

## Protavic SG FP : des sol-gels pour couches minces photochromes rapides - Protavic SG FP, sol-gels for thin film coating with fast photochromic response

**B. SAHUT, P. ROY**

*Protavic -Paris*

Existing photochromic glasses become dark in a couple of minutes, and get back to the original colour in about the same time.

Sol-gel chemistry allows the preparation of hybrid inorganic/organic material. The organic part can be adjusted to modify the hydrophobicity / hydrophilicity of the internal matrix of the material.

Some organic photochromic molecules have the properties to have their ionisation status modified while they change colour.

By an appropriate formulation of the sol-gel solution it has been possible to get a good solubility of the organic photochromic molecule in the solution and in the matrix. Moreover the time to coloration or discoloration has been drastically reduced down to a couple of second.

More generally hybrid sol-gel coating allows the modification of the surface properties of glasses to get materials with improved properties: resistance to alkaline environment; conductivity; hydrophobic surface...

Les produits sol-gel permettent de déposer une grande variété de films de toutes sortes à la surface de différents types de substrats, notamment des pièces de verre. Avec de telles couches minces, il est ainsi possible de donner de nouvelles propriétés physico-chimiques aux substrats. On obtient alors un nouveau matériau, un matériau «sol-gel».

Le procédé sol-gel permet la préparation de matrices qui peuvent présenter des propriétés chimiques et mécaniques très variées. Ainsi, des produits sol-gel inorganiques donneront plutôt des matrices rigides, alors que des produits sol-gel hybrides donneront plutôt des matrices souples. En outre, en fonction des liaisons chimiques présentes au sein de la matrice (groupements hydroxyle, alkyl, aryl, amine...), les matrices présentent des comportements chimiques très différents.

L'utilisation de la voie sol-gel pour préparer de nouveaux matériaux permet d'insérer au sein des matrices une très grande variété de composés, de dopants, de colorants, pour donner aux matériaux des propriétés chimiques ou physiques particulière. En particulier, les conditions relativement douces requises par la voie sol-gel pour la préparation de matériaux, permettent d'utiliser des dopants «fragiles» ou du moins sensibles à certaines conditions de synthèse telles que des températures élevées. De plus, de tels matériaux peuvent être utilisés avec des substrats plus fragiles, tels que des matières plastiques.

La préparation d'un matériau selon le procédé sol-gel permet ainsi d'ajuster finement ses propriétés physico-chimiques en fonction des propriétés finales requises.

### **1. Les produits sol-gel photochromes**

Depuis l'invention des verres photochromes il y a une trentaine d'année, ils ont été déclinés dans un grand nombre de versions. Les verres photochromes de dernière génération sont des matériaux quasiment incolores qui sous l'action du soleil se colorent lentement (50 % d'assombrissement en 45 secondes, et 80 % en 5 minutes). La décoloration lors de l'arrêt de l'irradiation lumineuse est de l'ordre de 4 minutes pour un éclaircissement de moitié.

Ainsi il existe un réel besoin de matériaux photochromes qui présentent une coloration intense et rapide sous l'effet d'une irradiation solaire, ainsi qu'une réponse très rapide aux changements d'illumination.

Avec la technique sol-gel, des nombreux travaux académiques ont montré qu'il était

possible d'obtenir des matériaux intégrant en leur sein différents types de composés chimiques, en particulier des colorants organiques. Au sein d'une matrice sol-gel adéquate, ces colorants peuvent conserver toutes leurs propriétés physico-chimiques.

L'innovation apportée par l'équipe de Clément Sanchez\* réside dans l'utilisation de nouvelles matrices hybrides sol-gel dopées par des colorants organiques photochromes. Ces nouvelles matrices présentent des comportements photochromes extrêmement rapides (de l'ordre de la seconde pour la coloration et la décoloration) [1]. Ainsi il est apparu que l'utilisation d'une matrice sol-gel hybride permettait de conserver et même, dans certains cas, d'améliorer la cinétique photochrome des colorants organiques.

Les colorants photochromes organiques sont des composés aromatiques qui sous l'effet d'une irradiation U.V. voient une de leurs liaisons se casser (dans le cas de colorants de type spirooxazine ou chromène il s'agit d'une liaison C-O), ce qui induit l'ouverture d'un des cycles de la molécule. La plupart des colorants sont incolores sous leur forme fermée et deviennent colorés sous leur forme ouverte il deviennent colorés. La figure 1 présente le comportement photochrome d'un colorant organiques de type chromène.

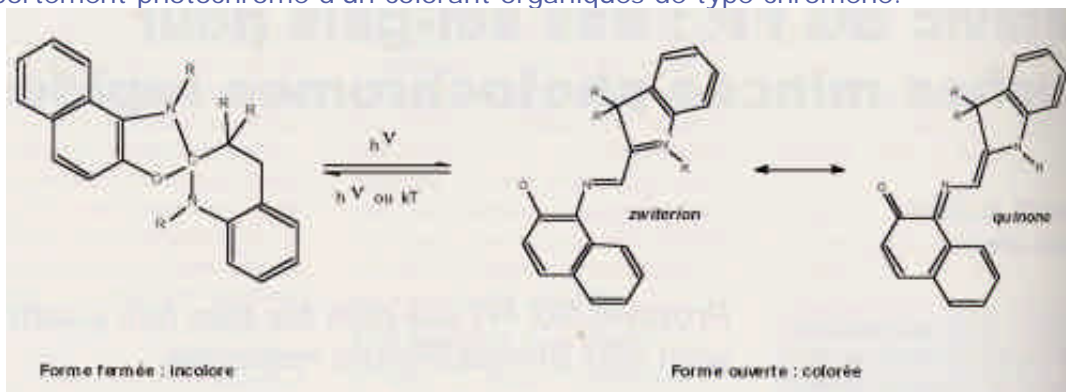


Figure 1. Comportement photochrome d'un colorant organique de type chromène

Selon le niveau de la balance hydrophile-hydrophobe qui règne au sein d'un matériau, l'une des deux formes du colorant (ouverte ou fermée) peut être favorisée par rapport à l'autre. Ceci permet l'obtention matériaux présentant des comportements variés tels que le photochromisme direct (matériau incolore qui se colore sous irradiation UV, puis se décolore spontanément à l'arrêt de l'irradiation), le photochromisme inverse (matériau coloré qui se décolore sous irradiation UV, puis se colore spontanément à l'arrêt de l'irradiation), et des photochromisme rapides ou bien lents (qualification valable en coloration ou en décoloration).

Pour obtenir un contrôle du degré d'hydrophilie au sein d'un matériau, il faut élaborer un matériau qui contienne à la fois des parties inorganiques et des parties organiques. Dans ce cadre, l'utilisation de matériaux hybrides organique-inorganique peut permettre d'obtenir un tel résultat. Pour obtenir ce type de matériaux par voie sol-gel, il est indispensable d'utiliser des précurseurs moléculaires hybrides, qui mêlent le plus souvent autour d'un cœur inorganique des ramifications organiques.

Pour développer un matériau utilisable dans le grand public, à partir des résultats académiques initiaux [1], Protavic devait résoudre une équation regroupant à la fois des contraintes scientifiques inhérente au matériaux, des contraintes techniques relatives aux applications envisagées et des contraintes industrielles de production.

Afin de préparer un nouveau matériau photochrome innovant qui puisse répondre à ces exigences il fallait adapter certains paramètres, comme par exemple le choix des précurseurs hybrides et celui des colorants utilisés. Ainsi il a été possible de produire de nouveaux matériaux qui présentent des propriétés photochromes rapides et visibles à l'oeil nu.

Le caractère très innovant de ces matériaux a permis à Protavic de déposer un brevet [2] sur ce sujet.

Les matériaux qui ont ainsi été développés présentent des caractéristiques photochromes qui combinent à la fois un contraste suffisant (entre la forme incolore et la forme colorée du matériau) et une grande rapidité de coloration et de décoloration (de l'ordre de la

\* Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, Université Paris VI

seconde). La figure 2 présente la courbe qui traduit le comportement photochrome d'un film mince déposé sur verre, obtenu à partir d'un sol-gel Protavic SG FP (nom générique de la gamme de produits sol-gel photochromes développée par Protavic). L'application de ce type de matériau sol-gel sur des verres optiques permet une préparation relativement simple de verres photovariables, ne nécessitant pas de modification des substrats habituellement utilisés pour fabriquer des paires de lunettes classiques, correctrices de vue ou non.

**Réponse d'un film mince hybride photochrome PROTAVIC SG FP obtenu par voie sol-gel, soumis à l'effet de deux irradiations ultraviolettes successives**

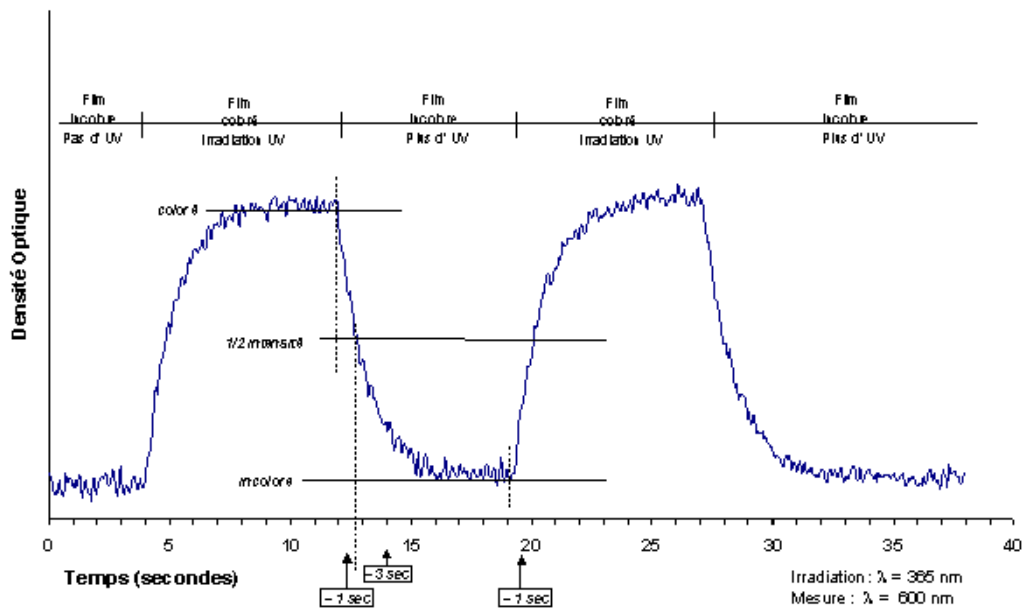


Figure 2. Courbe de réponse photochrome d'un film mince de Protavic SG FP sur verre

Les matrices hybrides utilisées pour les produits sol-gel photochromes Protavic SG FP permettent l'utilisation d'une grande variété de colorants organiques. Cela permet à Protavic de proposer une assez large gamme de matériaux sol-gel photochromes présentant des couleurs variés (bleu, rouge, vert, gris, marron...). Ainsi de nombreuses applications de ces matériaux sont envisageables, depuis la lunetterie (correctrice de vue ou bien fantaisie) jusqu'aux équipements automobiles.

## 2. Les produits sol-gel de protection du verre

L'activité sol-gel de Protavic dans le domaine du verre s'étend aussi vers d'autres types d'applications.

Depuis quelques années, les lave-vaisselle utilisent des détergents de plus en plus efficaces contre la saleté (poudres → tablettes → tablettes composites), mais qui représentent un danger de plus en plus important pour les ustensiles ménagers en verre (verres de tables, plats, saladiers, etc.).

La technologie sol-gel peut là aussi s'avérer utile, pour proposer aux fabricants de ce type d'ustensiles, des solutions simples et efficaces, permettant de protéger le verre de ces agressions chimiques de plus en plus violentes.

Les produits de lavage induisent des solutions de nettoyage alcalines. Le passage d'un verre dans une solution alcaline, et de plus à une température assez élevée (de l'ordre de 70 °C), entraîne la dégradation de sa surface.

L'utilisation d'un film de protection (inorganique ou hybride) semble présenter une alternative intéressante. En effet en utilisant une couche suffisamment dense et inerte vis-à-vis de solutions alcalines, le verre est protégé de toutes dégradations éventuelles.

Là aussi Protavic développe des solutions sol-gel, applicables telles quelles sur la surface de verre à traiter. Ainsi, même pour des pièces présentant des formes complexes, l'utilisation d'un tel produit (un sol) s'avère pratique et efficace.

### 3. Les autres applications des produits sol-gel Protavic

Comme indiqué précédemment, les spécificités des produits sol-gel permettent d'envisager leur utilisation dans de nombreuses applications. Que l'on soit à la recherche d'une protection de surfaces de verre (anti-salissures, anti-cassures, hydrophobe, hydrophile,...), que l'on recherche à donner au verre de nouvelles propriétés (conducteurs transparents, verres transparents filtrants,...) ou bien encore que l'on cherche à obtenir à partir de pièces de verres traditionnelles des éléments avec une très haute qualité optique (prisme, lentilles...), l'utilisation de produits sol-gel se présente comme une réponse possible à de nombreux cas de figure.

C'est pourquoi Protavic est quotidiennement à la recherche de nouveaux produits sol-gel, poursuit le développement de produits existants vers de nouvelles applications, et cherche en permanence de nouvelles solutions sol-gel aux problèmes que ses clients lui soumettent.

#### REFERENCE

[1] SCHAUDEL, B., GUERMEUR, C., SANCHEZ, C., NAKATANI, K., DELAIRE, J., *J. Mater. Chem.*, 7(1997), 7, p. 61-65

[2] SAHUT, B., SANCHEZ, C., Demande de brevet français N° 99 07762

#### B. SAHUT, P. ROY

*Protavic*

6 rue Barbès

BP 177 - 92305 Levallois - Paris Cedex

Source : **Revue VERRE** – Vol 6, n°5. Octobre 2000

© Institut du Verre – <http://www.institutduverre.fr>