Cet exemple diffère de l'exemple 2 de par la préparation de la dispersion de dépôt à l'étape a).

[0145] Un époxy-silane est tout d'abord hydrolysé dans les conditions décrites au tableau 4 ci-dessous pour former un agent de couplage. De l'acide acétique est ajouté au Coatosil MP 200 sous une vitesse d'agitation de l'ordre de 100-300 tours/min, à température ambiante (20-25°C) à l'aide d'un mélangeur comprenant une pale type défloculeuse, quadripale pendant 10 min. Puis, de l'eau déionisée est ajoutée tout d'abord au goutte à goutte puis de façon plus importante jusqu'à atteindre la quantité indiquée au tableau 1. Le pH de la solution d'agent de couplage est de l'ordre de 3.

Tableau 4

Type de matière première	Nature chimique Référence commerciale	Pourcentage pondéral
Milieu dispersif	eau	60
Agent de couplage	Epoxy-silane Coatosil MP 200	30
Acide acétique 40%	CH ₃ COOH	10

EP 3 377 691 B1

(suite)

Type de matière première	Nature chimique Référence commerciale	Pourcentage pondéral
TOTAL		100,0

[0146] La préparation de dépôt est préparée en additionnant successivement dans la quantité d'eau nécessaire (apportée par le silane hydrolysé), maintenue sous agitation, du BYK 094, une résine phénoxy (InChemRez PKHW38), et du Coatosil MP 200 hydrolysé (cf. ci-dessus) dans les proportions indiquées au tableau 5 ci-dessous. La préparation de dépôt est maintenue sous une agitation de 100 à 300 tours/min, à l'aide d'un mélangeur comprenant une pale type défloculeuse, quadripale, et ce à température ambiante (20-25°C) pendant au moins 30 minutes.

Tableau 5

Type de matière première	Nature chimique Référence commerciale	Pourcentage pondéral
Polymère à fonctions réactives	Résine phénoxy InChemRez PKHW38	70.0
Agent de couplage	MP 200 hydrolysé selon tableau 4	30.0
Agent anti-mousse	Poly diméthyl siloxane BYK Chemie Byk 094	0.05
TOTAL		100,05

[0147] La couche textile plastifiée et nettoyée est alors passée dans un bain de la préparation de dépôt décrite ci-dessus (étape a)), puis exprimée entre deux rouleaux afin d'ôter le trop plein de préparation de dépôt par foulardage, la pression du foulard étant comprise entre 0,7 à 1, 5 bars. La couche textile plastifiée imprégnée de la préparation de dépôt est séchée sur une rame de séchage à 150°C pendant environ 2 min (étape c).

[0148] L'étape préliminaire d'activation (i) et l'étape de métallisation (d) sont appliquées à la couche textile imprégnée de la solution de dépôt et séchée telles que définies à l'exemple 2.

[0149] La valeur de Rs est de 83,7% mesurée selon la norme EN 410 - avril 2011.

[0150] L'article de protection solaire obtenu a une masse surfacique de l'ordre de 395-400 g/m².

[0151] L'article de protection solaire obtenu présente une valeur M1 de résistance au feu mesurée selon la norme NFP 92507 (février 2004) et une valeur absolue de DL*au test d'adhésion décrit ci-dessus (pelage) de 0,65 +/- 0,01 immédiatement après métallisation, et de 0,64 +/- 0,01 mesurée 11 mois après métallisation.

Exemple 4

[0152] Cet exemple diffère de l'exemple 2 de par les composants de la préparation de dépôt à l'étape a). Etant donné que le polymère de couplage dans cet exemple précis est formé à partir de l'agent de couplage seul, la proportion massique en agent de couplage est très nettement supérieure à la proportion massique utilisée en agent de couplage par rapport à l'extrait sec dans les exemples mettant en œuvre également un polymère à fonctions réactives.

Tableau 6

Type de matière première	Nature chimique Référence commerciale	Pourcentage pondéral
Milieu dispersif	eau	70
Agent de couplage	Coatosil C2287	30
Agent anti-mousse	Poly diméthyl siloxane BYK CHEMIE BYK 094	0,05
Tensio-actif	2-amino-2-methyl-1-propanol DOW AMP 90	0,15
TOTAL		100,0

[0153] La valeur de Rs mesuré sur l'article fini (395-400 g/m²) est de 83,7% mesurée selon la norme EN 410 - avril 2011.

[0154] L'article de protection solaire obtenu présente une valeur M1 de résistance au feu mesurée selon la norme NFP 92507 (février 2004) et une valeur absolue de DL*au test d'adhésion décrit ci-dessus (pelage) de 0,65 +/- 0,01 immédiatement après métallisation, de 0,65 +/- 0,01 également trois mois après métallisation, et de 0,64 +/- 0,01 encore 6 mois après métallisation.

Exemple 5 comparatif

[0155] Une couche textile plastifiée subit toutes les étapes définies à l'exemple 1 à l'exception des étapes permettant l'application d'une couche polymérique intermédiaire (étape a), b) et c)).

[0156] L'article de protection solaire obtenu présente une valeur M1 de résistance au feu mesurée selon la norme NFP 92507 (février 2004) et une valeur au test d'adhésion décrit ci-dessous (pelage -DL*) de 2 immédiatement après métallisation. Au terme de 6 mois, la valeur absolue de DL* s'élève à 3. La résistance au pelage diminue donc fortement, cette baisse est très probablement due à la migration du plastifiant à l'interface de la première matrice et de la couche métallisée.

[0157] Par comparaison, au terme de six mois, la valeur absolue de DL* s'élève pour les exemples 1 à 3 selon l'invention, entre 0,4 et 0,6. La résistance au pelage est donc très stable et durable indépendamment de la migration du plastifiant.

[0158] Les exemples 6 et 7 ci-après ont été réalisés selon les mêmes étapes et sur la même couche textile plastifiée définies en référence à l'exemple 1, seules les caractéristiques différentes sont reprises dans le tableau 7 ci-après.

Tableau 7

CAS n° ou nom générique	Fonction Composant	Ordre d'introduction	Exemple comparatif 6 (C)	Exemple 7 (D)
Eau	Solvant	1	50 g	50 g
Polysiloxane	Antimousse	2	1 g	1 g
Copolymère d'ester d'acide acrylique carboxylés	Polymère à fonctions réactives Liant	3	50 g	50g
28897-60-1	Agent de couplage epoxysilane	4	-	0,7g
67674-67-3	Tensio-actif	5	1g	1g
Agitateur			IKA	Dispermat
			petite pâle	petite pâle
Vitesse agitation	Tours/min		600	600
Pression foulard	Bar		1	1
séchage 1er passage	°C		135°C	135°C
temps séchage	min		2	2
pH - T0				8,75
pH - T 48h				8,90
Rs (%) Mesurée selon norme EN 410 d'avril 2011			84,8	84,8
valeur absolue de DL* au test d'adhésion décrit ci-dessous (pelage -DL*) immédiatement après métallisation			1,39 +/- 0,01	0,38 +/- 0,01
valeur absolue de DL* au test d'adhésion décrit ci-dessous (pelage -DL*) 2 mois après métallisation			1,43 +/- 0,01	0,37 +/- 0,01

[0159] Les articles des exemples 6 et 7 sont revêtus d'un vernis selon la face qui a été métallisée afin d'éviter l'oxydation de la couche métallisée. La dispersion pour la formation du vernis est décrite ci-après au tableau 8.

Tableau 8

Composants	Fonction composant	Ordre d'introduction	% massique par rapport à la masse totale de la dispersion
Eau	Solvant	1	90

(suite)

Composants	Fonction composant	Ordre d'introduction	% massique par rapport à la masse totale de la dispersion
Dispersion d'une résine fluorocarbone	Liant	2	10
polysiloxane	Antimousse	3	0,1

[0160] On observe que l'exemple 7 présente une très bonne résistance au pelage comparativement à l'exemple comparatif 6. La résistance au pelage pour l'exemple comparatif 6 obtenu sans agent de couplage devrait se détériorer dans le temps du fait de la migration du plastifiant.

[0161] La mise en œuvre d'un polymère de couplage développant des liaisons chimiques avec la première matrice et la couche métallique permet d'améliorer fortement la résistance au pelage mesurée immédiatement après métallisation. Cette résistance au pelage reste avantageusement stable au bout de 6 mois comme cela a été démontré ci-dessus.

[0162] Il convient de noter que la résistance au pelage de l'exemple comparatif 6 est améliorée comparativement à l'exemple comparatif 5 du fait de la présence d'une couche adhésive formée ici par le liant et de l'étape de nettoyage chimique de la couche textile plastifiée.

Revendications

- Article, en particulier destiné à la protection solaire, comprenant au moins une couche métallique, et une couche textile ayant une face externe comprenant au moins un polymère en mélange avec au moins un plastifiant formant une première matrice, **caractérisé en ce que** la liaison entre ladite première matrice et la couche métallique est assurée par une couche intermédiaire polymérique comprenant au moins un polymère de couplage, ledit polymère de couplage étant lié par liaisons chimiques, d'une part à la première matrice et, d'autre part à la couche métallique.
- Article selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la masse de la première matrice par rapport à la masse totale de l'article est supérieure ou égale à 50% et inférieure ou égale à 85%, et la masse de la couche textile par rapport à la masse totale de l'article est supérieure ou égale à 25 % et inférieure ou égale à 50%.
- Article selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** la masse de métal constitutif de la couche métallique par rapport à la masse total de l'article est inférieure ou égale à 0,5%.
- Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ledit au moins un polymère en mélange avec au moins un plastifiant est choisi parmi les polymères chlorés, en particulier il s'agit du polychlorure de vinyle.
- Article, selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la couche textile comprend, au moins selon sa face externe, des fibres et/ou des fils dont tout ou partie desdites fibres et/ou des fils sont chacun revêtus d'une gaine formée de ladite première matrice.
- Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les liaisons chimiques existant, d'une part entre le polymère de couplage et la première matrice et, d'autre part entre le polymère de couplage et la couche métallique, sont des liaisons covalentes, hydrogènes ou polaires.
- Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** les liaisons chimiques, existant entre le polymère de couplage et la couche métallique, sont assurées par l'intermédiaire de fonctions M-OH portées par la couche intermédiaire ou de ponts covalents O-M-O, avec M = Al, Zr, Ti, Cr ou, de préférence, Si.
- Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la couche polymérique intermédiaire comprend un ou plusieurs polymères à fonctions réactives, notamment choisies parmi les groupements au moins divalents listés ci-après : hydroxy, acide carboxylique, amine, amide, anhydride d'acide, isocyanate, époxy, caprolactame, carbodiimide.
- Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la couche polymérique intermédiaire

EP 3 377 691 B1

est en un polymère choisi parmi : les polyesters, polyamides, polyuréthanes, polyacryliques, polyoléfines, les copolyoléfines, les élastomères de polyoléfines, les résines phénoxy, les polymères chlorés, les résines époxy, et leurs mélanges.

- 5 10. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la couche textile comprend des fibres et/ou des fils choisis dans le ou les matériaux suivants : le verre, les céramiques, des fibres optiques, des fils à base d'alliages métalliques, le basalte, le carbone, les polyesters, les polyamides, les aramides, le polyvinylalcool (PVA), ou leurs mélanges.
- 10 11. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le métal constitutif de la couche métallique est de l'aluminium.
12. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** le polymère de couplage représente de 0,1 à 25 %, et de préférence de 0,5 à 7 %, en masse de la masse totale dudit article.
- 15 13. Procédé de dépôt d'une couche métallique selon la (les) face(s) externe(s) d'une couche textile, ladite face externe comprenant au moins un polymère en mélange avec au moins un plastifiant formant une première matrice, pour l'obtention d'un article selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes successives suivantes :
- 20 a) Préparation d'une solution ou d'une dispersion comportant un polymère de couplage ou un mélange de polymères de couplage, le(s)dit(s) polymère(s) étant porteur(s) de fonctions de couplage capables de réaliser des liaisons chimiques entre le polymère de couplage et la première matrice, et de fonctions de couplage capables de réaliser des liaisons chimiques entre le polymère de couplage et le métal de la couche métallique, ces fonctions pouvant être identiques ou différentes,
- 25 b) Ensimage d'au moins la face externe de la couche textile comprenant la première matrice avec la solution ou dispersion préparée à l'étape a),
- c) Application d'un traitement thermique permettant notamment de fixer chimiquement le polymère de couplage à la surface de la première matrice de la couche textile, de manière à fixer une couche de polymère intermédiaire sur la première matrice de la couche textile,
- 30 d) Métallisation, par dépôt de vapeurs de métal sous pression réduite, d'au moins une partie de la face externe de la couche textile précédemment traitée, entraînant la formation de liaisons chimiques entre la couche de polymère intermédiaire et la couche métallique formée.
- 35 14. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape de nettoyage chimique de la première matrice, ladite étape consistant dans l'application d'une solution ou d'une dispersion comprenant un tensio-actif ou un mélange de tensio-actifs sur la première matrice, cette étape de nettoyage ayant lieu préalablement à l'étape b) selon la première matrice non ensimée, ou concomitamment à l'étape b), dans ce cas le ou les tensio-actifs sont ajoutés à la solution ou à la dispersion à l'étape a).
- 40 15. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 13 et 14, **caractérisé en ce que** la préparation à l'étape a) est une dispersion aqueuse réalisée avec de 1% à 30% d'agent(s) de couplage, de 50% à 95% de polymère(s) à fonctions réactives, et de 0,05% à 1% d'agent(s) de formulation, ces pourcentages étant donnés sur l'extrait sec, par rapport à la masse totale de l'extrait sec correspondant à la dispersion préparée.
- 45 16. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** le ou les agent(s) de couplage est (sont) choisi(s) parmi les silanes, titanates, zirconates, aluminates, les isocyanates bloqués et complexes organochromés.
- 50 17. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 15 et 16, **caractérisé en ce que** le(s) agent(s) de couplage est (sont) choisi(s) parmi les organosilanes porteurs de une à trois fonctions OH ou alcoxy, et d'au moins une partie organique R possédant une fonction permettant leur greffage covalent sur le polymère à fonctions réactives et/ou sur la première matrice et/ou sur la couche métallisée.

55 Patentansprüche

1. Artikel, insbesondere für den Sonnenschutz, umfassend wenigstens eine Metallschicht und eine Textilschicht, welche eine Außenseite aufweist, die wenigstens ein Polymer in Mischung mit wenigstens einem eine erste Matrix

bildenden Weichmacher umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung zwischen der ersten Matrix und der Metallschicht durch eine polymere Zwischenschicht, die wenigstens ein Kopplungspolymer umfasst, sichergestellt ist, wobei das Kopplungspolymer durch chemische Bindungen einerseits mit der ersten Matrix und andererseits mit der Metallschicht verbunden ist.

5

2. Artikel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Masse der ersten Matrix bezogen auf die Gesamtmasse des Artikels größer als oder gleich 50 % und kleiner als oder gleich 85 % ist und die Masse der Textilschicht bezogen auf die Gesamtmasse des Artikels größer als oder gleich 25 % und kleiner als oder gleich 50 % ist.

10

3. Artikel nach dem einen oder dem anderen der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die die Metallschicht bildende Metallmasse bezogen auf die Gesamtmasse des Artikels kleiner als oder gleich 0,5 % ist.

15

4. Artikel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wenigstens eine Polymer in Mischung mit wenigstens einem Weichmacher aus chlorierten Polymeren ausgewählt ist, es sich insbesondere um Polyvinylchlorid handelt.

20

5. Artikel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Textilschicht wenigstens entlang ihrer Außenseite Fasern und/oder Fäden umfasst, wobei alle oder ein Teil der Fasern und/oder Fäden jeweils mit einer Hülle, die von der ersten Matrix gebildet ist, überzogen sind.

6. Artikel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die chemischen Bindungen, die einerseits zwischen dem Kopplungspolymer und der ersten Matrix und andererseits zwischen dem Kopplungspolymer und der Metallschicht bestehen, kovalente, Wasserstoffbrücken- oder polare Bindungen sind.

25

7. Artikel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zwischen dem Kopplungspolymer und der Metallschicht bestehenden chemischen Bindungen durch M-OH-Funktionen, die von der Zwischenschicht getragen werden, oder kovalente O-M-O-Brücken, wobei M = Al, Zr, Ti, Cr oder vorzugsweise Si ist, sichergestellt sind.

30

8. Artikel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die polymere Zwischenschicht ein oder mehrere Polymere mit reaktiven Funktionen umfasst, die insbesondere aus den nachstehend aufgeführten wenigstens zweiwertigen Gruppen ausgewählt sind: Hydroxy, Carbonsäure, Amin, Amid, Säureanhydrid, Isocyanat, Epoxy, Caprolactam, Carbodiimid.

35

9. Artikel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die polymere Zwischenschicht aus einem Polymer besteht, ausgewählt aus: Polyestern, Polyamiden, Polyurethanen, Polyacryl-, Polyolefinen, Copolyolefinen, Polyolefinelastomeren, Phenoxyharzen, chlorierten Polymeren, Epoxydharzen und ihren Mischungen.

40

10. Artikel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Textilschicht Fasern und/oder Fäden umfasst, die aus dem oder den folgenden Materiali(en) ausgewählt sind: Glas, Keramiken, optischen Fasern, Fäden auf Basis von Metalllegierungen, Basalt, Kohlenstoff, Polyestern, Polyamiden, Aramiden, Polyvinylalkohol (PVA) oder ihren Mischungen.

45

11. Artikel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das die Metallschicht bildende Metall Aluminium ist.

12. Artikel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kopplungspolymer 0,1 bis 25 Masse-% und vorzugsweise 0,5 bis 7 Masse-% der Gesamtmasse des Artikels ausmacht.

50

13. Verfahren zum Abscheiden einer Metallschicht entlang der Außenseite(n) einer Textilschicht, wobei die Außenseite wenigstens ein Polymer in Mischung mit wenigstens einem Weichmacher, der eine erste Matrix bildet, umfasst, zum Erhalten eines Artikels nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es die folgenden aufeinanderfolgenden Schritte umfasst:

55

a) Herstellen einer Lösung oder einer Dispersion, die ein Kopplungspolymer oder eine Mischung aus Kopplungspolymeren umfasst, wobei das oder die Polymer(e) Kopplungsfunktionen tragen, die in der Lage sind, chemische Bindungen zwischen dem Kopplungspolymer und der ersten Matrix herzustellen, sowie Kopplungsfunktionen, die in der Lage sind, chemische Bindungen zwischen dem Kopplungspolymer und dem Metall der

Metallschicht herzustellen, wobei diese Funktionen identisch oder unterschiedlich sein können,
 b) Schichten wenigstens der Außenseite der Textilschicht, welche die erste Matrix umfasst, mit der in Schritt
 a) hergestellten Lösung oder Dispersion,
 c) Anwenden einer Wärmebehandlung, die insbesondere ermöglicht, das Kopplungspolymer an der Oberfläche
 der ersten Matrix der Textilschicht chemisch zu fixieren, um eine polymere Zwischenschicht an der ersten Matrix
 der Textilschicht zu fixieren,
 d) Metallisieren wenigstens eines Teils der Außenseite der zuvor behandelten Textilschicht mittels Abscheidung
 von Metaldämpfen unter vermindertem Druck, was zur Bildung von chemischen Bindungen zwischen der po-
 lymeren Zwischenschicht und der gebildeten Metallschicht führt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen Schritt eines chemischen Reinigens der
 ersten Matrix umfasst, wobei der Schritt darin besteht, eine Lösung oder eine Dispersion, die ein Tensid oder eine
 Mischung aus Tensiden umfasst, auf die erste Matrix aufzutragen, wobei dieser Reinigungsschritt vor Schritt b)
 entlang der nicht geschichteten ersten Matrix oder gleichzeitig mit Schritt b) erfolgt, in diesem Fall wird das Tensid
 oder werden die Tenside der Lösung oder der Dispersion in Schritt a) zugesetzt.

15. Verfahren nach dem einen oder dem anderen der Ansprüche 13 und 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die
 Zubereitung in Schritt a) eine wässrige Dispersion ist, die mit 1 % bis 30 % Kopplungsmittel(n), 50 % bis 95 %
 Polymer(en) mit reaktiven Funktionen und 0,05 % bis 1 % Formulierungsmittel(n) hergestellt wird, wobei diese
 Prozentsätze bezüglich des Trockenextrakts, bezogen auf die Gesamtmasse des der hergestellten Dispersion
 entsprechenden Trockenextrakts, angegeben sind.

16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das oder die Kopplungsmittel aus Silanen, Titanaten,
 Zirkonaten, Aluminaten, blockierten Isocyanaten und Organochrom-Komplexen ausgewählt ist (sind).

17. Verfahren nach dem einen oder dem anderen der Ansprüche 15 und 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** das oder
 die Kopplungsmittel aus Organosilanen mit einer bis drei OH-Funktionen oder Alkoxy und wenigstens einem orga-
 nischen Teil R mit einer Funktion, die deren kovalentes Pfropfen auf das Polymer mit reaktiven Funktionen und/oder
 auf die erste Matrix und/oder auf die metallisierte Schicht ermöglicht, ausgewählt ist (sind).

Claims

1. An article, in particular for solar protection, comprising at least one metal-coating layer and a textile layer having an
 outside face comprising at least one polymer mixed with at least one plasticizer to form a first matrix, the article
 being **characterized in that** the bonding between said first matrix and the metal-coating layer is provided by an
 intermediate polymer layer comprising at least one coupling polymer, said coupling polymer being bonded by chemi-
 cal bonds firstly to the first matrix and secondly to the metal-coating layer.

2. An article according to claim 1, **characterized in that** the weight of the first matrix relative to the total weight of the
 article is greater than or equal to 50% and less than or equal to 85%, and the weight of the textile layer relative to
 the total weight of the article is greater than or equal to 25% and less than or equal to 50%.

3. An article according to claim 1 or claim 2, **characterized in that** the weight of the metal constituting the metal-
 coating layer relative to the total weight of the article is less than or equal to 0.5%.

4. An article according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that** said at least one polymer mixed with at least
 one plasticizer is selected from chlorinated polymers, in particular polyvinyl chloride.

5. An article according to any one of claims 1 to 4, **characterized in that** the textile layer comprises, at least on its
 outside face, fibers and/or yarns in which all or some of said fibers and/or yarns are each coated in a sheath formed
 by said first matrix.

6. An article according to any one of claims 1 to 5, **characterized in that** the chemical bonds existing firstly between
 the coupling polymer and the first matrix and secondly between the coupling polymer and the metal-coating layer
 are covalent, hydrogen, or polar bonds.

7. An article according to any one of claims 1 to 6, **characterized in that** the chemical bonds existing between the

coupling polymer and the metal-coating layer are provided by means of M-OH functions carried by the intermediate layer or by O-M-O covalent bridges, where M = Al, Zr, Ti, Cr, or preferably Si.

- 5
8. An article according to any one of claims 1 to 7, **characterized in that** the intermediate polymer layer comprises one or more reactive function polymers selected in particular from the following at least divalent groups: hydroxy, carboxylic acid, amine, amide, anhydride, acid, isocyanate, epoxy, caprolactam, carbodimide.
- 10
9. An article according to any one of claims 1 to 8, **characterized in that** the intermediate polymer layer is a polymer selected from: polyesters, polyamides, polyurethanes, polyacrylics, polyolefins, copolyolefins, polyolefin elastomers, phenoxy resins, chlorinated polymers, epoxy resins, and mixtures thereof.
- 15
10. An article according to any one of claims 1 to 9, **characterized in that** the textile layer comprises fibers and/or yarns selected from the following material(s): glass, ceramics, optical fibers, yarns based on metal alloys, basalt, carbon, polyesters, polyamides, aramids, polyvinyl alcohol (PVA), and mixtures thereof.
- 20
11. An article according to any one of claims 1 to 10, **characterized in that** the metal constituting the metal-coating layer is aluminum.
- 25
12. An article according to any one of claims 1 to 11, **characterized in that** the coupling polymer represents 0.1% to 25%, and preferably 0.5% to 7%, by weight, of the total weight of said article.
- 30
13. A method of depositing a metal-coating layer on the outside face(s) of the textile layer, said outside face including at least one polymer mixed with at least one plasticizer forming a first matrix, in order to obtain an article according to any one of claims 1 to 12, the method being **characterized in that** it comprises the following successive steps:
- 35
- a) preparing a solution or a dispersion including a coupling polymer or a mixture of coupling polymers, said polymer(s) carrying coupling functions capable of making chemical bonds between the coupling polymer and the first matrix, and coupling functions capable of making chemical bonds between the coupling polymer and the metal of the metal-coating layer, which functions may be identical or different;
 - 30 b) sizing at least the outside face of the textile layer that comprises the first matrix with the solution or dispersion prepared in step a);
 - c) applying heat treatment serving in particular to fix the coupling polymer chemically to the surface of the first matrix of the textile layer so as to fix a layer of intermediate polymer on the first matrix of the textile layer; and
 - 35 d) metal coating, by depositing metal vapor under reduced pressure on at least a portion of the outside face of the previously treated textile layer, leading to the formation of chemical bonds between the intermediate polymer layer and the metal-coating layer that is formed.
- 40
14. A method according to claim 13, **characterized in that** it includes a step of chemically cleaning the first matrix, said step consisting in applying a solution or a dispersion comprising a surfactant or a mixture of surfactants on the first matrix, this cleaning step taking place prior to step b) on the non-sized first matrix, or together with step b), with the surfactant(s) then being added to the solution or the dispersion in step a).
- 45
15. A method according to claim 13 or claim 14, **characterized in that** the preparation in step a) is an aqueous dispersion made with 1% to 30% coupling agent(s), 50% to 95% polymer(s) with reactive functions, and 0.05% to 1% formulation agent(s), the percentages being expressed for dry extract relative to the total weight of the dry extract corresponding to the prepared dispersion.
- 50
16. A method according to claim 15, **characterized in that** the coupling agent(s) is/are selected from: silanes; titanates; zirconates; aluminates; blocked isocyanates; and organochromium complexes.
- 55
17. A method according to claim 15 or claim 16, **characterized in that** the coupling agent(s) is/are selected from organosilanes carrying one to three OH or alkoxy functions, and at least one organic portion R possessing a function enabling covalent grafting on the polymer with reactive functions and/or on the first matrix and/or on the metal-coating layer.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- WO 2015071615 A1 [0008]
- JP S6274067 B [0008]
- JP 2002254577 A [0009]
- JP 2001098464 A [0009]