

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 avril 2013 (04.04.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/045782 A1

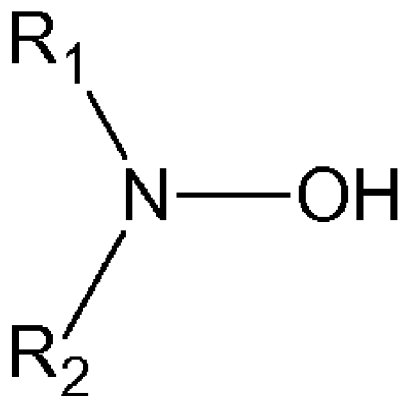
- (51) Classification internationale des brevets :
D21C 5/00 (2006.01) *D21H 11/18* (2006.01)
D21B 1/16 (2006.01) *D21B 1/02* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/051998
- (22) Date de dépôt international :
6 septembre 2012 (06.09.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1158871 30 septembre 2011 (30.09.2011) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **ARKE-MA FRANCE** [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BLANC, Jérôme** [FR/FR]; 20 chemin de la Lande, F-69530 Brignais (FR). **CALAIS, Christophe** [FR/FR]; 4, rue Louis Aragon, F-69330 Meyzieu (FR). **MEYER, Valérie** [FR/FR]; 116, Avenue Ambroise Croizat, F-38400 Saint Martin d'Heres (FR). **PETIT-CONIL, Michel** [FR/FR]; 19, Avenue Maréchal Randon, F-38000 Grenoble (FR).
- (74) Mandataire : **PERRON, Marie-Caroline**; Arkema France, Département Propriété Industrielle, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : ENZYMATIC PRETREATMENT OF WOOD IN A METHOD FOR PRODUCING MECHANICAL PAPER PULP

(54) Titre : PRETRAITEMENT ENZYMATIQUE DE BOIS DANS UN PROCÉDE DE FABRICATION DE PÂTE À PAPIER MÉCANIQUE

(I)



(57) Abstract : The invention relates to a method for producing mechanical paper pulp comprising at least: a step in which unprocessed wood is impregnated, whereby unprocessed wood is exposed to an impregnating composition comprising at least a laccase enzyme and a formula mediator (I), in which R₁ and R₂ are identical or different groups, chosen from among a hydrogen atom, a hydrocarbon chain, linear or branched, saturated or unsaturated, comprising 1 to 14 carbon atoms, where each hydrocarbon chain can be replaced by one or more functional groups chosen from among -OH, -SO₃, benzyl, amino, mercapto, keto or carboxyl, where R₁ and R₂ in combination can form a cyclical structure, to achieve impregnation of the wood; and a step in which the impregnated wood is mechanically refined, such that a mechanical paper pulp is obtained. The invention also relates to the impregnating composition used in this method and to the use thereof in a method for producing mechanical paper pulp, as well as to a method for producing paper.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2013/045782 A1



Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**Publiée :**

— *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)* — *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

L'invention se rapporte à un procédé de fabrication de pâte à papier mécanique comprenant au moins : une étape d'imprégnation d'un bois brut comprenant la mise en contact du bois brut avec une composition d'imprégnation comprenant au moins une enzyme laccase et un médiateur de formule (I), dans laquelle R_1 et R_2 sont des groupements identiques ou différents, choisis parmi un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant de 1 à 14 atomes de carbone, chaque chaîne hydrocarbonée pouvant être substituée par un ou plusieurs groupes fonctionnels choisis parmi -OH, -SO₃, benzyle, amino, mercapto, céto, carboxyle, où R_1 et R_2 peuvent former ensemble une structure cyclique, pour obtenir un bois imprégné; et une étape de raffinage mécanique du bois imprégné, de sorte à obtenir une pâte à papier mécanique. L'invention se rapporte également à la composition d'imprégnation mise en œuvre dans ce procédé et à son utilisation dans un procédé de fabrication de pâte à papier mécanique, ainsi qu'à un procédé de fabrication de papier.

**PRETRAITEMENT ENZYMATIQUE DE BOIS DANS UN PROCEDE DE
FABRICATION DE PATE A PAPIER MECANIQUE**

5 DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication de pâte à papier mécanique. Elle se rapporte également à une composition mise en œuvre lors de ce procédé et à l'utilisation de cette composition dans un procédé de fabrication de pâte à papier mécanique. Elle se rapporte enfin à un procédé de fabrication de papier.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Les pâtes à papier dites « pâtes mécaniques » ou « pâtes à haut rendement » ou « pâtes de bois » sont obtenues directement à partir du bois par une suite de traitements mécaniques, regroupés généralement sous l'appellation « raffinage » mécanique, effectués au moyen de meules et/ou de raffineurs. La pâte à papier mécanique est ensuite soumise à une phase de blanchiment pouvant comporter un ou plusieurs stades en fonction du degré de blancheur requis.

L'avantage d'un procédé de fabrication de pâte à papier mécanique est son haut rendement de matière, comparé à un procédé de fabrication de pâte dite « chimique ». En effet, à la différence des procédés de fabrication de pâte chimique dans lesquels la lignine présente dans le bois brut est éliminée en quasi totalité par une cuisson en présence de produits chimiques, environ 90% du bois brut sont conservés dans les pâtes obtenues à l'issue d'un procédé de fabrication de pâte à papier mécanique.

Le raffinage mécanique d'un procédé de fabrication de pâte à papier mécanique comporte typiquement plusieurs étapes de raffinage, telles qu'un raffinage primaire appelé généralement « défibrage », un raffinage secondaire, un raffinage tertiaire, un raffinage des refus de classage, etc. Ces étapes de raffinages procurent des pâtes présentant des degrés de raffinage différents, afin de transformer progressivement le bois en fibres individualisées et permettre ainsi la fabrication de pâte à papier.

Le raffinage mécanique présente l'inconvénient d'être fortement consommateur d'énergie, typiquement de 1500 à 3000 kWh par tonne de pâte à papier mécanique produite. Cette énergie représente d'une part un coût important et d'autre part, elle est susceptible d'abîmer les fibres du bois. Aussi différentes voies ont-elles été envisagées pour réduire l'énergie à apporter.

Ainsi, le document EP 1728917 propose d'effectuer un raffinage à basse consistance, c'est-à-dire à faible teneur en matière sèche de pâte à papier. Cependant, un tel traitement nécessite de disposer d'un nombre important d'équipements et son efficacité reste limitée.

5 Le document WO 08081078 propose, quant à lui, un procédé de fabrication de pâte à papier mécanique comprenant une étape de traitement à l'ozone lors du raffinage. Cependant, ce traitement présente l'inconvénient de créer des groupements chromophores sur les molécules de polysaccharides contenues dans le bois, qui s'avèrent difficiles à oxyder lorsqu'un blanchiment conventionnel de la pâte
10 est ensuite mis en œuvre.

Par ailleurs, il s'est développé un intérêt particulier pour des traitements enzymatiques du bois dans les procédés de fabrication de pâte à papier mécanique, du fait de leur faible impact environnemental.

On connaît ainsi le document US 6267841 qui décrit un procédé de
15 fabrication de pâte à papier mécanique comprenant une étape de traitement enzymatique mise en œuvre entre deux étapes de raffinage ou préalablement à une étape de raffinage. L'enzyme est choisie parmi les pectinases, les xylanases, les laccases, les cellulases, les manganèse-peroxidases et leurs mélanges. Cependant, ces traitements présentent l'inconvénient de dégrader les fibres du bois et/ou
20 nécessitent de mettre en œuvre un raffinage à une température élevée, ce qui limite l'économie d'énergie réalisable.

Les documents EP 429422 et WO 91/11552 décrivent également des procédés de fabrication de pâte à papier mécanique comprenant une étape de pré-
25 traitement enzymatique d'une matière fibreuse visant à en faciliter un raffinage ultérieur. Dans le document EP 429422, le potentiel redox des enzymes décrites est ajusté au moyen de régulateurs tels que l'azote ou l'oxygène gazeux, des antioxydants, des sucres, des acides organiques ou des sels inorganiques. Dans le document WO 91/11552, il est préconisé d'effectuer le pré-traitement enzymatique en deçà d'un certain potentiel redox. Cependant, l'ajustement du potentiel redox
30 des enzymes est une opération délicate à mettre en œuvre et se révèle coûteuse.

Le document EP 0745 154 décrit un procédé de fabrication de pâte à papier chimique mettant en œuvre un système à plusieurs composants pour la modification, la décomposition ou la décoloration de la lignine, comprenant notamment une enzyme oxydoréductase, un médiateur, une amine libre et un agent
35 oxydant. Ce système est mis en œuvre pour blanchir une pâte chimique préalablement délignifiée à l'oxygène. Ce système présente les inconvénients de générer des effluents néfastes pour l'environnement et d'engendrer des coûts de production élevés.

L'optimisation de l'activité enzymatique des laccases a par ailleurs été étudiée dans le document US 2008/0189871. Ce document propose un système LMS (*Laccase Mediator System*) comprenant un médiateur dérivé du 2,6-diméthoxyphénol. Ce système est mis en œuvre pour blanchir un tissu. Il est mentionné, d'une part, qu'il peut être utilisé lors de la fabrication de pâte à papier et, d'autre part, qu'il peut être utilisé lors du blanchiment d'une pâte à papier.

Ainsi, les méthodes et les produits utilisés dans l'état de la technique ne donnent pas entière satisfaction.

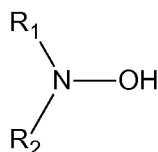
Il existe en particulier toujours un besoin de réduire la demande énergétique des procédés de fabrication de pâte à papier mécanique et de garantir pour autant une pâte à papier mécanique aux qualités papetières équivalentes ou améliorées, par rapport à celles obtenues par les méthodes connues. Il existe également un besoin pour une pâte à papier mécanique présentant un degré de blancheur supérieur à l'issue du raffinage et/ou développant une meilleure aptitude au blanchiment que celles obtenues par les procédés connus. Il existe enfin un besoin de réduire la quantité de produits chimiques à mettre en œuvre pour blanchir une pâte à papier mécanique tout en garantissant un degré de blancheur équivalent ou amélioré, par rapport aux pâtes à papier mécaniques obtenues avec les méthodes de l'état de la technique.

RESUME DE L'INVENTION

Aussi, la présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'une pâte à papier mécanique permettant de remédier aux inconvénients ci-dessus.

De façon plus précise, l'invention concerne en premier lieu un procédé de fabrication d'une pâte à papier mécanique comprenant au moins :

- une étape d'imprégnation d'un bois brut comprenant la mise en contact du bois brut avec une composition d'imprégnation comprenant au moins une enzyme laccase et un médiateur de formule (I) :



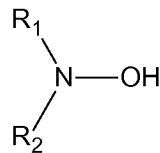
dans laquelle R1 et R2 sont des groupements identiques ou différents, choisis parmi un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant de 1 à 14 atomes de carbone, chaque chaîne hydrocarbonée pouvant être substituée par un ou plusieurs groupes fonctionnels choisis parmi -OH, -SO₃, benzyle,

amino, mercapto, céto, carboxyle, où R1 et R2 peuvent former ensemble une structure cyclique (comme dans les composés pipéridinyloxy), pour obtenir un bois imprégné ; et

- une étape de raffinage mécanique du bois imprégné, de sorte à obtenir une pâte à papier mécanique.

Plus préférentiellement, le procédé de fabrication d'une pâte à papier mécanique de l'invention comprend au moins :

- une étape d'imprégnation d'un bois brut comprenant la mise en contact du bois brut avec une composition d'imprégnation comprenant au moins une enzyme laccase et un médiateur de formule (I) :



dans laquelle R1 et R2 sont des groupements identiques ou différents choisis parmi un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle en C1 à C8, pour obtenir un bois imprégné ; et

- une étape de raffinage mécanique du bois imprégné, de sorte à obtenir une pâte à papier mécanique.

Parmi les médiateurs de formule (I), on préfère encore ceux pour lesquels au moins un de R1 et R2 est différent de H. On préfère encore davantage ceux pour lesquels R1 = R2 et représentent chacun un radical alkyle en C1-C8, notamment en C1-C6 et de préférence encore en C1-C4. Un exemple particulièrement préféré étant la N,N-diéthylhydroxylamine.

L'invention se rapporte également à la composition d'imprégnation mise en œuvre dans ce procédé.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation de ladite composition d'imprégnation dans un procédé de fabrication de pâte à papier mécanique pour abaisser la consommation énergétique dudit procédé.

L'invention a encore pour objet l'utilisation de ladite composition d'imprégnation dans un procédé de fabrication de pâte à papier mécanique pour augmenter la blancheur de ladite pâte.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation de ladite composition d'imprégnation dans un procédé de fabrication de pâte à papier mécanique comprenant une étape de raffinage mécanique, ladite composition d'imprégnation étant utilisée avant l'étape de raffinage mécanique.

L'invention a enfin pour objet un procédé de fabrication de papier, comprenant la fabrication d'une pâte à papier mécanique selon le procédé ci-

dessus, ainsi que l'utilisation de cette pâte à papier mécanique pour produire du papier.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. En particulier, elle fournit un procédé de fabrication de pâte à papier mécanique plus économique en énergie et qui garantit une pâte et un papier aux qualités papetières équivalentes ou améliorées par rapport aux procédés connus. Elle fournit également une pâte à papier mécanique présentant un degré de blancheur supérieur à l'issue du raffinage et/ou développant une meilleure aptitude au blanchiment par rapport aux pâtes à papier mécaniques obtenues avec les procédés connus. L'invention permet en outre de réduire la quantité de produits chimiques à mettre en œuvre pour blanchir la pâte à papier mécanique, tout en garantissant un degré de blancheur à l'issue du blanchiment au moins équivalent voire supérieur à celui des pâtes à papier mécaniques produites avec les procédés connus. Ceci est accompli grâce à une étape d'imprégnation de bois avec une composition d'imprégnation particulière, préalablement à son raffinage.

En particulier, la composition selon l'invention oxyde les unités phénoliques et non phénoliques de la lignine, ce qui entraîne une fragilisation des liaisons entre les fibres. La Demanderesse a en particulier mis au point une composition d'imprégnation qui agit spécifiquement sur la paroi cellulaire des fibres, permettant de diminuer la cohésion entre les fibres tout en préservant celles-ci. Aussi, lorsque la composition de l'invention est utilisée sur un bois avant son raffinage, elle permet de diminuer l'énergie qu'il serait nécessaire de fournir pendant le raffinage pour séparer les fibres du bois si aucun prétraitement n'était effectué ou si une méthode de l'état de la technique était mise en œuvre à sa place. En outre, la longueur des fibres issues du bois de départ et leur résistance sont préservées dans la pâte à papier mécanique fabriquée et dans le papier qui en est issu.

Enfin, à la différence des compositions proposées par l'état de la technique, la composition d'imprégnation selon l'invention est peu onéreuse, disponible en large quantité et de moindre toxicité pour l'environnement.

DEFINITIONS

Par « médiateur », selon l'invention, on entend un composé qui améliore la capacité d'une enzyme à oxyder un bois.

Par « bois », on entend l'ensemble des tissus résistants secondaires (de soutien, de conduction, et de mise en réserve) qui forment les troncs, branches et racines des plantes ligneuses, au sens de la norme NF B 50-003.

Par bois « brut » on entend l'état d'un bois avant son traitement avec une composition d'imprégnation selon l'invention et par bois « imprégné » on entend

l'état d'un bois après son traitement avec une composition d'imprégnation selon l'invention.

Sauf mention contraire, les pourcentages de matière mentionnés sont des pourcentages en poids.

5 Sauf mention contraire, les pourcentages en poids de bois sont donnés en poids de bois sec. Par « bois sec » on entend que le bois a été séché au four conformément à la norme ISO 638:2008 à savoir à une température allant de 103°C à 107°C, pendant une durée d'au moins 30 minutes et ne dépassant pas 16 heures à pression atmosphérique.

10 La « consistance » de la pâte à papier mécanique désigne la concentration en pâte telle que définie dans la Norme ISO 4119 de juin 1996. C'est le rapport de la masse sèche de matière pouvant être filtrée d'un échantillon de pâte en suspension, à la masse de l'échantillon non filtré, l'essai étant effectué conformément à ladite Norme internationale. La concentration en pâte y est exprimée en pourcentage en

15 masse.

Sauf mention contraire, les pourcentages en poids de pâte à papier mécanique sont donnés en poids de pâte à papier mécanique sèche. Par « pâte à papier mécanique sèche » on entend la masse sèche de matière d'un échantillon de pâte en suspension telle que définie dans la Norme ISO 4119 susvisée, étant

20 mesurée après filtrage et séchage conformément à ladite Norme.

Sauf s'il en est disposé autrement, les mesures sont effectuées à pression atmosphérique.

Lorsqu'il est fait référence à des intervalles, les expressions du type « allant de...à » incluent les bornes de l'intervalle. A l'inverse, les expressions du type

25 « compris entre...et... » excluent les bornes de l'intervalle.

DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

30 De façon schématique, le procédé de fabrication de pâte à papier mécanique selon l'invention comprend au moins :

- une étape d'imprégnation d'un bois brut, comprenant la mise en contact du bois brut avec une composition d'imprégnation selon l'invention, de sorte à obtenir un bois imprégné,
- 35 – une étape de raffinage mécanique du bois imprégné, de sorte à obtenir une pâte à papier mécanique.

De façon plus détaillée, le procédé de fabrication de pâte à papier mécanique selon l'invention comprend, de préférence dans l'ordre, les étapes suivantes :

- 5 – éventuellement un étuvage à la vapeur d'eau d'un bois brut,
- éventuellement un pressage d'un bois brut,
- au moins une étape d'imprégnation d'un bois brut avec une composition d'imprégnation selon l'invention, pour obtenir un bois imprégné,
- éventuellement un étuvage à la vapeur d'eau du bois imprégné,
- au moins une étape de raffinage mécanique du bois imprégné, pour
10 obtenir une pâte à papier mécanique,
- éventuellement une étape de chélation de la pâte à papier mécanique,
- éventuellement un blanchiment de la pâte à papier mécanique.

Etapes (optionnelles) de prétraitement du bois brut

15 On utilise comme matière première un bois brut.

Selon un mode de réalisation, le bois brut est choisi parmi les bois de résineux, les bois de feuillus ou leurs mélanges. Comme bois de résineux appropriés, on peut citer le Douglas, l'épicéa, le pin d'Alep, le pin maritime, le pin noir, le pin Sylvestre, le pin Taeda, le cèdre rouge (*Thulya plicata*) ou leurs
20 mélanges. Comme bois de feuillus appropriés, on peut citer le peuplier, le tremble, le bouleau, l'érable, le chêne, l'eucalyptus, l'acacia, le hêtre, le châtaigner, le charme, l'aulne ou leurs mélanges. De préférence, on utilise de l'épicéa, du peuplier, de l'eucalyptus ou un mélange de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation, pour fabriquer une pâte à papier
25 chimiothermomécanique (CTMP), le bois brut peut être choisi parmi les bois de résineux tels que ceux précités, les bois de feuillus tels que ceux précités, ou encore le bambou, le chanvre, la paille de céréales, par exemple la paille de blé ou la paille de riz, le coton ou leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, le bois brut se trouve sous la forme de
30 copeaux. Le terme « copeaux » est employé au sens conventionnel pour l'homme de l'art. Il désigne des particules de bois pouvant être obtenues par tout procédé industriel classiquement utilisé dans le domaine de la pâte à papier mécanique. La taille des copeaux est typiquement distribuée selon la norme SCAN-CM 40:01. Cette forme facilite notamment le traitement d'imprégnation ultérieur du bois et en
35 améliore l'efficacité. Les copeaux peuvent typiquement être obtenus à partir de rondins de bois brut écorcés et coupés ou de sous-produits résiduels de l'industrie du bois.

Selon un mode de réalisation, le bois subit, avant ou après l'étape d'imprégnation, de préférence avant l'étape d'imprégnation, au moins un prétraitement choisi parmi un prétraitement thermique, un prétraitement chimique, un prétraitement mécanique ou une combinaison de ceux-ci. Comme prétraitement thermique approprié, on peut citer un étuvage à la vapeur d'eau, un traitement à l'eau chaude ou une combinaison de ceux-ci. Comme prétraitement chimique approprié, on peut citer un traitement d'imprégnation du bois avec au moins un agent chimique choisi parmi un acide, une base, un oxydant, un réducteur, un chélateur, un stabilisant, un surfactant, une enzyme ou leurs mélanges. Comme prétraitement mécanique approprié, on peut citer un pressage.

Selon un mode de réalisation, le bois subit, avant ou après l'étape d'imprégnation, de préférence avant l'étape d'imprégnation, un étuvage à la vapeur d'eau, ce qui permet d'homogénéiser la siccité du bois. L'étuvage comprend la mise en contact du bois avec de la vapeur d'eau. L'étuvage est de préférence mis en œuvre à pression atmosphérique. L'étuvage a de préférence une durée allant de 5 à 30 minutes, de préférence encore de 10 à 20 minutes.

Selon un mode de réalisation, le bois brut subit, avant ou après l'étape d'imprégnation, de préférence avant l'étape d'imprégnation, un pressage. Le pressage peut être réalisé à l'aide de tout moyen connu de l'homme du métier, de préférence à l'aide d'un dispositif de compression tel qu'une presse à vis ou une presse à cylindre.

Les modes de réalisations précités peuvent avantageusement être combinés entre eux : selon un mode de réalisation préféré, le bois brut se trouve initialement sous la forme de copeaux et les copeaux subissent un étuvage à la vapeur d'eau tel que défini ci-dessus ; selon un autre mode de réalisation préféré, le bois brut subit, avant l'étape d'imprégnation, un étuvage à la vapeur d'eau suivi d'un pressage tels que définis ci-dessus.

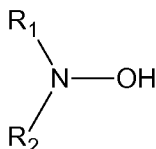
Selon un mode de réalisation particulier, le bois ne subit pas de prétraitement chimique avant l'étape d'imprégnation, notamment pas de lavage acide ou de traitement de chélation.

Les divers prétraitements précités peuvent être mis en œuvre avant ou après l'étape d'imprégnation. Ils peuvent en outre être répétés si besoin est. Par exemple, on peut mettre en œuvre un de ces prétraitements avant l'étape d'imprégnation, effectuer l'étape d'imprégnation puis réitérer ledit prétraitement après l'étape d'imprégnation.

Etape d'imprégnation

Le procédé de fabrication selon l'invention comprend une étape d'imprégnation d'un bois brut, comprenant la mise en contact du bois brut avec une composition d'imprégnation selon l'invention de sorte à obtenir un bois imprégné.

- 5 Ladite composition d'imprégnation comprend au moins une enzyme laccase et un médiateur de formule particulière. La composition d'imprégnation selon l'invention comprend ainsi un médiateur de formule (I) :



- dans laquelle R1 et R2 sont des groupements identiques ou différents choisis
10 parmi un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle en C1 à C8.

- De préférence, R1 et R2 sont des groupements identiques ou différents choisis
parmi un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle en C1 à C4. De préférence
encore, R1 et R2 sont des chaînes alkyle identiques ou différentes en C1 à C4. De
préférence toujours, R1 et R2 sont des chaînes alkyle identiques de formule C2H5 :
15 le médiateur préféré est ainsi la diéthyl hydroxylamine (DEHA).

Le médiateur peut être présent dans la composition d'imprégnation sous
forme pure, en solution dans l'eau ou sous la forme de l'un de ses sels.

- La teneur en médiateur dans la composition d'imprégnation va de préférence
de 0,1% à 10% en poids, de préférence de 0,15% à 4,5% en poids, de préférence
20 de 0,19% à 4% en poids, de préférence de 0,19% à 3% en poids, voire de 0,23% à
2% en poids relativement au poids total de la composition d'imprégnation.

La teneur en médiateur, relativement à la masse de bois brut sec à traiter, va
de préférence de 0,1% à 10%, de 0,2% à 10%, de 0,2% à 5%, de préférence
encore de 0,2% à 0,5%, voire de 0,25% à 0,5%, en poids de bois sec.

- 25 L'enzyme laccase peut être choisie dans la classe EC 1.10.3.2 de la
nomenclature des enzymes. La *myceliophthora laccase* est particulièrement
préférée.

L'enzyme laccase peut être sous forme d'extrait brut, sous forme purifiée ou
semi-purifiée.

- 30 La teneur en solution de laccase à 1000 LAMU/mL, relativement à la masse de
bois brut sec à traiter, va de préférence de 0,1 à 10 L/t, de 1 à 5 L/t, de préférence
encore de 1 à 2 L/t du bois brut sec.

La teneur en solution de laccase à 1000 LAMU/mL, dans la composition
d'imprégnation, va de préférence de 0,01% à 10% en poids, de 0,05% à 5% en

poids, de 0,05% à 1% en poids, en particulier de 0,09% à 0,2 % en poids, relativement au poids total de la composition d'imprégnation.

La composition d'imprégnation selon l'invention peut en outre comprendre un ou plusieurs additifs usuels pour l'homme du métier, à condition que leur présence
5 n'amoindrisse pas l'efficacité de la composition. De tels additifs peuvent notamment être choisis parmi : une enzyme autre que la laccase, un oxydant, un réducteur, un acide, une base, un agent chélateur, un stabilisant, un surfactant, leurs combinaisons. Lorsque présent, la teneur en additif total dans la composition
10 d'imprégnation est de préférence inférieure à 3% en poids, en particulier inférieure à 2% en poids relativement au poids total de la composition. Selon un mode de réalisation, la composition d'imprégnation ne comprend pas d'additif.

Selon un mode de réalisation, la composition d'imprégnation est une solution aqueuse. La teneur en eau de la composition correspond alors au complément à
15 100% en poids de la somme des teneurs en médiateur, en enzyme et en additifs éventuels.

Selon un mode de réalisation, on utilise la composition d'imprégnation à raison de 0,1 à 12 L/kg du bois brut sec à imprégner, de préférence à raison de 1 à 10 L/kg du bois brut à imprégner. L'excès de composition d'imprégnation peut
20 avantageusement être recyclé pour effectuer une nouvelle étape d'imprégnation sur un autre bois brut ou sur le bois imprégné.

Selon un mode de réalisation, la mise en contact du bois brut avec la composition d'imprégnation comprend (voire consiste en) une vaporisation de la composition d'imprégnation sur le bois brut ou une immersion du bois brut dans un bain de composition d'imprégnation.

25 Selon un mode de réalisation particulier, le bois brut est immergé dans la composition d'imprégnation pendant une durée suffisante pour permettre une imprégnation du bois en composition d'imprégnation, puis le bois est retiré de la composition et laissé à incuber pendant une durée suffisante pour permettre à l'enzyme d'agir sur le bois. En variante, le bois brut est immergé dans la
30 composition d'imprégnation et y est laissé à incuber pendant une durée suffisante pour permettre à l'enzyme d'agir sur le bois. L'incubation peut être mise en œuvre dans tout dispositif adapté connu de l'homme du métier, par exemple dans un cuvier de stockage.

Selon un mode de réalisation préférée, la mise en contact du bois brut avec la composition d'imprégnation est mise en œuvre par projection de copeaux de bois
35 brut, compressés depuis une vis de compression directement dans un bain de composition d'imprégnation. Ceci permet une absorption optimale des copeaux (les

copeaux aspirant la composition à la manière d'une éponge) et favorise l'action de la composition au cœur des fibres du bois.

La mise en contact du bois brut avec la composition d'imprégnation est de préférence mise en œuvre pendant une durée allant de 5 minutes à 240 minutes, de 25 minutes à 180 minutes, de 45 minutes à 120 minutes, de préférence encore de 55 min à 65 min. La composition d'imprégnation est de préférence mise en œuvre à une température allant de 35 à 80°C, de 40 à 70°C, plus particulièrement de 45 à 55°C. Elle est de préférence mise en œuvre à un pH allant de 3 à 11, de 4 à 7, de préférence encore de 4,5 à 5,5. De telles conditions sont avantageuses pour optimiser l'efficacité de la composition selon l'invention.

L'étape d'imprégnation peut être stoppée par un étuvage (mise en contact du bois imprégné avec de la vapeur d'eau) ou un lavage à l'eau, afin de stopper l'activité de l'enzyme. La durée de l'étuvage ou du lavage à l'eau va de préférence de 1 à 10 minutes, de préférence encore de 3 à 7 minutes. De manière préférée, on effectue un étuvage à la vapeur d'eau à pression atmosphérique.

De manière avantageuse, on peut répéter l'étape d'imprégnation plusieurs fois, en particulier deux à quatre fois. Les différents modes de réalisation précités peuvent aussi être combinés entre eux. Enfin, il faut noter que la composition d'imprégnation peut être préparée séparément puis mise en contact avec le bois brut, comme expliqué ci-dessus, mais elle peut également être préparée directement au contact du bois brut. Dans ce cas, les différents composés de la composition d'imprégnation sont ajoutés successivement et directement au bois brut.

Etape optionnelle de post-traitement chimique

Outre l'imprégnation, le bois peut être soumis à un traitement complémentaire, dit post-traitement. Ce post-traitement comprend la mise en contact avec une composition chimique comprenant un agent alcalin et un agent réducteur. Ce post-traitement est avantageux pour ramollir la lignine et développer les caractéristiques mécaniques des fibres. Il est en particulier avantageux lorsque l'on souhaite fabriquer une pâte à papier chimicothermomécanique (CTMP).

Cette étape est de préférence mise en œuvre après l'étape d'imprégnation pour éviter une potentielle inhibition des enzymes de la composition d'imprégnation. Elle peut être mise en œuvre avant ou après l'étape de raffinage. Elle est de préférence mise en œuvre entre l'étape d'imprégnation et l'étape de raffinage, ce qui permet d'augmenter l'économie d'énergie du raffinage.

Selon un mode de réalisation, la mise en contact du bois avec la composition chimique comprend une vaporisation de ladite composition sur le bois ou une immersion du bois dans un bain de ladite composition.

5 Selon un mode de réalisation, l'agent alcalin est choisi parmi l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de magnésium, l'hydroxyde de potassium, le carbonate de sodium, le bicarbonate de sodium, le silicate de sodium, ou leurs mélanges. De manière préférée, l'agent alcalin est choisi parmi le silicate de sodium, l'hydroxyde de sodium ou leur mélange.

10 Selon un mode de réalisation, l'agent réducteur est choisi parmi le sulfite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, le bisulfite de sodium NaHSO_3 ou leur mélange.

Selon un mode de réalisation, l'agent alcalin est présent en une teneur allant de 0,1% à 20% en poids, de préférence de 1% à 10% en poids, relativement au poids de bois.

15 Selon un mode de réalisation, l'agent réducteur est présent en une teneur allant de 0,1% à 30% en poids, de préférence de 1% à 20% en poids, relativement au poids de bois.

20 L'étape de post-traitement chimique est de préférence mise en œuvre à une température allant de 10°C à 150°C, en particulier de 60°C à 120°C. Elle est de préférence mise en œuvre pendant une durée allant de 1 minute à 120 minutes, de préférence de 1 à 60 minutes.

L'étape de post-traitement chimique peut être terminée par tout moyen permettant de stopper la réaction des agents chimiques sur le bois, par exemple par un lavage à l'eau.

25 De manière avantageuse, l'étape de post-traitement chimique peut être répétée plusieurs fois, en particulier deux fois à quatre fois, ce qui permet de renforcer encore les aptitudes papetières des fibres.

Etape de raffinage

30 Après l'étape d'imprégnation (et l'étape de post-traitement chimique éventuelle), on procède à un raffinage mécanique du bois imprégné, de sorte à obtenir une pâte à papier mécanique. Le raffinage mécanique comprend un raffinage mécanique primaire (également appelé défibrage), destiné à mettre en pâte le bois éventuellement, suivi d'au moins un raffinage mécanique secondaire, destiné à développer les aptitudes papetières des fibres. Le raffinage secondaire est
35 éventuellement suivi d'un ou plusieurs raffinages mécaniques ultérieurs (raffinage tertiaire, raffinage des refus, etc.).

Le raffinage mécanique est préférentiellement effectué sous pression de façon à permettre une séparation plus sélective des fibres.

Le raffinage primaire peut être mis en œuvre par broyage ou râpage du bois à la meule (sous courant d'eau) ou dans un raffineur à disques.

Selon un mode de réalisation, le raffinage primaire du bois est mis en œuvre dans un raffineur à disques. La pression est de préférence ajustée de sorte à
5 atteindre une température de raffinage comprise entre 105°C et 115°C. Avantagement, la pression va de 0,5 à 5 bar, de préférence de 1 à 3 bar. La vitesse de rotation des disques va de préférence de 1000 à 5000 tours/minute, de préférence de 1000 à 3000 tours/minute.

Selon un mode de réalisation, le raffinage secondaire du bois est mis en
10 œuvre dans un raffineur à disques. Le raffinage secondaire est de préférence mis en œuvre sous une pression allant de 0,1 à 5 bar, de préférence de 0,5 à 3 bar. La vitesse de rotation des disques va de préférence de 1000 à 5000 tours/minute, de préférence de 1000 à 3000 tours/minute.

Selon un mode de réalisation, le raffinage secondaire est mis en œuvre de
15 sorte à disposer à son issue de pâtes de taux d'égouttage allant de 250 à 50 mL CSF (*Canadian Standard Freeness*).

La ou les étapes de raffinage ultérieures au défibrage peuvent comprendre plusieurs stades. Par exemple, après le défibrage, on peut séparer le produit en une fraction acceptée et une fraction rejetée, et raffiner la fraction rejetée avant de la
20 mélanger avec la fraction acceptée. Il est possible de prévoir plusieurs fois de telles séparations intermédiaires.

A l'issue du raffinage, on obtient une pâte à papier mécanique qui peut être notamment:

- une pâte à papier mécanique de défibreur (SGW) obtenue à partir de rondins ou
25 de blocs raffinés à pression atmosphérique avec des défibreurs à meule ;
- une pâte à papier mécanique de défibreur sous pression (PGW) obtenue à partir de rondins ou de blocs raffinés sous pression avec des défibreurs à meule ;
- une pâte à papier mécanique de raffineur (RMP) obtenue à partir de copeaux ou de bûchettes dans des raffineurs travaillant à la pression atmosphérique ;
- 30 – une pâte à papier thermomécanique (TMP) ou thermomécanique haute température (HTMP) obtenue à partir de copeaux ou de bûchettes dans des raffineurs après traitement thermique du bois par étuvage à la vapeur d'eau à pression élevée ;
- une pâte à papier chimiothermomécanique (CTMP) obtenue par traitement
35 chimique en présence d'une composition chimique comprenant un agent alcalin et un agent réducteur à une température supérieure ou égale à 100°C et raffinage sous pression.

A l'issue du raffinage, on obtient une pâte à papier mécanique présentant de préférence un degré de blancheur, mesuré conformément à la norme ISO 2470, supérieur ou égal à 50%, de préférence supérieur ou égal à 55%, idéalement supérieur ou égal à 57 %.

5 L'économie en énergie spécifique réalisée grâce à l'invention est avantageusement supérieure ou égale à 10%, voire supérieur ou égal à 12%, voire supérieur ou égal à 14%, voire supérieur ou égal à 18% voire supérieur ou égal à 32%, comparativement à un procédé de fabrication d'une pâte à papier mécanique obtenue par raffinage d'un bois pré-imprégné dans les mêmes conditions mais avec
10 de l'eau.

Etape optionnelle de chélation

La chélation, lorsque mise en œuvre, intervient de préférence après l'étape d'imprégnation (c'est-à-dire une fois que l'étape d'imprégnation est achevée),
15 avantageusement après le raffinage, afin d'éviter une éventuelle interaction inhibitrice avec l'enzyme. La chélation comprend la mise en contact de la pâte à papier mécanique issue du raffinage avec une composition de chélation comprenant un agent chélatant, ladite composition de chélation étant de préférence une solution aqueuse.

20 L'agent chélatant peut être tout composé chimique conventionnellement utilisé à cette fin dans le domaine. De préférence il s'agit de l'acide éthylène diamine tétra-acétique ou de l'un de ses sels de sodium, ou de l'acide diéthylène triamine penta-acétique ou de l'un de ses sels de sodium.

L'agent chélatant possède une affinité particulière pour les cations métalliques
25 présents à l'état de traces dans la pâte à papier mécanique. L'objectif du traitement de chélation est de neutraliser ces cations en les séquestrant et de les retirer de la pâte à papier mécanique par lavage de celle-ci. La réalisation de l'étape de chélation contribue à améliorer la performance d'un traitement ultérieur de blanchiment (notamment au peroxyde d'hydrogène).

30 La quantité d'agent chélatant utilisée lors de l'étape de chélation va de préférence de 0,05% à 3% en poids, de préférence de 0,1% à 2% en poids, de préférence de 0,2% à 1% en poids, en particulier de 0,3% à 0,5% en poids, relativement au poids de pâte à papier mécanique sèche.

La durée de l'étape de chélation est de préférence supérieure ou égale à 30
35 minutes environ.

L'étape de chélation est effectuée à une température allant de préférence de 4°C à 95°C, de préférence de 25°C à 85°C, de préférence encore de 35°C à 80°C. Une température d'environ 60°C est particulièrement appropriée.

La consistance de la pâte à papier mécanique lors de l'étape de chélation va de préférence de 0,5% à 20% en poids de pâte à papier mécanique sèche, de préférence de 2 à 15% en poids de pâte à papier mécanique sèche, de préférence encore de 3 à 12% en poids de pâte à papier mécanique sèche, relativement au poids de pâte à papier mécanique non sèche.

Etape optionnelle de blanchiment

Le blanchiment intervient de préférence après la chélation (ou après le raffinage si la chélation est absente), c'est-à-dire une fois que l'étape de chélation (ou l'étape de raffinage si la chélation est absente) est achevée.

Le blanchiment comprend la mise en contact de la pâte à papier mécanique issue de l'étape de chélation (ou de raffinage si la chélation est absente) avec une composition de blanchiment.

La consistance lors de l'étape de blanchiment va de préférence de 1% à 50% en poids de pâte à papier mécanique sèche, de préférence de 10 à 40% en poids de pâte à papier mécanique sèche, de préférence encore de 20 à 30% en poids de pâte à papier mécanique sèche, relativement au poids de pâte à papier mécanique non sèche.

Le blanchiment présente une cinétique de réaction plus rapide à haute consistance (alors que pour la chélation, la cinétique de réaction est rapide même à basse consistance). On peut augmenter la consistance de la pâte à papier mécanique en la pressant par exemple, et en éliminant des filtrats comprenant notamment les métaux chélatés.

La mise en contact s'effectue de préférence par simple mélange de la composition de blanchiment avec la pâte à papier. Le type d'appareillage utilisé pour le mélange est adapté en fonction de la consistance de la pâte à papier : mélange direct au moyen d'une pompe d'injection si la consistance est basse ou moyenne (moins de 10%) ; mélangeur ou mixer pour une consistance plus élevée (jusqu'à 40% environ).

La composition de blanchiment est de préférence une solution aqueuse. La composition de blanchiment comprend de préférence un agent de blanchiment et un agent alcalin.

L'agent de blanchiment peut être tout composé chimique conventionnellement utilisé à cette fin dans le domaine. De préférence il s'agit de peroxyde d'hydrogène ou d'hydrosulfite de sodium.

La quantité d'agent de blanchiment utilisée va de préférence de 0,5% à 10% en poids, de préférence de 1% à 8% en poids, de préférence de 1,5% à 6% en

poids, en particulier de 2% à 4% en poids, relativement au poids de pâte à papier mécanique sèche.

L'agent alcalin peut être choisi parmi les oxydes, hydroxydes, silicates et carbonates des métaux alcalins et métaux alcalino-terreux, l'ammoniac, l'ammoniaque et les mélanges de ceux-ci. Parmi les espèces basiques préférées pour le choix de l'agent alcalin, on peut citer l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de magnésium, l'hydroxyde de calcium, le carbonate de sodium, le silicate de sodium, le carbonate de magnésium et leurs mélanges. L'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium ou leur mélange est particulièrement préféré. De préférence, l'agent alcalin de la composition de blanchiment comprend du silicate de sodium. Le silicate de sodium a une fonction auxiliaire de stabilisation de l'agent de blanchiment (notamment le peroxyde d'hydrogène). Il est également possible de prévoir dans la composition de blanchiment un autre agent stabilisant en plus ou à la place du silicate de sodium. Les composés de type polyhydroxyacrylate constituent des agents stabilisants possibles.

La quantité d'agent alcalin utilisée va de préférence de 0,5% à 10% en poids, de préférence de 1% à 6% en poids, de préférence de 1,4% à 4% en poids, en particulier de 1,6% à 2,5% en poids, relativement au poids de pâte à papier mécanique sèche.

La composition de blanchiment peut également comprendre un agent chélatant tel que défini ci-dessus, notamment si l'étape de chélation est absente ou a abouti à une chélation incomplète.

Il faut noter que la composition de blanchiment peut être préparée séparément puis mise en contact avec la pâte à papier mécanique, mais elle peut également être préparée directement au contact de la pâte à papier mécanique. Dans ce deuxième cas, les différents composés de la composition de blanchiment sont successivement directement ajoutés à la pâte à papier mécanique.

La durée de l'étape de blanchiment varie selon le type d'agent utilisé.

Dans le cas du peroxyde d'hydrogène, cette durée va de préférence de 10 minutes à 8 heures, de préférence de 30 minutes à 6 heures, de préférence encore de 2 heures à 4 heures.

L'étape de blanchiment est effectuée à une température allant de préférence de 4°C à 95°C, de préférence de 25°C à 85°C, de préférence encore de 35°C à 80°C. Une température d'environ 70°C est particulièrement appropriée.

L'étape de blanchiment peut être répétée plusieurs fois, par exemple deux fois.

A l'issue du premier blanchiment, on obtient une pâte à papier mécanique présentant de préférence un degré de blancheur, mesuré conformément à la norme ISO 2470-2:2008, supérieur ou égal à 57%, de préférence encore supérieur ou égal à 60%, idéalement supérieur ou égal à 62% voire supérieur ou égal à 65%.

5

Fabrication de papier

L'invention se rapporte enfin à un procédé de fabrication de papier comprenant la fabrication de pâte à papier mécanique selon le procédé précédent puis l'utilisation de cette pâte à papier mécanique pour produire du papier.

10 La pâte à papier mécanique peut notamment être séchée et façonnée en feuilles dans une machine à papier conventionnelle dans le domaine.

La pâte à papier mécanique peut également être introduite dans une machine presse-pâte pour être séchée et préformée sous forme de feuilles. Les feuilles peuvent être mises en balles afin d'être transférées à une usine de fabrication de
15 papier pour y subir éventuellement des traitements ultérieurs.

Avantageusement, la résistance à la déchirure du papier obtenu grâce à la mise en œuvre de la présente invention (mesurée selon la norme NF EN 21974 après mise en feuilles de la pâte à papier mécanique conformément à la norme NF EN 5269-1) est augmentée de 3%, voire de 9%, voire de 11%, relativement à une
20 pâte à papier mécanique obtenue par raffinage d'un bois pré-imprégné avec de l'eau.

Paramètres de mesures

L'activité de l'enzyme laccase est exprimée en LAMU/mL. Une unité LAMU
25 correspond à la quantité d'enzyme laccase qui, sous des conditions données (pH 7,5 et température 30°C), dégrade 1 μ mol de syringaldazine par minute. Cette activité est déterminable à partir de mesures d'absorbance par spectrophotométrie. En effet, au cours de la réaction selon laquelle une laccase (E.C. 1.10.3.2), p-diphénol:
dioxigène oxidoreductase, catalyse l'oxydation de syringaldazine (4,4'-
30 [azinobis(méthanylylidine)]bis(2,6-diméthoxyphénol)) en quinone correspondante (4,4'-[azinobis(méthanylylidine)]bis(2,6-diméthoxycyclohexa-2,5-diène-1-one), il se produit un changement d'absorption par la syringaldazine à une longueur d'onde de 530 nm.

Pour la mesure, on utilise :

35 – une solution tampon (pH 7,5) à 25mM de Tris/malate (préparée à partir de 25 mL d'une solution aqueuse à 1,0 M de Tris(hydroxyméthyl)aminométhane, 5mL d'une solution aqueuse à 1,0 M d'acide maléique, et la quantité suffisante d'eau pour obtenir 1L de solution tampon),

- une solution de syringaldazine à 0,28mM (préparée en diluant 25 mL de solution alcoolique de syringaldazine à 0,56mM dans la quantité suffisante d'eau pour obtenir 50 mL de solution de syringaldazine, la solution alcoolique de syringaldazine à 0,56mM étant elle-même obtenue par dissolution de 10,0 mg de syringaldazine (Sigma S-7896) dans la quantité suffisante d'éthanol à 96% pour obtenir 50mL de solution alcoolique de syringaldazine),
- une solution aqueuse d'éthanol à 6% en poids,
- une solution de dilution pour l'enzyme (contenant 25,0g de PEG 6000, 5,0g de Triton X-100 et une quantité suffisante d'eau pour obtenir 0,5L de solution). Les échantillons de laccase à tester sont dilués d'un facteur F à l'aide de cette solution pour approcher une activité de 0,18 LAMU/mL.

On procède aux mesures d'absorbance avec le spectrophotomètre à une température de travail de 30°C : on prépare une cuve avec 1mL de solution tampon, 25µL de laccase diluée, et on ajoute en dernier 75µL de solution de syringaldazine à 0,28mM. On mélange brièvement et on démarre aussitôt l'acquisition de la mesure d'absorbance d'un rayonnement de longueur d'onde 530nm.

L'activité est calculée selon la formule :

$$\text{Activité (LAMU/mL)} = \Delta A_{530\text{nm}} \times 0,677 \times F$$

avec $\Delta A_{530\text{nm}}$ l'écart d'absorbance à 530nm mesuré sur la période 60-90 secondes et F le facteur de dilution de l'enzyme.

L'indice d'égouttage, de nom anglophone "Canadian Standard Freeness" (CSF) est mesuré conformément à la norme internationale ISO 5267-2. Il traduit la facilité avec laquelle l'eau peut être extraite d'une pâte à papier mécanique. Plus l'indice est petit, plus la pâte à papier mécanique s'égoutte mal. Ce paramètre est un indicateur du degré de raffinage atteint lors d'un raffinage mécanique de la pâte.

La blancheur de la pâte à papier mécanique est déterminée par mesure de son facteur de réflectance diffuse dans le bleu tel que défini dans la norme ISO 2470-2 : 2008.

Pour un essai X, le gain de blancheur correspond à la différence entre la blancheur mesurée à l'issue d'un blanchiment QP et la blancheur mesurée à l'issue du raffinage.

L'énergie spécifique totale de raffinage est obtenue en sommant les valeurs des consommations électriques mesurées pour chacune des étapes préalables au raffinage et jusqu'à son issue (par exemple compression de copeaux de bois, défibrage et raffinage secondaire).

Pour un essai X, l'économie d'énergie réalisée correspond à la différence entre l'énergie spécifique de raffinage d'un essai de référence, réalisé dans les mêmes

conditions que l'essai X à la différence près qu'il met en œuvre une composition d'imprégnation abiotique, et l'énergie spécifique de raffinage de l'essai X.

Afin d'évaluer la résistance des fibres dans la pâte à papier mécanique fabriquée, cette dernière est mise en feuilles conformément à la norme NF EN 5269-1 et la résistance à la déchirure des feuilles est mesurée selon la norme NF EN 21974.

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

10 Les matières premières utilisées sont les suivantes :

- copeaux frais d'épicéa de Norvège fournis par la société HOLMEN,
- copeaux issus de rondins frais de peuplier fournis par une exploitation forestière de la région lyonnaise,
- copeaux frais d'eucalyptus d'Espagne fournis par la société ENCE,
- 15 – laccases de *Myceliophthora* commercialisée par la société NOVOZYMES sous la référence NS51003, présentant une activité de 1000 LAMU/mL mesurée conformément au protocole indiqué précédemment,
- diéthylhydroxylamine (DEHA) commercialisée par la société ARKEMA,
- 4-Hydroxy-3,5-diméthoxybenzaldehyde (Syringaldéhyde),
- 20 – acide diéthylène triamine penta acétique (DTPA),
- peroxyde d'hydrogène,
- silicate de sodium,
- hydroxyde de sodium,
- sulfate de magnésium.

25

Tableau 1 : Composition d'imprégnation

On prépare pour chaque essai une composition d'imprégnation conformément au tableau 1 (les pourcentages sont donnés en poids relativement au poids total de la composition). Pour cela, on chauffe l'eau à 50°C, on ajuste le pH à 5 par ajout d'acide sulfurique, on ajoute la solution commerciale de laccase et en 30 dernier la DEHA (ou la syringaldéhyde selon le cas). Les compositions d'imprégnation des essais 1, 6 et 9 sont des compositions de référence, abiotiques. Les compositions des essais 2, 4 et 5 sont des comparatifs. Les compositions conformes à l'invention sont celles des essais 3, 7, 8, 10 et 11.

35 La capacité d'absorption effective des copeaux secs est de 1,04 L de composition d'imprégnation par kilogramme de copeaux de bois secs. Pour chaque essai, on utilise la composition en excès, à raison de 70L pour 10 kg de copeaux de bois sec.

		Solution de Laccase à 1000 LAMU/mL	DEHA	Syringaldehyde	Eau à pH 5
TMP	Essai 1 (ref)				100%
	Essai 2 (comp)	0,192%		1,92%	complément à 100%
	Essai 3 (inv)	0,192%	1,92%		complément à 100%
	Essai 4 (comp)	0,192%			complément à 100%
	Essai 5 (comp)		1,92%		complément à 100%
TMP	Essai 6 (ref)				100%
	Essai 7 (inv)	0,096%	0,48%		complément à 100%
	Essai 8 (inv)	0,096%	0,24%		complément à 100%
CTM P	Essai 9 (ref)				100%
	Essai 10 (inv)	0,096%	1,92%		complément à 100%
	Essai 11 (inv)	0,096%	0,192%		complément à 100%

Essais 1 à 5 : mise en pâte thermomécanique (TMP) et blanchiment

Des copeaux de bois d'épicéa sont soumis à un étuvage à la vapeur d'eau à pression atmosphérique pendant 15 minutes, puis introduits dans une vis de compression (modèle Modular Screw Device Impressafiner™ 6 pouces de ANDRITZ AG), raccordée à un cuvier renfermant la composition d'imprégnation. En sortie de vis, les copeaux compressés sont directement expulsés dans la composition d'imprégnation, où ils sont laissés à incuber pendant 1 heure. La composition d'imprégnation est extraite, puis les copeaux sont soumis à un étuvage à la vapeur d'eau pendant 5 minutes pour stopper l'activité enzymatique.

Les copeaux ainsi pré-traités sont transférés dans un pilote de mise en pâte à papier mécanique (raffineur à disques) pour y être mécaniquement défibrés puis raffinés. Le défibrage (raffinage primaire) est mis en œuvre à une pression de 2 bar et rotation de disques à 3000 tours/min. Le raffinage secondaire est mis en œuvre à une pression de 1 bar. L'écart entre les disques est ajusté progressivement de sorte à obtenir cinq pâtes à papier mécanique d'indices d'égouttage allant de 250 mL à 50 mL CSF. On mesure la blancheur des cinq pâtes à papier mécanique selon la norme ISO 2470-2 :2008.

Après raffinage, chaque pâte à papier mécanique TMP obtenue est blanchie selon un procédé en deux étapes comprenant une étape de chélation (Q) puis un blanchiment au peroxyde d'hydrogène (P). Lors de l'étape Q, la consistance de la pâte à papier mécanique est ajustée à 10% en poids. L'étape Q comprend la mise

en contact, à une température de 60°C pendant 30 minutes, de cette pâte à papier mécanique avec 0,4% en poids d'acide diéthylène triamine penta acétique (DTPA) relativement au poids total de pâte à papier mécanique sèche. Lors de l'étape P, la consistance de la pâte à papier mécanique obtenue à l'issue de l'étape Q est ajustée à 25% en poids. L'étape P comprend la mise en contact, à une température de 70°C pendant 120 minutes, de cette pâte à papier mécanique avec une composition de blanchiment comprenant 3% de peroxyde d'hydrogène, 1,9% d'hydroxyde de sodium et 2% de silicate de sodium en pourcentages en poids relativement au poids total de pâte à papier mécanique sèche. On mesure la blancheur des cinq pâtes à papier mécanique selon la norme ISO 2470-2 :2008.

Les pâtes à papier mécanique sont ensuite mises en feuilles conformément à la norme NF EN 5269-1. On mesure la résistance à la déchirure des feuilles selon la norme NF EN 21974.

On calcule la consommation d'énergie spécifique comme décrit plus haut, à savoir en sommant la consommation énergétique de chaque étape du procédé de fabrication de pâte à papier mécanique jusqu'à l'issue du raffinage : 1^{er} étuvage, compression/expulsion, 2nd étuvage, défibrage et raffinages ultérieurs.

Les résultats sont reportés dans le tableau 2 ci-dessous après interpolation des valeurs à 100 mL CSF.

Tableau 2

		TMP				
		Essai 1 (ref)	Essai 2 (comp)	Essai 3 (inv)	Essai 4 (comp)	Essai 5 (comp)
Après raffinage	Energie spécifique consommée (kWh/t)	2480	2350	2170	2380	2360
	Economie d'énergie/ref	ref	5,2%	12,5%	4,0%	4,8%
	Blancheur (%) (B _R)	54.2	52.1	54	53.9	54.3
Après blanchiment	Blancheur après QP (%) (B _{QP})	68.5	65.7	70.8	67.6	68
	Gain de blancheur (B _{QP} - B _R) / B _R	26,4%	26,1%	31,1%	25,4%	25,2%
Après mise en feuille	Résistance à la déchirure (mNm ² /g)	6.2	6	6.4	5.8	4.8

Concernant la consommation en énergie spécifique de raffinage, l'essai 3 selon l'invention montre que :

- l'invention permet une réduction significative de la consommation en énergie spécifique de raffinage;
- la combinaison de laccase et de DEHA permet une réduction de la consommation en énergie spécifique de raffinage plus importante que les composés pris séparément (essais 4 et 5);
- en combinaison avec la laccase, la DEHA permet une réduction de la consommation en énergie spécifique de raffinage plus importante que le syringaldéhyde (essai 2).

Concernant la blancheur de la pâte à papier mécanique, l'essai 3 selon l'invention montre que :

- l'invention permet d'augmenter significativement le degré de blancheur de la pâte à papier mécanique fabriquée (essai 1) ;
- la combinaison de laccase et DEHA permet d'augmenter le degré de blancheur de la pâte à papier contrairement aux composés pris séparément (essais 4 et 5 versus essai 1);
- en combinaison avec la laccase, la DEHA augmente davantage le degré de blancheur de la pâte à papier que la syringaldéhyde (essai 2).

Concernant la résistance à la déchirure du papier, l'essai 3 montre que l'invention préserve les qualités papetières des fibres.

Essais 6 à 8 : influence de la teneur en composés dans la composition d'imprégnation

Ces essais complémentaires sont réalisés afin de déterminer l'influence de la quantité en réactifs utilisés dans la composition d'imprégnation selon l'invention. La composition d'imprégnation utilisée pour chaque essai est donnée dans le tableau 1. La composition d'imprégnation de l'essai 6 correspond à une composition abiotique de référence. Les compositions des essais 7 et 8 sont conformes à l'invention. On procède de manière identique aux essais 1 à 4. Les résultats sont reportés dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

		TMP		
		Essai 6 (ref)	Essai 7 (inv)	Essai 8 (inv)
Après Raffinage	Energie spécifique consommée (kWh/t)	2451	2006	2595
	Economie d'énergie/ref	ref	18,2%	-5,9%
	Blancheur (%) (B _R)	54.2	55	57.2

Après Blanchiment	Blancheur après QP (%) (B_{QP})	70	73	73.5
	Gain de blancheur ($B_{QP} - B_R$)/ B_R	29,2%	32,7%	28,5%
Après mise en feuille	Résistance à la déchirure (mNm^2/g)	6,44	7,05	7,20

L'essai 7 (comparativement à l'essai 6) montre que, même lorsque les quantités en laccase et en DEHA sont diminuées, la composition d'imprégnation selon l'invention permet de réduire la consommation énergétique spécifique de raffinage, d'augmenter le degré de blancheur de la pâte à papier mécanique fabriquée et de préserver la résistance du papier qui en est issu.

L'essai 8 (comparativement aux essais 6 et 7) montre qu'en dessous d'une certaine teneur en médiateur, la composition d'imprégnation ne permet plus de réduire la consommation énergétique spécifique de raffinage mais permet tout de même d'augmenter le degré de blancheur de la pâte à papier mécanique fabriquée et de préserver la résistance du papier qui en est issu.

Essais 9 à 11 : mise en pâte chimico-thermomécanique (CTMP) et blanchiment

On procède à la mise en pâte de copeaux de bois de peuplier selon des étapes d'étuvage, de compression et d'imprégnation identiques à celles des essais 1 à 4. La composition d'imprégnation utilisée pour chacun des essais est indiquée dans le tableau 1. En particulier, la composition d'imprégnation de l'essai 9 correspond à une composition abiotique qui sert de référence. Les compositions des essais 10 et 11 sont conformes à l'invention.

Un second traitement des copeaux est mis en œuvre par ajout dans le cuvier de 2% en poids de sulfite de sodium et 1% en poids d'hydroxyde de sodium, par rapport au poids total de copeaux secs. La température du milieu est portée à 125°C et les copeaux sont laissés à imprégner pendant 15 minutes.

Les copeaux imprégnés sont soumis à un défibrage à une pression de 2 bar et rotation de disques à 3000 tours par minute, puis à un second raffinage mécanique à pression atmosphérique. L'écart entre les disques est ajusté progressivement de sorte à obtenir cinq pâtes à papier mécanique d'indices d'égouttage allant de 400 à 100 mL CSF. La blancheur des cinq pâtes à papier mécanique est déterminée selon la norme ISO 2470-2 :2008.

Après le raffinage, chaque pâte à papier mécanique CTMP obtenue est soumise à un blanchiment comprenant trois étapes : une étape de chélation (Q), suivie de 2 traitements successifs au peroxyde d'hydrogène (PP).

Lors de l'étape Q, la consistance de la pâte à papier mécanique est ajustée à 10% en poids. L'étape Q comprend la mise en contact, à une température de 60°C pendant 30 minutes, de cette pâte à papier mécanique avec 0,4% en poids d'acide diéthylène triamine penta acétique (DTPA) relativement au poids total de pâte à papier mécanique sèche.

Lors de la première étape P (P1), la consistance de la pâte à papier mécanique obtenue à l'issue de l'étape Q est ajustée à 14% en poids. L'étape P1 comprend la mise en contact, à une température de 70°C pendant 120 minutes, de cette pâte à papier mécanique avec une composition de blanchiment comprenant 2,2% de peroxyde d'hydrogène, 1,5% d'hydroxyde de sodium, 1% de silicate de sodium, 0,075% de sulfate de magnésium, en pourcentages en poids relativement au poids total de pâte à papier mécanique sèche. La blancheur des cinq pâtes à papier mécanique est déterminée selon la norme ISO 2470-2 :2008.

Lors de la seconde étape P (P2), la consistance de la pâte à papier mécanique obtenue à l'issue de l'étape P1 est ajustée à 20% en poids. L'étape P2 comprend la mise en contact, à une température de 70°C pendant 120 minutes, de cette pâte à papier mécanique avec une composition de blanchiment comprenant 3.4% de peroxyde d'hydrogène, 1,7% d'hydroxyde de sodium, 1.6% de silicate de sodium, 0.075% de sulfate de magnésium, en pourcentages en poids relativement au poids total de pâte à papier mécanique sèche. La blancheur des cinq pâtes à papier mécanique est déterminée selon la norme ISO 2470-2 :2008.

La consommation d'énergie spécifique du procédé est calculée pour chaque pâte à papier mécanique comme décrit plus haut.

Les résultats sont reportés dans le tableau 4 ci-dessous après interpolation des valeurs à 300 mL CSF.

Tableau 4

		CTMP		
		Essai 9 (ref)	Essai 10 (inv)	Essai 11 (inv)
Après Raffinage	Energie spécifique consommée (kWh/t)	1060	720	910
	Economie d'énergie/ref	ref	32,1%	14,2%
	Blancheur (%) (B _R)	37.2	41.6	43.2
Après Blanchiment	Blancheur après QP (%) (B _{QP})	46.2	52	56.2
	Blancheur après QPP (%) (B _{QPP})	58.7	62	65.1
	Gain de blancheur (B _{QP} - B _R) / B _R	24,2%	25,0%	30,1%
	Gain de blancheur (B _{QPP} - B _R) / B _R	57,8%	49,0%	50,7%

Concernant la consommation en énergie spécifique :

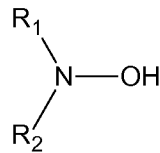
- les essais 10 et 11 (comparativement à l'essai 9), tout particulièrement l'essai 10, montrent que l'utilisation d'une composition d'imprégnation selon l'invention lors du raffinage permet une réduction significative de la consommation énergétique spécifique de raffinage du procédé CTMP ;

Concernant la blancheur de la pâte à papier mécanique:

- les essais 10 et 11 (comparativement à l'essai 9) montrent que l'utilisation d'une composition d'imprégnation selon l'invention lors du raffinage permet l'obtention d'une pâte à papier mécanique CTMP plus blanche tant à l'issue du raffinage qu'à l'issue d'un blanchiment ultérieur de celle-ci ;
- l'invention augmente le degré de blancheur de la pâte à papier mécanique obtenue à l'issue du premier blanchiment mis en œuvre après raffinage.

RENDICATIONS

- 5 **1.** Procédé de fabrication de pâte à papier mécanique comprenant au moins :
- 10 – une étape d'imprégnation d'un bois brut comprenant la mise en contact du bois brut avec une composition d'imprégnation comprenant au moins une enzyme laccase et un médiateur de formule (I) :



- 15 dans laquelle R1 et R2 sont des groupements identiques ou différents, choisis parmi un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant de 1 à 14 atomes de carbone, chaque chaîne hydrocarbonée pouvant être substituée par un ou plusieurs groupes fonctionnels choisis parmi -OH, -SO₃, benzyle, amino, mercapto, céto, carboxyle, où R1 et R2 peuvent former ensemble une structure cyclique, pour obtenir un bois imprégné ; et
- 20 – une étape de raffinage mécanique du bois imprégné, de sorte à obtenir une pâte à papier mécanique.
- 25 **2.** Procédé selon la revendication précédente, dans lequel R1 et R2 sont des groupements identiques ou différents choisis parmi un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle en C1 à C8 et de préférence des chaînes alkyle identiques ou différentes en C1 à C4.
- 30 **3.** Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le médiateur est la diéthyl hydroxylamine (DEHA).
- 4.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on utilise pour fabriquer la composition d'imprégnation et relativement à son poids total:

- 0,01% à 10% en poids d'une solution de laccase à 1000 LAMU/mL de ladite solution, et
 - 0,1% à 10% en poids de médiateur.
- 5 **5.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on utilise la composition d'imprégnation à raison de 0,1 à 12 L/kg du bois brut à imprégner, de préférence à raison de 1 à 10 L/kg du bois brut à imprégner.
- 10 **6.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le bois brut est choisi parmi les bois de résineux, les bois de feuillus ou leurs mélanges, de préférence parmi un bois d'épicéa, un bois de peuplier, un bois d'eucalyptus ou leur mélange.
- 15 **7.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le bois brut est sous la forme de copeaux.
- 8.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la mise en contact lors de l'étape d'imprégnation est mise en œuvre pendant une durée allant 5 min à 240 min, de préférence de 25 min à 180 min, de préférence de 45 min à 120 min, de préférence encore de 55 min à 65 min.
- 20
- 9.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape d'imprégnation est mise en œuvre à une température allant de 35°C à 80°C, de préférence encore de 40°C à 70°C, plus particulièrement de 45°C à 55°C.
- 25
- 10.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape d'imprégnation est mise en œuvre à un pH allant de 3 à 11, en particulier de 4 à 7, de manière encore plus préférée de 4,5 à 5,5.
- 30
- 11.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, avant l'étape d'imprégnation, un étuvage à la vapeur d'eau du bois brut, de préférence mis en œuvre pendant 5 min à 30 min, de préférence encore 10 min à 20 min.
- 35

- 5
- 12.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, avant l'étape d'imprégnation un pressage du bois brut, de préférence mis en œuvre après un étuvage à la vapeur d'eau du bois brut.
- 10
- 13.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, à l'issue de l'étape d'imprégnation, un étuvage à la vapeur d'eau du bois imprégné, de préférence mis en œuvre pendant 1 min à 10 min, de préférence de 3 min à 7 min.
- 15
- 14.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, après l'étape de raffinage, une étape de blanchiment, comprenant la mise en contact de la pâte à papier mécanique avec une composition de blanchiment.
- 20
- 15.** Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la composition de blanchiment comprend un agent de blanchiment et au moins un agent alcalin choisi parmi : les oxydes, les hydroxydes, les silicates et les carbonates des métaux alcalino-terreux et des métaux alcalins, l'ammoniac, l'ammoniaque et leurs mélanges, plus préférentiellement choisi parmi l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de magnésium, l'hydroxyde de calcium, le silicate de sodium, le carbonate de sodium, le carbonate de magnésium et leurs mélanges, de manière encore plus préférée choisi parmi l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de magnésium et leurs mélanges.
- 25
- 16.** Procédé selon la revendication précédente, dans lequel lors de l'étape de blanchiment on utilise :
- 30
- de 0,5% à 10% en poids, de préférence de 1% à 8% en poids, de manière plus particulièrement préférée 1,5% à 6% en poids d'agent de blanchiment, par rapport au poids total de pâte à papier mécanique ;
 - de 0,5% à 10% en poids, de préférence de 1% à 6% en poids d'agent alcalin, par rapport au poids total de pâte à papier mécanique.
- 35
- 17.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une étape de chélation, de préférence entre l'étape de

5 raffinage et une étape de blanchiment de la pâte à papier mécanique, comprenant la mise en contact de la pâte à papier mécanique avec une composition de chélation comprenant un agent chélatant, de préférence choisi parmi l'acide éthylène diamine tétra-acétique, ses sels de sodium, l'acide diéthylène triamine penta-acétique et ses sels de sodium.

10 **18.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la pâte à papier mécanique est une pâte à papier mécanique SGW, PGW, RMP, TMP, HTMP ou CTMP, de préférence une pâte à papier mécanique TMP ou CTMP.

15 **19.** Procédé de fabrication d'une pâte à papier mécanique, comprenant, dans l'ordre, les étapes suivantes :
– éventuellement un étuvage à la vapeur d'eau d'un bois brut,
– éventuellement un pressage d'un bois brut,
– au moins une étape d'imprégnation d'un bois brut avec une composition d'imprégnation telle que définie dans l'une
20 quelconque des revendications 1 à 5, pour obtenir un bois imprégné,
– éventuellement un étuvage à la vapeur d'eau du bois imprégné,
– au moins une étape de raffinage mécanique du bois imprégné, pour obtenir une pâte à papier mécanique,
– éventuellement une étape de chélation de la pâte à papier
25 mécanique,
– éventuellement un blanchiment de la pâte à papier mécanique.

30 **20.** Composition d'imprégnation d'un bois brut telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 5.

21. Utilisation d'une composition d'imprégnation telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans un procédé de fabrication de pâte à papier mécanique pour abaisser la consommation énergétique dudit procédé.

35 **22.** Utilisation d'une composition d'imprégnation telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans un procédé de

fabrication de pâte à papier mécanique pour augmenter la blancheur de ladite pâte.

5 **23.** Utilisation d'une composition d'imprégnation telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans un procédé de fabrication de pâte à papier mécanique comprenant une étape de raffinage mécanique, ladite composition d'imprégnation étant utilisée avant l'étape de raffinage mécanique.

10 **24.** Procédé de fabrication de papier, comprenant la fabrication d'une pâte à papier mécanique selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, ainsi que l'utilisation de cette pâte à papier mécanique pour produire du papier.

15

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/051998

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. D21C5/00 D21B1/16 D21H11/18 D21B1/02
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 D21C
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 91/11552 A1 (ENSO GUTZEIT OY [FI]) 8 August 1991 (1991-08-08) cited in the application page 4, line 8 - line 31 claims 1-11	1,2,4-24
Y	EP 0 717 143 A1 (LIGNOZYM GMBH [DE]) 19 June 1996 (1996-06-19) cited in the application claims 1,5,7 page 3, line 33 - line 34	1,2,4-24
A	EP 0 429 422 A1 (ENSO GUTZEIT OY [FI]) 29 May 1991 (1991-05-29) cited in the application example 1	1-24

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 5 November 2012	Date of mailing of the international search report 13/11/2012
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Ponsaud, Philippe
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/051998

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9111552	A1	08-08-1991	FI 900544 A 03-08-1991
			WO 9111552 A1 08-08-1991

EP 0717143	A1	19-06-1996	AT 171228 T 15-10-1998
			AU 688660 B2 12-03-1998
			BR 9506801 A 30-06-1998
			CA 2164394 A1 17-06-1996
			CN 1142255 A 05-02-1997
			CZ 9602438 A3 15-01-1997
			DE 59503612 D1 22-10-1998
			DK 0745154 T3 14-06-1999
			EP 0717143 A1 19-06-1996
			EP 0745154 A1 04-12-1996
			ES 2122722 T3 16-12-1998
			FI 963210 A 16-08-1996
			HU 215542 B 28-01-1999
			JP 3107828 B2 13-11-2000
			JP H09503257 A 31-03-1997
			NO 963410 A 15-10-1996
			NZ 300571 A 26-01-1998
			PL 315913 A1 09-12-1996
			RU 2142479 C1 10-12-1999
			SK 104096 A3 05-02-1997
			WO 9618770 A2 20-06-1996

EP 0429422	A1	29-05-1991	CA 2030186 A1 18-05-1991
			EP 0429422 A1 29-05-1991
			FI 895501 A 18-05-1991
			JP 3174078 A 29-07-1991
			NO 904956 A 21-05-1991

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051998

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. D21C5/00 D21B1/16 D21H11/18 D21B1/02 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) D21C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 91/11552 A1 (ENSO GUTZEIT OY [FI]) 8 août 1991 (1991-08-08) cité dans la demande page 4, ligne 8 - ligne 31 revendications 1-11 -----	1,2,4-24
Y	EP 0 717 143 A1 (LIGNOZYM GMBH [DE]) 19 juin 1996 (1996-06-19) cité dans la demande revendications 1,5,7 page 3, ligne 33 - ligne 34 -----	1,2,4-24
A	EP 0 429 422 A1 (ENSO GUTZEIT OY [FI]) 29 mai 1991 (1991-05-29) cité dans la demande exemple 1 -----	1-24
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 5 novembre 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 13/11/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Ponsaud, Philippe

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051998

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 9111552	A1	08-08-1991	FI	900544 A	03-08-1991
			WO	9111552 A1	08-08-1991

EP 0717143	A1	19-06-1996	AT	171228 T	15-10-1998
			AU	688660 B2	12-03-1998
			BR	9506801 A	30-06-1998
			CA	2164394 A1	17-06-1996
			CN	1142255 A	05-02-1997
			CZ	9602438 A3	15-01-1997
			DE	59503612 D1	22-10-1998
			DK	0745154 T3	14-06-1999
			EP	0717143 A1	19-06-1996
			EP	0745154 A1	04-12-1996
			ES	2122722 T3	16-12-1998
			FI	963210 A	16-08-1996
			HU	215542 B	28-01-1999
			JP	3107828 B2	13-11-2000
			JP	H09503257 A	31-03-1997
			NO	963410 A	15-10-1996
			NZ	300571 A	26-01-1998
PL	315913 A1	09-12-1996			
RU	2142479 C1	10-12-1999			
SK	104096 A3	05-02-1997			
WO	9618770 A2	20-06-1996			

EP 0429422	A1	29-05-1991	CA	2030186 A1	18-05-1991
			EP	0429422 A1	29-05-1991
			FI	895501 A	18-05-1991
			JP	3174078 A	29-07-1991
			NO	904956 A	21-05-1991
