

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/120876 A1

(43) Date de la publication internationale
18 juin 2020 (18.06.2020)

(51) Classification internationale des brevets :

B01J 20/18 (2006.01) *B01J 20/32* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) *E06B 3/677* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) *E06B 7/12* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/052916

(22) Date de dépôt international :

04 décembre 2019 (04.12.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

1872873 13 décembre 2018 (13.12.2018) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeur : **NICOLAS, Serge** ; 38 cours Lyautey, 64000 PAU (FR).

(74) Mandataire : **PRAS, Jean-Louis** ; 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée:

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

(54) Title: COLOURED ZEOLITE ADSORBENT

(54) Titre : ADSORBANT ZÉOLITHIQUE COLORÉ

(57) Abstract: The invention relates to a zeolite adsorbent comprising a zeolite agglomerate having at least one zeolite and at least one agglomeration binder, said agglomerate being film-coated with a coating comprising at least one pigment.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un adsorbant zéolithique comprenant un aggloméré zéolithique comprenant au moins une zéolithe et au moins un liant d'agglomération, ledit aggloméré étant pelliculé avec un revêtement comprenant au moins un pigment.



WO 2020/120876 A1

Adsorbant zéolithique coloré

5 **[0001]** La présente invention concerne le domaine des adsorbants zéolithiques et plus particulièrement celui des adsorbants zéolithiques agglomérés utilisables dans diverses applications dynamiques ou statiques.

10 **[0002]** Les adsorbants zéolithiques, encore appelés « tamis moléculaires », ou plus simplement « zéolithes » sont aujourd'hui largement connus et trouvent des utilisations dans de très nombreux domaines divers et variés qui vont de la catalyse à la séparation de composés chimiques, en se basant sur les propriétés d'adsorption des zéolithes, qu'elles soient naturelles, artificielles ou synthétiques.

15 **[0001]** Les zéolithes sont le plus souvent des alumino-silicates sous forme cristallisés. Ces cristaux d'alumino-silicates sont généralement des cristaux de très petites tailles, de l'ordre de quelques nanomètres à quelques micromètres, et leurs manipulations et utilisations en sont quelque peu délicates.

20 **[0002]** Les cristaux de zéolithes sont ainsi très souvent mis en forme, par divers moyens, par compactage ou plus généralement par agglomération avec un liant dit liant d'agglomération qui peut être organique ou minéral, par exemples des polymères ou des argiles. Les cristaux de zéolithe agglomérés avec un liant d'agglomération sont dénommés « adsorbants zéolithiques agglomérés ».

25 **[0003]** Les adsorbants zéolithiques agglomérés sont de tailles variables, généralement comprises entre quelques micromètres et quelques millimètres, et présentent, grâce notamment au liant d'agglomération, des propriétés de résistance mécanique, notamment de résistance mécanique à l'écrasement et ou à l'attrition tout à fait intéressantes.

30 **[0004]** La plupart du temps, les adsorbants zéolithiques agglomérés sont utilisés dans des endroits fermés, clos, de sorte qu'ils ne sont généralement pas visibles pour l'utilisateur. Leur aspect et leur couleur semblent donc *a priori* peu importants.

35 **[0005]** Les adsorbants zéolithiques agglomérés sont ainsi couramment sous forme de billes ou d'extrudés et de couleur variable, allant du blanc au marron, en passant par des nuances de gris. Il existe certaines situations cependant pour lesquelles il serait souhaitable de pouvoir disposer d'adsorbants zéolithiques agglomérés de couleurs, par exemple de couleur bleue, rouge, jaune, verte, noire, et autre.

40 **[0006]** De tels adsorbants zéolithiques agglomérés présentant une couleur différente de leur couleur « naturelle » n'existent aujourd'hui tout simplement pas sur le marché.

[0007] Il pourrait cependant s'avérer très utile de pouvoir disposer d'adsorbants zéolithiques agglomérés de couleurs diverses, et notamment adaptées aux utilisations spécifiques auxquels ils sont destinés.

[0008] Ainsi et par exemple pour satisfaire la demande du marché des adsorbants zéolithiques agglomérés pour le double vitrage, on propose de préparer des billes de tamis moléculaires colorées pour que les poussières générées par les billes soient de la même couleur que, ou tout au moins de couleur similaire à, la couleur des joints des fenêtres. Ainsi les poussières qui pourraient s'échapper de la réglette en aluminium et se déposer sur les joints du double vitrage seraient moins ou peu ou pas visibles, ce qui présente un avantage visuel et qualitatif très important.

[0009] On connaît déjà des procédés de pelliculage d'agglomérés de tamis moléculaires, par exemple sous forme de billes pelliculées, mais de tels procédés ne prennent cependant pas en compte l'aspect coloration des billes. En fait, le pelliculage des tamis moléculaires est avant tout utilisé pour diminuer la génération de poussières, la maîtrise de la couleur desdits tamis moléculaires n'étant toutefois jamais abordée.

[0010] Les procédés de pelliculage connus jusqu'à présent sont le plus souvent réalisés à l'aide d'argiles de type attapulgite et se sont montrés efficaces pour réduire la génération de poussières. Les agglomérés obtenus se présentent cependant sous l'aspect de billes de couleur beige clair après l'étape d'activation à 550°C. Pour pouvoir maîtriser la coloration des agglomérés de tamis moléculaires activés (c'est-à-dire après l'étape d'activation), il est par conséquent nécessaire de mettre au point des formulations de pelliculage qui conduisent, après activation, à des billes d'une part ne générant que peu de poussière, et d'autre part dont les poussières éventuelles sont de couleur bien définie et contrôlée.

[0011] Dans la suite de la présente invention, on définit un domaine de coloration en utilisant les coordonnées chromatiques bien connues du système $L^*a^*b^*$ de la CIE (1976), défini comme suit :

- la clarté L^* qui prend des valeurs entre 0 (noir) à 100 (blanc de référence) ;
- le paramètre a^* représente la valeur sur un axe vert → rouge de -120 à +120,
- le paramètre b^* représente la valeur sur un axe bleu → jaune de -120 à +120.

[0012] Il a maintenant été découvert de manière surprenante qu'il est possible de pelliculer des agglomérés zéolithiques avec des compositions colorées, dont la coloration reste maîtrisée et contrôlée durant toutes les étapes de préparation desdits agglomérés, y compris pendant et/ou après l'étape d'activation finale, de préférence après l'étape d'activation finale. On a également observé que le pelliculage selon l'invention présente le

plus souvent une résistance à l'abrasion élevée, conduisant ainsi à une faible quantité de poussières générées dans les conditions normales d'utilisation.

[0013] En outre, et ceci représente encore un autre avantage majeur de la présente invention, le pelliculage obtenu selon le procédé de la présente invention n'altère pas, ou
5 seulement peu, les propriétés d'adsorption, et tout particulièrement les capacités d'adsorption, en particulier d'adsorption d'eau.

[0014] Ainsi et selon un premier aspect, la présente invention concerne un matériau adsorbant zéolithique comprenant :

- un aggloméré zéolithique comprenant au moins une zéolithe et au moins un liant
10 d'agglomération, et

- ledit aggloméré étant pelliculé avec un revêtement comprenant au moins un pigment.

[0015] Le matériau adsorbant zéolithique, pelliculé avec un revêtement comprenant au moins un pigment présente ainsi une coloration particulière, notamment due au pigment présent dans ledit revêtement. Selon un aspect préféré, le matériau adsorbant zéolithique
15 de la présente invention présente une couleur dont la composante L* est de préférence comprise entre 0 et 80, de préférence encore entre 0 et 60, de préférence encore entre 0 et 50, avantageusement comprise entre 0 et 40.

[0016] De préférence encore, le matériau adsorbant zéolithique de la présente invention présente une couleur dont la composante a* est comprise entre -100 et +100, de préférence
20 comprise entre -80 et +80, de préférence encore entre -60 et +60, avantageusement entre -40 et +40, plus avantageusement entre -20 et +20.

[0017] Selon encore une autre préférence, le matériau adsorbant zéolithique de la présente invention présente une couleur dont la composante b* est comprise entre -100 et +100, de préférence comprise entre -80 et +80, de préférence encore entre -60 et +60,
25 avantageusement entre -40 et +40, plus avantageusement entre -20 et +20.

[0018] Selon un aspect tout particulièrement préféré le matériau adsorbant zéolithique de la présente invention présente une couleur comprise dans le domaine suivant :

L* entre 0 et 40, a* entre -20 et +20, et b* entre -20 et +20.

[0019] Selon un mode de réalisation de l'invention, le revêtement présente une épaisseur
30 comprise entre 10 μm et 1000 μm , de préférence entre 10 μm et 300 μm , de préférence encore entre 10 μm et 150 μm , mesurée au microscope électronique, sur une coupe de matériau adsorbant zéolithique selon l'invention.

[0020] Ladite au moins une zéolithe comprise dans le matériau adsorbant selon la présente invention peut être tout type de matériau adsorbant, connu en soi, soit d'origine
35 naturelle, synthétique ou artificielle. Par exemple les zéolithes qui peuvent être mises en

œuvre dans la présente invention sont les zéolithes qui présentent un ratio atomique Si/Al compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50, de préférence encore entre 1 et 20, de manière tout à fait préférée, entre 1 et 10, avantageusement 1 et 6.

[0021] Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, les zéolithes sont
5 celles présentant une granulométrie moyenne est inférieure à 20 μm , de préférence inférieure à 15 μm et généralement et avantageusement supérieure à 0,05 μm , de préférence supérieure à 0,1 μm . La granulométrie moyenne est mesurée par diffraction laser, par exemple à l'aide d'un appareil Malvern® Instrument Mastersizer S, norme NF ISO 13320 (2000).

[0022] À titres d'exemples non limitatifs de zéolites qui peuvent être mises en œuvre dans la présente invention, on peut citer les zéolithes de type LTA, et les zéolithes de type FAU, de préférence telles que les faujasites X, les faujasites LSX, les faujasites MSX, les faujasites Y, et autres. Il est bien entendu que l'on peut utiliser un mélange de deux ou
15 plusieurs zéolithes. Ceci est particulièrement avantageux lorsque l'on souhaite moduler les capacités d'adsorption et/ou les cinétiques d'adsorption du matériau selon la présente invention, les différents types de zéolithes possédant chacun des capacités et des cinétiques d'adsorption propres.

[0023] Selon un mode de réalisation de l'invention, la quantité de zéolithe(s), présente sous forme de cristaux de zéolithe(s), est de préférence supérieure à 65%, de préférence
20 encore supérieure à 70% en poids par rapport au poids total dudit matériau adsorbant et cette quantité est inférieure à 99%, de préférence inférieure à 95%, de préférence encore inférieure à 90%, de manière tout à fait préférée inférieure ou égale à 85% en poids par rapport au poids total dudit matériau adsorbant.

[0024] Selon un mode de réalisation préféré, la quantité de zéolithe(s), présente sous
25 forme de cristaux de zéolithe(s), est comprise entre 65% et 99%, de préférence entre 65% et 95%, de préférence encore entre 70% et 90%, avantageusement entre 70% et 85% en poids par rapport au poids total dudit matériau adsorbant.

[0025] Outre la ou les zéolithe(s) définies plus haut, le matériau selon l'invention comprend un liant d'agglomération. Le liant d'agglomération peut être de tout type connu
30 de l'homme du métier, en particulier choisi parmi les argiles, et les liants minéraux couramment utilisés dans le domaine des zéolithes. Selon un aspect tout particulièrement préféré, le liant d'agglomération peut contenir une argile ou des mélanges d'argiles, telles que par exemple bentonite, attapulgitite, kaolin, et autres, ainsi que des additifs destinés par exemple à faciliter l'agglomération ou à améliorer le durcissement des agglomérés formés.

[0026] Les pigments (ou colorants) utilisables pour réaliser le revêtement du matériau de la présente invention peuvent être d'origines très diverses, pour autant que leur couleur corresponde à la couleur désirée pour ledit matériau, après les étapes de mises en œuvre qui seront détaillées plus loin, et notamment après l'étape de calcination nécessaire pour
5 l'activation dudit matériau adsorbant zéolithique effectuée entre environ 450°C et environ 600°C. Ainsi un pigment utilisable dans le cadre de la présente invention peut présenter une certaine couleur, couleur qui peut être différente dans le produit final, le matériau après calcination.

[0027] Bien entendu, il peut être intéressant d'utiliser des mélanges de pigments
10 différents, en toutes proportions, afin de pouvoir disposer d'un plus grand nombre de nuances de couleur, si nécessaire ou si souhaité.

[0028] Parmi les pigments qui se sont montrés tout à fait adaptés pour les besoins de la présente invention, on peut citer d'une part les colorants d'origine végétale, tels que ceux obtenus par calcination de différents végétaux, et par exemple, et à titre non limitatif le noir
15 de pêche, le noir de fumée, le noir de vin, et d'autre part les colorants d'origine minérale, par exemple, et à titre non limitatif le noir de vigne, le noir minéral.

[0029] On peut également utiliser des argiles colorées naturellement comme par exemple l'argile noire de la mer Morte, ou encore des colorants organiques, tels que par exemple ceux de la famille des lignosulfonates.

[0030] Il est ainsi aisé d'adapter la composition du ou des pigments au domaine de
20 coloration visé pour les agglomérats activés en tenant compte de l'évolution possible de la couleur de la surface à la suite du traitement thermique des agglomérats, comme l'étape d'activation qui est nécessaire pour obtenir des matériaux adsorbants anhydres et présentant une bonne résistance mécanique.

[0031] La quantité de pigment présent dans le matériau selon l'invention peut varier dans
25 de grandes proportions, et dépend surtout de la coloration recherchée, tout en minimisant de manière aussi efficace que possible l'éventuel impact négatif sur l'efficacité intrinsèque du matériau adsorbant zéolithique. Ainsi, la quantité de pigment présent dans le matériau adsorbant selon l'invention est généralement comprise entre 0,01% et 10% en poids, de
30 préférence entre 0,1% et 1% en poids, par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique selon l'invention.

[0032] Selon encore un mode de réalisation, le matériau adsorbant selon la présente invention peut en outre comprendre un ou plusieurs additifs, couramment utilisés dans les techniques de compoundage. Des exemples non limitatifs de tels additifs peuvent être

choisis parmi les stabilisants UV, les anti-oxydants, les modifiants chocs, les matériaux à changement de phase, les agents ignifugeants, agents odorants, et autres.

[0033] Dans un autre aspect, l'invention concerne le procédé de préparation du matériau adsorbant zéolithique tel qu'il vient d'être défini, ledit procédé comprenant les étapes
5 suivantes :

a) mélange d'un liant d'agglomération et d'au moins une zéolithe, agglomération et mise en forme selon les méthodes connues de l'homme du métier pour obtenir un aggloméré zéolithique;

10 b) pelliculage de l'agglomérat préparé et mis en forme à l'étape a) à l'aide d'une composition de revêtement comprenant au moins un pigment ;

c) séchage de l'agglomérat pelliculé obtenu à l'étape b) à une température généralement comprise entre 80°C et 200°C, par exemple à environ 120°C ;

d) puis activation par calcination à une température comprise entre 450°C et 650°C, de préférence entre 500°C et 600°C, par exemple à une température d'environ 550°C et

15 e) récupération du matériau adsorbant zéolithique pelliculé coloré.

[0034] L'étape a) d'agglomération est tout à fait bien connue de l'homme du métier et est par exemple décrite dans FR2424058, pour la fabrication d'agglomérés zéolithiques sous forme de billes.

[0035] La composition de revêtement utile dans le cadre de la présente invention
20 comprend au moins un pigment, et selon un mode de réalisation préféré, la composition de revêtement comprend au moins un pigment et au moins un liant qui est de préférence un liant poreux. Le liant est avantageusement par exemple, et de manière non limitative, choisi parmi les argiles, telles que celles couramment utilisées pour la préparation d'agglomérés zéolithiques, et de manière avantageuse parmi bentonite, attapulgite, et kaolin.

25 **[0036]** Le ou les pigments est avantageusement intimement mélangé au liant pour former la composition de revêtement qui se présente le plus souvent sous forme d'un solide plus ou moins pulvérulent.

[0037] La proportion de pigment(s) dans la composition de revêtement varie dans de grandes proportions, en fonction notamment de la couleur finale désirée, de la
30 granulométrie du pigment, et de la granulométrie du liant. D'une manière générale, la proportion pondérale de pigment par rapport au poids total de la composition de revêtement est comprise entre 1% à 99%, de préférence 1% à 50%, de préférence encore de 1% à 30%.

[0038] Les procédés de pelliculage de particules sont bien connus de l'homme du métier
35 et on peut par exemple trouver des méthodes dans l'ouvrage « Size Enlargement by

Agglomeration » de Salle et Sauerländer, Ed. John Wiley & Sons, § 4.2.3.6 : « Coating Techniques », (1991).

[0039] Un procédé tout particulièrement adapté pour les besoins de la présente invention peut consister en une pulvérisation d'une formulation de revêtement sur l'agglomérat
5 obtenu à l'étape a) encore humide. Durant cette opération, il peut être souhaitable ou nécessaire d'ajouter une quantité d'eau afin d'assurer une adhésion la meilleure possible de la composition de revêtement sur la surface de l'agglomérat. Cette quantité d'eau pourra être aisément adaptée par l'homme du métier.

[0040] Cette opération de pelliculage peut être réalisée dans tous types d'appareils
10 appropriés pour une telle opération, comme par exemple assiette tournante, tambour, tapis roulant, tapis vibrant, tapis roulant et vibrant, et autres.

[0041] Les opérations de séchage et d'activation sont le plus souvent réalisées dans un four, les fours tournants étant tout particulièrement appropriés pour ce type d'opération.

[0042] Le matériau adsorbant zéolithique ainsi obtenu comprend un pigment, présent
15 dans le pelliculage enrobant l'adsorbant. Le matériau selon l'invention peut ainsi être utilisé dans toutes les applications pour lesquels il est utile, tout en présentant en outre la couleur provenant du pigment présent dans le pelliculage.

[0043] À titre d'exemple, et de manière purement illustrative, on peut ainsi préparer un matériau sous la forme de billes d'agglomérés zéolithiques de couleur, en particulier de
20 couleur foncée, et plus particulièrement de couleur noire, qui est tout à fait adapté comme desséchant dans les doubles vitrages qui comportent des réglettes métalliques percées de trous pour permettre la mise en contact de l'adsorbant d'humidité avec la lame d'air présent entre les deux vitres du double vitrage, et en particulier entre les deux vitres d'une fenêtre dite « à double vitrage ».

[0044] Ainsi, et selon encore un autre aspect, la présente invention concerne une fenêtre
25 équipée d'un double vitrage comprenant un matériau aggloméré zéolithique pelliculé avec un revêtement coloré tel qu'il vient d'être défini dans la description de la présente invention.

[0045] L'invention sera mieux comprise à la lumière des exemples suivants, qui sont
30 donnés à titre uniquement illustratif et ne limitent en aucun cas la portée de l'invention.

EXEMPLES

Capacité d'adsorption d'eau

[0046] On mesure la capacité d'adsorption d'eau des billes activées pour vérifier que le pelliculage n'altère pas l'efficacité de déshydratation du matériau adsorbant, on compare
35 les capacités d'adsorption d'eau d'un matériau adsorbant pelliculé et coloré, selon

l'invention, avec les capacités d'adsorption d'un matériau non pelliculé, dans une atmosphère à taux d'humidité fixé à 10%.

[0047] La méthode de mesure de la capacité d'adsorption d'eau consiste à mesurer l'accroissement de poids d'un échantillon de matériau placé dans une enceinte étanche à hygrométrie et température constantes pendant un temps suffisant pour arriver à la saturation.

[0048] Un échantillon d'environ 1 g de billes est placé pendant 48 heures dans une enceinte thermostatée à 25°C à 10% d'humidité, qui correspond à l'atmosphère d'une solution aqueuse d'acide sulfurique de densité 1,554.

[0049] La capacité d'adsorption d'eau exprimée en % poids est égale à $[(P3-P2)/(P2-P1)] \times 100$, où P1 représente la masse du porte échantillon, P2 la masse initiale d'échantillon et du porte échantillon et P3 représente la masse après adsorption par l'échantillon + porte échantillon.

Mesure de la couleur Lab

[0050] Pour mesurer la couleur selon le référentiel CIE-Lab (référentiel $L^*a^*b^*$), on utilise l'appareil de mesure de couleur Minolta CR-300. Avant d'effectuer les mesures de couleur, on réalise une calibration à partir d'une plaque de couleur de référence fournie avec l'appareil de mesure. Pour mesurer la couleur des matériaux, on place le matériau dans une petite cavité où s'effectue la mesure et on cale le matériau avec une vitre plane. La mesure de la couleur CIE-Lab s'effectue en plaçant la tête de mesure à plat sur la vitre puis on effectue la mesure de la couleur. Le résultat s'affiche après quelques secondes sur l'écran de l'appareil.

Exemple 1 :

[0051] On prépare un matériau adsorbant zéolithique en agglomérant des cristaux de zéolithe 3A (NK30SP de la société Arkema) avec un liant d'agglomération (argile), à raison de 25% en poids de liant d'agglomération et 75% en poids de cristaux de zéolithe.

[0052] Ce matériau aggloméré obtenu est pelliculé dans une assiette tournante en utilisant un mélange d'argile attapulgite Zeoclay (commercialisée par ARKEMA) (70 parties en poids) et d'oxyde de fer naturel « pigment Noir de Vigne » du Moulin à Couleurs (30 parties en poids).

[0053] L'aggloméré pelliculé est ensuite séché à 200°C pendant 2 heures, puis activé à 550°C pendant 1 heure.

[0054] Le matériau obtenu se présente sous la forme de billes de couleur noire de diamètre moyen 1,3 mm revêtu d'une pellicule d'épaisseur comprise entre 50 µm et 100 µm. La couleur dudit matériau est proche du noir avec les valeurs $L^*a^*b^*$ suivantes :

$$L^* = 32,75 \quad a^* = + 10,72 \quad b^* = + 9,15.$$

- 5 [0055] On réalise un test d'adsorption selon le protocole « Capacité d'adsorption d'eau » décrit plus haut, avec le matériau obtenu ci-dessus, en comparaison avec un adsorbant zéolithique identique, mais non pelliculé. Les résultats du test sont présentés dans le tableau 1 ci-dessous :

10

-- Tableau 1 --

<i>Échantillon</i>	<i>% adsorption d'eau</i>
Pelliculé	17,0
Non pelliculé	17,5

[0056] Il est ainsi clairement démontré que le fait de pelliculer un matériau adsorbant pour lui conférer une couleur, selon la présente invention, n'altère en rien les capacités d'adsorption dudit matériau adsorbant zéolithique.

15

REVENDICATIONS

1. Matériau adsorbant zéolithique comprenant :

- 5 - un aggloméré zéolithique comprenant au moins une zéolithe et au moins un liant d'agglomération,
- ledit aggloméré étant pelliculé avec un revêtement comprenant au moins un pigment.

2. Matériau selon la revendication 1, présentant une couleur dont la composante L*
10 est comprise entre 0 et 80, de préférence encore entre 0 et 60, de préférence encore entre 0 et 50, avantageusement comprise entre 0 et 40.

3. Matériau selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel le revêtement présente une épaisseur comprise entre 10 μm et 1000 μm , de préférence entre 10 μm et
15 300 μm , de préférence encore entre 10 μm et 150 μm .

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit un aggloméré zéolithique comprend une zéolithe choisie parmi les zéolithes de type LTA et les zéolithes de type FAU, de préférence choisies parmi les faujasites X, les faujasites LSX,
20 les faujasites MSX, et les faujasites Y.

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité de zéolithe(s), est supérieure à 65%, de préférence supérieure à 70% en poids par rapport au poids total dudit matériau adsorbant et est inférieure à 99%, de préférence
25 inférieure à 95%, de préférence encore inférieure à 90%, de manière tout à fait préférée inférieure ou égale à 85% en poids par rapport au poids total dudit matériau.

6. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le liant d'agglomération est choisi parmi les argiles et les liants minéraux, et de préférence
30 parmi les argiles choisies parmi bentonite, attapulgite, et kaolin.

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le pigment est choisi parmi le noir de pêche, le noir de fumée, le noir de vin, le noir de vigne, le noir minéral, l'argile noire de la mer Morte et les colorants organiques de la famille des
35 lignosulfonates.

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité de pigment est comprise entre 0,01% et 10% en poids, de préférence entre 0,1% et 1% en poids, par rapport au poids total dudit matériau.

5

9. Procédé de préparation d'un matériau adsorbant zéolithique selon l'une quelconques des revendications précédentes, comprenant les étapes suivantes :
suivantes :

a) mélange d'un liant d'agglomération et d'au moins une zéolithe, agglomération et mise
10 en forme pour obtenir un aggloméré zéolithique ;

b) pelliculage de l'agglomérat préparé et mis en forme à l'étape a) à l'aide d'une composition de revêtement comprenant au moins un pigment ;

c) séchage de l'agglomérat pelliculé obtenu à l'étape b) à une température généralement comprise entre 80°C et 200°C, par exemple à environ 120°C ;

15 d) puis activation par calcination à une température comprise entre 450°C et 650°C, de préférence entre 500°C et 600°C, par exemple à une température d'environ 550°C ; et

e) récupération du matériau adsorbant zéolithique pelliculé coloré.

10. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la composition de revêtement
20 comprend au moins un pigment et au moins un liant qui est de préférence un liant poreux, de préférence choisi parmi les argiles, et avantageusement parmi bentonite, attapulgite, et kaolin.

11. Fenêtre équipée d'un double vitrage comprenant un matériau aggloméré
25 zéolithique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/052916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01J 20/18</i> (2006.01)i; <i>B01J 20/28</i> (2006.01)i; <i>B01J 20/30</i> (2006.01)i; <i>B01J 20/32</i> (2006.01)i; <i>E06B 3/677</i> (2006.01)i; <i>E06B 7/12</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) E06B; B01J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y</td> <td>US 4476169 A (NISHINO HIROSHI [JP] ET AL) 09 October 1984 (1984-10-09) examples Ref, Ex, 1,2 figure 3 column 3, line 30 - column 5, line 49 claims 7,10 column 6, line 56 - column 7, line 35</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y</td> <td>US 2007122609 A1 (HILTZIK LAURENCE H [US] ET AL) 31 May 2007 (2007-05-31) paragraphs [0022], [0026], [0031], [0045] claims 1, 5-12</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	US 4476169 A (NISHINO HIROSHI [JP] ET AL) 09 October 1984 (1984-10-09) examples Ref, Ex, 1,2 figure 3 column 3, line 30 - column 5, line 49 claims 7,10 column 6, line 56 - column 7, line 35	1-11	Y	US 2007122609 A1 (HILTZIK LAURENCE H [US] ET AL) 31 May 2007 (2007-05-31) paragraphs [0022], [0026], [0031], [0045] claims 1, 5-12	1-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
Y	US 4476169 A (NISHINO HIROSHI [JP] ET AL) 09 October 1984 (1984-10-09) examples Ref, Ex, 1,2 figure 3 column 3, line 30 - column 5, line 49 claims 7,10 column 6, line 56 - column 7, line 35	1-11									
Y	US 2007122609 A1 (HILTZIK LAURENCE H [US] ET AL) 31 May 2007 (2007-05-31) paragraphs [0022], [0026], [0031], [0045] claims 1, 5-12	1-11									
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.											
<table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family							
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family										
Date of the actual completion of the international search 17 March 2020		Date of mailing of the international search report 25 March 2020									
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Kaluza, Nicoleta Telephone No.									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/052916

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	4476169	A	09 October 1984	DE	3260780	D1	25 October 1984
				DK	280482	A	24 December 1982
				EP	0068816	A1	05 January 1983
				FI	70450	B	27 March 1986
				KR	840000727	A	27 February 1984
				NO	155195	B	17 November 1986
				US	4476169	A	09 October 1984
US	2007122609	A1	31 May 2007	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/052916

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J20/18 B01J20/28 B01J20/30 B01J20/32 E06B3/677 E06B7/12 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) E06B B01J Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 4 476 169 A (NISHINO HIROSHI [JP] ET AL) 9 octobre 1984 (1984-10-09) exemples Ref, Ex, 1,2 figure 3 colonne 3, ligne 30 - colonne 5, ligne 49 revendications 7,10 colonne 6, ligne 56 - colonne 7, ligne 35 -----	1-11
Y	US 2007/122609 A1 (HILTZIK LAURENCE H [US] ET AL) 31 mai 2007 (2007-05-31) alinéas [0022], [0026], [0031], [0045] revendications 1, 5-12 -----	1-11
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 17 mars 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 25/03/2020
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Kaluza, Nicoleta

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/052916

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4476169	A	09-10-1984	DE 3260780 D1	25-10-1984
			DK 280482 A	24-12-1982
			EP 0068816 A1	05-01-1983
			FI 70450 B	27-03-1986
			KR 840000727 A	27-02-1984
			NO 155195 B	17-11-1986
			US 4476169 A	09-10-1984

US 2007122609	A1	31-05-2007	AUCUN	
