

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 129 675**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **21 12718**
⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 23/02 (2022.01), C 01 B 39/14, C 08 K 3/00**

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 **Date de dépôt** : 30.11.21.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 02.06.23 Bulletin 23/22.

⑤6 **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

Demande(s) d'extension :

⑦1 **Demandeur(s)** : ARKEMA FRANCE Société Anonyme — FR.

⑦2 **Inventeur(s)** : ORTIZ Guillaume, LUTZ Cécile et LOPEZ Karine.

⑦3 **Titulaire(s)** : ARKEMA FRANCE Société Anonyme.

⑦4 **Mandataire(s)** : ARKEMA FRANCE.

⑤4 **MATÉRIAU COMPOSITE ZÉOLITHE / ÉLASTOMÈRE.**

⑤7 **MATÉRIAU COMPOSITE ZÉOLITHE / ÉLASTOMÈRE**

La présente invention concerne un matériau composite comprenant a) au moins un élastomère, et b) une quantité égale ou supérieure à 30% en poids, par rapport au poids totale dudit matériau composite, de zéolithe de type 3A, dont les sites cationiques sont occupés par le cation potassium, le cation sodium, au moins un cation d'un métal alcalino-terreux de la colonne IIA du tableau périodique et le cation hydronium.

L'invention concerne également l'utilisation dudit matériau composite comme matériau adsorbant, pour la fabrication de master-batches, pour le packaging, pour la fabrication de double-vitrage.

Fig. : néant

FR 3 129 675 - A1



Description

Titre de l'invention : MATÉRIAU COMPOSITE ZÉOLITHE / ÉLASTOMÈRE

- [0001] La présente invention concerne le domaine des matériaux composites et en particulier les matériaux élastomères dans lesquels sont incorporés des cristaux de zéolithe, en particulier des cristaux de zéolithe 3A, lesdits matériaux pouvant être utiles dans diverses applications où l'on recherche à adsorber de l'eau, et tout particulièrement dans des applications de séchage.
- [0002] La présente invention concerne ainsi des matériaux composites obtenus par incorporation de cristaux de zéolithe, notamment de zéolithe 3A, dans une matrice élastomère, plus spécifiquement une matrice thermoplastique élastomère.
- [0003] Les cristaux de zéolithes sont habituellement incorporés avec des mélangeurs développant une forte puissance, comme par exemple les mélangeurs de type Brabender, les mélangeurs laminaires, les mélangeurs bi-vis, les extrudeurs, mais aussi les calendreuseuses, et autres. Cependant, la forte viscosité développée lors du mélange des cristaux de zéolithe avec la matrice polymère rend souvent l'incorporation difficile. Cela a, entre autres, pour conséquence l'obligation de restreindre le taux d'incorporation des cristaux de zéolithe, alors qu'il est cependant recherché une incorporation maximale de cristaux de zéolithe dans la matrice polymère afin d'assurer au mieux les fonctions d'adsorption recherchées, comme par exemple une fonction dessicante.
- [0004] Par ailleurs, et pour des questions d'efficacité du matériau composite élastomère/zéolithe dans certaines applications, il peut être parfois nécessaire de restreindre l'adsorption à des molécules spécifiques, telles que l'eau dans les applications de séchage, en évitant autant que possible d'éventuelles co-adsorptions de molécules de très petites tailles, par exemple azote, oxygène ou argon. En effet, ces molécules pourraient altérer les propriétés mécaniques, la perception visuelle ou la perception tactile du matériau composite, du fait de leur possible désorption intempestive lors de la fabrication ou de l'utilisation dudit matériau composite.
- [0005] Divers travaux proposent déjà des solutions permettant l'incorporation de cristaux de zéolithes dans des matrices polymères, et parmi ceux-ci on peut par exemple citer ceux décrits dans le document EP2690136 A1 où une composition thermoplastique élastomère comprend une zéolithe, un polymère thermoplastique et un élastomère partiellement vulcanisé au moyen d'une résine phénolique. La zéolithe introduite dans la résine phénolique avant vulcanisation permet de supprimer la coloration jaune, résultant traditionnellement de l'activation de la réticulation à la résine phénolique par

du chlorure d'étain. La teneur en zéolithe dans la composition finale peut atteindre 47%, mais des teneurs beaucoup plus faibles sont préférées.

- [0006] La demande WO2011150237 A1 décrit un article moulé à partir de deux précurseurs fluides de silicone, dans lesquels a été introduit préalablement un matériau sorbant. Le mélange est suffisamment fluide pour pouvoir être injecté. La montée en viscosité est ensuite opérée par la réticulation du mélange, de sorte que l'article se solidifie. Le mélange final est constitué de silicone réticulé (45% à 95%) et d'un matériau sorbant (5% à 55%), pouvant être notamment de l'oxyde de calcium ou une zéolithe, ce qui confère à l'article des propriétés de protection contre l'humidité, par exemple de la charge explosive d'un coussin gonflable de sécurité. Il n'y a pas de sélection particulière de la nature du matériau sorbant, seule la zéolithe 13X est mentionnée dans les exemples. Ce type de zéolithe présente toutefois une porosité importante qui peut être néfaste pour certaines applications, notamment en raison de la désorption possible de molécules gazeuses.
- [0007] Le document EP1323468 divulgue un matériau adsorbant comprenant de 45% à 80% en poids d'un solide fonctionnel poreux, par exemple une zéolithe, incorporé dans une matrice polymère, laquelle comprend un polymère thermoplastique présentant une seconde porosité s'ajoutant à la première porosité du solide fonctionnel poreux. Ce document ne traite pas de matériau composite à polymère élastomère.
- [0008] On connaît de même par le document FR2819247 un procédé de préparation d'une zéolithe A utilisable dans des formulations de résines polyuréthanes à deux composants, ladite zéolithe A présentant des taux d'échange sodium, potassium, calcium ou magnésium et hydronium respectifs de 10% à 69%, de 28% à 55%, de 2% à 45% et de 1% à 20%. La zéolithe est introduite en faible proportion dans des mélanges PU 2K.
- [0009] Les travaux antérieurs permettent de mettre en évidence la nécessité de pouvoir disposer de matériaux composites incorporant une teneur importante en zéolithe, mais aussi la difficulté inhérente à la fabrication de tels matériaux composites, notamment en raison de la viscosité souvent trop élevée lors du mélange des composants.
- [0010] Il reste par conséquent un besoin pour réduire la difficulté d'incorporation de zéolithe en forte proportion dans une matrice polymère, et en particulier un élastomère, notamment un besoin de diminuer la viscosité lors de la préparation du mélange matrice polymère/zéolithe. Il serait donc intéressant de pouvoir disposer de matériaux composites comprenant des matériaux adsorbants et de fabrication plus aisée, et ainsi disposer de matériaux composites adsorbants et faciles à préparer, et en particulier de matériaux composites dessiccants, efficaces et aisément disponibles.
- [0011] Il a maintenant été découvert que la présente invention permet d'atteindre en totalité ou au moins en partie les objectifs précités grâce à l'incorporation d'une zéolithe par-

ticulière dans une matrice polymère élastomère. D'autres objectifs encore apparaîtront dans l'exposé de la présente invention qui suit.

- [0012] Ainsi, et selon un premier objet, la présente invention concerne un matériau composite comprenant :
- a) au moins un élastomère, et
 - b) une quantité égale ou supérieure à 30% en poids, par rapport au poids totale dudit matériau composite, de zéolithe de type 3A, dont les sites cationiques sont occupés par le cation potassium, le cation sodium, au moins un cation d'un métal alcalino-terreux de la colonne IIA du tableau périodique et le cation hydronium.
- [0013] La zéolithe mise en œuvre dans le matériau composite de la présente invention est, comme indiqué précédemment, une zéolithe de type 3A. La zéolithe 3A présente un ratio atomique Si/Al compris entre 0,90 et 1,10, de préférence entre 0,95 et 1,05.
- [0014] Cette zéolithe 3A présente des sites dits « cationiques », ces sites étant en effet occupés par des cations destinés à assurer la neutralité électrique de ladite zéolithe 3A. Les sites cationiques sont occupés par le cation potassium, généralement et de préférence de 35% à 70%, le cation sodium, généralement et de préférence de 2% à 62%, au moins un cation alcalino-terreux, choisi parmi magnésium, calcium, strontium et baryum, généralement et de préférence de 2% à 30% et le cation hydronium, généralement et de préférence de 1% à 5%, bornes incluses, les pourcentages étant exprimés en moles de cation, par rapport au nombre total de moles des sites échangeables, comme indiqué plus loin. Il doit être compris que la somme des pourcentages de chacun des cations listés ci-dessus atteint 100%, pour assurer la neutralité électrique de la zéolithe comme cela vient d'être exprimé.
- [0015] Il a été découvert de manière tout à fait surprenante que les cristaux de cette zéolithe 3A spécifique peuvent être facilement incorporés en forte proportion, par exemple supérieure ou égale à 30% en poids, par rapport au poids total du matériau composite, dans une matrice élastomère, et en particulier dans une matrice thermoplastique élastomère.
- [0016] Ainsi, la présente invention propose un matériau composite comprenant des cristaux de zéolithe 3A. Cette zéolithe 3A est avantageusement et le plus souvent une zéolithe adsorbante, c'est-à-dire qu'elle a été activée, comme indiqué plus loin dans la description. L'incorporation de cette zéolithe 3A est améliorée pour faciliter son incorporation en forte proportion dans une matrice polymère et/ou, à iso-productivité (ce paramètre dépendant essentiellement de la viscosité du mélange à l'état fondu), augmenter la proportion de zéolithe incorporée dans une matrice élastomère, de préférence dans une matrice élastomère thermoplastique, et plus particulièrement dans un caoutchouc naturel (NR), un caoutchouc synthétique, les polymères et copolymères halogénés, les caoutchoucs polysulfonés, les polysiloxanes, ainsi que les mélanges de

deux ou plusieurs d'entre eux, en toutes proportions.

- [0017] La zéolithe 3A définie ci-dessus et destinée à être mise en œuvre dans le matériau composite de l'invention facilite le mélange avec la matrice élastomère, notamment par le fait qu'elle permet d'abaisser la viscosité ou bien d'incorporer une plus grande quantité de zéolithe dans ladite matrice élastomère. Ceci se traduit directement par une réduction de la durée de préparation du matériau composite, et donc une productivité améliorée, mais aussi une possibilité d'augmenter la proportion de zéolithe dans le matériau composite et par conséquent d'améliorer encore les propriétés d'adsorption à iso-masse de mélange.
- [0018] Il a également été observé que, en raison de la zéolithe 3A comprise dans le matériau composite de l'invention, celui-ci présente une capacité d'adsorption d'argon, d'azote, d'oxygène, et de gaz rares, nulle ou négligeable.
- [0019] En effet, la zéolithe 3A telle que définie précédemment confère des propriétés desiccantes au matériau composite de l'invention par ses propriétés d'adsorption de molécules d'eau, sans co-adsorber, ou seulement en très faibles quantités, les petites molécules potentiellement présentes dans l'atmosphère et qui pourraient être au contact du matériau composite, par exemple l'azote, mais aussi l'oxygène ou l'argon. Sans vouloir être lié par la théorie, cette absence ou quasi absence de co-adsorption est principalement due à un taux d'échange en cation potassium (K^+) relativement élevé, typiquement supérieur ou égal à 35%, comme indiqué plus loin dans la description.
- [0020] Ainsi et dans un mode de réalisation préféré, le matériau composite de la présente invention comprend une zéolithe 3A dont les sites cationiques sont occupés :
- par le cation potassium, en quantité comprise entre 35% et 70%, de préférence entre 38% et 68%, de préférence encore entre 40% et 65%, et avantageusement entre 45% et 60%, bornes incluses,
 - par un cation alcalino-terreux, en quantité comprise entre 2% et 30%, de préférence entre 3% et 25%, de préférence encore entre 5% et 20%, bornes incluses,
 - par le cation sodium, en quantité comprise entre 2% et 62%, bornes incluses, et
 - par le cation hydronium, en quantité comprise entre 1% et 5%, bornes incluses.
- [0021] Comme indiqué précédemment, le cation alcalino-terreux est choisi parmi le cation magnésium, le cation calcium, le cation strontium et le cation baryum. Selon un aspect tout particulièrement préféré de la présente invention, le cation alcalino-terreux est choisi parmi le cation calcium (Ca^{2+}) et le cation magnésium (Mg^{2+}), ainsi que leurs mélanges en toutes proportions.
- [0022] Dans un mode de réalisation de l'invention, lorsque le cation alcalino-terreux choisi est le calcium, on préfère un taux d'échange calcium, c'est-à-dire les sites cationiques sont occupés par le cation calcium dans une gamme comprise entre 5% et 30%, de préférence compris entre 5% et 20%, de préférence encore entre 5% et 15%, bornes

incluses.

- [0023] Selon un autre mode de réalisation, lorsque le cation alcalino-terreux choisi est le magnésium, on préfère un taux d'échange magnésium compris entre 2% et 15%, de préférence entre 4% et 10%.
- [0024] Il doit être compris que tous les sites échangeables de la zéolithe 3A sont occupés par les cations indiqués précédemment, la somme des pourcentages étant égale à 100%, comme indiqué précédemment.
- [0025] Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, le matériau composite comprend des cristaux de zéolithe 3A dont le diamètre moyen en nombre, calculé à partir de comptage sur images MEB comme indiqué plus loin, est compris entre 0,1 μm et 4,0 μm , de préférence entre 0,2 μm et 3,5 μm , de préférence encore entre 0,3 μm et 3,0 μm , bornes incluses.
- [0026] Des cristaux de diamètre moyen en nombre inférieur ou supérieur aux limites indiquées ci-dessus sont toutefois utilisables dans le cadre de la présente invention. Il a cependant été observé qu'un diamètre moyen en nombre compris dans les limites indiquées ci-dessus favorise l'incorporation dans la matrice élastomère, que ce soit en termes de temps d'incorporation mais aussi de quantité de zéolithe incorporée.
- [0027] Comme indiqué précédemment, la teneur en zéolithe dans la matrice élastomère du matériau composite de la présente invention est supérieure ou égale à 30% en poids par rapport au poids total du matériau composite. On préfère un matériau composite selon la présente invention dans lequel la teneur en zéolithe est comprise entre 30% et 90%, de préférence entre 40% et 85%, mieux encore entre 45% et 80%, et de manière encore préférée entre 50% et 80%, bornes incluses, par rapport au poids total dudit matériau composite.
- [0028] Le matériau composite de la présente invention, outre la matrice élastomère et la zéolithe 3A, peut également comprendre une quantité, généralement minoritaire et avantageusement inférieure ou égale à 20%, de préférence inférieure ou égale à 10%, et mieux inférieure ou égale à 5%, en poids, par rapport au poids total de zéolithe(s), d'une ou plusieurs autres zéolithes choisies parmi d'autres zéolithes de type LTA, telles que les zéolithes 4A et les zéolithes 5A, parmi les Faujasites (FAU de type LSX, MSX, X, Y) de ratio molaire Si/Al compris entre 1 et 100, parmi les zéolithes de type EMT, parmi les zéolithes de type MFI, de rapport Si/Al compris entre 5 et 500, parmi les zéolithes de type GIS (par exemple zéolithe P), parmi les zéolithes de type SOD (telle que la sodalite), parmi les zéolithes de type MOR, parmi les zéolithes de type HEU et parmi les zéolithes de type BEA.
- [0029] La zéolithe présente dans le matériau composite de la présente invention est bien connue de l'homme du métier et facilement préparée à partir d'une zéolithe de type 3A, 4A ou 5A, en opérant les échanges cationiques souhaités, comme indiqué pré-

cédemment, ou encore à partir de modes opératoires connus, tel que celui disponible par exemple dans le document FR2819247, adapté aux taux d'échange respectivement visés précédemment.

[0030] Un exemple non limitatif de préparation de la zéolithe 3A utile dans le cadre de la présente invention comprend les étapes suivantes :

1/ mise en contact des solutions ou suspensions aqueuses suivantes:

a-i une suspension aqueuse de zéolithe 3A (a-1), 4A (a-2) ou 5A (a-3),

b-j une solution aqueuse de sel(s) de métal alcalino-terreux (b-1), ou de sel(s) de potassium (b-3) ou des solutions de sel(s) de métal alcalino-terreux et de potassium (b-2),

c une solution d'acide,

selon l'une ou l'autre des méthodes suivantes:

soit simultanément a-i, b-j et c,

soit a-i et b-j puis c,

soit a-i et c puis b-j,

soit b-j et c puis a-i,

i et j étant identiques, étant entendu que lorsque i est égal à 1, alors j peut également être égal à 2, et lorsque i est égal à 3, alors j peut également être égal à 2,

2/ puis filtration et lavage du solide obtenu,

3/ puis séchage et activation, de préférence sous balayage de gaz non dégradant, du solide issu de 2/.

[0031] Lorsque les solutions et la suspension sont mises en contact simultanément [(a-i) et (b-j) et (c)], le mélange est en général effectué pendant une durée inférieure à 1 heure à une température en général comprise entre 15°C et 80°C.

[0032] Dans le cas où l'on mélange dans un premier temps la suspension de zéolithe (a-i) et la solution acide (c), le mélange est en général effectué pendant quelques minutes, de préférence sous agitation, avant introduction de la solution aqueuse saline (b-j), le mélange réactionnel étant alors agité pendant une durée en général inférieure à 1 heure à une température en général comprise entre 15°C et 80°C.

[0033] Dans le cas où l'on mélange dans un premier temps la solution de sel(s) (b-j) et la solution acide (c), le mélange est en général effectué pendant quelques minutes, de préférence sous agitation, avant introduction de la suspension de zéolithe (a-i), le mélange réactionnel étant alors agité pendant une durée en général inférieure à 1 heure à une température en général comprise entre 15°C et 80°C.

[0034] À l'issue des étapes de synthèse précédemment décrites, des cristaux solides sont obtenus, en suspension dans une solution aqueuse. Les cristaux sont filtrés puis lavés à l'eau. Dans le cas où l'on mélange dans un premier temps la suspension de zéolithe (a-i) et la solution de sel(s) (b-j), le mélange est en général effectué pendant une durée

en général inférieure à 1 heure, de préférence sous agitation, et à une température en général comprise entre 15°C et 80°C, et des cristaux en suspension sont obtenus, ledits cristaux étant alors lavés à l'eau avant de les introduire dans la solution acide (c). Enfin, le produit est filtré puis lavé avec un mélange de la solution acide et de l'eau de lavage.

- [0035] Les concentrations et compositions des solutions de sels et d'acide sont ajustées sans difficulté particulière de telle sorte que la zéolithe finale réponde à la formule indiquée précédemment.
- [0036] Les proportions des différents cations présents dans la structure des zéolithes sont mesurées de façon conventionnelle par fluorescence X, comme indiqué plus loin, la précision des mesures étant de l'ordre de 1%. La zéolithe échangée est ensuite activée, selon des techniques bien connues de l'homme du métier, et par exemple en soumettant la zéolithe à activer à un traitement thermique comprenant généralement tout d'abord une étape de séchage, en général entre 60°C et 110°C pendant une durée allant le plus souvent d'environ une demi-heure à environ 2 heures, suivie d'une étape d'activation à une température en général comprise entre 300°C et 600°C, de préférence entre 350°C et 500°C. De manière préférentielle, l'étape d'activation est mise en œuvre sous balayage gazeux avec un gaz non dégradant (tel que par exemple air, azote, et autres), ce qui permet d'évacuer rapidement l'eau présente dans la zéolithe et éviter sa dégradation hydrothermale tout en limitant les effets négatifs dus à une température d'activation trop élevée.
- [0037] La zéolithe utilisée dans le cadre de la présente invention est une zéolithe déshydratée, c'est-à-dire désorbée de son eau par traitement thermique ou présentant un résiduel d'eau très bas. Typiquement et selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, la zéolithe utilisée pour la préparation du matériau composite selon l'invention présente une perte-au-feu (PAF) inférieure à 3%, de préférence inférieure à 2%.
- [0038] Les taux d'échange sont déterminés à partir d'analyses par fluorescence X, et la taille des cristaux de zéolithes est déterminée par comptage sur clichés de microscopie à balayage selon les techniques de caractérisation décrites plus loin dans la présente description.
- [0039] Par ailleurs, le matériau composite de la présente invention peut également comprendre un ou plusieurs additifs bien connus de l'homme du métier, par exemple et de manière non limitative, un ou plusieurs additifs choisis parmi les agents de réticulation, tels que des peroxydes organiques, les colorants, les pigments, les agents antibactériens, les agents anti-buée, les agents de gonflement, les dispersants, les lubrifiants, les retardateurs de flamme, les matériaux de charge (« fillers » en langue anglaise) en particulier ceux qui sont inertes vis-à-vis de l'adsorption, les agents de

liaison et les agents compatibilisants de type polyoléfines fonctionnelles.

[0040] Ainsi, le matériau composite de la présente invention comprend une matrice élastomère dans laquelle est incorporée une zéolithe 3A. Selon un mode de réalisation, la matrice élastomère peut être une matrice élastomère thermoplastique, et plus spécifiquement peut être choisie de manière générale parmi les caoutchoucs naturels, les caoutchoucs synthétiques, les polymères et copolymères halogénés, les caoutchoucs polysulfonés, les polysiloxanes, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux, en toutes proportions.

[0041] La matrice élastomère comprend un ou plusieurs élastomères choisis parmi les polysiloxanes (dits « silicones »), le caoutchouc naturel (NR), les polybutadiènes (BR), les polynitriles (NBR), les polynitriles hydrogénés ou partiellement hydrogénés (HNBR), le caoutchouc styrène-isoprène-butadiène (SIBR), les polyisobutylènes et polyisobutènes (PIB), les copolymères élastomères isobutylène-isoprène (IIR, dits « caoutchoucs butyles»), halogénés ou non, les polychloroprènes (CR), les caoutchoucs EPDM (« Ethylene Propylene Diene Monomer »), les polyéthylènes chlorés (CM), les caoutchoucs polysulfonés (CSM), les polyisoprènes (IR), ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux, en toutes proportions.

[0042] La matrice élastomère du matériau composite de la présente invention peut éventuellement comprendre d'autres polymères que ceux listés ci-dessus, et par exemple et de manière non limitative, un ou plusieurs polymères choisis parmi les polyéthylènes, les polypropylènes, les caoutchoucs propylène éthylène (EPM), les copolymères éthylène-butylène, hexylène ou octylène, les polymères acryliques (tels que les poly(méth)acrylates d'alkyle), les poly(chlorure de vinyle), les copolymères éthylène-vinylacétate, les poly(acétate de vinyle), les polyamides, les polyester, les polyéthylènes chlorés, les polyuréthanes, les polystyrènes, les polymères silicone, les copolymères à blocs styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS), les résines époxy, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux, en toutes proportions.

[0043] De préférence la matrice élastomère du matériau composite de la présente invention est choisie parmi les polysiloxanes et les caoutchoucs synthétiques, de préférence encore parmi les polysiloxanes, seuls ou en mélanges avec un ou plusieurs des polymères listés plus haut.

[0044] La matrice élastomère du matériau composite de la présente invention, qu'elle comprenne un ou plusieurs des élastomères listés ci-dessus, peut être soumise *a posteriori*, c'est-à-dire après incorporation de la zéolithe, à un traitement physico-chimique, tel qu'une réticulation ou vulcanisation (« curing » en langue anglaise), ou tout autre traitement souhaité pour l'utilisation visée.

[0045] La préparation du matériau composite selon la présente invention peut être réalisée par simple mélange de la zéolithe et de la matrice élastomère, selon des techniques

bien connues de l'homme du métier pour incorporer des charges minérales dans des matériaux polymères. Ainsi le mélange peut être réalisé par exemple, et de manière non limitative, dans un extrudeur, dans un mélangeur laminaire ou une calandreuse, dans un mélangeur bi-vis, dans un mélangeur de type Brabender, à pales rotatives, de formes variées adaptées à chaque type de matrice, ou dans des appareils de type Banbury, dans lequel deux rotors spiraux tournent en directions opposées à une vitesse de rotation variable.

- [0046] Comme indiqué précédemment, il est possible à ce stade d'ajouter un ou plusieurs additifs. La température d'incorporation est ajustée en fonction du type de polymère élastomère, et peut être très généralement comprise entre 20°C et 400°C.
- [0047] Le matériau composite de l'invention peut être mis en forme selon la forme désirée pour l'utilisation finale, par exemple par moulage, extrusion, extrusion-moulage, laminage, et autres.
- [0048] Grâce aux propriétés intrinsèques de la zéolithe 3A décrite précédemment, son incorporation dans la matrice élastomère est grandement facilitée. Il a été observé un abaissement substantiel de la viscosité du mélange et/ou une possibilité d'incorporer une plus grande quantité de zéolithe dans la matrice élastomère, grâce au comportement rhéologique amélioré en raison d'une viscosité moindre, donc une opération d'incorporation de zéolithe demandant une quantité d'énergie substantiellement moindre, et/ou plus rapide. Ceci permet une réduction de la durée de préparation du matériau composite selon l'invention, rendant son industrialisation beaucoup plus rentable (productivité améliorée) et/ou par la possibilité d'augmenter la proportion de zéolithe dans ledit matériau composite et augmentant ainsi les propriétés d'adsorption à iso-masse dudit matériau composite.
- [0049] Le matériau composite de la présente invention trouve des utilisations tout à fait intéressantes comme matériau composite adsorbant, et en particulier comme matériau composite dessicant, utilisables notamment pour la fabrication de master-batches, pour le packaging, pour la fabrication de double-vitrage, utilisables dans les domaines pharmaceutique, paramédical, agro-alimentaire, électronique, automobile, de la construction, pour ne citer que les principales utilisations possibles.
- [0050] Les exemples suivants permettent d'illustrer l'objet de l'invention, et sont fournis à titre indicatif seulement, sans toutefois être destinés en aucune façon à limiter les divers modes de réalisation de la présente invention.
- [0051] Dans les exemples qui suivent, les propriétés physiques des agglomérés sont évaluées par les méthodes connues de l'homme du métier, dont les principales d'entre elles sont rappelées ci-dessous.

Techniques de caractérisation

- [0052] Les propriétés physiques des zéolithes sont évaluées par les méthodes connues de

l'homme du métier, dont les principales d'entre elles sont rappelées ci-dessous.

Granulométrie des cristaux de zéolites

[0053] L'estimation du diamètre moyen en nombre des cristaux de zéolithe est réalisée par observation au microscope électronique à balayage (MEB). Afin d'estimer la taille des cristaux de zéolithe sur les échantillons, on effectue un ensemble de clichés à un grossissement d'au moins 5000. On mesure ensuite le diamètre d'au moins 200 cristaux à l'aide d'un logiciel dédié, par exemple le logiciel Smile View de l'éditeur LoGraMi. La précision est de l'ordre de 3%.

Analyse chimique des zéolites, détermination du ratio molaire Si/Al et taux d'échange

[0054] Une analyse chimique élémentaire de la poudre de zéolithe selon l'invention peut être réalisée selon différentes techniques analytiques connues de l'homme du métier. Parmi ces techniques, on peut citer la technique d'analyse chimique par fluorescence de rayons X telle que décrite dans la norme NF EN ISO 12677:2011 sur un spectromètre dispersif en longueur d'onde (WDXRF), par exemple Tiger S8 de la société Bruker.

[0055] La fluorescence X est une technique spectrale non destructive exploitant la photoluminescence des atomes dans le domaine des rayons X, pour établir la composition élémentaire d'un échantillon. L'excitation des atomes généralement par un faisceau de rayons X ou par bombardement avec des électrons, génère des radiations spécifiques après retour à l'état fondamental de l'atome. On obtient de manière classique après étalonnage pour chaque oxyde une incertitude de mesure inférieure à 0,4% en poids.

[0056] D'autres méthodes d'analyse sont par exemple illustrées par les méthodes par spectrométrie d'absorption atomique (AAS) et spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-AES) décrites dans les normes NF EN ISO 21587-3 ou NF EN ISO 21079-3 sur un appareil de type par exemple Perkin Elmer 4300DV.

[0057] Le spectre de fluorescence X a l'avantage de dépendre très peu de la combinaison chimique de l'élément, ce qui offre une détermination précise, à la fois quantitative et qualitative. On obtient de manière classique après étalonnage pour chaque oxyde SiO_2 et Al_2O_3 , ainsi que les différents oxydes (tels que ceux provenant des cations échangeables, par exemple le potassium), une incertitude de mesure inférieure à 0,4% en poids. Ainsi, les analyses chimiques élémentaires décrites ci-dessus permettent à la fois de vérifier le ratio molaire Si/Al de la zéolithe utilisée ainsi que le taux d'échange des cations monovalents et bivalents.

[0058] Dans la description de la présente invention, l'incertitude de mesure du ratio molaire Si/Al est de $\pm 5\%$. La mesure du ratio molaire Si/Al de la zéolithe présente dans le matériau composite peut également être mesurée par spectroscopie de Résonance Ma-

gnétique Nucléaire (RMN) solide du silicium.

[0059] Le taux d'échange par un cation donné est calculé en évaluant le rapport entre le nombre de moles dudit cation (exprimé en moles.équivalent, c'est-à-dire en nombre de moles de charges électriques, soit 2 fois le nombre de moles du cation lorsque le cation est divalent) et le nombre de moles des sites échangeables qui est égal au nombre de moles d'aluminium présent dans la charpente de la zéolithe.

[0060] Les quantités respectives de chacun des cations sont évaluées par analyse chimique des cations correspondants, la quantité de chacun des cations étant évaluée par analyse chimique des oxydes correspondants (Na_2O , CaO , K_2O , MgO , etc.). La quantité d'ion hydronium est quant à elle calculée par soustraction du nombre de moles d'aluminium présent dans la charpente de la zéolithe de la somme des nombres de moles des autres cations présents dans la zéolithe (exprimés en moles.équivalent).

Diffraction des rayons X

[0061] L'identification des zéolithes présentes dans le composite de l'invention est évaluée par analyse de diffraction aux rayons X, connue de l'homme du métier sous l'acronyme DRX, après un traitement par solvant visant à dissoudre la matrice élastomère, le choix du solvant s'effectuant en fonction de la nature de l'élastomère. L'échantillon solide collecté après dissolution et élimination du solvant est analysé sur un appareil DRX de la marque Bruker.

[0062] Cette analyse permet d'identifier les différentes zéolithes présentes dans l'échantillon car chacune des zéolithes possède un diffractogramme unique défini par le positionnement des pics de diffraction et par leurs intensités relatives.

[0063] L'échantillon collecté est broyé puis étalé et lissé sur un porte échantillon par simple compression mécanique. Les conditions d'acquisition du diffractogramme réalisé sur l'appareil D8 ADVANCE de Bruker sont les suivantes :

- tube Cu utilisé à 40 kV – 30 mA ;
- taille des fentes de Soller = 2,5, avec largeur de la surface d'irradiation de 16 mm ;
- dispositif d'échantillon tournant : 10 tr.min⁻¹ ;
- plage de mesure : $4^\circ < 2\theta < 70^\circ$;
- pas : 0,015° ;
- temps de comptage par pas : 0,8 secondes.

[0064] L'interprétation du diffractogramme obtenu s'effectue avec le logiciel EVA avec identification des zéolithes à l'aide de la base ICDD PDF-2, release 2011. La quantité en poids des fractions zéolithiques est mesurée par DRX, elle est évaluée au moyen du logiciel TOPAS de la société Bruker.

Test d'adsorption de petites molécules

[0065] Le test d'adsorption de petites molécules, par exemple l'oxygène, vise à vérifier que

la zéolithe 3A utile dans le cadre de la présente invention ne présente qu'une capacité d'adsorption très faible ou nulle desdites petites molécules.

[0066] Le test est réalisé au moyen d'un appareil commercial d'adsorption de gaz (Tristar 2 de Micromeritics) selon une méthode volumétrique. Environ 10 g d'échantillon sont placés dans une cellule en verre et dégazés sous vide à l'ambiante pendant au moins 15 heures. Après dégazage, la cellule est placée sous hélium et pesée pour déterminer la masse d'échantillon anhydre. L'échantillon est ensuite mis en contact avec un volume connu d'oxygène à 600 mm de mercure. Il est maintenu en présence de l'oxygène pendant 24 h à 25°C. On relève alors la pression finale d'oxygène dans la cellule, ce qui permet de calculer par différence la quantité d'oxygène adsorbée par l'échantillon. On peut considérer que l'adsorption est faible si elle est inférieure à 25 Ncm³g⁻¹, de préférence inférieure à 20 Ncm³g⁻¹, de préférence encore inférieure à 15 Ncm³g⁻¹, et avantageusement inférieure à 12 Ncm³g⁻¹.

Exemples :

[0067] Différents mélanges zéolithes/élastomères sont préparés selon le mode opératoire suivant : un agent réticulant de type peroxyde (Luperox P d'Arkema, 3,8 g soit 1,9 phr (« parts per hundred of rubber » en langue anglaise)) est tout d'abord ajouté, sous agitation, dans 200 g (100 phr) d'une zéolithe. Ce pré-mélange (PM) est ensuite introduit dans 200 g (100 phr) d'une matrice polymère silicone (Silicone R401_70S de Wacker Chemie AG) à l'aide d'un mélangeur bicylindre de marque Lescuyer.

[0068] Le mélangeur est actionné pendant environ 60 minutes à une température de 20°C. Après 25 à 30 minutes de fonctionnement, la masse du pré-mélange non incorporée (c'est-à-dire rejetée au pied du bicylindre), dite « masse de refus », est pesée puis réintroduite dans le mélange entre 30 minutes et 60 minutes. On considère que les résultats sont acceptables lorsque la masse de refus est inférieure à 20 grammes. Les vitesses de rotation des cylindres (de diamètre 150 mm) sont différentes : 18 tours par minute pour le cylindre arrière, et 24 tours par minute pour le cylindre avant. L'espacement entre les deux cylindres est de 3 mm environ. Un mélange homogène est obtenu sous forme d'une feuille de longueur environ 60 cm, de largeur environ 15 cm et d'épaisseur 3 mm.

[0069] Des mesures du comportement rhéologique sont également réalisées sur les feuilles obtenues à l'aide d'un rhéomètre plan-plan à matrice oscillante (type MDR C de la marque France Scientifique) à 130°C pendant 60 minutes, durée pendant laquelle s'effectue la réticulation de la matrice silicone. Le rhéomètre est opéré selon les normes ISO 6502 et ASTM D5289.

[0070] Les feuilles de matériau composite préparées avec les cristaux de zéolithe 3A échangés partiellement avec le calcium comme cation bivalent présentent un couple minimum inférieur à celui obtenu avec les cristaux de zéolithe 3A sans cation bivalent,

ce qui démontre qu'une moins grande quantité d'énergie est nécessaire pour réaliser le mélange des cristaux de zéolithe 3A contenant des cations bivalents selon l'invention avec la matrice polymère. En effet, une plus grande fluidité (viscosité moindre) du mélange est obtenue avec les cristaux de zéolithe 3A selon l'invention et d'autant plus que le taux d'échange en cation bivalent est élevé comme observé avec le calcium.

[0071] Les caractéristiques des feuilles de matériaux composites testées sont regroupées dans le Tableau 1 suivant (où TE est le Taux d'Échange cationique) :

[Tableaux1]

Zéolithe	TE Na (%)	TE K (%)	TE Ca (%)	TE Mg (%)	TE Hydro-nium (%)	Taille cristaux (μm)	Masse de refus (g)	Couple minimum (dNm)	Adsorption O_2 ($\text{Ncm}^3 \text{g}^{-1}$)
1 (comp.)	60	40	0	0	0	2,5	25	11,3	55
2	44,5	45	9,5	0	1	2,5	10	7,2	6
3	33	47	19	0	1	2,5	8	6,5	10
4 (comp.)	46	30	23	0	1	2,5	6	5,7	93
5	45	46	0	7	2	2,5	17	6,6	8

Revendications

- [Revendication 1] Matériau composite comprenant :
- a) au moins un élastomère, et
 - b) une quantité égale ou supérieure à 30% en poids, par rapport au poids totale dudit matériau composite, de zéolithe de type 3A, dont les sites cationiques sont occupés par le cation potassium, le cation sodium, au moins un cation d'un métal alcalino-terreux de la colonne IIA du tableau périodique et le cation hydronium.
- [Revendication 2] Matériau composite selon la revendication 1, dans lequel les sites cationiques sont occupés de 35% à 70% par le cation potassium, de 2% à 62% par le cation sodium, de 2% à 30% par au moins un cation alcalino-terreux, choisi parmi magnésium, calcium, strontium et baryum et de 1% à 5% par le cation hydronium, bornes incluses, les pourcentages étant exprimés en moles de cation, par rapport au nombre total de moles des sites échangeables.
- [Revendication 3] Matériau composite selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel le cation alcalino-terreux est choisi parmi le cation magnésium et le cation calcium, ainsi que leurs mélanges en toutes proportions.
- [Revendication 4] Matériau composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel lorsque le cation alcalino-terreux choisi est le calcium, les sites cationiques sont occupés par le cation calcium dans une gamme comprise entre 5% et 30%, préférence compris entre 5% et 20%, de préférence encore entre 5% et 15%, bornes incluses.
- [Revendication 5] Matériau composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les cristaux de zéolithe 3A présentent un diamètre moyen en nombre, calculé à partir de comptage sur images MEB, compris entre 0,1 μm et 4,0 μm , préférence entre 0,2 μm et 3,5 μm , de préférence encore entre 0,3 μm et 3,0 μm , bornes incluses.
- [Revendication 6] Matériau composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur en zéolithe est comprise entre 30% et 90%, de préférence entre 40% et 85%, mieux encore entre 45% et 80%, et de manière encore préférée entre 50% et 80%, bornes incluses, par rapport au poids total dudit matériau composite.
- [Revendication 7] Matériau composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une quantité inférieure ou égale à 20%, de préférence inférieure ou égale à 10%, et mieux inférieure ou égale à 5%, en poids, par rapport au poids total de zéolithe(s), d'une ou

plusieurs autres zéolithes choisies parmi d'autres zéolithes de type LTA, telles que les zéolithes 4A et les zéolithes 5A, parmi les Faujasites (FAU de type LSX, MSX, X, Y) de ratio molaire Si/Al compris entre 1 et 100, parmi les zéolithes de type EMT, parmi les zéolithes de type MFI, de rapport Si/Al compris entre 5 et 500, parmi les zéolithes de type GIS (par exemple zéolithe P), parmi les zéolithes de type SOD (telle que la sodalite), parmi les zéolithes de type MOR, parmi les zéolithes de type HEU et parmi les zéolithes de type BEA.

- [Revendication 8] Matériau composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre un ou plusieurs additifs choisis parmi les agents de réticulation, les colorants, les pigments, les agents antibactériens, les agents anti-buée, les agents de gonflement, les dispersants, les lubrifiants, les retardateurs de flamme, les matériaux de charge, les agents de liaison et les agents compatibilisants de type polyoléfines fonctionnelles.
- [Revendication 9] Matériau composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polymère élastomère choisis parmi les polysiloxanes, le caoutchouc naturel, les polybutadiènes, les polynitriles, les polynitriles hydrogénés ou partiellement hydrogénés, le caoutchouc styrène-isoprène-butadiène, les polyisobutylènes et polyisobutènes, les copolymères élastomères isobutylène-isoprène halogénés ou non, les polychloroprènes, les caoutchoucs EPDM, les polyéthylènes chlorés, les caoutchoucs polysulfonés, les polyisoprènes, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux, en toutes proportions.
- [Revendication 10] Utilisation d'un matériau composite selon l'une quelconque des revendications précédentes comme matériau composite adsorbant, comme matériau composite dessicant, pour la fabrication de master-batches, pour le packaging, pour la fabrication de double-vitrage.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 900461
FR 2112718

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	JP 2013 224347 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 31 octobre 2013 (2013-10-31) * alinéa [0023] - alinéa [0024]; revendications 1-7; exemples 1-6 * -----	1-10	C08L23/02 C01B39/14 C08K3/00
Y	EP 2 905 308 A1 (LANXESS ELASTOMERS BV [NL]) 12 août 2015 (2015-08-12) * alinéa [0023] - alinéa [0035]; revendications 1-7; tableau 1 * -----	1-10	
Y	EP 1 223 147 A1 (CECA SA [FR]) 17 juillet 2002 (2002-07-17) * revendication 1; exemples 6-8 * -----	1-10	
A	EP 2 659 326 A1 (ARCELIK AS [TR]) 6 novembre 2013 (2013-11-06) * alinéas [0008] - [0011], [0055] - [0066]; revendications 1-15; tableau 1 * -----	1-10	
A	DATABASE WPI Week 198710 Thomson Scientific, London, GB; AN 1987-068093 XP002807020, & JP S62 20541 A (NIPPON HIRYO KK) 29 janvier 1987 (1987-01-29) * abrégé * -----	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 juillet 2022		Höfler, Thomas	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2112718 FA 900461**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08-07-2022**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2013224347 A	31-10-2013	JP 6060517 B2	18-01-2017
		JP 2013224347 A	31-10-2013

EP 2905308 A1	12-08-2015	CN 106133049 A	16-11-2016
		EP 2905308 A1	12-08-2015
		EP 3102633 A1	14-12-2016
		JP 6651452 B2	19-02-2020
		JP 2017505373 A	16-02-2017
		JP 2018168393 A	01-11-2018
		PL 2905308 T3	29-12-2017
		PL 3102633 T3	28-09-2018
		US 2016340481 A1	24-11-2016
		WO 2015117900 A1	13-08-2015

EP 1223147 A1	17-07-2002	CA 2366042 A1	11-07-2002
		DK 1223147 T3	01-09-2014
		EP 1223147 A1	17-07-2002
		ES 2493622 T3	12-09-2014
		FR 2819247 A1	12-07-2002
		JP 4143751 B2	03-09-2008
		JP 2002284521 A	03-10-2002
		PL 351638 A1	15-07-2002
		US 2002141940 A1	03-10-2002

EP 2659326 A1	06-11-2013	AU 2011351716 A1	18-07-2013
		CN 103384861 A	06-11-2013
		EP 2659326 A1	06-11-2013
		US 2014047943 A1	20-02-2014
		WO 2012089508 A1	05-07-2012

JP S6220541 A	29-01-1987	AUCUN	
