

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 575 170

②1 N° d'enregistrement national :

84 19957

⑤1 Int Cl⁴ : C 09 C 1/36, 3/04.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26 décembre 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 26 du 27 juin 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *TALCS DE LUZENAC, Société Anonyme.*
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : Guy Procureur.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Barre-Gatti-Laforgue.

⑤4 Pigment d'opacité ou de blanchiment et procédé de préparation.

⑤7 L'invention concerne un procédé de préparation de pig-
ment à base d'oxyde de titane destiné à augmenter l'opacité
ou la blancheur d'une matière. Le procédé consiste à broyer un
adjuvant sous forme divisée de la famille des silicates lamel-
laires directement en présence de l'oxyde de titane, de façon à
fragmenter chaque particule d'adjuvant et à créer ainsi des
surfaces nouvelles au contact direct des particules d'oxyde de
titane; de la sorte, l'oxyde de titane est adsorbé sur les
particules fragmentées de l'adjuvant et, à pouvoir opacifiant ou
de blanchiment égal, il est possible de réduire notablement les
quantités d'oxyde de titane utilisées. Le pigment conforme à
l'invention s'applique en particulier pour accroître l'opacité des
matières cellulosiques (opacité à l'huile ou opacité de
contraste) ou pour accroître la blancheur des matières polymé-
risées.

FR 2 575 170 - A1

PIGMENT D'OPACITE OU DE BLANCHIMENT ET PROCEDE DE PREPARATION

L'invention concerne un pigment à base d'oxyde de titane destiné à augmenter l'opacité ou la blancheur d'une matière notamment matières polymérisées (matières synthétiques telles que polypropylène et polyéthylène, peintures...) ou matières cellulosiques (papiers, cartons, stratifiés...). L'invention s'étend à un procédé de préparation du pigment.

Dans de nombreux secteurs techniques, il est essentiel d'accroître l'opacité ou la blancheur de matériaux, soit dans un but esthétique (couvertures cartonnées, objets divers en matière synthétique tels que bâti d'appareils électroménagers...), soit dans un but fonctionnel (papiers impression écriture, papiers alimentaires devant rester opaques au contact de graisses, peintures à caractère très couvrant...), soit dans un but économique (réduction d'épaisseur de feuilles de matériau, tout en conservant une bonne opacité).

Il existe actuellement essentiellement trois familles de pigments d'opacité : silices colloïdales, hydrates d'alumine et oxydes de titane. Ce dernier type de pigments est de loin le plus efficace pour accroître l'opacité d'une matière et possède en outre l'avantage de pouvoir être utilisé comme pigment de blanchiment et d'être d'application universelle pour toute nature de matière à traiter. Toutefois, le produit de base (oxyde de titane) est extrêmement cher (environ 10,5 F/kg actuellement) et se trouve actuellement en état de pénurie.

Des études approfondies ont été effectuées pour tenter de réduire les quantités d'oxyde de titane utilisées, au moyen d'un adjuvant constitué par du talc ou de la chlorite ou un mélange des deux (silicate de magnésium hydraté et/ou silicate de magnésium et d'aluminium hydraté) ; ainsi les fabricants de peintures et de papiers substituent à une certaine proportion d'oxyde de titane, du talc et/ou de la chlorite, produits bon marché, en vue de réduire le coût global du pigment, sans trop diminuer le pouvoir opacifiant de celui-ci. Toutefois, la pratique a montré que la proportion d'oxyde de titane susceptible d'être substituée était nécessairement faible et inférieure à 20 %, sous peine d'une réduction

tion inacceptable des qualités d'opacité de la matière finie ;
en outre, la substitution ne s'effectue pas partie pour partie
et il faut à peu près deux parties d'adjuvants pour une partie
5 d'oxyde de titane substitué. Dans ces conditions, dans le meilleur des cas, le bilan économique de cette substitution est le suivant :

- pigment constitué par de l'oxyde de titane pur (100 %) : coût de l'ordre de 1,05 F par kilogramme
10 de matière traitée,

- pigment avec substitution (oxyde de titane : 80 parties, talc : 40 parties) : coût de l'ordre de 0,92 F environ par kilogramme de matière traitée.

Ce bilan est peu attractif et ce d'autant
15 plus que le pigment obtenu présente un pouvoir opacifiant diminué.

Par ailleurs, il ne semble pas qu'une telle substitution ait déjà été effectuée dans l'application de l'oxyde de titane au blanchiment.

20 La présente invention se propose d'améliorer considérablement le bilan économique ci-dessus indiqué, en fournissant un nouveau pigment d'opacité ou de blanchiment.

Elle vise à permettre de consommer des quantités d'oxyde de titane très fortement réduites par rapport
25 à la pratique connue, tout en maintenant, et même en améliorant dans certaines applications, soit le pouvoir opacifiant du pigment, soit son pouvoir de blanchiment.

Un autre objectif est de simplifier la mise en oeuvre du pigment par les utilisateurs.

30 A cet effet, le pigment visé par l'invention est du type comprenant de l'oxyde de titane sous forme divisée et un adjuvant sous forme divisée de la famille des silicates lamellaires, en particulier silicate de magnésium hydraté (talc) ou silicate de magnésium et d'aluminium hydraté
35 (chlorite) ou mélange des deux ; cet adjuvant peut également être formé par d'autres silicates lamellaires : kaolin, mica, phlogopite... ; le procédé de préparation du pigment conforme à la présente invention consiste à broyer l'adjuvant lamellaire en présence de l'oxyde de titane, de façon à fragmenter chaque
40 particule d'adjuvant et à créer des surfaces nouvelles au

contact direct des particules d'oxyde de titane, en vue d'engendrer une adsorption de l'oxyde de titane sur lesdites particules fragmentées de l'adjuvant.

5 On obtient ainsi un produit dans lequel les particules d'oxyde de titane sont adsorbées sur les particules de l'adjuvant. Les expérimentations ont démontré que les surfaces nouvelles créées par la fragmentation des particules d'adjuvant lamellaire possédaient un fort pouvoir d'adsorption pendant un temps très bref suivant leur formation, ces surfaces se désactivant ensuite rapidement. Dans ces conditions, lorsque la fragmentation s'effectue en présence d'oxyde de titane, ces surfaces activées engendrent une fixation très efficace des particules d'oxyde de titane par adsorption et le pigment obtenu est essentiellement constitué par des grains composés de particules d'adjuvants sur lesquelles sont fixées des particules d'oxyde de titane.

Cette structure physique du pigment conforme à l'invention est très différente de celle d'un pigment qui serait obtenu par simple mélange des produits broyés séparément : en effet les propriétés d'adsorption du talc et/ou de la chlorite sont alors faibles à l'égard de l'oxyde de titane (absence de surfaces activées) et le produit est essentiellement composé d'un simple mélange de particules isolées d'adjuvant et de particules d'oxyde de titane.

La structure physique sus-évoquée du pigment conforme à l'invention entraîne une augmentation considérable du pouvoir opacifiant ou de blanchiment du pigment à quantité égale d'oxyde de titane ; cette augmentation paraît essentiellement provenir de deux phénomènes.

En premier lieu, les particules d'oxyde de titane fixées sur les particules d'adjuvant lamellaire n'ont aucune tendance à s'agglomérer entre elles et les grains adjuvant/oxyde de titane restent indépendants les uns des autres : lorsque le pigment est mélangé à la matière à traiter, chaque particule de titane agit ainsi individuellement sur le trajet de la lumière et fournit un effet propre s'ajoutant à celui des autres particules, de sorte que le pouvoir de réfraction ou de réflexion de la matière et donc son opacité ou sa blancheur sont conditionnés par la totalité de l'oxyde de titane

présent avec une efficacité maximale. Au contraire, lorsque les particules d'oxyde de titane ne sont pas fixées sur les particules d'adjuvants (comme c'est le cas dans les procédés antérieurs), elles ont une forte tendance à s'agglomérer entre elles pour former des agglomérats composés de plusieurs particules d'oxyde de titane. Chaque agglomérat se comporte à l'égard de la lumière comme une seule particule de sorte que l'efficacité du pigment est divisée par le nombre moyen de particules que
10 contient chaque agglomérat.

De plus, les grains adjuvant/oxyde de titane ont d'excellentes propriétés de dispersion dans la matière à traiter, qui leur sont fournies par la particule-support d'adjuvant lamellaire ; lorsqu'ils sont mélangés à la matière
15 à traiter, ces grains se répartissent à peu près uniformément dans celle-ci pour donner une opacité ou une blancheur uniforme sans zones locales de transparence ou zones grises. Au contraire, dans les procédés antérieurs, les particules d'oxyde de titane isolées ou les agglomérats de telles particules se dispersent très difficilement dans la matière à traiter (même si
20 le talc situé entre ces particules ou agglomérats améliore quelque peu cette dispersion par rapport à de l'oxyde de titane pur) : dans ces conditions, l'obtention d'une qualité uniforme sans zone grise ou de transparence exige une densité d'oxyde de
25 titane beaucoup plus grande.

En fait, dans les procédés antérieurs, le talc agit comme une charge passive (avec une légère tendance à améliorer la dispersion) et, en conséquence, il n'est possible de substituer qu'une très faible proportion d'oxyde de
30 titane. Au contraire dans l'invention, le silicate lamellaire a un rôle d'adjuvant actif qui accroît considérablement le pouvoir opacifiant ou de blanchiment effectif de l'oxyde de titane lorsque celui-ci est mélangé à la matière à traiter : une proportion considérablement plus importante d'oxyde de titane peut
35 ainsi être économisée tout en maintenant le pouvoir opacifiant ou de blanchiment du pigment ou même en l'améliorant sensiblement.

Ainsi, dans la plupart des applications, la proportion pondérale d'oxyde de titane du pigment peut être
40 ramenée à une valeur inférieure ou égale à 70 % et le plus sou-

vent, notamment dans les applications papetières, à 50 %. Cette réduction de la proportion d'oxyde de titane est obtenue aussi bien avec du talc et/ou de la chlorite, qu'avec d'autres silicates lamellaires tels que kaolin, mica, phlogopite...

Les proportions préférentielles qui suivent sont données dans le cadre d'applications spécifiques pour un silicate lamellaire formé par du talc et/ou chlorite.

Dans le cas où la matière à traiter est une matière polymérisée, les expérimentations ont montré que le pouvoir de blanchiment de l'oxyde de titane était notablement augmenté tout en réduisant les quantités d'oxyde de titane utilisé ; une proportion d'oxyde de titane comprise entre 30 % et 70 % paraît la plus favorable pour donner à la fois un pouvoir de blanchiment efficace et un bilan économique optimal.

Des proportions de l'ordre de 30 à 50 % d'oxyde de titane, donnent également d'excellents résultats dans le cas de matières cellulosiques si l'on recherche une augmentation de l'opacité de contraste de ces matières.

Si l'on recherche pour ces matières cellulosiques une augmentation de l'opacité à l'huile, les proportions d'oxyde de titane peuvent encore être abaissées, les proportions optimales étant comprises entre 10 % et 30 % d'oxyde de titane. En particulier, un pigment contenant une proportion de l'ordre de 20 % d'oxyde de titane permet de fabriquer du papier alimentaire conservant une opacité satisfaisante en présence de graisse. Il est à noter qu'il faut prévoir, dans ce cas, une proportion légèrement supérieure de pigment par unité de poids de matière traitée (de l'ordre de 2 % de plus). A titre d'illustration le tableau comparatif ci-dessous fournit, pour l'exemple précité, les bilans économiques à pouvoir opacifiant similaire, dans le cas d'un pigment formé par de l'oxyde de titane pur (A), dans le cas d'une substitution classique par ajout de talc (B) et dans le cas du pigment conforme à l'invention (C) :

	A (Oxyde de titane pur)	B (substitution classique)	C (pigment de l'invention)
5		80 parties de TiO_2 pour 120 parties de pigment	
	oxyde de titane pigment	100 %	20 %
	Pourcentage pondéral : pigment matière traitée	10 %	12 %
10			
	Pourcentage pondéral : oxyde de titane matière cellulosique traitée	10 %	8 %
	Coût oxyde de titane pour 1 kg de matière traitée	1,05 F	0,84 F
15			
	Coût adjuvant pour 1 kg de matière traitée	0	0,08 F
	Coût pigment pour 1 kg de matière traitée	1,05 F	0,92 F
			0,518 F

20 Ce bilan est extrêmement favorable dans le cas de l'invention (C) : une économie de plus de 50 % sur le coût de la pigmentation est réalisée, alors que, dans la pratique connue (B), cette économie est de l'ordre de 12 % par rapport à l'utilisation d'oxyde de titane pur (A).

25 Par ailleurs, selon un mode de mise en oeuvre préférentiel du procédé de préparation du pigment, l'on utilise comme produit de départ un adjuvant lamellaire de granulométrie moyenne supérieure à environ 2,5 microns et l'on réalise le broyage de cet adjuvant en présence d'oxyde de tita-
30 ne de façon à obtenir une poudre de granulométrie moyenne inférieure à environ 1,5 microns.

La "granulométrie moyenne" d'un produit est définie de façon usuelle comme le diamètre moyen des particules (50 % en poids des particules ont des dimensions
35 supérieures à ce diamètre moyen et 50 % ont des dimensions inférieures).

Le nombre de surfaces nouvelles activées, formées lors du broyage, est une fonction directe du rapport de la taille des particules de l'adjuvant avant broyage
40 à la taille de celles-ci après broyage. Les expérimentations ont

montré que le respect des seuils de granulométrie sus-évoqués permettaient en pratique d'obtenir une densité de surfaces activées, suffisante pour assurer lors du broyage une adsorption satisfaisante des particules d'oxyde de titane sur les particules d'adjuvant. Il est à noter que la granulométrie du pigment fabriqué est définie en se référant à la taille des grains adjuvant/oxyde de titane formés.

On a pu constater que l'utilisation d'un adjuvant de granulométrie moyenne comprise entre 8 et 12 microns et la réalisation d'un broyage permettant d'obtenir une poudre de granulométrie moyenne comprise entre 0,5 et 1,5 microns fournissaient en pratique un pigment d'opacité ou de blanchiment de très bonne efficacité (bonne qualité d'adsorption de l'oxyde de titane sur l'adjuvant lamellaire), bénéficiant d'une fabrication réalisable au moyen de broyeurs de type connu.

La granulométrie de l'oxyde de titane utilisée comme produit de départ n'a qu'une faible influence sur la structure du produit obtenu. Toutefois, on a pu constater une meilleure adsorption de l'oxyde de titane si l'on utilisait un produit de granulométrie assez élevée (de l'ordre de 100 microns) ; cette constatation quelque peu paradoxale s'explique vraisemblablement par le fait que de grosses particules d'oxyde de titane subissent une fragmentation très importante au cours du broyage, qui donne des particules momentanément activées, ayant une aptitude plus grande à venir se fixer sur les surfaces activées des particules d'adjuvant lamellaire.

Ainsi, l'utilisation d'un oxyde de titane en microbilles de granulométrie moyenne comprise entre 60 et 100 microns peut être préféré dans certaines applications compte tenu du pouvoir opacifiant ou de blanchiment très amélioré du pigment obtenu.

Un tel oxyde de titane est disponible sur le marché, mais son coût est supérieur à celui d'un produit plus courant se présentant sous forme de poudre fine (car le produit en microbilles est issu d'une étape supplémentaire de fabrication, mise en oeuvre à partir du produit en poudre). Dans ces conditions, le procédé de l'invention peut également être mis en oeuvre à partir de poudre fine d'oxyde de titane, de granulométrie moyenne comprise entre 0,2 et 1

microns (dans ce cas le broyage assure essentiellement la fragmentation des particules d'adjuvants et forme peu de particules activées d'oxyde de titane).

5 Le granulométrie de l'oxyde de titane sera dans chaque application choisie de façon à optimiser le bilan économique en fonction des données spécifiques de l'application.

10 Le broyage de l'adjuvant lamellaire en présence d'oxyde de titane peut être réalisé par tout procédé approprié.

Selon un premier mode de mise en oeuvre, ce broyage est réalisé à sec en introduisant les produits de départ sous forme divisée dans un courant gazeux adapté pour entraîner les particules des deux produits à une vitesse supersonique et à les projeter les unes contre les autres en vue d'obtenir la fragmentation et l'adsorption sus-évoquées. Ce broyage peut en particulier être réalisé dans un broyeur du type "JET-O-MIZER" fabriqué par "Fluid-Energy"
20 ou "COX" fabriqué par "COX-BROTHERS & Co".

Une telle mise en oeuvre peut en particulier s'effectuer en introduisant les produits dans un courant de vapeur d'eau sèche de température comprise entre 400° C et 600° C, obtenu par détente à partir d'une vapeur sur-
25 chauffée à une pression comprise entre 12 et 18 bars.

Elle peut également s'effectuer en introduisant les produits dans un courant d'air obtenu par détente d'air comprimé à une pression comprise entre 6 et 12 bars.

Selon un autre mode de mise en oeuvre, le broyage de l'adjuvant en présence d'oxyde de titane est réalisé en milieu aqueux, en préparant une suspension liquide contenant les produits de départ sous forme divisée et en agitant cette suspension en présence de boulets solides de façon à briser les particules des deux produits entre les boulets, en
30 vue d'obtenir la fragmentation et l'adsorption sus-évoquées. Une telle mise en oeuvre peut s'effectuer dans un broyeur du type broyeur à boulets "BABCOCK".

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer le procédé de préparation conforme à l'in-
40 vention (exemples 1 à 7 et 10) ainsi que l'utilisation des pigments

ainsi préparés (exemples comparatifs 8, 9 et 11)

Exemple 1 - Fabrication d'un pigment d'opacité

Dans cet exemple 1 ainsi que dans les
5 exemples 2 à 7, les oxydes de titane utilisés sont du type
anastase suivant :

- . "Kronos A" : distribués par la "Société Industrielle du
Titane"
- . Kronos AEM : filiale de "NL Chemicals"
- 10 . "AT1" : "Thann et Mulhouse" - 75008 PARIS
- . "AT" non broyé : groupe "Rhône Poulenc"

Les essais réalisés au moyen de ces diverses qualités de titane
ont donné des résultats identiques.

- Adjuvant lamellaire : mélange 50 %/50 % de talc et chlorite,
15 granulométrie moyenne $d_{50} = 10$ microns
 - Granulométrie moyenne de l'oxyde de titane $d_{50} = 80$ microns
- Le cobroyage réalisé est un cobroyage à sec.

- Type de matériel : autobroyeur "COX" type 30 pouces.
Principe : les particules de la matière à broyer sont intro-
20 duites dans un fluide à haute pression. Dans l'enceinte du
broyeur, les particules animées d'une vitesse supersonique
par la détente du fluide se heurtent les unes aux autres.
Les chocs provoquent la division et donc le broyage.

- Fluide utilisé : vapeur d'eau sèche obtenue par chaudière et
25 surchauffeur.

Caractéristiques :

- . pression : 17 bars
- . température : 550° C

Consommation de fluide : 1,8 T/h ou 1 900 KW/h

- 30 - Débit de matière produite : 1 200 kg/h
- Introduction des matières à broyer : introduction simultanée
de poudres de talc et chlorite et d'oxyde de titane dans le
broyeur par deux alimentateurs pondéraux.
Proportion pondérale : 80 % talc/chlorite et 20 % oxyde de
35 titane.

Les poudres sont introduites dans le conduit d'arrivée de la
vapeur immédiatement en amont de l'entrée du broyeur.

- Caractéristiques des matières premières :

. talc/chlorite

- granulométrie inférieure à 50 microns : 99 % en poids
 " " à 10 microns : 50 % en poids
 5 " " à 2 microns : 8 % en poids

. oxyde de titane

- granulométrie inférieure à 100 microns : 94 % en poids
 " " à 80 microns : 50 % en poids
 " " à 16 microns : 40 % en poids

10 - Caractéristiques du produit fini :

- granulométrie moyenne $d_{50} = 0,8$ microns
 granulométrie inférieure à 10 microns : 99 % en poids
 " " à 5 microns : 96 % en poids
 granulométrie inférieure à 1 micron : 62 % en poids
 15 " " à 0,8 microns : 50 % en poids
 - Ce produit fini a été analysé par microscope électronique à balayage équipé d'une sonde de "CASTAING" ; il est essentiellement formé de grains constitués par des particules de talc/chlorite sur lesquelles sont fixées les particules d'oxyde de titane.
 20 La surface des particules de talc/chlorite est couverte sur environ 50 % de sa valeur par les particules d'oxyde de titane. Peu de particules d'oxyde de titane restent isolées (moins de 10 %).

Exemple 2 - Fabrication d'un pigment d'opacité

- 25 - Adjuvant lamellaire : mélange 50 %/50 % de talc et chlorite
 granulométrie moyenne $d_{50} = 10$ microns
 - Granulométrie moyenne de l'oxyde de titane $d_{50} = 80$ microns
 Le cobroyage réalisé est un cobroyage à sec.
 - Type de matériel : autobroyeur "COX" type 30 pouces.
 30 Principe : les particules de la matière à broyer sont introduites dans un fluide à haute pression. Dans l'enceinte du broyeur, les particules animées d'une vitesse supersonique par la détente du fluide se heurtent les unes aux autres. Les chocs provoquent la division et donc le broyage.
 35 - Fluide utilisé : air comprimé et chauffé.
 Caractéristiques :
 . pression : 7,5 bars
 . température : 160° C
 Consommation de fluide : 550 Kw/h
 40 Débit de matière produite : 1 200 kg/h

- Introduction des matières à broyer : introduction simultanée de poudres de talc/chlorite et d'oxyde de titane dans le broyeur par deux alimentateurs pondéraux.
- 5 Proportion pondérale : 80 % talc et chlorite et 20 % oxyde de titane.
Les poudres sont introduites dans le conduit d'arrivée d'air immédiatement en amont de l'entrée du broyeur.
- Caractéristiques des matières premières :
- 10 . talc et chlorite
 - granulométrie inférieure à 50 microns : 99 % en poids
 - " " à 10 microns : 50 % en poids
 - " " à 2 microns : 8 % en poids
- . oxyde de titane
- 15 granulométrie inférieure à 100 microns : 94 %
 - " " à 80 microns : 50 %
 - " " à 16 microns : 40 %
- Caractéristiques du produit fini : granulométrie moyenne = 0,8 microns
- 20 granulométrie inférieure à 10 microns : 98 %
 - " " 5 microns : 95 %
 - " " 1 micron : 59 %
 - " " 0,8 microns : 50 %

L'analyse microscopique donne les mêmes résultats que pour

25 l'exemple 1.

Exemple 3 - Fabrication d'un pigment d'opacité

- Talc/chlorite $d_{50} = 10$ microns,
- Oxyde de titane $d_{50} = 80$ microns.

Cobroyage à boulets en humide

- 30 - Type de broyeur : broyeur à boulets (broyeur de laboratoire à jarres).
- Principe : dans une enceinte cylindrique à axe horizontal, remplie de boulets pour 1/4 de son volume, on introduit une suspension dans l'eau de talc/chlorite et d'oxyde de titane
- 35 dont la concentration en matières sèches est de l'ordre de 40 %.
- L'ajout de dispersant (polyacrylate de sodium) est nécessaire pour régler la viscosité. L'enceinte est alors animée d'un mouvement de rotation autour de son axe d'env. 60 t/min. Les
- 40 particules de talc et d'oxyde de titane sont broyées par le

mouvement des boulets.

- Introduction : préparation d'une suspension aqueuse à 40 % de concentration constituée par 80 % de talc/chlorite et 20 % d'oxyde de titane.

- Caractéristiques des matières premières

Talc/chlorite :

- . granulométrie inférieure à 50 microns : 99 %
- " " à 10 microns : 50 %
- 10 " " à 2 microns : 8 %

Oxyde de titane :

- . granulométrie inférieure à 100 microns : 94 %
- " " à 80 microns : 50 %
- granulométrie inférieure à 16 microns : 40 %

15 - Caractéristiques du produit fini

- . granulométrie moyenne $d_{50} = 0,9$ microns
- . granulométrie inférieure à 10 microns : 98 %
- " " à 5 microns : 94 %
- " " à 1 micron : 58 %
- 20 " " à 0,9 microns : 50 %

Les analyses microscopiques n'ont pas été effectuées dans ce cas, mais le pigment a été mis en oeuvre conformément aux exemples 9 et 10 ci-après et les résultats obtenus sont du même ordre que les autres pigments obtenus.

25 Exemple 4 - Fabrication d'un pigment d'opacité

- Talc/chlorite $d_{50} = 10$ microns
- Oxyde de titane $d_{50} = 0,5$ microns
- Cobroyage vapeur identique à l'exemple 1
- Fluide utilisé : vapeur d'eau sèche obtenue par chaudière et
- 30 surchauffeur.

Caractéristiques :

- . pression : 17 bars
- . température : 510° C

Consommation de fluide : 1,7 T/h ou 1 600 Kw/h

35 Débit de matière produite : 1 200 kg/h

- Introduction des matières à broyer : introduction simultanée de poudres de talc/chlorite et d'oxyde de titane dans le broyeur par deux alimentateurs pondéraux.

Proportion pondérale : 80 % talc et 20 % d'oxyde de titane

40 Les poudres sont introduites dans le fluide décrit ci-dessus

avant l'entrée dans le broyeur.

- Caractéristiques des matières premières :

- . talc/chlorite
- 5 granulométrie inférieure à 50 microns : 99 %
- " " à 10 microns : 50 %
- " " à 2 microns : 8 %
- . oxyde de titane
- granulométrie inférieure à 10 microns : 96 %
- 10 " " à 1 micron : 90 %

- Caractéristiques du produit fini :

- granulométrie moyenne $d_{50} = 0,75$ micron
- granulométrie inférieure à 10 microns : 99 %
- granulométrie inférieure à 5 microns : 95 %
- 15 " " à 1 micron : 60 %
- " " à 0,75 micron : 50 %

Les analyses microscopiques ont montré qu'il restait un pourcentage plus important de particules isolées d'oxyde de titane (entre 10 % et 15 %).

20 Exemple 5 - Fabrication d'un pigment d'opacité

- Talc/chlorite $d_{50} = 3$ microns
- Oxyde de titane $d_{50} = 80$ microns
- Cobroyage vapeur identique à l'exemple 1
- Fluide utilisé : vapeur d'eau sèche obtenue par chaudière et
- 25 surchauffeur.

Caractéristiques :

- . pression : 17 bars
- . température : 550° C

Consommation de fluide : 1,7 T/h ou 1 600 Kw/h

30 Débit de matière produite : 600 kg/h

- Introduction des matières à broyer : introduction simultanée de poudres de talc/chlorite et d'oxyde de titane dans le broyeur par deux alimentateurs pondéraux.

Proportion pondérale : 80 % talc/chlorite et 20 % d'oxyde de
35 titane.

Les poudres sont introduites dans le fluide décrit ci-dessus avant l'entrée dans le broyeur.

- Caractéristiques des matières premières :

- . talc/chlorite

- granulométrie inférieure à 15 microns : 99 %
 " " à 5 microns : 65 %
 " " à 1 micron : 13 %
- 5 . oxyde de titane
 granulométrie inférieure à 100 microns : 94 %
 " " à 80 microns : 50 %
 " " à 16 microns : 40 %
- Caractéristiques du produit fini :
- 10 granulométrie moyenne $d_{50} = 0,9$ micron
 granulométrie inférieure à 10 microns : 99 %
 " " à 5 microns : 94 %
 " " à 1 micron : 59 %
 " " à 0,9 micron : 50 %
- 15 Les analyses microscopiques montrent que l'adsorption est moins bonne que précédemment ; il reste environ 20 % à 25 % de particules isolées d'oxyde de titane.
- Exemple 6 - Fabrication d'un pigment d'opacité
- Talc/chlorite $d_{50} = 12$ microns
- 20 - Oxyde de titane $d_{50} = 80$ microns
- Cobroyage vapeur identique à l'exemple 1
- Fluide utilisé : vapeur d'eau sèche obtenue par chaudière et surchauffeur.
- Caractéristiques :
- 25 . pression : 17 bars
 . température : 550° C
 Consommation de fluide : 1,9 T/h ou 2 000 Kw/h
 Débit de produit fini : 1 200 kg/h
- Introduction des matières à broyer : introduction simultanée
- 30 de poudres de talc/chlorite et d'oxyde de titane dans le broyeur par deux alimentateurs pondéraux.
- Proportion pondérale : 80 % de talc/chlorite et 20 % d'oxyde de titane.
- Les poudres sont introduites dans le fluide décrit ci-dessus
- 35 avant l'entrée dans le broyeur.
- Caractéristiques des matières premières :
- . talc/chlorite
 granulométrie inférieure à 70 microns : 99 %
 " " à 10 microns : 42 %
- 40 " " à 2 microns : 5 %

- . oxyde de titane
 - granulométrie inférieure à 100 microns : 94 %
 - " " à 80 microns : 50 %
 - 5 " " à 16 microns : 40 %
- Caractéristiques du produit fini :
 - granulométrie moyenne $d_{50} = 0,85$ micron
 - granulométrie inférieure à 10 microns : 99 %
 - " " à 5 microns : 95 %
 - 10 " " à 1 micron : 62 %
 - " " à 0,8 micron : 45 %

L'analyse microscopique de ce produit montre une adsorption de l'oxyde de titane aussi bonne que dans l'exemple 1.

Exemple 7 - Fabrication d'un pigment d'opacité

- 15 - Talc/chlorite $d_{50} = 10$ microns
 - Oxyde de titane $d_{50} = 80$ microns
 - Cobroyage vapeur identique à l'exemple 1
 - Fluide utilisé : vapeur d'eau sèche obtenue par chaudière et surchauffeur.
- 20 - Caractéristiques :
 - . pression : 17 bars
 - . température : 550° C
 - Consommation de fluide : 1,7 T/h ou 1 600 Kw/h
 - Débit de produits finis : 1 200 kg/h
- 25 - Introduction des matières à broyer : introduction simultanée de poudres de talc/ chlorite et d'oxyde de titane dans le broyeur par deux alimentateurs pondéraux.
 - Proportion pondérale : 60 % talc/chlorite et 40 % d'oxyde de titane.
- 30 - Les poudres sont introduites dans le fluide décrit ci-dessus avant l'entrée dans le broyeur.
 - Caractéristiques des matières premières :
 - . talc/chlorite
 - granulométrie inférieure à 50 microns : 99 %
 - 35 " " à 10 microns : 50 %
 - " " à 2 microns : 8 %
 - . oxyde de titane
 - granulométrie inférieure à 100 microns : 94 %
 - " " 80 microns : 50 %
 - 40 " " 16 microns : 40 %

- Caractéristiques des matières premières :
 - . talc/chlorite
 - granulométrie inférieure à 50 microns : 99 %
 - 5 " " à 10 microns : 50 %
 - " " à 2 microns : 8 %
 - . oxyde de titane
 - granulométrie inférieure à 100 microns : 94 %
 - " " à 80 microns : 50 %
 - 10 " " à 16 microns : 40 %
- Caractéristiques du produit fini :
 - granulométrie moyenne $d_{50} = 0,6$ micron
 - granulométrie inférieure à 10 microns : 99 %
 - " " à 2 microns : 88 %
 - 15 " " à 1 micron : 80 %
 - " " à 0,6 micron : 50 %

L'analyse microscopique de ce produit montre une adsorption de l'oxyde de titane sur les grains de talc. La surface des grains talc/chlorite est couverte sur environ 50 à 60 % de sa valeur par les particules d'oxyde de titane. Peu de particules de

20 titane restent isolées (environ 5 à 10 %).

Exemple comparatif 8 - Application comme pigment d'opacité à l'huile d'un papier

- Le pigment d'opacité est préparé à partir d'oxyde de titane et de talc/chlorite par l'une des méthodes données dans les
- 25 exemples 1 à 6, c'est-à-dire contenant en poids 20 % d'oxyde de titane et 80 % de talc/chlorite.
- Le papier destiné à être en contact avec des graisses est réalisé à la formette statique avec une pâte contenant 50 %
- 30 de feuillus hêtre d'Aquitaine et 50 % de résineux Pin de Saillat.
- Le pH est réglé par le sulfate d'alumine et l'acide sulfurique pour une valeur de 4,5.
- Rétenteur : 6 g/kg de "Séparant C 35" fabriqué par "Dow
- 35 Chemical"
- Collage au "Pexlim" : 3, 2 % (colle "Pexlim BR 50" d'"Hercules")
- Taux de charges comme indiqué dans le tableau ci-dessous.
- Produits employés comme pigment
 - a) Essai témoin : oxyde de titane pur
 - 40 oxyde de titane $d_{50} = 0,5$ micron tel que :

99 % inférieur à 10 microns
 95 % " à 5 microns
 60 % " à 1 micron

5 b) Essai témoin : substitution traditionnelle.

Mélange obtenu par un mélangeur à poudre type "Guédu" de talc/chlorite ayant :

99 % inférieur à 15 microns
 65 % " à 5 microns
 13 % " à 1 micron

10

et d'oxyde de titane ayant :

99 % inférieur à 10 microns
 95 % " à 5 microns
 60 % " à 1 micron

15 c) Essais de pigments conformes à l'invention

. Pigment obtenu par cobroyage vapeur d'un talc/chlorite

d_{50} = 10 microns et d'un oxyde de titane d_{50} = 80 microns décrit dans l'exemple 1.

. Pigment obtenu par cobroyage air comprimé d'un talc/chlorite

20 d_{50} = 10 microns et d'un oxyde de titane d_{50} = 80 microns décrit dans l'exemple 2.

. Pigment obtenu par broyage humide d'un talc/chlorite d_{50} = 10 microns et d'un oxyde de titane d_{50} = 80 microns décrit dans l'exemple 3.

25 . Pigment obtenu par cobroyage vapeur d'un talc/chlorite

d_{50} = 10 microns et d'un oxyde de titane d_{50} = 0,5 micron décrit dans l'exemple 4.

- Résultats

30 Les analyses réalisées ont pour but de comparer l'effet du pigment d'opacité, objet de l'invention, à l'effet de l'oxyde de titane ou à l'effet d'un mélange traditionnel sur l'opacité à l'huile.

35 L'opacité à l'huile est définie comme le rapport du facteur de réflexion diffuse du papier (préalablement trempé dans l'huile de vaseline à température et pression fixées, et essoré) placé sur fond noir, au facteur de réflexion diffuse du même papier placé sur fond blanc. Ce rapport exprimé en pourcentage croît en même temps que l'opacité. L'indice 100 est attribué à un papier parfaitement opaque.

		oxyde de titane seul				mélange simple	pigm. ex. 1	pigm. ex. 2	pigm. ex. 3	pigm. ex. 4
5	% des charges dans papier	3,2	3,6	4,3	9,2	8,7	8,6	8,7	8,6	8,8
	opacité à l'huile	39,6	41,3	43,1	56,7	36,7	47,8	47,8	46,9	47,4

- Conclusion

- . Le remplacement partie pour partie du mélange simple oxyde de titane et talc/chlorite par le pigment d'opacité apporte un gain de 10 points d'opacité à l'huile.
- . 8,7 % de pigment d'opacité dans la feuille remplace 5,5 % d'oxyde de titane.

Bilan économique 5,5 % d'oxyde de titane : 577,50 F par tonne de papier. L'utilisation de 8,7 % de pigment d'opacité abaisse le coût de 10 à 30 % à la tonne de papier fabriqué.

Exemple comparatif 9 - Application comme pigment d'opacité de contraste d'un papier

- Le pigment d'opacité est préparé à partir d'oxyde de titane et de talc/chlorite par l'une des méthodes données dans les exemples 1 à 6, c'est-à-dire contenant en poids 20 % d'oxyde de titane et 80 % de talc/chlorite.

Le papier impression écriture est réalisé à la formette statique avec une pâte contenant 50 % de feuillus hêtre d'Aquitaine et 50 % de résineux Pin de Saillat.

Le pH est réglé par sulfate d'alumine et acide sulfurique pour une valeur de 4,5.

Rétenteur : 600 g/t (rétenteur "PA725" distribué par "Zschimmer et Sxarz")

- 30 Colle "Pexlim" : 3,2 %

Le grammage est fixé à 60 g/m² et le taux de cendres totales à 13 %. Blancher constant. La charge est du talc de Luzenac qualité "MB30" remplacé partie pour partie par de l'oxyde de titane ou par du pigment d'opacité.

- 35 - Produits employés comme pigments

a) Essai témoin : oxyde de titane pur

oxyde de titane d₅₀ = 0,5 micron tel que :

99 % inférieur à 10 microns

95 % " à 5 microns

40 60 % " à 1 micron

b) Essais de pigments conformes à l'invention

- . Pigment obtenu par cobroyage vapeur d'un talc/chlorite $d_{50} = 10$ microns et d'un oxyde de titane $d_{50} = 80$ microns décrit dans l'exemple 1.
- . Pigment obtenu par cobroyage air comprimé d'un talc/chlorite $d_{50} = 10$ microns et d'un oxyde de titane $d_{50} = 80$ microns décrit dans l'exemple 2.
- . Pigment obtenu par broyage humide d'un talc/chlorite $d_{50} = 80$ microns décrit dans l'exemple 3.
- . Pigment obtenu par cobroyage vapeur d'un talc/chlorite $d_{50} = 10$ microns et d'un oxyde de titane $d_{50} = 0,5$ micron décrit dans l'exemple 4.

- Résultats

Les essais réalisés ont pour but de comparer l'effet du pigment d'opacité, objet de l'invention, à l'effet de l'oxyde de titane ou à l'effet d'un mélange traditionnel sur l'opacité de contraste des papiers impression écriture. L'opacité de contraste est définie comme le rapport du facteur de réflexion diffuse du même papier placé sur fond blanc. Ce rapport, exprimé en pourcentage, croît en même temps que l'opacité. L'indice 100 est attribué à un papier parfaitement opaque.

	témoin	oxyde de titane seul				pigm. ex. 1	pigm. ex. 2	pigm. ex. 3	pigm. ex. 4
% MB30	13	11,7	10,8	10,0	8,7	6,5	6,5	6,5	6,5
% TiO ₂ ou pigment d'opacité	0	1,3	2,2	3,0	4,3	6,5	6,5	6,5	6,5
opacité de contraste	77,7	79,6	81,2	81,7	81,9	81,8	81,7	81,6	81,7

- Conclusion

- . Le remplacement de la moitié de la charge habituelle par le pigment d'opacité permet d'augmenter l'opacité de contraste d'environ 10 %.
- . A taux global de charge égal du papier, 4 % d'oxyde de titane peuvent être remplacés par 6,5 % du pigment d'opacité objet de l'invention, toutes les autres caractéristiques optiques mécaniques restant constantes.

Bilan économique 4 % d'oxyde de titane : coût 420 F par tonne de papier. L'utilisation de 6,5 % de pigment d'opacité diminue le coût de 10 à 25 % à la tonne de papier fabriqué.

5 Exemple 10 - Fabrication d'un pigment de blanchiment

- Adjuvant lamellaire :

- . teneur en talc supérieure à 95 % (reliquat formé essentiellement par de la chlorite)
- . granulométrie moyenne $d_{50} = 2,9$ microns,
- 10 . blancheur mesurée avec un spectrophotomètre "Electro Mat DFC 5" suivant la Norme Française "Q 03-038" ; réflectance FMY (filtre vert) = 0,94
- . surface spécifique "BET" : $8,94 \text{ m}^2/\text{g}$.

- Oxyde de titane :

- 15 . qualité rutil obtenue par un procédé au chlore traité en surface avec des substances organiques facilitant la dispersion. Cet oxyde de titane recommandé pour l'industrie des matières plastiques est vendu sous la dénomination "Kronos CL220" par la "Société Industrielle du Titane"
- 20 - Pigment conforme à l'invention préparé par cobroyage d'un mélange contenant 50 % de l'adjuvant lamellaire et 50 % de l'oxyde de titane, définis ci-dessus dans un broyeur à air comprimé de laboratoire du type "Cox" : fluide utilisé : air comprimé 8 bars - température ambiante.

25 Exemple comparatif 11 - Application comme pigment du blanchiment d'une matière polymérisée thermoplastique

Pour illustrer l'influence du pigment préparé à l'exemple 10 sur la blancheur d'une matière thermoplastique, les essais suivants ont été réalisés :

- 30 - la matière thermoplastique est un polypropylène homopolymère en poudre d'indice de fusion voisin de 3 g/10 minutes ("MFI 230/5 - méthode DIN")
- Préparation des mélanges ci-dessous dans un mélangeur de laboratoire de marque "GUEDU" en utilisant les produits définis
- 35 dans l'exemple 10 :

5		Polypropylène (parties en poids)	Oxyde de titane (parties en poids)	Adjuvant lamellaire (parties en poids)	Pigment conforme à l'invention de l'exemple 10 (parties en poids)
	Mélange I	100	2	-	-
	Mélange II	100	2	2	-
	Mélange III	100	-	-	4

- Alimentation avec ces mélanges d'une extrudeuse de laboratoire double vis "RHEOMEX TW100" avec un profil de températures de 190° C - 250° C - 255° C - 265° C et une vitesse de rotation des vis de 25 tours/ minute, munie d'une filière plate permettant d'obtenir des rubans d'environ 0,2 mm d'épaisseur et 3 cm de largeur.
- 15 - Mesure sur ces rubans des caractéristiques optiques et surtout de la blancheur avec un spectrophotomètre "ELREPHO MAT DFC 5". Une carte de contraste utilisée dans l'industrie des peintures a permis de mesurer les réflectances sur fond noir et sur fond blanc. La réflectance infinie (R_{∞}) a été calculée avec les formules de "Kubelka Munk" ; elle correspond à la
- 20 réflectance d'un ruban suffisamment épais pour qu'il n'existe plus de différence entre les mesures sur fond blanc et sur fond noir. L'illuminant utilisé est le "D65" et la longueur d'onde de la lumière est de 555 nanomètres.
- 25 - Résultats obtenus :

	Réflectance R_{∞}
Mélange I	82,1 %
Mélange II	85,3 %
Mélange III (invention)	86,2 %

- 30 Le gain de blancheur avec le pigment conforme à l'invention est important par rapport à l'oxyde de titane pur (I) et très notable par rapport au simple mélange (II).
- (En pratique, la blancheur d'un produit blanc s'étend entre 80 % et 90 %, un gain de 1 % est considéré comme très intéressant).
- 35 sant).

REVENDEICATIONS

1/ - Procédé de préparation d'un pigment, du type
5 comprenant de l'oxyde de titane sous forme divisée et un adju-
vant sous forme divisée de la famille des silicates lamellaires,
ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à broyer
l'adjuvant lamellaire en présence de l'oxyde de titane, de façon
à fragmenter chaque particule d'adjuvant et à créer des surfaces
10 nouvelles au contact direct des particules d'oxyde de titane, en
vue d'engendrer une adsorption de l'oxyde de titane sur lesdites
particules fragmentées de l'adjuvant.

2/ Procédé de préparation selon la
revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme pro-
15 duit de départ un adjuvant lamellaire de granulométrie moyenne
supérieure à environ 2,5 microns et en ce que l'on réalise le bro-
yage de cet adjuvant en présence d'oxyde de titane de façon à
obtenir une poudre de granulométrie moyenne inférieure à envi-
ron 1,5 microns.

20 3/ Procédé de préparation selon
la revendication 2, caractérisé en ce que l'on utilise un adju-
vant de granulométrie moyenne comprise entre 8 et 12 microns,
et en ce que l'on réalise le broyage de cet adjuvant en présen-
ce d'oxyde de titane de façon à obtenir une poudre de granulo-
25 métrie moyenne comprise entre 0,5 et 1,5 microns.

4/ Procédé de préparation selon
l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'on
utilise un oxyde de titane de granulométrie moyenne comprise
entre 60 et 100 microns.

30 5/ Procédé de préparation selon
l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'on
utilise un oxyde de titane de granulométrie moyenne comprise
entre 0,2 et 1 micron.

6/ Procédé de préparation selon
35 l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, caractérisé en ce que
le broyage de l'adjuvant est réalisé en présence d'une propor-
tion pondérale d'oxyde de titane au plus égale à 70 %.

7/ Procédé conforme à l'une des
revendications 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, dans lequel l'adjuvant
40 lamellaire est un silicate de magnésium hydraté (talc), ou un

silicate de magnésium et d'aluminium hydraté (chlorite) ou un mélange des deux.

8/ Procédé conforme aux revendications 6 et 7 prises ensemble pour la préparation d'un pigment de blanchiment destiné à augmenter ^{la blancheur} d'une matière polymérisée, caractérisé en ce que le broyage de l'adjuvant est réalisé en présence d'une proportion pondérale d'oxyde de titane comprise entre 30 % et 70 %.

10 9/ Procédé conforme aux revendications 6 et 7 prises ensemble pour la préparation d'un pigment d'opacité destiné à augmenter l'opacité à l'huile d'une matière cellulosique, caractérisé en ce que le broyage de l'adjuvant est réalisé en présence d'une proportion pondérale d'oxyde de titane comprise entre 10 % et 30 %.

10/ Procédé conforme aux revendications 6 et 7 prises ensemble pour la préparation d'un ^{/d'opacité} pigment destiné à augmenter l'opacité de contraste d'une matière cellulosique, caractérisé en ce que le broyage de l'adjuvant est 20 réalisé en présence d'une proportion pondérale d'oxyde de titane comprise entre 30 % et 50 %.

11/ Procédé de préparation selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caractérisé en ce que le broyage de l'adjuvant en présence d'oxyde 25 de titane est réalisé à sec en introduisant les produits de départ sous forme divisée dans un courant gazeux adapté pour entraîner les particules des deux produits à une vitesse supersonique et les projeter les unes contre les autres en vue d'obtenir la fragmentation et l'adsorption sus-évoquées.

30 12/ Procédé de préparation selon la revendication 11, dans lequel l'adjuvant et l'oxyde de titane sont introduits dans un courant de vapeur d'eau sèche de température comprise entre 400° C et 600° C, obtenu par détente à partir d'une vapeur surchauffée à une pression comprise entre 35 12 et 18 bars.

13/ Procédé de préparation selon la revendication 11, dans lequel l'adjuvant et l'oxyde de titane sont introduits dans un courant d'air obtenu par détente d'air comprimé à une pression comprise entre 6 et 12 bars.

40 14/ Procédé de préparation selon

l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caractérisé en ce que le broyage de l'adjuvant en présence d'oxyde de titane est réalisé en milieux aqueux, en préparant une suspension liquide contenant les produits de départ sous forme divisée et en agitant cette suspension en présence de boulets solides de façon à briser les particules des deux produits entre les boulets, en vue d'obtenir la fragmentation et l'adsorption sus-
évoquées.

10 15/ Pigment de blanchiment ou d'opacité, du type comprenant de l'oxyde de titane sous forme divisée et un adjuvant sous forme divisée de la famille des silicates lamellaires, ledit pigment étant caractérisé en ce que les particules d'oxyde de titane sont adsorbées sur les
15 particules de l'adjuvant lamellaire.

16/ Pigment selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il présente une granulométrie moyenne comprise entre 0,5 et 1,5 microns.

20 17/ Pigment selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisé en ce qu'il présente une proportion pondérale d'oxyde de titane au plus égale à 70 %.

25 18/ Pigment selon l'une des revendications 15, 16 ou 17, dans lequel l'adjuvant est du silicate de magnésium hydraté (talc) ou du silicate de magnésium et d'aluminium hydraté (chlorite) ou un mélange des deux.

19/ Pigment de blanchiment pour matière polymérisée selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il présente une proportion pondérale d'oxyde de titane comprise entre 30 % et 70 %.

30 20/ Pigment d'opacité pour matière cellulosique selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il présente une proportion pondérale d'oxyde de titane comprise entre 10 % et 50 %.

35 21/ Pigment d'opacité à l'huile pour matière cellulosique selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'il présente une proportion pondérale d'oxyde de titane comprise entre 10 % et 30 %.

40 22/ Pigment d'opacité de contraste pour matière cellulosique selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'il présente une proportion pondérale d'oxyde

25

de titane comprise entre 30 % et 50 %.