

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 37512 A1** (51) Cl. internationale : **C08K 3/04; B82B 1/00**  
(43) Date de publication : **30.06.2016**

---

(21) N° Dépôt : **37512**

(22) Date de Dépôt : **11.11.2014**

(71) Demandeur(s) : **MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), RUE MOHAMED EL JAZOULI, MADINAT AL IRFANE RABAT 10100 (MA)**

(72) Inventeur(s) : **BOUHfid RACHID ; QAISS ABOU EL KACEM**

(74) Mandataire : **ABDELHAQ AMMANI**

---

(54) Titre : **NANO-COMPOSITE S HYBRIDES A BASE D'ARGILE ET DE GRAPHENE**

(57) Abrégé : La présente invention présente un nouveau nanocomposite hybride sous forme de granules avec matrice thermoplastique renforcée par des nanofeuillets Graphène- Argile.

**ABREGE**

La présente invention présente un nouveau nanocomposite hybride sous forme de granules avec matrice thermoplastique renforcée par des nanofeuillets Graphène-

5 Argile.

## Nanocomposites hybrides à base d'argile et de graphène

5

### Domaine de l'invention :

La présente invention concerne la mise au point de nouveau matériau nanocomposite hybride à matrice thermoplastique renforcée par des feuillets de graphène et d'argile.

10

### Etat de l'art de l'invention :

Parmi les nano-charges les plus prometteurs pour le renforcement de polymère [1-3], le graphène et l'argile ont pris une grande popularité en raison de leurs propriétés mécaniques extraordinaires [4]. Cependant, certains défis doivent être pris jusqu'à obtenir le maximum d'avantages de ces nano-charges. Ainsi, la haute disponibilité d'une bonne qualité de nanofeuillets de graphène (GNs), et leur dispersion uniforme et la distribution dans les polymères sont à noter les principaux défis. Un nanofeuillet de graphène est une couche bidimensionnelle formée de carbone en hybridation  $sp^2$  d'épaisseur un atome [5], aussi il est considéré comme la structure de base d'un autre matériau à base de carbone, tels que le graphite, le fullerène et des nanotubes de carbone [6]. La structure monocouche de graphène montre une percée scientifique et technologique innombrables dans plusieurs applications [6], l'une des applications les plus intrigants de GNs est les nanocomposites à matrices polymériques. GNs sont des excellentes nano-charges dans les nanocomposites polymères, en raison de leurs propriétés mécaniques, électriques et thermiques uniques telles que la résistance mécanique extrêmement élevée et un module (50 GPa), une faible résistivité ( $10^{-6} \Omega \text{cm}$ ) et à haute conductivité thermique (à  $27^\circ \text{C}$ ) ( $5,000 \text{W/m K}$ ) [6].

25

30

Comme nanocharge on trouve aussi la montmorillonite (MMT) dont la morphologie est comparable au graphène dans son état exfolié. Mais le défis est de pouvoir l'exfolier dans une matrice polymérique pour former un nanocomposite et de le compatibiliser avec la matrice. Parmi les solutions les plus utilisées est l'intercalation par un surfactant ce qui permet une compatibilité avec la matrice

polymère et l'augmentation de la distance interfoliaire facilitant l'exfoliation lors de la mise en œuvre. L'ajout de nano-feuillets d'argile, améliore les propriétés mécaniques, thermiques et barrière.

5 Ici, il est rapporté la préparation de nanocomposites hybride de matrice thermoplastique renforcée par une combinaison de nano-feuillets de Graphène et la Montmorillonite en utilisant une approche de mélange-maître. Avant la préparation du nanocomposite, et dans le but d'obtenir une bonne dispersion de la GNS et la MMT dans les mélanges de polymères, Polymère/GNS-MMT mélange-  
10 maître ayant une teneur relativement élevée en nanocharge (10%) a été préfabriqué. Les nanocomposites hybride préparés ont été analysés par des techniques mécaniques et thermiques. Et, afin de confirmer la morphologie et la dispersion de GNS et la MMT dans le polymère, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée. En conclusion, les nanocomposites hybrides se  
15 trouvent être un domaine de recherche intéressant permettant d'obtenir des matériaux ayant des propriétés élevées.

#### **Description de l'invention :**

La présente invention concerne la préparation d'un nanocomposite hybride à  
20 matrice polymère thermoplastique renforcées par des nano-feuillets de graphène et de Montmorillonite. Cette préparation comprenant les étapes suivantes:

- 1- Préparation du mélange maître (master-batch) du graphène et de la montmorillonite avec la matrice polymère, le mélange est réalisé dans un solvant qui dissout le polymère.
- 25 2- Mélange par extrusion à l'état fondu du nanocomposite hybride composé du polymère et du maître.

#### **Brève description des dessins :**

30 **Figure 1.** Etape de préparation du matériau nanocomposite hybride.

**Figure 2.** Spectres infrarouge des nanocomposites hybrides.

**Figure 3.** Images du MEB (a) PP/3%MMT/0%GNs (b) PP/1.5%MMT/1.5%GNs (c) PP/0%MMT/3%GNs.

**Figure 4.** (a) Module de Young et la contrainte maximale (b) L'allongement à la rupture du nanocomposites hybride PP/GNs-MMT en fonction du pourcentage de GNs-MMT.

5

**Exemple de réalisation de l'invention :**

**Préparation d'un matériau nanocomposite hybride à matrice polypropylène renforcée par des nano-feuillets de Graphène (GNs) et de la Montmorillonite (MMT):**

10 D'autres particularités et caractéristiques de l'invention ressortiront de la description détaillée d'un mode de réalisation avantageux présenté ci-dessous, à titre d'illustration.

Pour la réalisation de cette invention le polymère choisi est le polypropylène (PP) appartenant à la classe des polyoléfines. La température de mise en œuvre du  
15 nanocomposite hybride est d'environ 200°C.

Ici, il est rapporté la préparation de mélange de nanocomposite hybride de matrice Polypropylène renforcée par des nano-feuillets de graphène (GNs) et de Montmorillonite (MMT) en utilisant une approche de mélange-maître. Avant la  
20 préparation du nanocomposite, et dans le but d'obtenir une bonne dispersion de des nanofeuillets dans le polymère, PP/ GNs-MMT mélange-maître ayant une teneur relativement élevée en nanofeuillets (10%) a été pré-fabriquée.

**Préparation du mélange-maitre :**

Cinq mélange-maitres (PP/ GNs-MMT à 10%, Tableau 1) avec une composition  
25 de 90% de PP et de 10% GNs-MMT ont été préparés par mélange en solution, de toluène (solvant qui permet de dissoudre le PP). 6g de nano-feuillets de graphène ont été mélangés avec 400 ml de toluène dans 1000 ml à trois cols de bouteille sous agitation à une température de 90°C, puis traités par ultrasons pendant 30 minutes. A cette suspension, on ajoute progressivement 54 g de PP. Le mélange  
30 est traité sous agitation mécanique dans le bain d'huile à 90° pendant 3 heures. La suspension est versée dans une grande quantité d'eau distillée et le solide précipite. Le solide obtenu est lavé avec de l'eau distillée à plusieurs reprises et

ensuite séché dans une étuve sous vide à 80° C pendant 72 heures. Le solide qui est le mélange-maitre PP/GNs à 10% séché est broyé en poudre (MB1).

Tableau 1 : Récapitulatif des cinq mélange-maitres préparé par approche solution

	Mélange-Maitre				
	MB1	MB2	MB3	MB4	MB5
PP	90	90	90	90	90
GNs	10	7,5	5	2,5	0
MMT	0	2,5	5	7,5	10

### 5 Préparation du nanocomposite :

Les Mélanges (tableau 2) PP/Mélange-Maitre (70/30%) avec 3% en poids de nano-feuillets ont été préparés en utilisant une extrudeuse bi-vis à une température de 200°C. Les mélanges (PP/Mélange-maitre) de l'échantillon qui est de 200 g ont été préparés. A la sortie de la filière de diamètre 3 mm le cordon est refroidi et granulé pour obtenir du nanocomposite hybride sous forme de granules.

Les granules ont été injectées dans une presse à injecter pour obtenir les échantillons pour les différents tests (Mécaniques, morphologique et structuraux).

Le procédé d'injection a été utilisé pour vérifier la possibilité de mise en œuvre du nanocomposite hybride ainsi développé et pour la préparation de différents échantillons pour les différents tests.

La mise en œuvre par injection a été vérifiée pour les cinq mélanges.

Tableau 2 : série de nanocomposites hybrides par extrusion

Mélange	PP (%)	MB (%)	GNs (%)	MMT (%)
M1	70	30% MB1	3	0
M2	70	30% MB2	2,25	0,75
M3	70	30% MB3	1,5	1,5
M4	70	30% MB4	0,75	2,25
M5	70	30% MB5	0	3

### Caractérisation structurale

L'infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée pour la caractérisation de la liaison à l'interface polymère-nanocharge. Il a été observé dans la figure 2 qu'il y a création de bonde de liaison entre le PP-GNs et PP-MMT ce qui aura surement un impact sur les propriétés mécaniques du nanocomposite hybride.

### Caractérisation morphologique

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour évaluer la structure de la morphologie du nanocomposite, et la présence ou non d'agglomérats dans la matrice polymère. Pour obtenir des faces de fractures nettes et précises, tous les échantillons nanocomposites hybrides ont été fracturés sous azote liquide.

La figure 3 montre la morphologie de PP en présence de nanocharge. La figure 3a, 3b et 3c présentent l'absence d'agglomérats aussi bien du GNs que de la MMT.

La figure 3 illustre la répartition de graphène et de la montmorillonite et la dispersion dans la matrice PP. On constate que les nanofeuillets sont bien dispersés dans la matrice PP. On voit également que les nanofeuillets de graphène et de la montmorillonite sont exfoliés et bien dispersés dans la matrice et absence d'agrégats.

### Propriétés mécaniques et thermiques

Les essais de traction ont été effectués pour montrer l'effet de différentes combinaisons de nanofeuillets à 3% en poids. Pour les propriétés mécaniques du nanocomposite hybride. La figure 4 montre les résultats mécaniques des nanocomposites testés. Le module de young, résistance à la traction et l'allongement à la rupture ont été extraites à partir de la courbe contrainte déformation. Il est bien observée à partir de la figure 4a que le module de Young augmente avec l'augmentation du pourcentage de graphène, pour la contrainte de

bonne adhérence à l'interface polymère-nanocharge. La figure 4b montre également que l'allongement à la rupture (strain at yield) du nanocomposite hybride diminue avec le pourcentage de graphène mais plus d'allongement à la rupture dans le cas du nanocharge de MMT majoritaire.

5

#### 10 **Références :**

1. M. El Achaby, F.Z. Arrakhiz, S. Vaudreuil, E.M. Essassi, A. Qaiss and M. Bousmina, *J. Appl. Polym. Sci.*, 127, 4697 ( 2013).
2. M. El Achaby, F.Z. Arrakhiz, S. Vaudreuil, A. Qaiss, M. Bousmina and O. Fassi-Fehri, *Polym. Comp.*, 33, 733 (2012).
- 15 3. M. El Achaby, F.Z. Arrakhiz, S. Vaudreuil, E.M. Essassi and A. Qaiss, *Appl. Surf. Sci.*, 258, 7668 (2012).
4. B. Saner, F. Okyay and Y. Yürüm, *Fuel*. 89, 1903 (2010).
5. V. Eswaraiah, V. Sankaranarayanan and S. Ramaprabhu, *Macromol. Mater. Eng.* 296, 894 (2011).
- 20 6. S. Basua and P. Bhattacharyya, *Sensors and Actuator B.*, 173, 1 (2012).



**Revendications :**

1. Nanocomposite hybride sous forme de granules **caractérisé en ce qu'il** comprend:
  - Des feuillets de graphène et d'argile comme renfort.
  - Une matrice à base de polymère thermoplastique.
2. Nanocomposite hybride selon la revendication 1 **caractérisée en ce que** les polymères qui forment la matrice est choisie du groupe de polymère polyoléfine {PP, PE, PET, PS ...}.
3. Nanocomposite hybride selon la revendication 1 **caractérisée en ce que** la concentration des nanofeuillets dans la matrice polymère est comprise entre 2 et 5% en masse.
4. Nanocomposite hybride selon les revendications 1 et 3, **caractérisée en ce que** la combinaison de concentration des nanofeuillets est de 0-100% à 100-0% par-rapport à la concentration totale de nanofeuillets.
5. Nanocomposite hybride selon les revendications 1 à 4 **caractérisée en ce que** la montmorillonite est intercalée par un surfactant de type ammonium, phosphonium, pyridinium, imidazolium.
6. Nanocomposite hybride selon les revendications 1 à 5 **caractérisée en ce que** les nanofeuillets sont introduits dans le polymère dans un mélange maitre à une concentration comprise entre 10 et 15% en masse.
7. Nanocomposite hybride selon les revendications 1 et 6 **caractérisée en ce que** les nanofeuillets sont introduits dans le polymère dans un mélange maitre par l'approche solution dans le solvant approprié à la matrice polymère.
8. Nanocomposite hybride selon la revendication 1 et 7 **caractérisée en ce que** le mélange maitre est ajouté à la matrice polymère par extrusion à

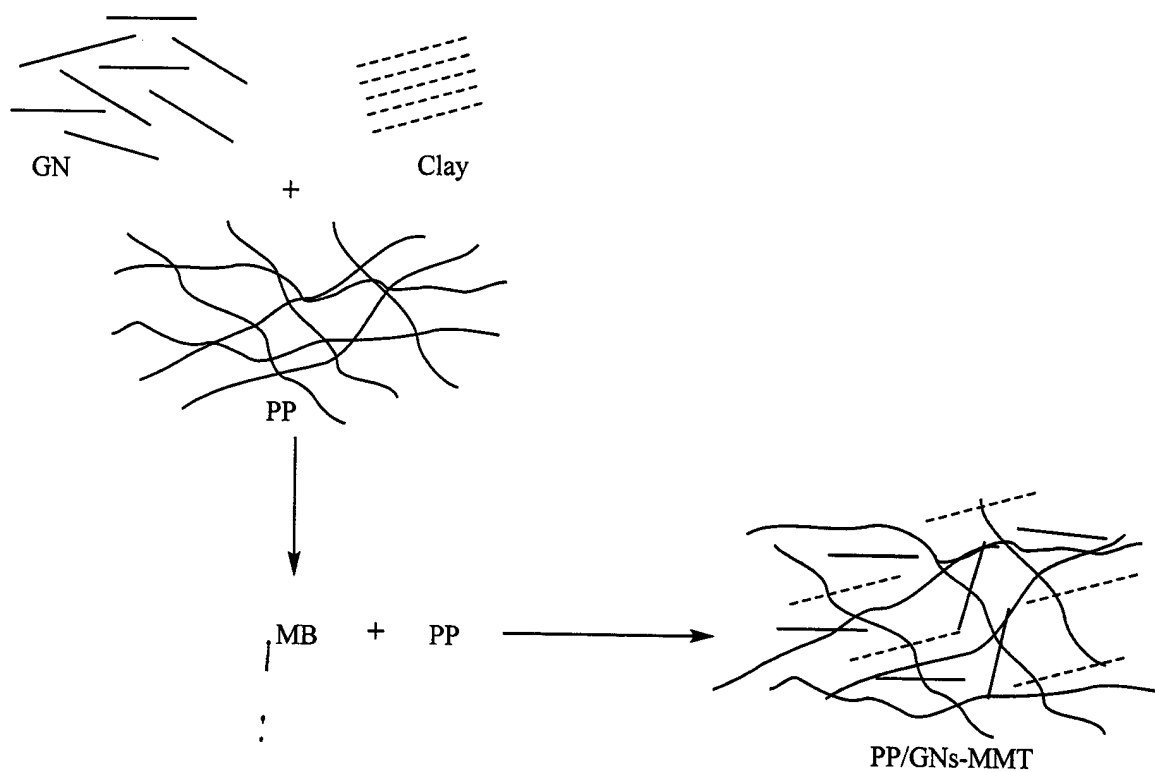


Figure 1

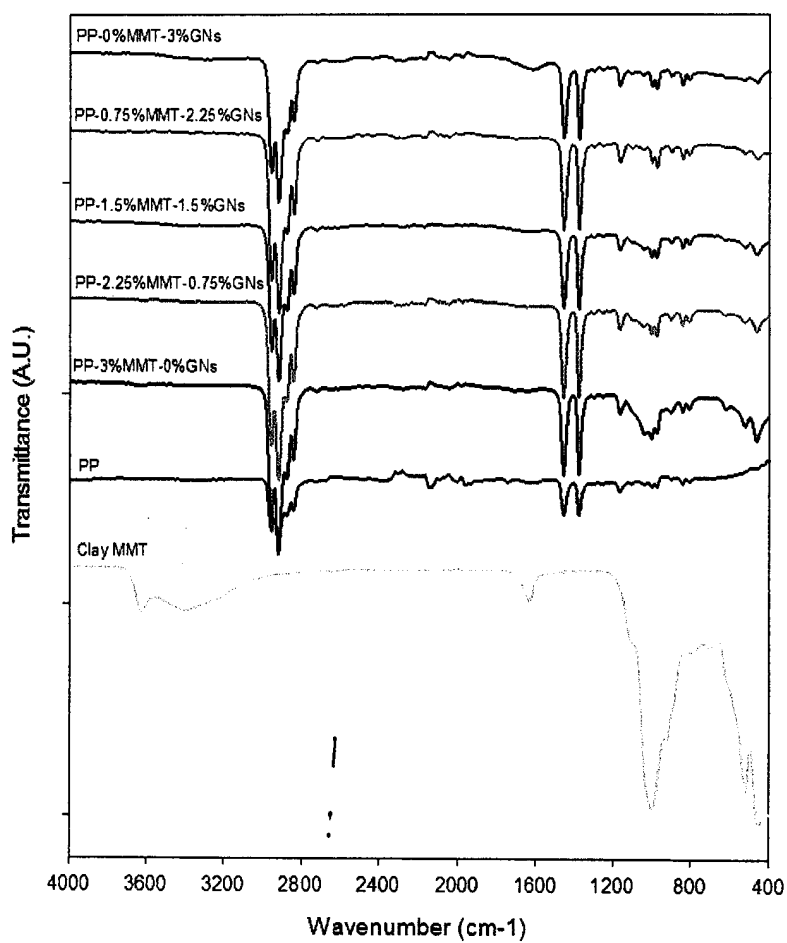


Figure 2

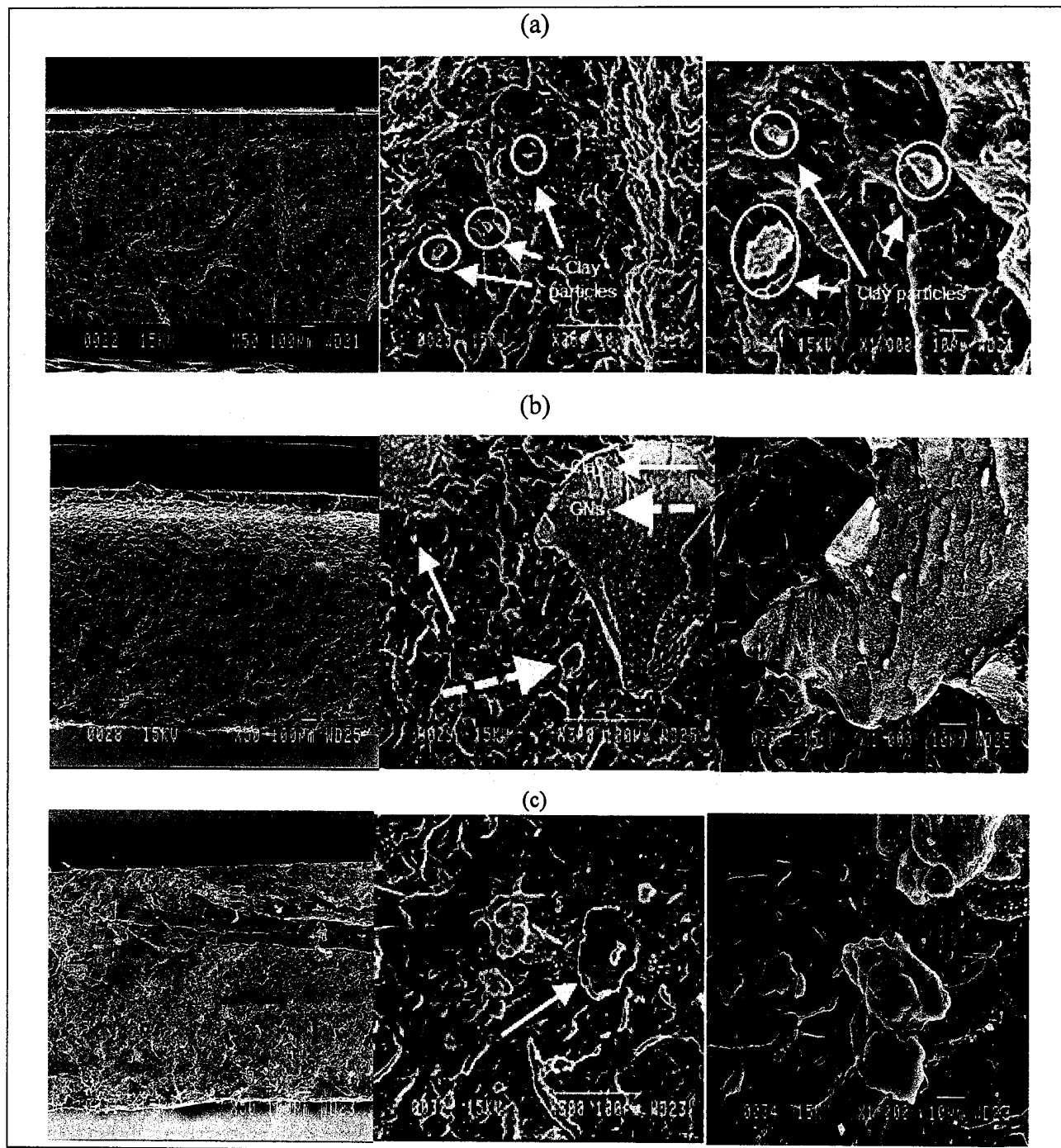


Figure 3

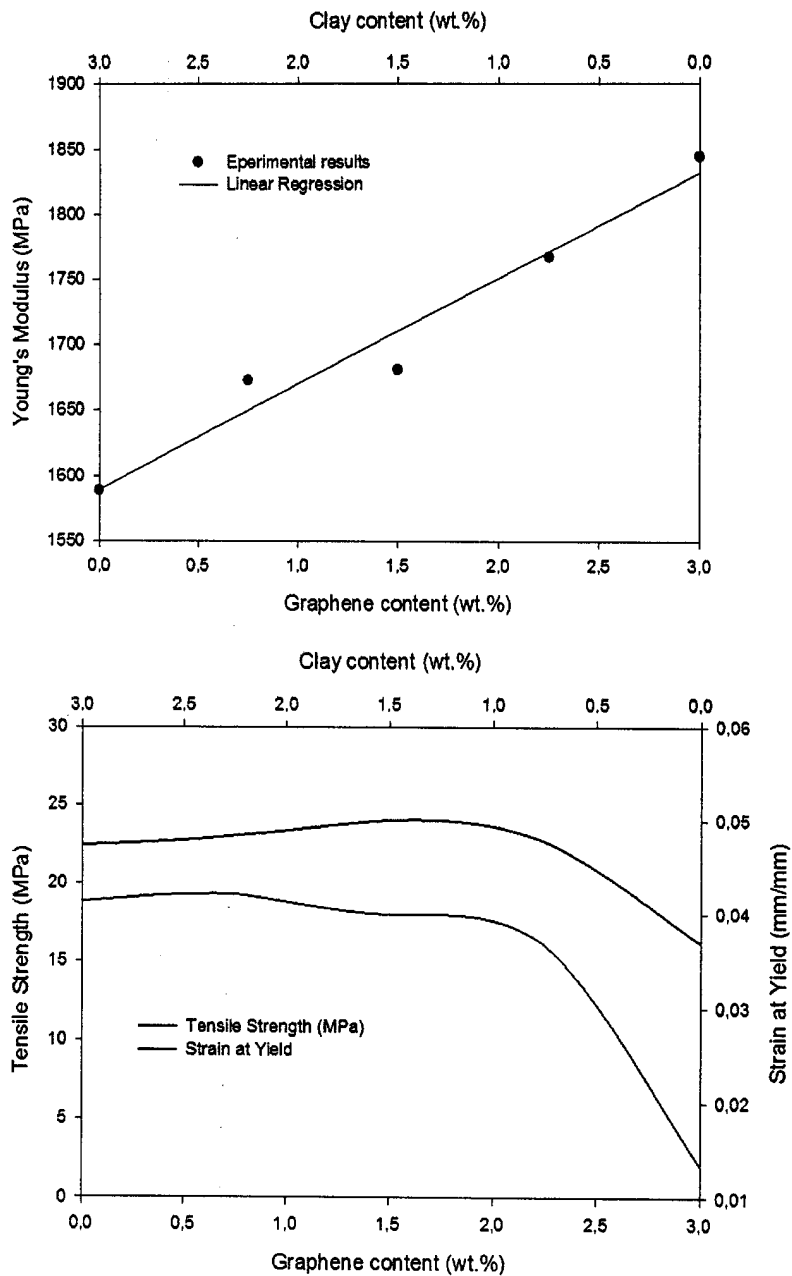


Figure 4

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALEالمملكة المغربية  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE  
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**  
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la  
protection de la propriété industrielle)

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 37512	Date de dépôt : 11/11/2014
Déposant : MASCIR	
Intitulé de l'invention : Nanocomposites Hybrides à base d'argile et de graphène	
<p>Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.</p> <p>Les documents cités par l'examineur dans la partie rapport de recherche sont joints au présent document</p>	
<p>Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :</p> <p>Partie 1 : Considérations générales</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés</p> <p>Partie 2 : Rapport de recherche</p> <p>Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention</p>	
Examineur: A. EL KADIRI	<p align="center">Date d'établissement du rapport : 13/03/2015</p>
Téléphone: 0522586414	
Email : elkadiri@ompic.ma	

**Partie 1 : Considérations générales****Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description  
Pages 1-6
- Revendications  
1-8
- Planches de dessin  
Pages 1-4

**Partie 2 : Rapport de recherche****Classement de l'objet de la demande :**

CIB : B82B1/00, C08K3/04

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Espacenet, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	US2010096595, UNIV PRINCETON, 22-04-2010	1-8
X	US20110223405, UNIV NORTHWESTERN, 15-09-2011	1-8
X	US2013295367, UNIV NORTHWESTERN, 07-11-2013	1-8

**\*Catégories spéciales de documents cités :**

- « 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
- « A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- « P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
- « E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

**Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité****Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté (N)	Revendications aucune Revendications 1-8	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1-8	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-8 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

- D1 : US2010096595, UNIV PRINCETON, 22-04-2010  
 D2 : US20110223405, UNIV NORTHWESTERN, 15-09-2011  
 D3 : US2013295367, UNIV NORTHWESTERN, 07-11-2013

**1. Nouveauté (N) :**

Le document D1 divulgue un composite à base de graphène et d'argile comprenant : des feuillets de graphène et d'argile et une matrice polymère thermoplastique.

Donc, l'objet de la revendication 1 n'est pas nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17/97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

**2. Activité inventive (AI) :**

En plus du manque de nouveauté, l'objet de la revendication 1 ne présente pas un potentiel d'activité inventive. L'objet de la revendication 1 manque d'activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17/97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Le problème technique soulevé par l'invention semble être déjà résolu dans l'art antérieur mentionné ci-dessus. Ainsi la solution proposée dans la revendication 1 ne peut pas être considérée comme impliquant une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17/97, telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications dépendantes 2-8 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle se réfèrent, définit un objet qui satisfasse aux exigences de brevetabilité en ce qui concerne la nouveauté et/ou l'activité inventive, et ce pour les motifs suivants :

- Le polymère utilisé peut être choisit du groupe polymère polyoléfine selon D1
- La concentration en masse des feuillets dans la matrice polymère est divulguée dans D1.
- Aussi l'utilisation d'un surfactant notamment le phosphonium pour rendre l'argile organophile.

Donc, la présente demande ne remplit pas les conditions énoncées dans l'article 22 de la loi 17/97, l'objet des revendications 1-8, n'est pas nouveau et n'impliquant pas une activité inventive telle que définie par les articles 26 et 28 de la loi 17/97, telle que modifiée et complétée par la loi N° 23-13.



**3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :**

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.

---