

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 475 566**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 12615**

- (54) Procédé pour améliorer l'adhérence des métaux à des substrats solides et articles obtenus par ce procédé.
- (51) Classification internationale. (Int. Cl. 3) C 09 J 7/02; C 03 C 17/09; C 09 J 3/16;  
C 23 C 17/00//F 24 J 3/02.
- (22) Date de dépôt ..... 6 juin 1980.
- (33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 11 février 1980, n. 120.197.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 33 du 14-8-1981.

(71) Déposant : Société dite : DOW CORNING CORPORATION, résidant aux EUA.

(72) Invention de : James Bradshaw Mcgee.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse, 37, av. Franklin-Roosevelt, 75008 Paris.

Il existe de nombreuses applications où il est désirable de former de minces couches ou revêtements métalliques sur divers substrats solides. Un exemple d'une telle application est la formation de miroirs argentés, dans laquelle on dépose de très minces couches ou revêtements d'argent métallique sur du verre ou des substrats similaires, en partant d'une solution d'agent chimique. On forme aussi de grands réflecteurs destinés aux applications solaires, sur des substrats solides, 5 en utilisant de l'argent ou de l'aluminium déposé à l'état de vapeur.

Parmi les inconvénients que présentent les procédés antérieurs de formation de minces revêtements métalliques sur des substrats solides figurent la complication des modes d'application, par exemple dans la fabrication de miroirs argentés au moyen d'une solution d'agent chimique, et l'impossibilité de retenir le revêtement métallique de façon prolongée sur le substrat solide. D'autre part, dans le dépôt à l'état de vapeur, 10 la métallisation sous vide, le dépôt ionique, la projection et les procédés similaires, la surface métallisée ne peut conserver ses qualités esthétiques que si le substrat a été prétraité par une composition capable de masquer ou d'éliminer les rayures, piqûres et trous du 15 substrat solide. Les matières de ce genre sont généralement des revêtements organiques durcissables que l'on applique d'abord aux substrats solides avec une épaisseur telle qu'ils remplissent physiquement les rayures, piqûres et trous, et qu'on durcit ensuite. On effectue alors la métallisation sur la surface du revêtement organique. Malheureusement, étant donné la présence de ces "couches de base" organiques, le fabricant rencontre divers problèmes d'adhérence entre ces couches et le substrat solide ainsi qu'entre la couche de base et le mince revêtement métallique. Ce problème est notablement plus difficile quand 20 le produit fabriqué est destiné à servir en plein air et est sujet aux dommages causés par les agents atmosphériques.

On a donc besoin d'un procédé perfectionné de formation de couches ou revêtements métalliques adhérents sur des substrats solides et aussi de matières à revêtement métallique améliorées.

5 L'invention concerne un procédé perfectionné permettant de faire adhérer une mince couche métallique à un substrat solide. Le procédé perfectionné utilise un silane ou mélange de silane déterminé pour faire adhérer fortement la mince couche métallique aux substrats solides.

10 Il est connu depuis quelques années que les silanes sont utiles pour lier de nombreuses matières à diverses surfaces. Il est généralement reconnu que les agents de couplage du type silane ne sont pas des agents 15 de couplage universels c'est-à-dire que n'importe quel silane ne peut pas lier toutes les matières à tous les substrats. Il est généralement admis par contre que l'on peut utiliser des silanes spécifiques pour faire adhérer des matières spécifiques à des substrats spécifiques, 20 c'est-à-dire que le silane doit convenir à l'application et qu'on ne peut pas penser que tous les silanes puissent servir à toutes les applications.

Le brevet britannique n° 1 550 532 indique que l'on peut faire adhérer de minces couches ou revêtements 25 de métaux à des substrats de matière plastique en utilisant, en association, des alcoxysilanes, des silicates d'alkyle et des copolymères d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle et d'acrylates ou méthacrylates d'hydroxyalkyle. Le brevet cité dit que la composition proposée joue deux 30 rôles, c'est-à-dire que la matière polymère est filmogène et que le silane augmente l'adhérence de la couche métallique de finition. Les alcoxysilanes indiqués répondent à la formule  $R_nSi(OR')_{4-n}$  dans laquelle n vaut 1, 2 ou 3, R est un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> et R' est 35 un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>. Il apparaît que cette matière antérieure et ce procédé antérieur donnent satisfaction du moment qu'il s'agit de produits destinés à servir à

l'intérieur de locaux. On a observé que cette matière ne donne pas une adhérence satisfaisante du métal déposé à la couche polymère, ce qui entraîne une perte d'adhérence de la mince couche métallique.

5 On a trouvé maintenant que l'on peut améliorer l'adhérence de minces couches métalliques à divers substrats en utilisant certains silanes et mélanges de silanes sur certains substrats et que les produits obtenus par le procédé selon l'invention sont durables, supportent 10 les agents atmosphériques, sont brillants et ont une réflexion spéculaire accrue.

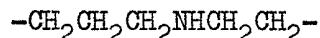
L'invention a pour objet un procédé de formation d'une surface continue et adhérente de métal mince sur un substrat ainsi que les produits ainsi obtenus.

15 L'invention concerne un procédé de formation d'une surface métallique adhérente sur un substrat, caractérisé en ce que (I) on traite un substrat solide avec au moins un silane organofonctionnel de la formule générale :

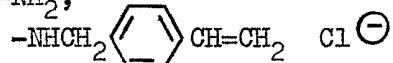


ou un hydrolysat partiel de celui-ci, ou un mélange d'un tel silane organofonctionnel ou de son hydrolysat partiel et d'un deuxième silane de la formule générale

25  $(RO)_b SiR''_{4-b}$  ou d'un hydrolysat partiel de celui-ci, R représentant dans ces formules un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, R' étant un radical hydrocarboné difonctionnel de 1 à 12 atomes de carbone ou un radical



30 X étant un radical  $-\text{NH}_2$ ,



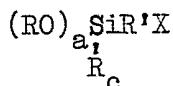
$-\text{SH}$ ,  $-\text{OH}$  ou  $-\text{Cl}$ , R'' étant un radical phényle ou un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, a et b valant chacun 2 ou 3, c valant 0 ou 1 et la somme  $a+c$  étant égale à 3,

35 (II) on sèche la surface traitée par le silane jusqu'à ce que la majorité des matières volatiles ait été éliminé, puis (III) on dépose un métal sur la surface traitée par

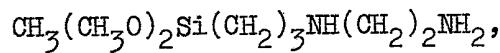
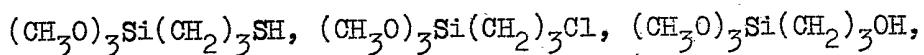
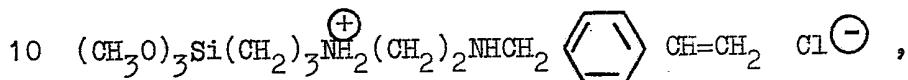
le silane pour former une couche mince continue.

Dans les formules ci-dessus, R est de préférence un radical méthyle. Ainsi, dans le cadre de la formule :

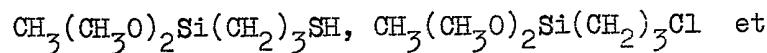
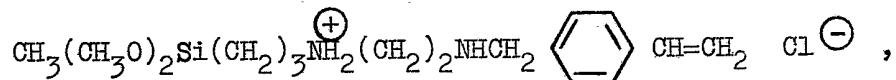
5



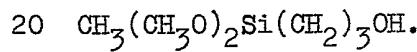
déjà expliquée, on envisage des silanes organofonctionnels tels que  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$ ,



15



20



Il faut noter que dans le cadre de l'invention, on envisage les hydrolysats partiels de ces silanes organofonctionnels. Par "hydrolysat partiel", on entend ici le produit hydrosoluble ou miscible à l'eau que l'on obtient en traitant le silane organofonctionnel par de l'eau pour hydrolyser la totalité ou une partie des groupes alcoxy de la molécule. Parfois, pour effectuer l'hydrolyse, il faut une petite quantité d'acide en même temps que l'eau. Chaque fois que l'on parle ici d'"hydrolysat" ou "hydrolysat partiel", cela signifie qu'il contient le ou les silanes hydrolysés, de l'eau pour l'hydrolyse et le solvant alcoolique formé par la séparation des groupes alcoxy.

35

On peut traiter le substrat uniquement par le silane organofonctionnel ou son hydrolysat partiel mais on envisage aussi, dans le cadre de l'invention, un mélange

comportant le silane organofonctionnel ou son hydrolysat partiel et un organosilane répondant à la formule générale  $(RO)_bSiR''_{4-b}$ , expliquée plus haut. Comme pour les composés de la première formule, on envisage, ici encore,

5 les hydrolysats partiels. R est de préférence un radical méthyle.

Les silanes organofonctionnels et les organosilanes sont des produits commerciaux bien connus et il est estimé que leur préparation est suffisamment décrite

10 par ailleurs pour qu'elle n'ait pas besoin d'être expliquée à nouveau ici.

Chaque fois qu'il est nécessaire d'utiliser un mélange de silanes, on applique une technique de mélange simple. On peut mélanger d'abord les silanes tels quels

15 et ensuite les cohydrolyser ou bien on peut les hydrolyser séparément et ensuite mélanger les hydrolysats.

Aux fins de l'invention, chaque fois que l'on a besoin d'un mélange de silanes, il est généralement préférable que le rapport entre silane organofonctionnel

20 et organosilane, en poids, soit compris entre 1:10 et 10:1. Il s'agit ici du poids des silanes avant hydrolyse.

Comme indiqué plus haut, certains des silanes nécessitent la présence d'une petite quantité d'acide pour renforcer l'hydrolyse. De tels acides sont, par

25 exemple, les acides chlorhydrique et acétique. Cette nécessité d'utiliser des acides est bien connue dans l'hydrolyse des silanes.

Il est généralement préférable d'hydrolyser les silanes avant de les mélanger. Il suffit de secouer

30 manuellement le récipient d'hydrolyse, c'est-à-dire le flacon ou ballon, pour provoquer la réaction d'hydrolyse. Généralement, on utilise le mélange d'hydrolyse obtenu

à ce stade sans autre modification, ni purification.

La quantité totale de silane dans le mélange

35 d'hydrolyse peut aller de 0,01 à 35% en poids.

Chaque fois qu'il s'agit d'utiliser les silanes tels quels, on peut les dissoudre dans des solvants hydro-

solubles ou miscibles à l'eau tels que l'isopropanol, le méthanol, le butanol, le méthylcellosolve, etc.. On envisage, dans le cadre de l'invention, des mélanges de ces types de solvants. On peut aussi utiliser ces 5 solvants avec les silanes hydrolysés pour augmenter les propriétés filmogènes, etc..

On peut appliquer au substrat les silanes ou solutions de silanes par tout procédé commode pour l'utilisateur. Des procédés tels que l'immersion, l'arrosage 10 et la pulvérisation sont les plus satisfaisants pour l'invention.

Les substrats utiles dans l'invention sont les substrats solides. Ainsi, le substrat peut être, selon l'invention, à peu près toute substance solide 15 utile pouvant former un article. Des substrats de ce genre peuvent être par exemple des matières plastiques telles que les copolymères acrylonitrile/butadiène/styrene, le polyéthylène réticulé de marque déposée "Sioplas" (Dow Corning Corporation), les polycarbonates, les poly- 20 téraphthalates d'éthylène comme celui de marque déposée "Mylar" (E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, Delaware), des polyimides comme celui de marque déposée "Kapton" (E. I. DuPont de Nemours), des polyoxyphénylènes comme celui de marque déposée "Noryl" (General Electric Co., 25 Pittsfield, Massachusetts), des polysulfures de phénylène comme celui de marque déposée "Ryton" (Phillips Chemical Co., Chicago, Illinois) et des nylons à charge minérale comme celui de marque déposée "Minlon" (E. I. DuPont de Nemours), des résines acryliques, des polyuréthannes, 30 des époxydes, des polyesters, etc.. Des exemples d'autres substrats utiles sont le bois, le carton, le verre, les métaux, les caoutchoucs et résines de silicone, les polyuréthannes alvéolaires et les polychlorures de vinyle alvéolaires.

35 Un procédé selon l'invention consiste à traiter un substrat solide par un silane organofonctionnel ou un mélange de celui-ci et d'un organosilane, puis à laisser

sécher la surface traitée jusqu'à ce que la majeure partie des matières volatiles soient éliminées. On appelle ici "matières volatiles" les solvants, l'eau et les produits de bas poids moléculaire qui se sont formés lors 5 de l'hydrolyse. Lorsqu'on dit "la majeure partie" des matières volatiles, cela veut dire que la surface doit être non collante, ou à peu près, lorsqu'on la touche du doigt. On peut y parvenir par plusieurs moyens. Par exemple, on peut laisser les surfaces traitées à la tempéra- 10 ture ambiante pendant un certain temps, éventuellement quelques jours, pour permettre aux matières volatiles de s'évaporer lentement dans l'atmosphère. Toutefois, étant donné que le temps est habituellement un facteur important dans la fabrication industrielle, on peut chauffer 15 les produits pour éliminer les substances volatiles. On peut appliquer une dépression pour favoriser la volatilisation. On a essayé plusieurs moyens de provoquer l'élimination des matières volatiles en un temps court, par exemple 1 à 5 secondes, en chauffant et en appliquant 20 simultanément une dépression.

On envisage ici tout mode d'élimination des matières volatiles qui s'adapte au procédé adopté par le fabricant.

Après l'élimination des matières volatiles, on 25 applique le mince revêtement métallique. Généralement, l'invention permet n'importe quel procédé par lequel on peut appliquer de minces revêtements continus de métal. Des procédés tels que le dépôt à l'état de vapeur, le dépôt électrolytique, la pulvérisation cathodique, le 30 dépôt ionique et la projection. Toutefois, on peut appliquer le mince revêtement continu de métal par des procédés connus d'application de solution chimique, sans effets nuisibles sur le revêtement favorisant l'adhérence.

Les métaux qui sont utiles dans l'invention 35 sont tous les métaux qui peuvent être déposés à l'état de vapeur, par électrolyse, par pulvérisation cathodique, par dépôt ionique, par projection ou par application

d'une solution chimique. Des métaux comme le cuivre, le nickel, l'étain, l'argent, la soudure à l'argent, l'or, l'aluminium, le platine, le titane, le zinc et le chrome sont préférés.

5 Aux fins de l'invention, "mince" veut dire que la couche de métal a l'épaisseur nécessaire pour qu'elle soit continue et cohérente. Généralement, ces couches ont une épaisseur inférieure à 30 microns.

10 Les produits préparés selon l'invention peuvent recevoir des revêtements protecteurs transparents tels que les résines de silicone décrites dans le brevet des E.U.A. n° 3 986 997. Ces matières sont généralement appelées "couches de finition" et sont bien connues.

15 Comme on l'a déjà indiqué, les surfaces de certains substrats sont assez tendres pour être burinées ou rayées pendant la fabrication du produit et, pour obtenir finalement un produit de bonne apparence, il faut éliminer ces défauts car si on les recouvre simplement d'une mince couche de métal, les défauts restent 20 visibles.

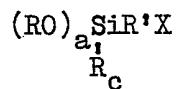
Un procédé courant permettant de dissimuler les défauts consiste à appliquer au substrat une couche de base d'une matière telle qu'un polymère organique durcissable. Le polymère organique bouche les défauts et donne une surface lisse, plane, et sans défauts par dessus laquelle on peut appliquer le mince revêtement métallique.

25 L'invention envisage donc aussi d'utiliser de telles matières de couche de base conjointement avec le procédé et les matières de l'invention. L'invention a donc aussi pour objet le traitement d'un substrat par une couche de base et l'application du ou des silanes de l'invention à cette couche de base. On applique alors le métal à la couche de base traitée par le silane. Certaines couches de base du type silicones sont préférées pour l'invention. Plus précisément, la couche de base préférée 35 est une couche choisie parmi les revêtements de siloxane décrits dans le brevet des E.U.A. n° 3 986 997 précité.

Lorsqu'on utilise une couche de base, on nettoie le substrat par tout procédé classique, puis on applique la couche de base et on la durcit. Généralement, pour le revêtement selon le dernier brevet cité, il faut 6 à 8  
 5 heures à 150°C. Certaines couches de base nécessitent seulement quelques minutes de séchage à l'air. Dans certaines circonstances, selon le substrat et la couche de base, une couche primaire peut être nécessaire. Les silanes de l'invention, par exemple, pourraient constituer  
 10 de telles couches primaires. Par dessus la couche de base durcie, on applique alors le silane ou mélange de silanes, on le sèche, puis on revêt le tout du métal choisi. Ainsi,  
 l'invention a pour objet des substrats comme ceux que  
 15 l'on a indiqués, portant des couches de base organiques ou de silicone et traités ensuite par les silanes ou mélanges de silanes selon l'invention.

Un troisième aspect de l'invention consiste à utiliser les silanes de l'invention conjointement avec certains revêtements durcissables pour augmenter l'adhérence des minces revêtements métalliques. On a d'abord indiqué que l'invention consiste essentiellement à traiter certains substrats, portant éventuellement des couches de base durcissables, organiques ou de silicone mais cet autre aspect de l'invention porte sur l'application de  
 20 revêtements métalliques à des couches de base durcissables, organiques ou de silicone, auxquelles on a incorporé, avant durcissement, le ou les silanes selon l'invention.  
 25

L'invention prévoit donc aussi d'incorporer à la couche de base durcissable les silanes de l'invention et  
 30 de déposer ensuite les métaux pour y former des couches ou revêtements. C'est pourquoi l'invention a encore pour objet un procédé de formation d'une surface métallique adhérente sur un substrat, caractérisé en ce que : (I) on traite un substrat solide avec une couche de base durcissable, organique ou de silicone, qui contient au moins un silane organofonctionnel de la formule générale :



ou un hydrolysat partiel de celui-ci, ou un mélange d'un tel silane organofonctionnel ou de son hydrolysat partiel et d'un deuxième silane de la formule générale

5  $(RO)_bSiR''_{4-b}$  ou d'un hydrolysat partiel de celui-ci, R représentant dans ces formules un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, R' étant un radical hydrocarboné difonctionnel de 1 à 12 atomes de carbone ou un radical  $-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$ , X un radical  $-NH_2$ ,

10  $-NHCH_2$    $CH=CH_2$   $Cl^-$ , -SH, -OH ou -Cl, R'' étant un radical phényle ou un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, a et b valant chacun 2 ou 3, c valant 0 ou 1 et la somme a+c étant égale à 3, (II) on sèche la couche de base jusqu'à ce que la majorité des matières volatiles 15 aient été éliminées, puis (III) on dépose un métal sur la couche de base pour former une couche continue.

Les couches de base organiques qui sont utiles ici sont celles que l'on utilise actuellement comme couches de base pour le dépôt de métal sur des produits solides. Ces matières sont des résines acryliques ou polyuréthannes séchant à l'air et pouvant être utilisés avec ou sans durcissement thermique. Une matière de ce genre est par exemple un polymère acrylique de désignation commerciale "EB-1" fabriqué par Red Spot Paint and Varnish 25 Co., Inc., Evansville, Indiana, E.U.A..

La quantité de silane(s) incorporée à la couche de base représente 0,1 à 10% du poids du ou des silanes et de la couche de base. Il suffit d'incorporer le silane à la couche de base par simple mélange. Il y a lieu de 30 noter qu'il n'est pas nécessaire d'opérer ce mélange à l'état anhydre car l'effet d'adhérence est accru aussi bien lorsqu'on utilise les silanes tels quels qu'à l'état préhydrolysé. On sèche et/ou on durcit la couche de base, selon l'application, puis on applique la couche supérieure 35 métallique par l'un des procédés indiqués plus haut.

Les produits fabriqués par les procédés ici décrits ont une meilleure adhérence, une meilleure résis-

tance aux agents atmosphériques, une plus grande durabilité et une efficacité accrue et aussi une réflexion spéculaire accrue lorsque la surface métallique est une surface de miroir.

- 5 Les exemples non limitatifs ci-après sont donnés pour illustrer l'invention.

On a étudié plusieurs silanes en observant l'adhérence du revêtement métallique. On a fait une détermination subjective de l'apparence, basée sur des caractéristiques telles que la continuité de la couche, le brillant, la réflexion spéculaire et la présence ou l'absence de creux, grains, etc.. Une excellente couche est une couche continue, sans creux ni grains, brillante et très spéculaire. Le degré de réflexion spéculaire veut dire, en matière de miroirs, la proportion de lumière refléchie par la surface, c'est donc une mesure de la qualité du miroir. On mesure subjectivement l'adhérence en frottant la surface du métal avec un chiffon imbibé d'acétone, de méthanol ou d'isopropanol en appliquant une pression modérée, à moins qu'une autre méthode ne soit indiquée. On indique la mesure dans laquelle la surface métallique résiste à ce traitement. On considère l'adhérence comme "excellente" si le revêtement n'est nullement enlevé, comme "bonne" s'il se produit une légère abrasion, comme "acceptable" s'il se produit un enlèvement sensible du métal, comme "médiocre" si pratiquement tout le revêtement métallique est enlevé et comme "nulle" si tout le revêtement est enlevé.

EXAMPLE 1

- 30 On prépare les échantillons ci-après pour observer quels sont les silanes ou mélanges de silanes qui améliorent le plus l'adhérence entre un substrat donné et certains métaux. On prépare des silanes ou mélanges de silanes aux concentrations indiquées, par un procédé consistant à hydrolyser chaque silane et les mélanges éventuels de silane pour obtenir le promoteur d'adhérence utilisé sur le substrat. Le Tableau I indique les divers

silanes essayés.

Le silane A est  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ .

Le silane B est  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ . Le silane C est

5  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\overset{+}{\text{NH}_2}(\text{CH}_2)_2\text{NHCH}_2$    $\text{CH}=\text{CH}_2 \text{ Cl}^-$ . Le

silane D est  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ . Le silane E est phényle  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ . Le silane F est propyle  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ . Le silane G est  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$  et le silane H est  $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ .

10 Les résultats sont indiqués au Tableau II. IPA désigne l'isopropanol, MeOH le méthanol.

#### Préparation de la couche primaire

On mélange avec agitation 8 g de silane A, 8 g d'IPA et 1,12 g d'eau dans un petit flacon en verre de 15 30 ml muni d'un couvercle à vis. On laisse reposer le flacon une nuit (environ 16 à 20 h). On dilue alors la matière avec 800 g d'IPA en la transvasant dans un flacon plus grand.

On mélange, dans l'ordre indiqué, 12,35 g de 20 silane B, 717,65 g d'IPA, 30 g d'acide acétique glacial et 40 g d'eau.

On mélange 24 g de silane C et 1,2 g d'eau et on laisse reposer une nuit (16 à 20 h). On dilue alors la matière avec 800 g de MeOH.

25 On traite de la même façon tous les silanes D, E, F et G. On traite 3 g du silane par 27 g de MeOH, puis on ajoute une petite quantité d'acide acétique et assez d'eau pour obtenir une hydrolyse complète, on secoue le mélange jusqu'à ce qu'il soit limpide, puis on l'utilise sans vieillissement prolongé.

30 On utilise le silane H à 20% en poids dans MeOH, par le même procédé que pour D, E, F et G.

On filtre toutes les compositions de couche primaire avant de les utiliser.

35 On plonge manuellement tous les échantillons dans les solutions de couche primaire et on laisse s'é-goutter l'excès de matière. On sèche alors les échantil-

lons comme l'indiquent les tableaux.

Le Tableau I indique les silanes ou mélanges de silanes utilisés dans les exemples. Le "silane n° 1" est le silane organofonctionnel utilisé dans l'échantillon, le "silane n° 2" est l'organosilane utilisé dans l'échantillon. Les indications "addition d'acide" et "addition de H<sub>2</sub>O" signifient que la matière est utilisée sous forme d'hydrolysat, dans l'eau d'hydrolyse, avec l'alcool formé comme sous-produit de l'hydrolyse. Dans les cas où l'on utilise le silane tel quel, c'est-à-dire avant hydrolyse, cela est indiqué.

Au Tableau II, les numéros d'échantillons sont les mêmes qu'au Tableau I. Si l'on fait plus d'un essai en utilisant les mêmes silanes mais un substrat différent, ou en déposant un métal différent, les essais portent les lettres a, b, c, etc.. Par exemple, l'échantillon 4 du Tableau I comporte une couche primaire formée de silanes C et B. Au Tableau II, 4a veut dire que les silanes sont utilisés en un rapport de 2,4:1, que la couche primaire contient 1,3% en poids de silane total, que le substrat utilisé est le verre et que le métal déposé est une soudure à l'argent. L'essai 4b du Tableau II utilise la couche primaire de l'échantillon 4 du Tableau I avec le même rapport de silanes au même pourcentage en poids de solides mais le substrat est cette fois une feuille acrylique et le métal déposé est l'aluminium.

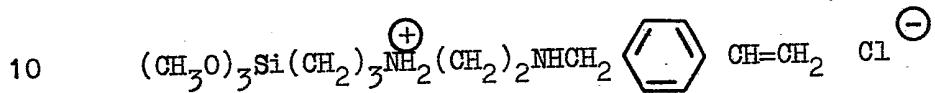
Sur tous les échantillons du Tableau II, on effectue le dépôt à l'état de vapeur au moyen d'un évaporateur sous vide "Mikros", modèle VE-10, fabriqué par Thermionics Laboratories, Hayward, Californie, E.U.A..

#### EXEMPLE 2

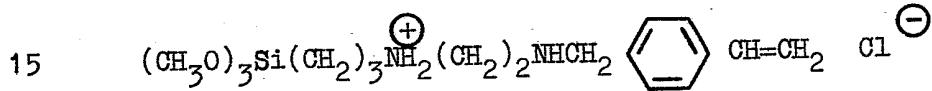
Pour comparer la matière du brevet britannique n° 1 550 532 précité à celle de l'invention, on prépare la matière suivante. On mélange 180 g d'un polymère à base de silicate contenant du méthyltriméthoxysilane à 20 g d'"Acryloid OL-42" (Rohm & Haas Co., Philadelphie, Pennsylvanie, E.U.A.). Il s'agit d'un polymère acrylique

similaire à celui de l'exemple 1 du brevet britannique cité. Il contient 80% de matières solides dans de l'acétate de 2-hydroxyéthyle. On ajoute aussi, en agitant, 1 g d'hexaméthylènetétramine comme catalyseur.

5 On prépare, pour l'utiliser selon l'invention, une composition de couche primaire (P) comprenant 8 g de  $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  dilué par 800 g d'IPA, 24 g d'une solution à 40% de



dans MeOH, diluée par 800 g de MeOH supplémentaire. On mélange 75 g du  $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  dilué avec 25 g du



dilué et à une petite quantité d'acide acétique et d'eau, et on agite le mélange jusqu'à ce qu'il soit limpide.

On use au moyen de papier émeri une lame de 20 polycarbonate de marque déposée "Lexan" (General Electric Co., Schenectady, New York, E.U.A.) pour simuler un produit ayant été maltraité lors de la fabrication. Après avoir nettoyé la lame, on la divise en 4 segments égaux que l'on marque, on plonge l'un des segments dans la 25 solution de couche primaire (P) ci-dessus, puis on le laisse sécher à l'air pendant 20 minutes à la température ambiante.

On applique alors aux 3/4 de la lame une solution de polymère acrylique, de silicate et d'alcoxysilane 30 analogue à celle de l'exemple 1 du brevet britannique n° 1 550 532, on applique également cette solution au quart revêtu de la couche primaire et on sèche à l'air. On durcit alors le revêtement pendant 15 minutes à 70°C et 35 20 minutes à 100°C. Ensuite, on plonge la moitié de la lame dans une solution de P et on laisse sécher à l'air pendant 10 minutes à la température ambiante. Finalement, on dépose de l'argent à l'état de vapeur sur toute la lame et on durcit pendant

15 minutes à 100°C. Si l'on pose la lame de champ et si on observe les revêtements ou couches de la lame, le segment d'un quart situé le plus à gauche (appelé A) porte seulement un revêtement d'argent. Le quart qui suit vers la droite (appelé B) porte une couche supérieure d'argent recouvrant une couche du polymère selon le brevet britannique n° 1 550 532, qui couvre à son tour la lame de polycarbonate. Le troisième quart (appelé C) porte une couche supérieure d'argent couvrant une couche primaire P qui couvre à son tour le polymère selon le brevet britannique n° 1 550 532, couvrant à son tour la lame de polycarbonate. Le dernier quart (appelé D) comprend une couche supérieure d'argent, une deuxième couche de la composition de couche primaire P, une troisième couche du polymère selon le brevet britannique n° 1 550 532 et, enfin, une quatrième couche de composition de couche primaire P.

On quadrille les segments B, C et D au moyen d'un instrument aigu pour former 25 carrés égaux. On presse alors sur les carrés un ruban adhésif "Scotch Brand" n° 650 (3M Co., St. Paul, Minnesota, E.U.A.) et on l'arrache. Compte tenu du fait que les conditions les plus optimales ne sont pas observées, on considère l'essai comme réussi si au moins 50% de l'argent restent intacts.

25 Le Tableau III indique les résultats.

#### EXAMPLE 3

On prépare une résine de silicium selon l'exemple 2 du brevet des E.U.A. n° 4 173 553, si ce n'est que HS(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> est présent à raison de 10% en poids, CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> à raison de 40% en poids et la silice colloïdale à raison de 50% en poids, sur le total des trois constituants. Cette matière est appelée ici "A". On prépare un autre échantillon de résine de silicium selon les indications de l'exemple 1 du brevet des E.U.A. n° 3 986 997, c'est-à-dire la même matière que ci-dessus mais sans HS(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et elle est appelée ici "B". On compare les deux matières en ce qui concerne l'adhérence de métaux

que l'on y dépose. On dilue les deux matières avec de l'isopropanol, à environ 10% de matières solides.

On plonge à moitié dans "A" un carré propre de polycarbonate "Lexan". On plonge dans "B" l'autre 5 moitié. On sèche alors l'échantillon à l'air pendant 40 minutes à 25°C. Puis on dépose de l'argent à l'état de vapeur sur l'échantillon. On durcit alors celui-ci pendant 1 heure à 125°C. Les deux échantillons ont une excellente réflexion spéculaire. On les frotte avec du 10 méthanol pour vérifier l'adhérence de l'argent. La matière "A" retient nettement mieux l'argent.

EXEMPLE 4

On applique la résine de silicium "B" de l'exemple 3 à un carré propre de polycarbonate "Lexan" et on 15 durcit pendant 25 minutes à 100°C. On plonge alors la moitié de la lame revêtue dans une composition de couche primaire P de l'exemple 2 et on la laisse sécher pendant 2 minutes à 25°C. On dépose alors de l'argent à l'état de vapeur sur le carré et on durcit pendant 1 heure à 20 125°C. La moitié de la lame à laquelle on a appliquée la couche primaire P de l'exemple 2 retient mieux l'argent déposé dessus.

Les moyens de dépôt de métal ici décrits sont des moyens classiques à cet effet et il est estimé que 25 l'homme de l'art n'a pas besoin d'une description détaillée de ces procédés.

TABLEAU I

Echantillon n°	Silane n° 1,	Silane n° 2	Solvant de 1	Solvant de 2	Addition d'acide	
					de H <sub>2</sub> O	non
1	A	-	IPA	---	oui	oui
2	B	-	IPA	---	oui	oui
3	C	-	MeOH	---	oui	---
4	C	B	MeOH	IPA	oui	oui
5	B	E	IPA	MeOH	oui	oui
6	B	F	IPA	MeOH	oui	oui
7	B	G	IPA	MeOH	oui	oui
8	A	B	MeOH	IPA	oui	oui
9	-	E	---	MeOH	oui	oui
10	-	F	---	MeOH	oui	oui
11	-	G	---	MeOH	oui	oui
12	-	H	---	MeOH	oui	---

TABLEAU II

Echantillon n°	Substrat	Revêtement métallique déposé	Conditions de séchage/durcissement
1	verre	soudure à l'argent	30 mn à 25°C/30 mn à 150°C
2	verre	soudure à l'argent	30 mn à 25°C/30 mn à 150°C
3	verre	soudure à l'argent	30 mn à 25°C/30 mn à 150°C
4a	verre	soudure à l'argent	35 mn à 25°C/30 mn à 150°C
4b	feuille acrylique	aluminium	néant/néant
4c	"ABS" <sup>TM</sup> (Borg-Warner Chemicals, Parkersburg, W. Va.)	aluminium	30 mn à 25°C/1h à 80°C
4d	"Ryton-R8"	aluminium	30 mn à 25°C/1h à 80°C
4e	"Noryl"	aluminium	30 mn à 25°C/1h à 80°C
4f	"Mirlon"	aluminium	30 mn à 25°C/1h à 80°C

TABLEAU II (suite)

<u>Echantillon</u>	<u>Adhérence</u>	*	<u>Rapport des silanes n° 1/n° 2</u>	<u>Silanes totaux (% en poids)</u>
1	acceptable	A	---	1
2	excellente	A	---	1,5
3	bonne	A	---	0,4
4a	excellente	A	2,4:1	1,3
4b	acceptable	A	2,4:1	1,3
4c	bonne	A	2,4:1	1,3
4d	bonne	A	2,4:1	1,3
4e	bonne	A	2,4:1	1,3
4f	bonne	A	2,4:1	1,3

\* A = acétone  
 I = IPA  
 M = MeOH

TABLEAU III (suite)

<u>Echantillon n°</u>	<u>Substrat</u>	<u>Revêtement métallique déposé</u>	<u>Conditions de séchage/durcissement</u>
4g	panneau d'aluminium	chrome	30 mn à 25°C/1h à 80°C
4h	acier	argent	30 mn à 25°C/65 mn à 100°C
4i	"Sioplas®" polyéthylène réticulé	aluminium	5 mn à 25°C/60 mn à 75°C
4j	polyéthylène	aluminium	5 mn à 25°C/60 mn à 75°C
4k	"Lexan®" polycarbonate	argent	5 mn à 25°C/10 mn à 100°C
4l	bois	argent	60 mn à 25°C/38 mn à 75°C
4m	papier	argent	10 mn à 25°C/38 mn à 75°C

TABLEAU III (suite)

<u>Echantillon n°</u>	<u>Adhérence</u>	*	<u>Rapport des silanes n° 1/n° 2</u>	<u>Silanes totaux (% en poids)</u>
4g	excellente	A	0,8:1	1,35
4h	excellente	A	0,6:1	1,1
4i	excellente	A	2,4:1	1,3
4j	excellente	A	2,4:1	1,3
4k	excellente	I	0,6:1	1,1
4l	médiocre	A	0,6:1	1,1
4m	bonne	A	0,6:1	1,1

\* A = acétone  
 I = IPA  
 M = MeOH

TABLEAU II (suite)

<u>Echantillon n°</u>	<u>Substrat</u>	<u>Revêtement métallique déposé</u>	<u>Conditions de séchage/durcissement</u>
4n	plaquette de silicone pour circuits	argent	60 mn à 25°C/38 mn à 75°C
4o	plaquette silicone/résine époxy pour circuits	argent	60 mn à 25°C/38 mn à 75°C
4p	étoffe de "Teflon" (E. I. DuPont)	argent	2 mn à 25°C/48 mn à 100°C
4q	polyester	argent	30 mn à 25°C/30 mn à 100°C
4r	verre	aluminium	30 mn à 25°C/60 mn à 80°C
4s	verre	cuivre	30 mn à 25°C/30 mn à 150°C
4t	verre	chrome	30 mn à 25°C/30 mn à 150°C

TABLEAU III (suite)

<u>Echantillon</u> <u>n°</u>	<u>Adhérence</u>	*	<u>Rapport des</u> <u>silanés n° 1/m° 2</u>	<u>Silanés totaux</u> (% en poids)
4n	excellente	A	0,6:1	1,1
4o	bonne	A	0,6:1	1,1
4p	nulle	I	0,6:1	1,1
4q	excellente	A	0,6:1	1,1
4r	bonne	A	0,8:1	1,3
4s	excellente	A	0,8:1	1,35
4t	excellente	A	0,8:1	1,35

\*A = acétone

I = IPA

M = MeOH

TABLEAU III (suite)

Echantillon n°	Substrat	Revêtement métallique déposé	Conditions de séchage/durcissement
4u	verre	nickel	30 mn à 25°C/30 mn à 150°C
4v	verre	étain	30 mn à 25°C/60 mn à 100°C
4w	verre	argent	30 mn à 25°C/60 mn à 80°C
4x	verre	or	30 s à 25°C/30 mn à 100°C
2a**	verre	argent	30 mn à 25°C/10 mn à 120°C 24
2b**	verre	argent	30 mn à 25°C/10 mn à 120°C
2c**	verre	argent	30 mn à 25°C/10 mn à 120°C
2d**	verre	argent	30 mn à 25°C/10 mn à 120°C

\*\* ni acide ni eau

TABLEAU II (suite)

<u>Echantillon</u> <u>n°</u>	<u>Adhérence</u>	<u>Rapport des</u> <u>silanes n° 1/n° 2</u>	<u>Silanes totaux</u> <u>(% en poids)</u>	
			*	*
4u	excellente	A	0,8:1	1,35
4v	excellente	A	0,6:1	1,1
4w	excellente	A	2,4:1	1,3
4x	excellente	A	0,8:1	1,35
2a**	excellente	A	---	10,0
2b**	bonne	A	---	100
2c**	acceptable	A	---	0,1
2d**	acceptable	A	---	0,01

\* A = acétone

I = IPA

M = MeOH

\*\* ni acide ni eau

TABLEAU II (suite)

<u>Echantillon n°</u>	<u>Substrat</u>	<u>Revêtement métallique déposé</u>	<u>Conditions de séchage/durcissement</u>
3a**	verre	argent	30 mn à 25°C/10 mn à 120°C
3b**	verre	argent	30 mn à 25°C/10 mn à 120°C
3c**	verre	argent	30 mn à 25°C/10 mn à 120°C
3d**	verre	argent	30 mn à 25°C/10 mn à 120°C
3e**	verre	argent	30 mn à 25°C/10 mn à 120°C
4y	verre	argent	30 mn à 25°C/10 mn à 120°C
4z	verre	argent	30 mn à 25°C/10 mn à 120°C
5	verre	argent	1 mn à 25°C/60 mn à 100°C

\*\* ni acide ni eau

TABLEAU III (suite)

Echantillon n°	Adhérence	*	Rapport des sillanes n° 1/n° 2	Sillanes totaux (% en poids)
3a**	bonne	A	----	100,0
3b**	bonne	A	----	10,0
3c**	médiocre	A	----	1,0
3d**	nullle	A	----	0,1
3e**	nullle	A	----	0,01
4y	acceptable	A	2,4:1	1,1
4z	acceptable	A	0,6:1	1,1
5	bonne	A	1:1	2,0

\* A = acétone  
 I = IPA  
 M = MeOH

\*\* ni acide ni eau

TABLEAU II (suite)

<u>Echantillon n°</u>	<u>Substrat</u>	<u>Revêtement métallique déposé</u>	<u>Conditions de séchage/durcissement</u>
6	verre	argent	5 mn à 25°C/30 mn à 100°C
7	verre	argent	5 mn à 25°C/30 mn à 100°C
8	verre	argent	2 mn à 25°C/30 mn à 100°C
9**	verre	argent	30 mn à 25°C/30 mn à 100°C
10**	verre	argent	30 mn à 25°C/ 30mn à 100°C
11**	verre	argent	30 mn à 25°C/30 mn à 100°C
12	verre	aluminium	5 mn à 25°C/30 mn à 100°C

\*\* utilisé seul - ne rentre pas dans l'invention

TABLEAU II (suite)

<u>Echantillon n°</u>	<u>Adhérence</u>	<u>*</u>	<u>Rapport des silanes n° 1/n° 2</u>	<u>Silanes totaux (% en poids)</u>
6	excellente	I	1:1	20,0
7	médiocre	I	1:1	20,0
8	excellente	I	1:1	2,0
	nullle	A	—	10,0
9**	nullle	A	—	10,0
10**	nullle	A	—	10,0
11**	nullle	A	—	2,0
12	bonne	A	—	2,0

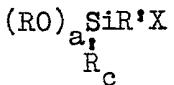
TABLEAU III

<u>Echantillon</u>	<u>Résultat bon/mauvais</u>	<u>Retenue de l'argent (%)</u>	<u>Apparence de l'argent restant</u>
B	mauvais*	0	-----
C	bon	65	lisse/brillant
D	bon	65	lisse/brillant

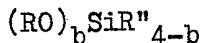
\* il se produit une perte d'adhérence à l'interface  
argent/couche de base

REVENDICATIONS

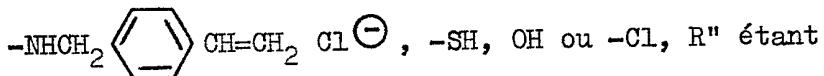
1. Procédé de formation d'une surface métallique adhérente sur un substrat, caractérisé en ce que  
(I) on traite un substrat solide avec au moins un silane  
5 organofonctionnel de la formule générale



ou un hydrolysat partiel de celui-ci, ou un mélange d'un tel silane organofonctionnel ou de son hydrolysat partiel et d'un deuxième silane de la formule générale



ou d'un hydrolysat partiel de celui-ci, R représentant dans ces formules un radical alkyle de 1 à 4  
15 atomes de carbone, R' étant un radical hydrocarboné difonctionnel de 1 à 12 atomes de carbone ou un radical  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ , X étant un radical  $-\text{NH}_2$ ,



un radical phényle ou un radical alkyle de 1 à 4  
atomes de carbone,  $a_1$  et  $b$  valant chacun 2 ou 3,  $c$   
valant 0 ou 1 et la somme  $a_1+c$  étant égale à 3;

(II) on sèche la surface traitée par le silane jusqu'à  
25 ce que la majorité des matières volatiles ait été  
éliminée, puis

(III) on dépose un métal sur la surface traitée par le  
silane pour former une couche mince continue.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, avant d'effectuer les étapes (I), (II)  
30 et (III), on traite le substrat solide par une couche de base durcissable, organique ou de silicone et on durcit celle-ci.

3. Variante de procédé selon la revendication  
35 2, caractérisée en ce qu'au lieu de traiter la couche de base durcie par le silane, son hydrolysat ou les mélanges indiqués, on incorpore ledit silane, son hydrolysat ou les mélanges indiqués, à la composition de la couche de base

avant de traiter le substrat solide avec celle-ci.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le métal déposé est le cuivre, le nickel, l'étain, l'argent, la soudure à 5 l'argent, l'or, l'aluminium, le platine, le titane, le zinc ou le chrome.

10 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le substrat est une matière plastique, le bois, le carton, le verre, un métal, un caoutchouc de silicium ou une résine de silicone.

15 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le substrat est sous forme d'une lentille.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on applique, en outre, sur la surface de métal déposé une couche de recouvrement transparente.

20 8. Article fabriqué par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.