

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 septembre 2006 (08.09.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/092536 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C23C 18/12 (2006.01) *G02B 1/10* (2006.01)
C23C 18/14 (2006.01) *C03C 17/36* (2006.01)
C23C 18/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/050184

(22) Date de dépôt international : 1 mars 2006 (01.03.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0550538 1 mars 2005 (01.03.2005) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR];
31-33, Rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BEAU-
RAIN, Laurence** [FR/FR]; 24, Rue de la Vendée, F-37000
Tours (FR). **PRENE, Philippe** [FR/FR]; 2, Rue Robert
Vivier, F-37200 Tours (FR). **MONTUILLLOUT, Yves**
[FR/FR]; 13, Rue des Bouvettes, F-45130 Le Bardon (FR).
BELLEVILLE, Philippe [FR/FR]; 25, Rue Charles Gille,
F-37000 Tours (FR).

(74) Mandataire : **POULIN, Gérard**; BREVATOME, 03, Rue
du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

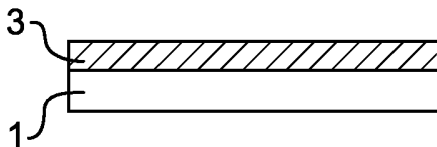
Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A SOL-GEL SOLUTION AND USE THEREOF TO FORM A METAL SUBSTRATE
PROTECTIVE COATING

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UNE SOLUTION SOL-GEL ET UTILISATION DE CETTE SOLUTION POUR
CONSTITUER UN REVETEMENT POUR PROTEGER UN SUBSTRAT A SURFACE METALLIQUE



agents selected among carboxylic acids, β -diketone compounds, hydroxamate compounds. The invention also concerns the use of
said solution for forming coating materials for metal substrates, in particular silver-based substrate, such as mirrors.

(57) Abrégé : L'invention a trait à un procédé de préparation d'une solution sol-gel stable comprenant successivement les étapes sui-
vantes : a) préparer une solution sol-gel par mise en contact d'un ou plusieurs précurseurs moléculaires de métal et/ou de métalloïde
avec un milieu comprenant un solvant organique; b) ajouter à la solution obtenue en a) au moins un composé mercaptoorganosilane
; c) hydrolyser la solution obtenue en b) ; d) ajouter à la solution obtenue en c) un ou plusieurs agents complexants choisis parmi
les acides carboxyliques, les composés β -dicétones, les composés hydroxamates . Utilisation de cette solution pour constituer des
matériaux de revêtements de substrats métalliques, en particulier de substrat à base d'argent, tel que les miroirs.

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing a stable sol-gel
solution including the following successive steps: a) preparing a sol-gel so-
lution by contacting one or more metal and/or metalloid precursors with a
medium comprising an organic solvent; b) adding to the solution obtained at
a) at least one mercaptoorganosilane compound; c) hydrolyzing the solution
obtained at b); d) adding to the solution obtained at c) one or more complexing

**PROCEDE DE PREPARATION D'UNE SOLUTION SOL-GEL ET
UTILISATION DE CETTE SOLUTION POUR CONSTITUER UN
REKETEMENT POUR PROTEGER UN SUBSTRAT A SURFACE
METALLIQUE**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un procédé de
10 préparation d'une solution sol-gel stable précurseur
d'un matériau de revêtement de protection pour un
substrat à surface métallique.

L'invention concerne également une solution
sol-gel stable susceptible d'être obtenue par ce
15 procédé.

Cette solution sol-gel trouve notamment son
application pour concevoir un revêtement sur un
substrat métallique, afin d'améliorer la résistance à
la corrosion et à l'oxydation d'une telle surface. Plus
20 précisément, cette solution sol-gel est
particulièrement efficace pour concevoir des
revêtements sur un substrat à base d'argent, telle que
l'on en rencontre dans les miroirs argentés utilisés
par exemple dans les collecteurs solaires ou encore
25 dans les réflecteurs de lampe.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Les substrats métalliques, et en
particulier à base d'argent, tels que les miroirs, sont
très sensibles à la présence dans l'atmosphère
30 d'impuretés, telles que le sulfure de dihydrogène

(H₂S), l'acide chlorhydrique (HCl) ou encore l'ozone (O₃). Ces impuretés provoquent notamment à long terme le ternissement de ces surfaces et une dégradation de leurs performances optiques dans le temps.

5 Dans l'art antérieur sont décrits de nombreux procédés destinés à protéger des substrats, tels que les miroirs, de ces signes de vieillissement.

 Ainsi, les spécialistes des revêtements ont pensé protéger de tels substrats en les revêtant d'une
10 couche en un métal ou alliage métallique moins sensible aux impuretés environnementales que l'argent et altérant le moins possible les propriétés optiques de celui-ci.

 Parmi ces techniques de revêtement par
15 métallisation, on peut citer le chromage consistant à recouvrir le substrat à base d'argent à traiter d'une pellicule de chrome, en plongeant ledit substrat dans des bains aqueux de composés de chrome. Toutefois, cette technique n'est plus très utilisée à l'heure
20 actuelle du fait des restrictions d'utilisation des composés chimiques à base de chrome imposées par les réglementations environnementales.

 On peut citer, en variante, des techniques de dépôt de revêtement à base de métaux nobles tels que
25 l'or ou de métaux non nobles tels que l'étain, le rhodium, le cuivre, le zinc ou des mélanges de ceux-ci. Ainsi, le document US 5, 614, 327 décrit le dépôt par galvanoplastie sur un substrat en argent d'un revêtement en alliage à base de cuivre, d'étain et de
30 zinc.

Toutefois, en dépit de l'excellente résistance de ces revêtements métalliques vis-à-vis des impuretés corrosives de l'environnement, ces revêtements génèrent des pertes importantes des propriétés optiques de l'argent, notamment en terme de réflectivité spéculaire, en particulier dans le domaine UV-visible.

Afin de contourner les inconvénients découlant de l'utilisation de revêtements métalliques, certains auteurs ont eu l'idée de revêtir des surfaces à base d'argent à protéger d'un revêtement en matériau organique transparent. Ainsi, le document US 4,645,712 décrit le dépôt d'un revêtement à base d'un polymère acrylique. Un tel dépôt s'est avéré toutefois instable dans le temps, notamment sous flux lumineux intense.

Pour remédier au problème de stabilité dans le temps, il a été envisagé dans l'art antérieur d'utiliser des revêtements en céramique oxyde déposés par des procédés physiques de dépôts sous vide, plus communément désignés par la terminologie PVD (pour « Physical Vapor Deposition »). C'est le cas notamment du document US 3,687,713 qui décrit le dépôt par PVD d'un revêtement à base d'alumine et de silice. Cependant, le dépôt de revêtement en céramique oxyde par PVD nécessite un équipement lourd et ne peut être mis en œuvre sur des supports de grande dimension et/ou de forme complexe.

C'est la raison pour laquelle les procédés de dépôt par voie «chimie douce» et en particulier les procédés de dépôts par voie sol-gel sont apparus comme une alternative intéressante aux procédés physiques de

dépôt sous-vide. Les procédés de dépôts par voie sol-gel présentent par rapport aux procédés mentionnés ci-dessus un certain nombre d'avantages parmi lesquels on peut mentionner le dépôt d'une solution précurseur du revêtement généralement réalisé à température ambiante et à pression atmosphérique sans recourir à une étape de traitement thermique à des températures élevées, un dépôt envisageable sur les substrats de formes les plus diverses ou de grandes dimensions.

Un exemple d'utilisation de la technique sol-gel pour réaliser un revêtement pour substrat argenté est donné dans la demande de brevet EP 0818561, dans laquelle, dans un premier temps, une solution sol-gel est préparée par dissolution dans un solvant alcoolique d'un précurseur moléculaire de silicium et éventuellement d'un précurseur moléculaire d'aluminium, ou de titane. Dans un deuxième temps, la solution sol-gel est déposée sur un substrat à protéger et traitée thermiquement à une température allant de 500 à 700°C.

Toutefois, les procédés sol-gel pour déposer des revêtements pour des substrats à base d'argent, mis au point jusqu'à présent, ont révélé de nombreux inconvénients, parmi lesquels l'on peut citer:

- l'instabilité dans le temps des solutions sol-gel utilisées pour le dépôt, ce qui est incompatible avec l'utilisation de telles solutions dans un contexte industriel ;

- des températures de traitement des solutions sol-gel en vue de les transformer en céramique beaucoup trop élevées, pouvant altérer la

stabilité dimensionnelle des substrats de dépôt et incompatibles avec des substrats intrinsèquement sensibles à des traitements thermiques à haute température ;

5 - des propriétés des matériaux obtenus après densification desdites solutions insatisfaisantes du point de vue optique, notamment au niveau de la tenue de ces matériaux aux flux lumineux ;

 - des propriétés des matériaux obtenus
10 après densification desdites solutions insatisfaisantes du point de vue de la résistance chimique, empêchant un nettoyage répété desdits matériaux par des agents lessivants classiques et une exposition de ces matériaux à un environnement pollué;

15 - des propriétés des matériaux obtenus après densification desdites solutions insatisfaisantes du point de vue mécanique, lesdits revêtements présentant notamment une mauvaise adhésion à la surface argentée sur laquelle ils sont déposés.

20 L'invention a donc pour but de surmonter les inconvénients de l'art antérieur mentionné plus haut et de fournir notamment un procédé de préparation d'une solution sol-gel, dont les conditions opératoires seront choisies de telle sorte à permettre à l'issue du
25 procédé l'obtention d'une solution sol-gel stable dans le temps, de manière à rendre ce procédé applicable au niveau industriel.

 L'invention a également pour but une
solution sol-gel susceptible d'être obtenue par ce
30 procédé, qui outre ses propriétés de stabilité dans le temps, permet après traitement d'obtenir un matériau de

revêtement, en particulier, pour un substrat à base d'argent, qui présente :

- une bonne adhérence sur ledit substrat;
 - une bonne résistance chimique vis-à-vis
- 5 des polluants environnementaux, tels que les composés soufrés, et des agents de lavage classiquement utilisés pour nettoyer les surfaces;
- des propriétés optiques qui
- 10 n'amoindrissent pas celles du substrat sous-jacent.

L'invention a enfin pour but un procédé de préparation d'un matériau de revêtement présentant les avantages mentionnés ci-dessus et au matériau obtenu par ce procédé.

15 EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ainsi, l'invention a trait, selon un premier objet, à un procédé de préparation d'une solution sol-gel stable comprenant successivement les étapes suivantes :

- 20 a) préparer une solution sol-gel par mise en contact d'un ou plusieurs précurseurs moléculaires de métal et/ou de métalloïde avec un milieu comprenant un solvant organique;
- b) ajouter à la solution obtenue en a) au
- 25 moins un composé mercaptoorganosilane ;
- c) hydrolyser la solution obtenue en b) ;
- d) ajouter à la solution obtenue en c) un ou plusieurs agents complexants choisis parmi :
- les acides carboxyliques de formule R^1-
- 30 $COOH$ dans laquelle R^1 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de

carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, ou un groupe phényle ;

- les β -dicétones de formule $R^2\text{-COCH}_2\text{CO-R}^3$, dans laquelle R^2 et R^3 représentent indépendamment un
5 groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe phényle ;

- les hydroxamates de formule $R^4\text{-CO-NHOH}$, dans laquelle R^4 représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10
10 atomes de carbone, ou un groupe phényle.

Le procédé de l'invention permet avantageusement d'obtenir une solution sol-gel stable, c'est-à-dire une solution sol-gel présentant une
15 viscosité stable dans le temps. Grâce à ces conditions opératoires soigneusement choisies, la solution sol-gel obtenue par le procédé de l'invention peut être utilisée comme solution commerciale, destinée à être utilisée ultérieurement en vue d'être transformée en un
20 matériau hybride organique/inorganique. Du fait de sa stabilité à long terme, la solution sol-gel obtenue à l'issue de ce procédé permet d'obtenir, après traitement, des matériaux hybrides organiques/inorganiques présentant des propriétés
25 identiques à partir d'une même solution utilisée à différents stades de vieillissement.

En premier lieu, le procédé de l'invention comprend une étape de préparation d'une solution sol-gel par mise en contact d'un ou plusieurs précurseurs
30 moléculaires de métal et/ou de métalloïde avec un milieu comprenant un solvant organique.

Le métal peut être choisi dans un groupe constitué par les métaux de transition, les métaux lanthanides et les métaux dits post-transitionnels des colonnes IIIA et IVA de la classification périodique des éléments. L'élément métallique de transition peut être choisi parmi Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt). L'élément lanthanide peut être choisi parmi La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb. L'élément métallique post-transitionnel peut être choisi parmi les éléments du groupe IIIA Al, Ga, In et Tl et les éléments du groupe IVA Ge, Sn et Pb.

L'élément métalloïde est choisi avantageusement parmi Si, Se, Te.

Il peut s'agir également de toutes combinaisons entre métaux de transition, métaux lanthanides, métaux post-transitionnels et métalloïdes.

Les précurseurs moléculaires de métal ou de métalloïde peuvent se présenter sous forme de sels inorganiques de métal ou métalloïde tels que des halogénures (fluorures, chlorures, bromures, iodures), des nitrates ou des oxalates.

Les précurseurs moléculaires de métal ou de métalloïde peuvent se présenter également sous forme de composés organométalliques de métal ou métalloïde, tels que :

- des alcoxydes répondant à la formule $(RO)_nM$, dans laquelle M désigne le métal ou le métalloïde, n représente le nombre de ligands liés à M, ce nombre correspondant également au degré d'oxydation de M et R représente un groupe alkyle, linéaire ou

ramifié, pouvant comporter de 1 à 10 atomes de carbone ou un groupe phényle ;

- des composés organométalliques répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

- M représente un métal ou métalloïde ;

- X représente un groupe hydrolysable, tel qu'un groupe halogène, un groupe acétate, un groupe acétonate, un groupe acrylate, un groupe acétoxy, un groupe acryloxy, un groupe alcoolate OR' avec R' représentant un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, ou un groupe phényle ;

15 - R⁵ représente un ligand issu :

* d'un composé carboxyle de formule R⁶-COOH avec R⁶ représentant un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, ou un groupe phényle ;

20 * d'un composé β -dicétone R⁷-CO-CH₂-CO-R⁸ avec R⁷ et R⁸, identiques ou différents, représentant un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, ou un groupe phényle ;

25 * d'un composé phosphonate de formules R⁹-PO(OH)₂, R¹⁰-PO(OR¹¹)(OH) ou R¹²-PO(OR¹³)(OR¹⁴) dans lesquelles R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ et R¹⁴ identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, de

30

préférence de 1 à 10 atomes de carbone, ou un groupe phényle ;

* d'un composé hydroxamate de formule $R^{15}-CO(NHOH)$ dans laquelle R^{15} représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, ou un groupe phényle ;

* d'un composé organosilane, d'un composé sulfonate, d'un composé borate ou d'un composé de formule $HO-R^{16}-OH$, dans laquelle R^{16} représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, ou un groupe phénylène ;

- x et y étant des entiers choisis de manière à ce que (x+y) soit égale à la valence de M.

De préférence, les précurseurs de métal ou de métalloïde sont des alcoxydes de métal ou de métalloïde.

En particulier, lorsque le métalloïde est du silicium, le précurseur de silicium peut être un alcoxyde de silicium, tel que le tétraéthylorthosilicate $Si(OCH_2CH_3)_4$ ou le tétraméthylorthosilicate $Si(OCH_3)_4$.

Les précurseurs moléculaires de métal ou de métalloïde, tels que décrits ci-dessus, sont mis en contact avec un milieu comprenant un solvant organique, de manière à former une solution sol-gel.

De préférence, le solvant organique est choisi parmi :

- les monoalcools aliphatiques ou aromatiques, saturés ou insaturés, de formule $R^{17}-OH$, dans laquelle R^{17} représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone ou un groupe phényle ;
- les diols de formule $HO-R^{18}-OH$, dans laquelle R^{18} représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, ou un groupe phénylène.

A titre d'exemples de diols, on peut citer l'éthylène glycol, le diéthylène glycol ou encore le triéthylèneglycol.

Dans le cas où le précurseur moléculaire est un précurseur moléculaire de silicium, le solvant préféré utilisé pour dissoudre ce précurseur et former une solution sol-gel, est l'éthanol.

Selon l'invention, une fois que la solution sol-gel est préparée selon l'étape a), l'on y ajoute un composé mercaptoorganosilane répondant avantageusement à la formule suivante :



dans laquelle :

- R^{19} représente un groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes

de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, ou un groupe phénylène ;

- R^{20} représente un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone
- X^1 représente un groupe hydrolysable choisi parmi un halogène, un acétonate, un acrylate, un alcoolate de formule OR^{21} dans laquelle R^{21} représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone ;
- x' est un entier égal à 1 ou 2 ;
- y' est un entier égal à 0, 1 ou 2 ;
- la somme de x' et y' étant au maximum égal à 3.

De préférence, X^1 est un groupe OR^{21} tel que défini ci-dessus.

Le groupe R^{19} peut être, par exemple, un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone. Comme exemples de tels groupes, on peut citer le méthylène, l'éthylène, le propylène, le n-butylène, l'isobutylène, l'hexylène, le 2-éthylhexylène, le n-octylène, le décylène.

Le groupe R^{19} peut être également un groupe arylène comprenant de 6 à 20 atomes de carbone, tel que le phénylène ou le naphtylène.

Enfin, le groupe R^{19} peut être un groupe alkarylène tels que le xylylène, le tolylène ; un groupe cycloalkylène comprenant de 4 à 20 atomes de carbone tels que le cyclopentylène, le cyclohexylène,

le cyclobutylène ; un groupe aralkylène tels que le 2-phénylpropylène, le phényléthylène, le benzylène.

De préférence, le groupe R^{19} est un groupe alkylène comprenant de 1 à 10 atomes de carbone.

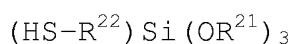
5

Le groupe R^{20} peut être un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, tels qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, octyle, 2-éthylhexyle, octadécyle.

10 Le groupe R^{20} peut être également un groupe cycloalkyle comprenant de 3 à 20 atomes de carbone, tels que le groupe cyclopentyle, le groupe cyclohexyle. Le groupe R^{20} peut être aussi un groupe aryle comprenant de 5 à 20 atomes de carbone, tels que le groupe phényle, 15 naphthyle, p-phénylphényle ; un groupe alkaryle tel qu'un groupe tolyle ou xylényle ; un groupe aralkyle tel qu'un groupe benzyle, un groupe phényléthyle, naphtylbutyle.

De préférence, R^{20} est un groupe alkyle, 20 linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, ou un groupe phényle.

De préférence, l'on utilise selon l'invention des composés mercaptoorganosilanes 25 répondant à la formule suivante :



dans laquelle R^{21} représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et R^{22} représente un groupe alkylène comprenant de 1 à 10 atomes de carbone.

Un composé particulier répondant à la définition donnée ci-dessus est le 3-mercaptopropyl-triméthoxysilane $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$.

5 Le composé mercaptoorganosilane peut être ajouté, dans la solution sol-gel préparée précédemment, directement sous forme pure ou sous une forme diluée, de préférence dans un solvant organique identique à celui utilisée pour la préparation de la solution sol-
10 gel de l'étape a).

Le composé mercaptoorganosilane est ajouté avantageusement dans la solution sol-gel préparée précédemment dans une proportion pouvant aller de 1 à 50 % en masse par rapport à la masse totale du (des)
15 précurseur(s) moléculaire(s) de métal et/ou de métalloïde utilisés dans l'étape a), de préférence de 1 à 12%, et plus précisément égal à 5% en masse.

Ce composé mercaptoorganosilane a pour fonction d'assurer, lors du dépôt de la solution sol-
20 gel obtenue à l'issue du procédé, une interaction forte entre la surface de dépôt, de préférence métallique, et la couche issue de la solution. Ce composé contribue notamment à renforcer la résistance à l'abrasion du matériau de revêtement obtenu après densification de la
25 couche déposée.

La solution obtenue à l'issue de l'étape b) est amenée à subir selon l'invention une hydrolyse. Cette hydrolyse est généralement assurée par ajout à la solution d'une quantité contrôlée d'eau, de préférence,
30 désionisée, et éventuellement acidifiée. Cette hydrolyse peut être assurée par ajout à la solution

d'une solution comprenant le solvant utilisé dans l'étape a) et éventuellement l'étape b) et de l'eau, de préférence désionisée et éventuellement acidifiée.

L'homme du métier choisira de manière
5 appropriée les conditions d'hydrolyse (quantité d'eau ajoutée, pH) en fonction de la nature et de la réactivité du ou des précurseurs moléculaires de métal et/ou de métalloïde.

Avantageusement, la quantité contrôlée
10 d'eau à ajouter (que ce soit sous forme d'eau uniquement ou sous forme d'une solution telle que mentionnée ci-dessus) sera déterminée de manière à obtenir un taux d'hydrolyse allant de 0,1 à 15, le taux d'hydrolyse représentant le rapport molaire entre l'eau
15 ajoutée et les précurseurs moléculaires présents dans la solution obtenue en a).

Cette étape est nécessaire pour assurer l'hydrolyse des précurseurs et du composé mercaptoorganosilane et ainsi former un réseau d'oxy-
20 hydroxyde de silicium et de métal ou de métalloïde.

En particulier, lorsque la solution obtenue comprend un précurseur moléculaire de silicium, tel que le tétraéthylorthosilicate, et un composé mercaptoorganosilane, l'étape d'hydrolyse contrôlée
25 sera réalisée, de préférence, par ajout d'une solution aqueuse acide HCl ou HNO₃, à un pH pouvant aller de 1 à 6, et avec un taux d'hydrolyse pouvant aller de 1 à 10.

Après l'hydrolyse, l'on ajoute, selon
30 l'invention, à la solution sol-gel un ou plusieurs agents complexants choisis parmi les acides

carboxyliques, les composés β -dicétones, les composés hydroxamates tels que définis ci-dessus.

Les acides carboxyliques répondent généralement selon l'invention à la formule $R^1\text{-COOH}$,
5 dans laquelle R^1 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, ou un groupe phényle. Des exemples d'acides carboxyliques appropriés sont l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide
10 butyrique, l'acide valérique, l'acide iso-valérique, l'acide hexanoïque, l'acide heptanoïque, l'acide octanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide décanoïque, l'acide undécanoïque, l'acide laurique, l'acide tridécanoïque, l'acide myristique et l'acide lactique.
15 De préférence, l'acide acétique sera choisi.

Les composés β -dicétones répondent généralement selon l'invention à la formule $R^2\text{-CO-CH}_2\text{-CO-R}^3$, dans laquelle R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle comprenant de 1 à 30
20 atomes de carbone ou un groupe phényle. Des exemples de composés β -dicétones appropriés sont l'acétylacétone et ses dérivés.

Comme exemples de composés hydroxamate, on peut citer l'acide acétohydroxamique.

25 Le ou les agents complexants sont ajoutés, avantageusement, en une proportion permettant d'obtenir un taux de complexation allant de 1 à 20, ce taux de complexation étant défini comme le rapport molaire entre le ou les agents complexants ajoutés et le ou les
30 précurseurs moléculaires présents dans la solution a).

L'ajout de ces agents complexants a pour effet de stabiliser la solution sol-gel obtenue après hydrolyse.

La solution obtenue après ajout des agents
5 complexants peut être, de manière facultative, diluée avec un solvant organique identique à celui utilisée dans l'étape a), ce qui peut contribuer encore à renforcer la stabilité de la solution sol-gel obtenue à l'issue du procédé de l'invention. Le taux de dilution
10 peut s'échelonner de 1 à 5 % en masse.

Les solutions sol-gel obtenues à l'issue de cette étape sont limpides et transparentes et restent stables pendant au moins 4 mois, c'est-à-dire que, pendant cet intervalle, le revêtement issu de cette
15 solution traitante présente les mêmes propriétés de protection qu'avec une solution traitante fraîchement synthétisée. Ces solutions sol-gel présentent l'avantage ainsi de pouvoir être utilisées pendant plusieurs mois.

20 Ainsi, l'invention a également pour objet une solution sol-gel susceptible d'être obtenue par le procédé tel que décrit ci-dessus.

Selon un mode de réalisation particulier de
25 l'invention, lorsque le précurseur moléculaire est un précurseur de silicium, le procédé de l'invention comprend avantageusement les étapes suivantes :

- préparer une solution sol-gel par mise en contact d'un précurseur moléculaire de silicium, tel
30 que le tétraéthylorthosilicate $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ avec un solvant alcoolique aliphatique, tel que l'éthanol ;

- ajouter à la solution obtenue ci-dessus un composé mercaptoorganosilane, tel que le 3-mercaptopropyl-triméthoxysilane ;
 - hydrolyser la solution obtenue ci-dessus
5 par ajout d'une solution aqueuse acide, en une proportion telle que le taux d'hydrolyse se situe de 1 à 15, par exemple de 1 à 10, de préférence est égal 5 ;
 - ajouter à la solution hydrolysée obtenue ci-dessus un agent complexant du type acide
10 carboxylique, tel que l'acide acétique, en une proportion telle que le taux molaire de complexation se situe de 1 à 20, de préférence est égal à 4 ;
 - diluer la solution complexée obtenue ci-dessus, par exemple à 4% en masse équivalent SiO_2 , avec
15 un solvant alcoolique identique à celui utilisée dans la première étape, ce solvant étant de préférence l'éthanol.
- Les solutions sol-gel sont susceptibles,
- 20 après dépôt sur un substrat, en particulier, métallique, tel qu'un substrat à base d'argent, et traitement de ladite solution déposée, de donner un matériau de revêtement qui présente les propriétés avantageuses suivantes :
- 25 - une bonne adhérence sur ladite surface ;
 - une bonne résistance chimique vis-à-vis des polluants environnementaux, tels que les composés soufrés, et des agents de lavage classiquement utilisés pour nettoyer des surfaces, par exemple de miroir ;
 - 30 - des propriétés optiques qui n'amoindrissent pas celles du substrat sous-jacent.

Ainsi, l'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un matériau de revêtement à partir de ladite solution sol-gel préparée selon
5 l'invention, lequel procédé comprend successivement les étapes suivantes :

- déposer sur un substrat au moins une couche d'une solution sol-gel telle que préparée selon le procédé décrit ci-dessus ;
- 10 - réticuler-densifier la ou lesdites couches déposées.

Ainsi, selon l'invention, la solution est déposée sur un substrat sous forme d'une ou plusieurs
15 couches.

De préférence, le substrat est un substrat métallique, plus particulièrement un substrat à base d'argent.

Cette solution peut être déposée selon
20 diverses techniques de dépôt, parmi lesquelles on peut citer :

- le trempage-retrait (connu sous la terminologie anglaise « dip-coating ») ;
- l'enduction centrifuge (connue sous la
25 terminologie anglaise « spin-coating ») ;
- l'enduction laminaire (connue sous la terminologie anglaise « laminar-flow-coating ou meniscus coating ») ;
- la pulvérisation ou l'épandage (connue
30 sous la terminologie anglaise « spray-coating ») ;

- l'engobage (connu sous la terminologie anglaise « slip coating ») ;
- l'enduction au rouleau (connue sous la terminologie « roll to roll process ») ;
- 5 - l'enduction au pinceau (connue sous la terminologie anglaise « paint coating ») ;
- la sérigraphie (connue sous la terminologie anglaise « screen printing ») ;
- les techniques utilisant un couteau
- 10 horizontal pour le dépôt (connue sous la terminologie anglaise « tape-coating »).

De préférence, la ou les couches de solution est (sont) déposée(s) par trempage-retrait ou enduction centrifuge.

- 15 Après dépôt, la couche de solution sol-gel est amenée à subir, selon l'invention, un traitement de réticulation-densification destiné à transformer ladite couche en un matériau oxyde comprenant notamment des liaisons -M-O-Si- et -Si-O-Si-, M répondant à la même
- 20 définition que celle donnée ci-dessus.

- Selon l'invention, cette étape de réticulation-densification peut être réalisée en particulier par un traitement thermique à température modérée, peu élevée, par exemple, de 100°C à 300°C, de
- 25 préférence autour de 200°C, sous air ou sous gaz inerte (tel que de l'azote et/ou de l'argon, pendant une durée pouvant aller de 2 à 150 minutes, de préférence de 15 à 60 minutes, par exemple à 200°C pendant 30 minutes.

- Cette étape de réticulation-densification
- 30 peut être également réalisée par insolation aux rayons infrarouges. Les rayonnements permettent de chauffer la

couche déposée à une température allant de 120 à 300°C, de préférence autour de 200°C, sous air et/ou sous gaz inerte. De préférence, le rayonnement infrarouge est maintenu pendant une durée allant de 2 à 150 minutes, de préférence de 12 à 60 minutes, par exemple à 200°C pendant 30 minutes. Cette technique, lorsqu'elle est utilisée avec un substrat en argent, tel qu'un miroir, présente l'avantage de ne pas engendrer d'élévation notable de température du substrat du fait des propriétés hautement réfléchissantes de l'argent dans le domaine spectral infrarouge.

Selon une variante de l'invention, l'étape de réticulation-densification peut être réalisée par une insolation aux rayons UV de la couche déposée, par exemple à une longueur d'onde allant de 180 à 350 nm. De manière pratique, l'insolation aux rayons UV s'effectue en soumettant la couche déposée au rayonnement d'une lampe UV, par exemple une lampe à vapeur de mercure ou lampe excimère. Ladite insolation aux UV est généralement réalisée avec une énergie allant de 5 à 10 J/cm², de préférence de 5 à 6 J/cm², pendant une durée allant de 10 secondes à 10 minutes, de préférence, de 30 secondes à 5 minutes.

Enfin, l'étape de réticulation-densification peut être réalisée par toute autre méthode de réticulation permettant d'effectuer la réticulation voulue à température ambiante ou à température modérée (c'est-à-dire une température inférieure à 300°C).

Des techniques de réticulation, tels que l'irradiation par un faisceau laser, par un faisceau

d'électrons ou d'ions ou encore par énergie micro-ondes peuvent être également envisagées.

Notons que, avant dépôt de la solution sol-gel sur le substrat, ce dernier peut être
5 avantageusement soumis à un traitement de surface destiné à améliorer l'adhésion de la couche de solution sol-gel au substrat.

Ce traitement de surface peut consister, par exemple, en un nettoyage de la surface avec une
10 solution aqueuse acide, telle qu'une solution aqueuse comprenant de l'acide orthophosphorique suivie d'un rinçage et d'un séchage de ladite surface.

Une solution de traitement de surface efficace, notamment lorsque le substrat est un substrat
15 à base d'argent est une solution aqueuse d'acide fort, tel qu'une solution d'acide orthophosphorique, à laquelle l'on ajoute du thiourée.

Le matériau de revêtement obtenu selon
20 l'invention constitue avantageusement un matériau de protection pour des substrats métalliques, notamment à base d'argent, telles que les miroirs, permettant notamment une protection de celles-ci vis-à-vis des polluants environnementaux tout en préservant leurs
25 propriétés optiques et présentant d'excellentes propriétés mécaniques, telles qu'une excellente résistance à l'abrasion. Ce matériau de revêtement se présente sous la forme d'un matériau solide présentant des liaisons M-O-Si et Si-O-Si et également des
30 liaisons organiques Si-R-SH (issues du composé mercaptoorganosilane), ce matériau pouvant être ainsi

qualifié de matériau hybride organique-inorganique. Les groupes Si-R-SH permettent notamment une excellente adhésion aux substrats métalliques.

5 L'invention a ainsi trait également à un substrat métallique, notamment à base d'argent, revêtu en tout ou partie d'une couche en un matériau de revêtement tel que défini ci-dessus et à un miroir comprenant un tel substrat.

10 Pour ce type d'application, la couche en matériau de revêtement tel que défini ci-dessus présentera avantageusement une épaisseur pouvant aller de 10 à 500 nm, de préférence de 100 à 200 nm, par exemple de 150 nm.

15 L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'un matériau tel que défini ci-dessus pour la protection d'un substrat à base d'argent, en particulier d'un miroir.

20 On précise que, par substrat à base d'argent, on entend généralement selon l'invention, un substrat de nature métallique, minéral ou organique, dont au moins une des faces est revêtue d'une couche d'argent, d'épaisseur pouvant aller de 0,1 μm à
25 quelques centaines de micromètres ou encore un substrat en argent massif.

Les matériaux de revêtement de l'invention utilisés en tant que matériaux protecteurs d'une surface à base d'argent d'un miroir présentent les
30 avantages suivants :

- un effet protecteur exceptionnel en atmosphère oxydante ;
 - une bonne tenue au flux lumineux de lampes flashes d'éclairement ;
 - 5 - une tenue mécanique définie par une résistance à l'abrasion « modérée » selon la norme US-MIL-A-A-113-C caractérisée par une absence de dommages de la couche en matériau de revêtement après 50 passages ;
 - 10 - une adhésion définie par une résistance à l'arrachage selon la norme US-MIL-C-0675-C caractérisée par une absence de dommages de la couche en matériau de revêtement après l'arrachage d'un ruban adhésif normalisé ;
 - 15 - une tenue chimique caractérisée par une résistance aux produits d'entretien courants aux acides, bases et aux solvants organiques (tels que l'acétone, l'éthanol).
- Des matériaux particulièrement efficaces
- 20 sont ceux fabriqués à partir d'une solution sol-gel obtenue par le procédé comprenant les étapes successives suivantes :
- préparer une solution sol-gel par mise en contact d'un précurseur moléculaire de silicium, tel
 - 25 que le tétraéthylorthosilicate $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ avec un solvant alcoolique aliphatique, tel que l'éthanol ;
 - ajouter à la solution obtenue ci-dessus un composé mercaptoorganosilane, tel que le 3-mercaptopropyl-triméthoxysilane ;
 - 30 - hydrolyser la solution obtenue ci-dessus par ajout d'une solution aqueuse acide, en une

proportion telle que le taux d'hydrolyse se situe de 1 à 15, de préférence de 3 à 10, de préférence encore est égal 5 ;

5 - ajouter à la solution hydrolysée obtenue ci-dessus un agent complexant du type acide carboxylique, tel que l'acide acétique, en une proportion telle que le taux de complexation se situe de 1 à 20, de préférence de 3 à 20, de préférence encore est égal à 4 ;

10 - diluer la solution complexée obtenue ci-dessus avec un solvant alcoolique identique à celui utilisée dans la première étape, ce solvant étant de préférence l'éthanol ;

15 - déposer ladite solution sol-gel sur un substrat ;

- faire subir un traitement de réticulation-densification à ladite solution sol-gel déposée pour donner un matériau à base de SiO₂.

20 L'invention va maintenant être décrite en référence à l'exemple suivant donné à titre illustratif et non limitatif.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

25 - La figure 1 est une vue en coupe longitudinale d'un substrat métallique revêtu sur une des faces d'une couche en un matériau de revêtement conforme à l'invention ;

30 - La figure 2 représente un graphique représentant la valeur de la réflexion spéculaire (R) à 8° en fonction de la longueur d'onde (λ) en nm pour un

substrat en inox revêtu d'une couche en argent, elle-même revêtue d'une couche en matériau de revêtement selon l'invention ;

5 - La figure 3 représente un graphique représentant la valeur de la réflexion spéculaire moyenne relative (R') entre 400 et 1000 nm en fonction de la durée d'exposition dans un four UV-ozone (t) pour un substrat en inox revêtue d'une couche en argent, elle-même revêtue d'une couche en matériau de
10 revêtement selon l'invention ;

 - La figure 4 représente un graphique représentant la valeur de la réflexion spéculaire (R) à 8° en fonction de la longueur d'onde (λ) en nm et après 10 000 tirs de lampes flashes pour un substrat en inox
15 revêtue d'une couche en argent, elle-même revêtue d'une couche en matériau de revêtement selon l'invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Cet exemple illustre la préparation d'un matériau de revêtement destiné à une surface argentée
20 d'un réflecteur.

La préparation d'un tel matériau comprend :

- la préparation de la solution sol-gel précurseur du matériau et la préparation de surface de l'argenteure ;
- 25 - le dépôt de ladite solution suivi d'un traitement de réticulation-densification.

a) Préparation de la solution sol-gel précurseur du matériau

Dans un tricol, on place de
5 tétraéthylorthosilicate $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ dans de l'éthanol absolu, la proportion de tétraéthylorthosilicate étant de 51,3% en masse par rapport à la masse totale de la solution résultante. Cette solution est agitée jusqu'à dissolution du tétraéthylorthosilicate. Ensuite, on
10 ajoute à la solution du 3-mercaptopropyl-triméthoxysilane $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, la proportion de 3-mercaptopropyl-triméthoxysilane étant de 5% en masse par rapport à la masse de tétraéthylorthosilicate. La solution résultante est agitée durant 30 minutes.
15 Lorsque le 3-mercaptopropyl-triméthoxysilane est complètement solubilisé dans la solution, on ajoute une solution comprenant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (pH=1) et de l'éthanol absolu dans les proportions 53,3/46,7, la quantité de la solution
20 agitée étant déterminée de manière à avoir un taux d'hydrolyse de 5, ledit taux d'hydrolyse, correspondant au rapport du nombre de mole d'eau ajouté sur le nombre de mole de tétraorthosilicate. La solution hydrolysée est placée sous agitation magnétique pendant 3 heures,
25 puis à température ambiante sans agitation pendant 21 heures. On ajoute de l'acide acétique, en une quantité permettant d'obtenir un taux de complexation de 4, ledit taux de complexation correspondant au rapport du nombre de mole d'acide acétique ajouté sur le nombre de
30 moles de tétraéthylorthosilicate. Après 3 h d'agitation

magnétique, la solution est diluée avec de l'éthanol absolu à environ 4% en masse d'équivalent SiO_2 .

5 b) Dépôt de la solution sol-gel sur un substrat à base
 d'argent

Le substrat de dépôt est un substrat métallique (référéncé 1 sur la figure 1) en inox carré de 5 cm de côté et recouvert d'une couche d'argent
10 d'épaisseur 10 μm fabriqué par galvanoplastie.

Avant dépôt, ce substrat est immergé pendant 2 minutes dans une solution de traitement de surface comprenant :

- une solution aqueuse d'acide
15 orthophosphorique à 84% (H_3PO_4) ;
- 3,8 % en masse de thiourée H_2NCSNH_2 ;
- 0,5 % en masse de Triton*100.

Le substrat est ensuite retiré de la solution de traitement de surface, rincée abondamment
20 avec de l'eau désionisée, puis séchée à l'éthanol absolu.

Ensuite, l'on procède au dépôt par trempage-retrait d'une couche de solution sol-gel dont la préparation est explicitée dans le paragraphe a) ci-
25 dessus. Pour ce faire, le substrat est immergé dans la solution. Après une minute de stabilisation, le substrat est retiré de la solution avec une vitesse constante de retrait de 25 cm.min^{-1} environ. Après deux minutes de séchage à température ambiante et pression
30 atmosphérique, une couche homogène sol-gel recouvre la surface en argent du substrat en inox.

La couche de solution sol-gel ainsi obtenue est ensuite densifiée par une insolation aux rayonnements infrarouges sous air permettant de chauffer la couche recouvrant la surface en argent à 200°C pendant 30 minutes, à l'issue de laquelle l'on obtient une couche en un matériau de revêtement (référéncée 3 sur la figure 1) présentant une épaisseur de 140 nm environ.

Le matériau de revêtement a fait l'objet d'analyses spectrales de manière à déterminer ses propriétés, les résultats de ces analyses étant consignés sur les figures 2 à 4.

Une première analyse, dont les résultats sont regroupés sur la figure 2, a consisté à mesurer les valeurs de réflexion spéculaire en fonction de la longueur d'onde respectivement pour :

- un substrat en inox tel que défini ci-dessus non revêtu d'un matériau de revêtement conforme à l'invention (courbe a sur la figure 2) ;

- un substrat en inox tel que défini ci-dessus revêtu d'un matériau de revêtement conforme à l'invention, dont la préparation est explicitée ci-dessus (courbe b sur la figure 2).

Il apparaît sur la figure 2 à la vue des courbes a) et b) une très faible perte de la réflexion spéculaire, ce qui démontre que la couche en matériau de revêtement de l'invention n'altère pas les propriétés de réflexion spéculaire de la surface en argent sous-jacente.

Ces résultats permettent de démontrer que les matériaux de revêtement de l'invention permettent de préserver les propriétés de réflexion spéculaire d'une surface en argent.

5

Une deuxième analyse, dont les résultats sont regroupés sur la figure 3, a consisté à mesurer, pour différentes longueurs d'onde allant de 400 à 1000 nm les valeurs de réflexion spéculaire à 8° en ambiance
10 très corrosive dans un four UV-ozone respectivement pour :

- un substrat en inox tel que défini ci-dessus non revêtu d'un matériau de revêtement conforme à l'invention (courbe a sur la figure 3) ;
- 15 - un substrat en inox tel que défini ci-dessus revêtu d'un matériau de revêtement conforme à l'invention, dont la préparation est explicitée ci-dessus (courbe b sur la figure 3).

Il apparaît sur la figure 3, que pour le
20 substrat en inox revêtu d'une couche en matériau de revêtement, la réflexion spéculaire moyenne relative n'est pas modifiée durant les 45 minutes d'exposition, tandis que, pour le substrat non revêtu d'un matériau de revêtement, la réflexion spéculaire moyenne relative
25 diminue très fortement après 5 minutes d'exposition.

Ces résultats permettent de démontrer l'effet protecteur du matériau de revêtement conforme à l'invention dans des conditions de haute corrosivité.

30 Une troisième analyse, dont les résultats sont regroupés sur la figure 4, a consisté à mesurer,

pour un substrat revêtu d'un matériau de revêtement conforme à l'invention, la réflexion spéculaire R en fonction de la longueur d'onde (λ) avant et après exposition au flux lumineux de lampes flashes (10 000
5 tirs avec une densité de flux de 25 kW.m^{-2} dans le visible).

On observe que le substrat revêtu d'un matériau de revêtement conforme à l'invention (courbe b sur la figure) conserve un niveau de réflexion élevé
10 après exposition et une très faible perte de réflexion par rapport au substrat non revêtu (courbe a sur la figure 4).

De plus, d'autres tests destinés à mettre
15 en avant les propriétés de résistance chimique et les propriétés mécaniques des matériaux de revêtement de l'invention ont également été menés.

De ces tests, il ressort que les substrats
20 revêtus d'un matériau de revêtement conforme à l'invention sont inertes aux acides forts, HCl 12M, à l'acide acétique pur, aux bases, NaOH 1M, à une solution ammoniacale à 28%, aux savons classiques et aux solvants organiques, tels que les alcools et
25 l'acétone.

Il ressort également que les matériaux de revêtement de l'invention résistent à la gomme de laboratoire et à l'arrachage au ruban adhésif. Ils ne
30 sont également pas endommagés par le test « modéré » de

la norme US-MIL-C-0675-C, c'est-à-dire après 50 passages avec une pression de 1 lb.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'une solution sol-gel stable comprenant successivement les étapes suivantes :

- 5 a) préparer une solution sol-gel par mise en contact d'un ou plusieurs précurseurs moléculaires de métal et/ou de métalloïde avec un milieu comprenant un solvant organique;
- b) ajouter à la solution obtenue en a) au
- 10 moins un composé mercaptoorganosilane ;
- c) hydrolyser la solution obtenue en b) ;
- d) ajouter à la solution obtenue en c) un ou plusieurs agents complexants choisis parmi :
- les acides carboxyliques de formule $R^1\text{-COOH}$, dans laquelle R^1 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;
 - les β -dicétones de formule $R^2\text{-COCH}_2\text{CO-R}^3$, dans laquelle R^2 et R^3 représentent indépendamment un
 - 20 groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe phényle ;
 - les hydroxamates de formule $R^4\text{-CO-NHOH}$, dans laquelle R^4 représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle.

25

2. Procédé de préparation d'une solution sol-gel selon la revendication 1, dans lequel le précurseur moléculaire de métal est un précurseur moléculaire choisi parmi les précurseurs de métal de

30 transition, de métal lanthanide, de métal post-transitionnel.

3. Procédé de préparation d'une solution sol-gel selon la revendication 2, dans lequel le métal de transition est choisi parmi Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt.

4. Procédé de préparation d'une solution sol-gel selon la revendication 2, dans lequel le métal lanthanide est choisi parmi La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb.

5. Procédé de préparation d'une solution sol-gel selon la revendication 2, dans lequel le métal post-transitionnel est choisi parmi les éléments du groupe IIIA Al, Ga, In et Tl et les éléments du groupe IVA Ge, Sn et Pb.

6. Procédé de préparation d'une solution sol-gel selon la revendication 1, dans lequel le précurseur moléculaire de métalloïde est un précurseur moléculaire de silicium, de sélénium ou de tellure.

7. Procédé de préparation d'une solution sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le précurseur moléculaire de métal ou de métalloïde est un sel inorganique de métal ou de métalloïde.

8. Procédé de préparation d'une solution sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à

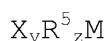
6, dans lequel le précurseur moléculaire de métal ou de métalloïde est un composé organométallique de métal ou de métalloïde.

5 9. Procédé de préparation d'une solution sol-gel selon la revendication 8, dans lequel le composé organométallique de métal ou de métalloïde est un alcoxyde répondant à la formule $(RO)_nM$, dans laquelle M désigne le métal ou le métalloïde, n
10 représente le nombre de ligands liés à M, ce nombre correspondant également au degré d'oxydation de M et R représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, pouvant comporter de 1 à 10 atomes de carbone, ou un groupe phényle.

15

10. Procédé de préparation d'une solution sol-gel selon la revendication 8, dans lequel le composé organométallique de métal ou de métalloïde répond à la formule suivante :

20



dans laquelle :

- M représente un métal ou métalloïde ;
- X représente un groupe hydrolysable ;
- R^5 représente un ligand issu :

25

* d'un composé carboxyle de formule R^6-COOH avec R^6 représentant un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;

* d'un composé β -dicétone $R^7-CO-CH_2-CO-R^8$
30 avec R^7 et R^8 , identiques ou différents, représentant un

groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;

* d'un composé phosphonate de formules $R^9-PO(OH)_2$, $R^{10}-PO(OR^{11})(OH)$ ou $R^{12}-PO(OR^{13})(OR^{14})$ dans
5 lesquelles R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} et R^{14} identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;

* d'un composé hydroxamate de formule $R^{15}-CO(NHOH)$ dans laquelle R^{15} représente un groupe alkyle,
10 linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;

* d'un composé organosilane, d'un composé sulfonate, d'un composé borate ou d'un composé de
15 formule $HO-R^{16}-OH$, dans laquelle R^{16} représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phénylène ;

- x et y étant des entiers positifs choisis de manière à ce que (x+y) soit égal à la valence de M.

20

11. Procédé de préparation d'une solution sol-gel stable selon la revendication 10, dans lequel le groupe hydrolysable X est un groupe halogène, un groupe acétate, un groupe acétonate, un groupe
25 acrylate, un groupe acryloxy ou un groupe alcoolate OR' avec R' représentant un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, ou un groupe phényle.

30

12. Procédé de préparation d'une solution sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à

11, dans lequel le solvant organique mis en œuvre dans l'étape a) est choisi parmi :

- les monoalcools aliphatiques ou aromatiques, saturés ou insaturés, de formule $R^{17}-OH$, dans laquelle R^{17} représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;
- les diols de formule $HO-R^{18}-OH$, dans laquelle R^{18} représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phénylène.

13. Procédé de préparation d'une solution sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le composé mercaptoorganosilane répond à la formule suivante :

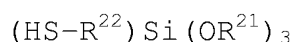


dans laquelle :

- R^{19} représente un groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phénylène ;
- R^{20} représente un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- X^1 représente un groupe hydrolysable choisi parmi un halogène, un acétonate, un acrylate, un alcoolate de formule OR^{21} dans laquelle R^{21} représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone ;
- x' est un entier égal à 1 ou 2 ;

- y' est un entier égal à 0, 1 ou 2 ;
- la somme de x' et y' étant au maximum égale à 3.

14. Procédé de préparation d'une solution
5 sol-gel selon la revendication 13, dans lequel le
composé mercaptoorganosilane répond à la formule
suivante :



dans laquelle R^{21} représente un groupe alkyle comprenant
10 de 1 à 10 atomes de carbone et R^{22} représente un groupe
alkylène comprenant de 1 à 10 atomes de carbone.

15. Procédé de préparation d'une solution
sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à
15 14, dans lequel le composé mercaptoorganosilane est
ajouté dans une proportion allant de 1 à 50 % en masse
par rapport à la masse totale du (des) précurseur(s)
moléculaire(s) de métal et/ou de métalloïde utilisés
dans l'étape a).

20

16. Procédé de préparation d'une solution
sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à
15, dans lequel l'étape d'hydrolyse est réalisée par
ajout d'une solution aqueuse ou d'une solution
25 comprenant le solvant utilisée dans l'étape a) et de
l'eau.

17. Procédé de préparation d'une solution
sol-gel selon la revendication 16, dans lequel l'étape
30 d'hydrolyse se déroule à pH acide.

18. Procédé de préparation d'une solution sol-gel selon la revendication 16 ou 17, dans lequel l'eau est ajoutée en une quantité déterminée de manière à obtenir un taux d'hydrolyse allant de 0,1 à 15, le
5 taux d'hydrolyse représentant le rapport molaire entre l'eau ajoutée et le (les) précurseur(s) moléculaire(s) présents dans la solution obtenue en a).

19. Procédé de préparation d'une solution
10 sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel les acides carboxyliques sont choisis parmi l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérique, l'acide iso-valérique, l'acide hexanoïque, l'acide heptanoïque, l'acide
15 octanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide décanoïque, l'acide undécanoïque, l'acide laurique, l'acide tridécanoïque, l'acide myristique et l'acide lactique.

20. Procédé de préparation d'une solution
20 sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel le composé β -dicétone est l'acétylacétone.

21. Procédé de préparation d'une solution
25 sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel le ou les agents complexants sont ajoutés en une proportion permettant d'obtenir un taux de complexation allant de 1 à 20, ce taux de complexation étant défini comme le rapport molaire
30 entre le ou les agents complexants ajoutés et le ou les précurseurs moléculaires de l'étape a).

22. Procédé de préparation d'une solution sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, comprenant, en outre, après l'étape d), une étape
5 de dilution avec un solvant organique identique à celui utilisé dans l'étape a).

23. Procédé de préparation d'une solution sol-gel selon la revendication 1, comprenant, lorsque
10 le précurseur moléculaire est un précurseur de silicium, les étapes suivantes :

- préparer une solution sol-gel par mise en contact d'un précurseur moléculaire de silicium, tel que le tétraéthylorthosilicate $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ avec un
15 solvant alcoolique aliphatique, tel que l'éthanol;

- ajouter à la solution obtenue ci-dessus un composé mercaptoorganosilane, tel que le 3-mercaptopropyl-triméthoxysilane ;

- hydrolyser la solution obtenue ci-dessus
20 par ajout d'une solution aqueuse acide, en une proportion telle que le taux d'hydrolyse se situe de 1 à 15;

- ajouter à la solution hydrolysée obtenue ci-dessus un agent complexant du type acide
25 carboxylique, tel que l'acide acétique, en une proportion telle que le taux de complexation se situe de 1 à 20;

- diluer la solution complexée obtenue ci-dessus avec un solvant alcoolique aliphatique identique
30 à celui utilisée dans la première étape.

24. Solution sol-gel susceptible d'être obtenue par un procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 23.

- 5 25. Procédé de préparation d'un matériau de revêtement comprenant successivement les étapes suivantes :
- déposer sur un substrat au moins une couche d'une solution sol-gel tel que préparé selon le
- 10 procédé défini dans les revendications 1 à 23;
- réticuler-densifier la ou lesdites couches déposées.

26. Procédé de préparation d'un matériau de revêtement selon la revendication 25, dans lequel le

15 substrat est un substrat métallique.

27. Procédé de préparation d'un matériau de revêtement selon la revendication 25, dans lequel le

20 substrat métallique est à base d'argent.

28. Procédé de préparation d'un matériau de revêtement selon l'une quelconque des revendications 25 à 27, comprenant, en outre, avant l'étape de dépôt, une

25 étape de traitement de surface du substrat comprenant le nettoyage de ce substrat par une solution aqueuse acide comprenant du thiourée.

29. Procédé de préparation d'un matériau de revêtement selon l'une quelconque des revendications 25 à 28, dans lequel le dépôt d'au moins un couche sur le

30

substrat s'effectue par trempage-retrait, par enduction centrifuge ou par enduction laminaire.

30. Procédé de préparation d'un matériau de revêtement selon l'une quelconque des revendications 25 à 29, dans lequel l'étape de réticulation-densification est réalisée par un traitement thermique à une température allant de 100°C à 300°C.

31. Procédé de préparation d'un matériau de revêtement selon l'une quelconque des revendications 25 à 29, dans lequel l'étape de réticulation-densification est réalisée par insolation aux rayons infrarouges.

32. Procédé de préparation d'un matériau de revêtement selon l'une quelconque des revendications 25 à 29, dans lequel l'étape de réticulation-densification est réalisée par une insolation aux rayons UV.

33. Matériau de revêtement susceptible d'être obtenu par un procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 25 à 32.

34. Substrat métallique (1) revêtu en tout ou partie par une couche en un matériau de revêtement (3) tel que défini à la revendication 33.

35. Substrat métallique selon la revendication 34, qui est à base d'argent.

36. Substrat métallique selon la revendication 34 ou 35, dans lequel la couche en matériau de revêtement présente une épaisseur allant de 10 à 500 nm, de préférence de 100 à 200 nm.

5

37. Miroir ou réflecteur comprenant un substrat tel que défini selon l'une quelconque des revendications 34 à 36.

10

38. Utilisation d'un matériau de revêtement tel que défini selon la revendication 33 pour la protection d'un substrat à base d'argent, en particulier d'un miroir ou d'un réflecteur.

1/1

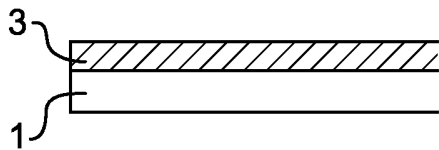


FIG. 1

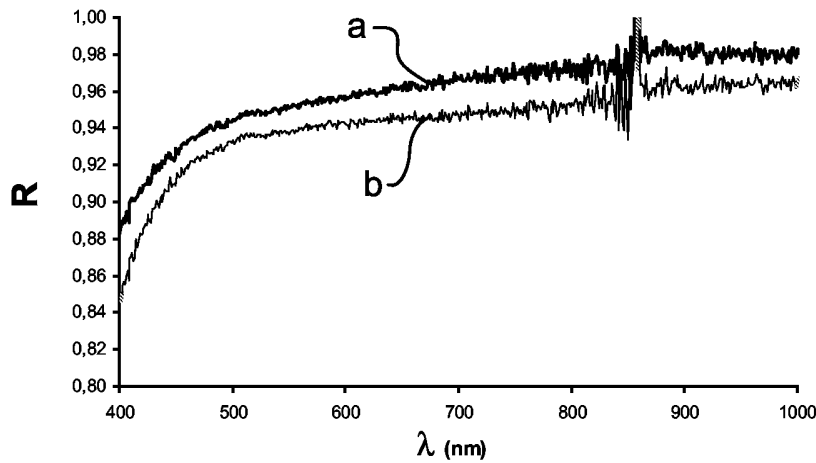


FIG. 2

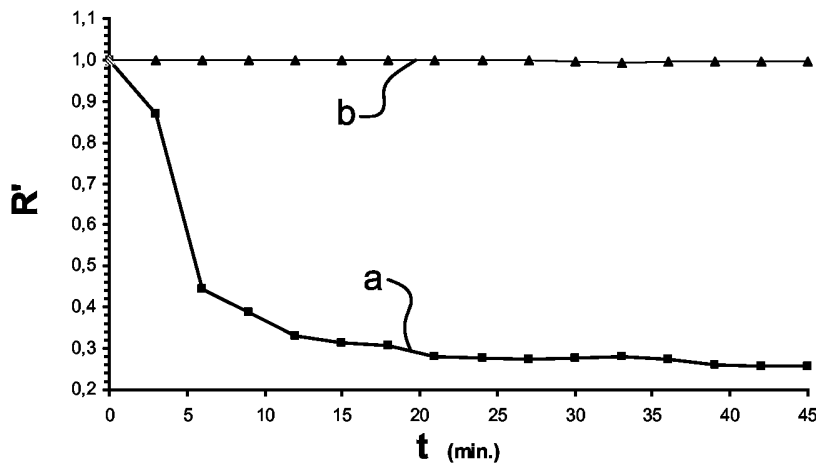


FIG. 3

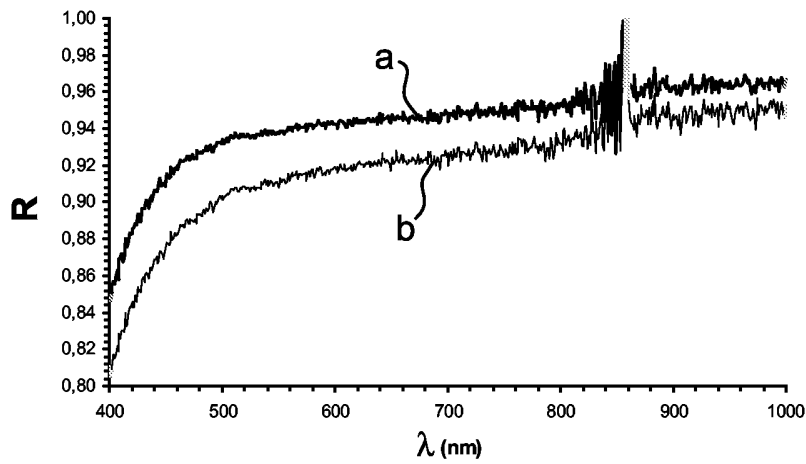


FIG. 4