



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**03.01.2001 Bulletin 2001/01**

(51) Int Cl.7: **D21H 17/65**, D21H 23/14,  
D21H 11/14

(21) Numéro de dépôt: **00401639.0**

(22) Date de dépôt: **09.06.2000**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(72) Inventeurs:  
• **De Rigaud, Jean-Mathieu**  
**75017 Paris (FR)**  
• **Sauvage, Alain**  
**38850 Chirens (FR)**

(30) Priorité: **01.07.1999 FR 9908482**

(74) Mandataire: **Vesin, Jacques et al**  
**L'AIR LIQUIDE, S.A.,**  
**Service Propriété Industrielle,**  
**75, Quai d'Orsay**  
**75321 Paris Cédex 07 (FR)**

(71) Demandeur: **Carboxyque Française**  
**92088 La Défense (FR)**

(54) **Procédé de fabrication de produits papetiers**

(57) L'invention concerne un procédé de fabrication d'un produit papetier à partir de pâte cellulosique dont une partie provient de cassés, lesdits cassés ayant subi un traitement dit traitement des cassés comprenant :

- une première étape consistant en une remise en solution sous agitation et en milieu alcalin des fibres cellulosiques contenues dans lesdits cassés, ladite étape étant réalisée dans un pulpeur dit pulpeur à cassés (15).
- puis une deuxième étape, destinée à amener la pâte issue dudit pulpeur (15) à une concentration et à un pH voisin de ceux de la pâte neuve contenue

dans le cuvier de mélange (2), ladite deuxième étape comprenant au moins une étape de dilution par des eaux blanches du procédé et au moins une étape d'acidification réalisée par injection de CO<sub>2</sub> gazeux ou liquide en au moins un point du circuit de traitement des cassés situé entre la sortie du pulpeur à cassés (15) et le mélange de la pâte issue du traitement des cassés avec la pâte neuve.

Le procédé est avantageusement mis en oeuvre en introduisant le CO<sub>2</sub> dans les eaux blanches servant à diluer la pâte issue du traitement en milieu basique des cassés.

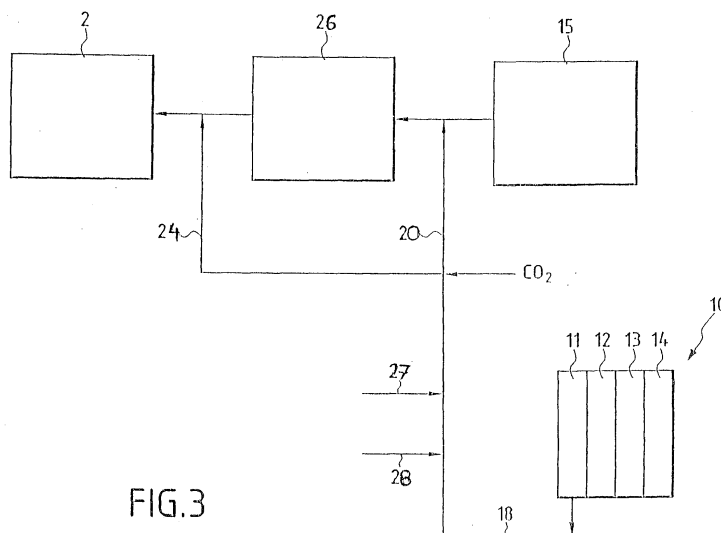


FIG.3

## Description

**[0001]** La présente invention concerne un perfectionnement aux procédés de fabrication de produits papetiers en vue d'incorporer dans ces produits des déchets papetiers nécessitant un traitement basique, et notamment des cassés.

**[0002]** Le processus papetier comprend deux parties successives, distinctes. La première partie est la préparation de la pâte à papier ; dans cette partie, on fabrique la pâte à papier à partir de matériaux fibreux divers contenant de la cellulose (bois et/ou plantes annuelles) à l'aide d'agents chimiques et/ou d'actions mécaniques.

**[0003]** La deuxième partie est la fabrication du papier. Le terme papier désigne en fait un produit papetier, il peut s'agir par exemple, et de façon non limitative, de papier à usage graphique, papier d'emballage, papier domestique, papiers spéciaux divers, ainsi que de cartons et autres. Les deux termes seront indifféremment employés dans la suite du texte. Le produit de départ de cette fabrication du papier est la pâte à papier, c'est-à-dire une suspension de fibres dans l'eau. En vue d'obtenir le papier, les fibres devront être dispersées dans l'eau puis travaillées pour obtenir les caractéristiques papetières désirées pour le produit final, elles devront être notamment raffinées, enchevêtrées, séchées. Lors du séchage, les fibres ont la propriété d'adhérer naturellement entre elles. On peut en outre fixer sur les fibres diverses matières non fibreuses, telles que des charges, des colorants, des amidons et d'autres produits auxiliaires.

**[0004]** Cette incorporation peut se faire par adjonction dans le matelas fibreux ou par dépôt à la surface de la feuille de papier ; elle a pour but de conférer au produit final des propriétés particulières propres à son usage.

**[0005]** La présente invention a trait à la deuxième partie de la fabrication du papier, c'est-à-dire au processus d'obtention du produit papetier à partir de la pâte à papier.

**[0006]** Comme indiqué précédemment, la pâte à papier est obtenue à partir de matériaux fibreux cellulosiques divers.

**[0007]** Lorsqu'elle est obtenue à partir de matières premières (bois, végétaux divers) cette pâte est couramment appelée "pâte vierge", elle peut être de type chimique, mécanique, chimicomécanique, chimicothermomécanique... ou autre, en fonction de la nature des végétaux et des moyens mécaniques ou chimiques mis en oeuvre pour son obtention. Elle présente des caractéristiques liées à son processus de fabrication (pH, présence d'additifs...).

**[0008]** La pâte vierge peut avoir été fabriquée dans l'usine (usine intégrée), elle se présente alors sous forme d'une suspension constituée essentiellement de fibres cellulosiques dans l'eau, à une concentration de l'ordre de 4 à 30 % en poids.

**[0009]** Si l'usine ne fabrique pas la pâte, ou si elle est stockée de manière intermédiaire, celle-ci pourra se

présenter sous la forme de balles à une siccité en général voisine de 90 %. La première opération de la fabrication du papier sera alors de mettre les fibres de cellulose en suspension dans l'eau. Cette opération, dite de désintégration, a pour but d'obtenir des fibres individuelles, elle est facilitée par l'affinité de la fibre pour l'eau, affinité due aux nombreux groupements OH de la cellulose.

**[0010]** La pâte utilisée pour la fabrication du papier peut aussi être une pâte recyclée, c'est-à-dire une pâte provenant du recyclage de vieux papiers, les vieux papiers subissant un traitement comportant schématiquement tout ou partie (en fonction de l'usage auquel est destinée la pâte recyclée) des étapes de mise en pâte, épuration grossière, désencrage, blanchiment et autres traitements complémentaires...

**[0011]** La pâte à papier utilisée dans la fabrication du papier provient très majoritairement de l'une ou l'autre de ces deux origines, ou d'un mélange de pâtes de ces deux origines pouvant comprendre différentes pâtes vierges de natures diverses et différentes pâtes recyclées de natures diverses. Le terme pâte neuve, utilisé par la demanderesse dans la suite du texte, signifie un mélange de pâtes comprenant notamment 0 à 100 % de pâtes vierges et de 0 à 100% de pâtes recyclées.

**[0012]** Dans certains processus de fabrication, il arrive qu'aux types de pâtes précédemment cités on additionne un troisième type de pâte issu de la réincorporation dans le processus de déchets papetiers provenant notamment de la formation de la feuille de papier. Ces déchets papetiers portent le nom de cassés ; ils proviennent notamment des ruptures de feuilles, des rognures de bords de feuilles, on pourra y trouver aussi des papiers de provenances diverses, parmi lesquels, des papiers couchés, des papiers non couchés, provenant d'une ou plusieurs machines à papier, ainsi que des déchets papetiers d'origines diverses.

**[0013]** Afin de pouvoir être réincorporés dans le processus papetier, ces déchets papetiers ou cassés doivent subir un traitement, lequel traitement sera nommé dans la suite de la description traitement des cassés.

**[0014]** Les principales étapes de la fabrication du papier à partir de la pâte à papier sont maintenant brièvement expliquées en se référant à la figure 1 sur laquelle on a schématisé les opérations essentielles du processus.

**[0015]** Le processus décrit sur cette figure est présenté à titre d'exemple non limitatif, les étapes décrites ne se succèdent pas nécessairement toujours dans cet ordre et ne sont pas toujours présentes dans le processus ; de même, des processus papetiers font appel à des étapes non décrites ici.

**[0016]** Le procédé selon l'invention tel qu'il sera décrit par la suite s'applique de façon large aux différents processus papetiers dans lesquels la pâte passe par un circuit dit « circuit court » préalablement à son entrée dans la machine à papier.

**[0017]** On peut schématiquement séparer le proces-

sus en deux parties : une première partie concerne le traitement de la pâte, il est essentiellement réalisé dans le circuit court ou circuit primaire dans lequel la pâte issue du cuvier de mélange se trouve diluée et épurée avant son entrée dans la machine à papier.

**[0018]** La seconde partie du processus est la formation de la feuille, elle est réalisée dans la machine à papier. La pâte issue du circuit court est injectée dans la machine à papier au niveau de la tête de machine.

**[0019]** Plus précisément, en se référant à la figure 1, la pâte préalablement raffinée dans un raffineur 1 est introduite dans un cuvier de mélange 2 dans lequel sont introduits, en 3, différentes matières additionnelles dont les cassés, les adjuvants de fabrication de la pâte parmi lesquels notamment de l'amidon, des agents de collage et des charges.

**[0020]** La pâte préparée dans le cuvier de mélange 2 est ensuite introduite via 4 dans le château de pâte 5 où elle est stockée avant d'être introduite dans le circuit dit circuit court ou primaire de préparation de la pâte.

**[0021]** Ce circuit court comprend classiquement, mais pas nécessairement une étape d'épuration faisant appel à tout ou partie des dispositifs suivants ou de dispositifs équivalents:

- des dispositifs d'épuration cyclonique 6, généralement de type hydrocyclone,
- facultativement, des dispositifs destinés à éliminer le gaz contenu dans la pâte diluée pour améliorer l'homogénéité de la pâte introduite dans la caisse de tête de la machine à papier, de façon à ne pas perturber la formation de la feuille. Ces dispositifs sont désignés ci-après par dispositif de type désaérateur 7,
- un dispositif 8 destiné à réaliser une dernière étape d'épuration en vue d'éliminer les dernières particules. Ce dispositif est généralement désigné par "classeur".

**[0022]** Ces trois types de dispositif forment avec la canalisation 9 d'amenée du véhicule aqueux de dilution de la pâte, des éléments essentiels de ce que l'on appelle classiquement dans le domaine le circuit court de traitement de la pâte, circuit dans lequel la pâte préalablement préparée et éventuellement stockée dans le château de pâte se trouve à la fois épurée et diluée convenablement avant son introduction dans la machine à papier 10. Le dit véhicule aqueux est notamment formé à partir des eaux blanches, eaux de récupération provenant de la machine à papier 10 et issues de l'égouttage de la pâte dans la section humide 11 de ladite machine 10 qui représentent de façon classique au moins 80% et de préférence au moins 90% dudit véhicule ; le complément étant constitué notamment d'eaux de procédé et/ou d'eau fraîche. Dans la suite des spécifications, les termes eaux blanches, eau blanche et véhicule aqueux seront indifféremment utilisés pour désigner le véhicule aqueux précédemment décrit.

**[0023]** L'élément de tête 11 de la machine à papier 10, encore appelé caisse de tête, délivre un jet de suspension fibreuse identique sur sa largeur.

**[0024]** La feuille de papier est alors formée par dépôt des fibres sur une toile ; l'eau libre est évacuée à travers la toile par gravité et éventuellement à l'aide de pompes à vide. Cette eau issue de l'égouttage de la pâte constitue ce que l'on appelle les eaux blanches, citées ci-avant, et est utilisée notamment dans les opérations de dilution de la pâte au cours de la circulation de celle-ci dans le circuit court précédemment défini.

**[0025]** Cette dite eau blanche contient différents éléments fins et variés. Elle contient, en particulier, une faible proportion de fibres cellulosiques qui n'ont pas été fixées sur la feuille lors de la formation de celle-ci.

**[0026]** A la sortie de la caisse de tête, la feuille préalablement formée dans ladite caisse de tête pénètre dans la section 12 de la machine à papier, dite section des presses où la feuille se trouve essorée jusqu'à une siccité de l'ordre de 40 %.

**[0027]** Cette section de la machine à papier formée de la caisse de tête et de la section des presses constitue la partie humide de la machine à papier.

**[0028]** La feuille de papier pénètre alors dans la section de sécherie 13 de la machine à papier où l'eau restante est éliminée par évaporation pour atteindre une siccité supérieure à 90 %, de préférence de l'ordre de 95% ou plus.

**[0029]** La rugosité de la surface de la feuille se trouve ensuite éventuellement corrigée dans les sections suivantes de la machine.

**[0030]** Ainsi, la rugosité de surface de la feuille peut être corrigée selon les besoins par lissage ou calandrage, généralement réalisé par écrasement de la feuille entre des rouleaux de fonte.

**[0031]** Ensuite, en vue d'améliorer l'état de la surface de la feuille, on dépose en outre à sa surface des éléments, en particulier des pigments fins et des adhésifs contenus dans une composition dite sauce de couchage. Bien entendu, cette opération de couchage n'est effectuée que pour certaines applications du papier, par exemple pour la fabrication de papiers destinés à l'écriture ou l'impression.

**[0032]** Sur la figure 1, on a représenté par les sections 13 et 14, les sections éventuelles destinées à réaliser le couchage et la finition de la feuille.

**[0033]** Il est bien évident que l'opération de couchage n'est pas nécessairement réalisée sur la machine à papier elle-même. Elle pourra être réalisée en dehors de la machine après lissage du produit sortant de la machine à papier.

**[0034]** Comme exposé précédemment, il n'est pas rare de récupérer des déchets papetiers, généralement appelés cassés, issus notamment de la section des presses de la machine à papier et de les traiter de façon à les réintégrer dans le processus papetier. Un tel traitement qui dépend en fait de la composition des cassés et du degré de purification nécessaire n'est pas détaillé

sur le schéma de la figure où ces cassés sont récupérés en 15 pour subir un traitement destiné à permettre leur ré-injection sous forme de pâte convenablement diluée et raffinée, de préférence au niveau du cuvier de mélange 2. Ce traitement consistant quand il existe à récupérer les cassés et à leur faire subir un traitement destiné à les réincorporer en mélange avec la pâte neuve introduite initialement dans le cuvier de mélange est simplement représenté par un trait en pointillé sur le schéma de la figure 1.

**[0035]** Lorsque la simple trituration dans l'eau de ces déchets ne suffit pas à assurer un défibrage suffisant pour permettre après dilution convenable de réinjecter la pâte obtenue directement dans le cuvier de mélange, on procède généralement à un traitement préalable en milieu alcalin réalisé dans un dispositif classiquement appelé "pulpeur" dans lequel on désintègre la fibre en présence d'un milieu alcalin qui permet de gonfler et de fragiliser les fibres qui se ramollissent, permettant ainsi de dissocier les fibres sous l'action d'une agitation mécanique.

**[0036]** Il n'est pas rare toutefois, et c'est en particulier le cas lorsque les déchets traités contiennent des pastilles d'encre qu'il soit nécessaire de faire suivre le traitement préalable en milieu alcalin d'un traitement dit de dé-pastillage permettant de dissocier les pastilles d'encre, de façon à réduire leur dimension ainsi qu'éventuellement de différentes opérations d'épuration réalisées avant et/ou après l'opération de dé-pastillage.

**[0037]** Il est en effet bien connu que le papier subit sur la machine des traitements de surface destinés à donner une excellente résistance à l'eau et à l'huile aux papiers et cartons traités. La cohésion du papier est quant à elle obtenue par la formation lors du séchage de liaisons hydrogène de faible énergie, mais très nombreuses entre les fibres.

**[0038]** Le remouillage du papier sous agitation est en général suffisant pour séparer les fibres lors du recyclage. Cette opération appelée "défibrage" ou "trituration" s'effectue préférentiellement dans un pulpeur à basse (5 %) ou moyenne (15 %) concentration et ne pose de façon standard aucun problème pour des papiers non traités (papier journal, par exemple).

**[0039]** Des difficultés apparaissent dès que le papier a subi des traitements du type "collage" avec des produits destinés à limiter la pénétration de l'eau ou des résines créant entre les fibres des liaisons covalentes et résistantes à l'eau.

**[0040]** Dans ces derniers cas, il sera nécessaire de prolonger la durée de défibrage ou d'avoir recours à des agents chimiques destinés à détruire les liaisons covalentes entre les fibres ainsi qu'à des matériels (dé-pastilleurs) fragmentant par impacts les morceaux de papier (pastilles) non désintégrés.

**[0041]** Si les papiers sont trop résistants, le défibrage ne sera pas possible et les fragments de papier non ou mal défibrés seront alors équivalents à des contaminants qu'il faudra extraire de la pâte, contribuant ainsi à

réduire le rendement matières.

**[0042]** Le défibrage s'accompagne de plus, inévitablement, d'une fragmentation de certains contaminants, ce qui va réduire l'efficacité de leur élimination. L'évolution des technologies, principalement vers les pulpeurs à moyenne concentration (15%), dans le domaine du désencrage répond aux objectifs de réduction de la fragmentation des contaminants, d'économie d'énergie et d'augmentation de la réactivité des produits chimiques utilisés.

**[0043]** La figure 2 présente, de façon plus détaillée, un exemple d'opération réalisée sur des cassés avant leur réintroduction dans la pâte. Elle est donnée à titre d'illustration non limitative.

**[0044]** Dans l'exemple donné sur la figure 2, le traitement des cassés consiste en un traitement préalable par la soude ainsi qu'en différents autres traitements complémentaires qui sont détaillés en référence à la figure 2. Les cassés sont ensuite introduits suivant le traitement qu'ils ont subi, soit directement dans le cuvier de mélange 2, soit dans le cuvier de mélange après avoir subi une opération complémentaire de raffinage dans le raffineur 1.

**[0045]** En référence à cette figure, on voit que les cassés issus de la section des presses 12 de la machine à papier 10 sont introduits dans le pulpeur à cassés 15 par la canalisation 16. Dans ce pulpeur sont également introduits de la soude par la canalisation 17 ainsi qu'une fraction des eaux blanches récupérée à partir de la pâte traitée dans la section de tête. Cette introduction se fait par les canalisations 18 et 19 de façon à ce que l'on obtienne à l'intérieur du pulpeur à cassés une concentration en fibres de l'ordre de 15 %.

**[0046]** En sortie du pulpeur à cassés 15, la suspension se trouve ensuite diluée par une nouvelle introduction d'eaux blanches par la canalisation 20, de façon à amener sa concentration à une valeur de l'ordre de 8 %.

**[0047]** Cette suspension est ensuite soumise à une opération d'épuration 21, puis à une opération de dé-pastillage 22 et, enfin, à une opération d'épuration plus fine 23. Il est toutefois à noter que toutes ces opérations successives ne s'avèrent pas toujours nécessaires, comme cela ressortira de la suite de la description.

**[0048]** Enfin, la suspension de fibres se trouve à nouveau diluée par une nouvelle introduction d'eaux blanches par la canalisation 24 pour l'amener à une concentration généralement de l'ordre de 3 à 4 % avant de l'introduire soit dans le cuvier de mélange 2, soit dans le raffineur 1 pour y subir une opération complémentaire de raffinage avant introduction dans le cuvier de mélange 2.

**[0049]** Dans la pratique, les différentes opérations successives décrites précédemment d'épuration et/ou de dé-pastillage complémentaire de la pâte issue du traitement en milieu basique des cassés ne s'avèrent pas toujours indispensables. En fait, le traitement dépend de la nature des cassés traités et du degré de pureté requis pour la pâte à traiter dans le procédé com-

plet.

**[0050]** Cependant, la pâte issue des cassés ainsi obtenue ayant subi, ou non, tout ou partie des traitements d'épuration et /ou de dé-pastillage est mélangée à nouveau à la pâte neuve dans un cuvier de mélange. Avant d'être ajoutée à la pâte neuve, elle est diluée pour amener sa concentration à une valeur proche de celle de la pâte neuve à laquelle elle est incorporée, soit par exemple une valeur de l'ordre de 3 %.

**[0051]** Du fait de ces dilutions par des eaux à pH souvent supérieurs à 7 et de l'addition éventuelle de produits chimiques tels que la soude -dont le rôle est notamment d'hydrater et gonfler la fibre, détruisant ainsi les liaisons, ce qui permet de diminuer la trituration mécanique ultérieure qui abîme les fibres-, le pH remonte à des valeurs supérieures à celles de la pâte neuve.

**[0052]** Les papetiers neutralisent de temps en temps cette pâte avant trituration dans un bac de stockage d'arrivée des cassés 25, cette neutralisation est traditionnellement faite à l'aide d'acide sulfurique, de  $\text{SO}_2$  ou de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  avec tous les problèmes, notamment de corrosion, de maîtrise imparfaite du pH, d'apports de sulfates que cela comporte (les sulfates fragilisent par exemple la fibre cellulosique).

**[0053]** La présente invention porte spécifiquement sur les procédés d'élaboration de produits papetiers dans lesquels une partie de la pâte cellulosique utilisée provient de la récupération des déchets papetiers du genre des cassés ou assimilés, issus du procédé mis en oeuvre, ou d'un autre procédé de type papetier.

**[0054]** La présente invention propose une solution à l'ensemble des problèmes liés aux procédés d'acidification traditionnels des cassés, notamment ceux exposés précédemment, et propose de réguler le pH au niveau du traitement des cassés par introduction d'anhydride carbonique en au moins un point dudit circuit des cassés.

**[0055]** On connaît déjà un certain nombre de perfectionnements aux procédés de fabrication de papier faisant appel à l'anhydride carbonique, parmi lesquels :

- le brevet EP 0 281 273 proposant un procédé d'amélioration de la défibrillation d'une pâte cellulosique alcaline produite par délignification d'une matière cellulosique par ajout de  $\text{CO}_2$ .
- le brevet EP 0 572 304 décrivant un procédé de collage du papier par le dimère d'alkylcétène, catalysé par des ions bicarbonates générés par ajout de  $\text{CO}_2$ .
- la demande internationale WO 98/56988 combinant un hydroxyde de métal alcalin et le dioxyde de carbone pour tamponner une suspension de fibres et produire un papier à partir de la pâte stabilisée.
- la demande de brevet EP 0 884416 décrivant un procédé dans lequel un ajout de  $\text{CO}_2$  est effectué pour minimiser l'apport de composés d'aluminium.

**[0056]** Cependant, ces procédés ne proposent pas

l'utilisation de l'anhydride carbonique comme régulateur de pH au niveau du circuit des cassés, et ne suggèrent aucunement cette utilisation.

**[0057]** L'addition d'anhydride carbonique comme régulateur de pH au niveau du traitement des cassés, selon l'invention présente par rapport à l'acide sulfurique de nombreux avantages parmi lesquels :

- non-dissociation des charges présentes dans les cassés ou bordures sur des papiers couchés ou collés provoqués par des chocs de pH dus à de l'acide fort. Il y a diminution des pertes de charges et donc diminution des charges rajoutées en machine, avec notamment
- absence de sulfates donc de corrosion éventuelle,
- régulation fine du pH (le  $\text{CO}_2$  est un acide faible),
- souplesse de mise en oeuvre (pas de pompes doseuses ni de bacs de rétention).

**[0058]** La demande de brevet EP 0 911 443 décrit un procédé de traitement des cassés de type discontinu dans lequel les cassés subissent un traitement basique à haute température dans un pulpeur, puis sont acidifiés en une étape et dilués dans le dit pulpeur avant d'être réincorporés dans un procédé papetier. Elle n'apporte aucune solution au problème qui se pose à l'homme du métier qui souhaite réaliser une régulation de pH fine, souple, adaptée aux contraintes des différentes étapes du traitement des cassés, facile à mettre en oeuvre, tant lors de traitements en continu des cassés qu'en discontinu, et quelle que soit la température dans le pulpeur 15. De plus, cet ajout de dioxyde de carbone au niveau de la pâte dans le pulpeur nuit à la précision de la régulation.

C'est à ces problèmes aussi que le procédé selon l'invention apporte des solutions.

**[0059]** Ainsi notamment, et comme cela apparaît dans la suite de la description, la variante préférée de l'invention qui consiste à injecter des quantités judicieuses de dioxyde de carbone directement dans les eaux blanches du procédé servant à la dilution de la pâte issue du traitement préalable des cassés permet d'obtenir tous les avantages énumérés ci-dessus avec, en plus, une efficacité accrue, une simplicité et une souplesse de mise en oeuvre également accrues, ce qui constitue un avantage supplémentaire de la présente invention par rapport à l'art antérieur. Elle permet en particulier, à partir de différents points d'introduction des eaux blanches dans le circuit, d'assurer conjointement une consistance de pâte et un pH les mieux adaptés pour chaque étape du traitement des cassés, et ceci tant pour des traitements en continu que pour des traitements discontinus, quelle que soit la température dans le pulpeur 15.

**[0060]** La suite de la description sera donnée en référence aux figures 1 et 2 qui concernent des exemples de réalisation de produits papetiers selon l'art antérieur ainsi qu'en référence à la figure 3 qui donne un exemple

particulier, mais non limitatif d'un mode de réalisation préféré de l'invention.

**[0061]** Selon l'une de ses caractéristiques essentielles, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un produit papetier à partir de pâte cellulosique dont une partie provient du traitement de cassés, lesdits cassés ayant subi un traitement dit traitement des cassés comprenant :

- une première étape consistant en une remise en solution sous agitation et en milieu alcalin des fibres cellulosiques contenues dans les dits cassés, ladite étape étant réalisée dans un pulpeur dit pulpeur à cassés 15,
- puis une deuxième étape, destinée à amener la pâte issue dudit pulpeur 15 à une concentration et à un pH voisin de ceux de la pâte neuve contenue dans le cuvier de mélange 2, ladite deuxième étape comprenant au moins une étape de dilution par des eaux blanches du procédé et au moins une étape d'acidification,

caractérisé en ce que ladite étape d'acidification est réalisée par injection de dioxyde de carbone en au moins un point du circuit de traitement des cassés situé entre la sortie du pulpeur à cassés 15 et le mélange de la pâte issue du traitement des cassés avec la pâte neuve.

**[0062]** La première étape du traitement des cassés consiste en une trituration de ces cassés, préférentiellement en présence d'eaux blanches issues de différentes étapes du procédé et en milieu alcalin à un pH généralement compris entre 8,5 et 13. Cette étape de trituration est réalisée dans ce que l'on appelle classiquement un pulpeur à cassés 15.

**[0063]** Comme exposé précédemment, la pâte issue de ce pulpeur à cassés présente préférentiellement une concentration de l'ordre de 15 %. Cette pâte devra donc être diluée pour être amenée à une concentration adaptée, généralement de 3 à 4 % au cuvier de mélange 2 où l'on prépare la pâte cellulosique destinée à entrer dans le circuit court du procédé de préparation de la pâte cellulosique. Le mélange de la pâte issue des cassés et de la pâte neuve entrant dans le procédé s'effectuant préférentiellement, mais pas nécessairement à ce stade du procédé.

**[0064]** La pâte issue du pulpeur à cassés 15 devra donc être diluée. D'une façon générale, on réalise cette dilution par introduction d'eaux blanches issues du procédé en au moins une étape. Cette dilution est bien souvent réalisée en deux étapes comme représenté sur la figure 2. Un nombre plus important d'étapes de dilution peut être envisagé sans sortir du procédé de l'invention.

**[0065]** Dans l'art antérieur, on introduit de façon classique un acide tel que l'acide sulfurique, de préférence immédiatement après la sortie du pulpeur des cassés. Cette introduction présente les inconvénients exposés précédemment.

**[0066]** La demande de brevet EP 0 911 443 préconise

quant à elle l'introduction de dioxyde de carbone dans le pulpeur 15 en fin d'étape de mélange. Proposée dans le cas d'un traitement à haute température, en discontinu, des cassés dans un pulpeur à cassés, l'acidification au dioxyde de carbone telle que décrite cette invention est effectuée dans le pulpeur en fin d'étape de trituration en milieu alcalin. Réalisée dans ces conditions, elle ne permet cependant pas un mélange satisfaisant du dioxyde de carbone au sein du milieu à traiter. Elle s'avère ainsi consommatrice de temps et de dioxyde de carbone pour un résultat médiocre. De plus, limitée à des traitements en discontinu des cassés, elle n'apporte pas de solution satisfaisante au problème posé.

**[0067]** L'invention propose donc de remplacer avantageusement les modes d'acidification de l'art antérieur par une introduction de dioxyde de carbone en au moins un point du circuit de traitement des cassés après leur sortie du pulpeur à cassés 15, et cela, de façon à réguler le pH de la pâte durant les étapes successives du traitement des cassés, jusqu'à l'amener à un pH souhaité au niveau du cuvier de mélange, de préférence proche de celui de la pâte neuve contenue dans ledit cuvier où ladite pâte va être introduite en fin de traitement des cassés. Ce pH est généralement compris entre 5,5 et 8,5.

**[0068]** L'introduction de CO<sub>2</sub> dans le circuit de traitement des cassés se fera en tenant compte de l'effet bien connu du pH sur les fibres cellulosiques. En effet, il s'avère particulièrement avantageux de réaliser les opérations de dé-pastillage et/ou de désintégration mécanique avant d'avoir abaissé trop considérablement le pH, de façon à ne pas trop fragiliser la fibre rendue plus fragile par un milieu plus acide. En effet, dans un milieu plus acide, les fibres deviennent plus dures et fragiles. Raffiner dans un milieu plus acide conduit à un excès de fibres cassantes, résultant de fibres plus courtes et génère de nombreuses fines. Cependant, l'énergie nécessaire au dé-pastillage diminue proportionnellement avec la chute du pH.

**[0069]** Par ailleurs, raffiner à des pH trop hauts peut entraîner du jaunissement et la réversion de la brillance des fibres blanches.

**[0070]** Il faudra donc trouver le meilleur compromis en réalisant, si possible, une acidification progressive permettant la maîtrise précise du pH par le CO<sub>2</sub> avec si besoin (pH trop haut) une première régulation après le pulpeur à cassés contenant l'agent basique et une régulation finale au pH souhaité pour le mélange dans le cuvier de mélange 2 pour ne pas créer des perturbations de pH sur la ligne.

**[0071]** C'est pourquoi, de façon avantageuse, ladite deuxième étape comprend au moins deux étapes de dilution par les eaux blanches.

**[0072]** Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le dioxyde de carbone est injecté dans les eaux blanches servant à la dilution de la pâte issue des cassés.

**[0073]** Préférentiellement, les eaux blanches servant à la dilution de la pâte issue des cassés comprennent

les eaux blanches récupérées à partir de la machine à papier et éventuellement les eaux blanches d'autres origines, en particulier des eaux blanches issues de la préparation de la pâte et/ou des eaux clarifiées issues de différentes étapes du procédé.

**[0074]** De façon avantageuse, on réalise l'introduction du dioxyde de carbone en deux points au moins du circuit de traitement des cassés, en partie à la sortie du pulpeur à cassés et en partie en fin de traitement des cassés.

**[0075]** Si l'introduction de dioxyde de carbone peut être réalisée en tout point entre la sortie du pulpeur de traitement basique des cassés et l'étape de mélange de la pâte issue des cassés avec le reste de la pâte cellulosique, il est particulièrement intéressant de réaliser cette injection de dioxyde de carbone au niveau de l'eau de dilution de la pâte issue des cassés. En effet, il est bien connu de l'homme du métier que l'introduction de dioxyde de carbone dans une suspension relativement concentrée de fibres nécessite l'utilisation d'un matériel spécifique de type bougie poreuse ou mélangeur statique destiné à obtenir la dispersion et la dissolution du CO<sub>2</sub> gazeux au sein de cette dispersion de fibres. L'injection préconisée de dioxyde de carbone directement sur les eaux blanches servant à la dilution de la pâte et, cela du fait de la très faible concentration en matière solide des eaux blanches, peut se faire sans recourir à un matériel spécifique d'injection.

**[0076]** L'introduction directe de CO<sub>2</sub>, dans le circuit de dilution et d'épuration de la pâte issue des cassés en deux points du circuit, l'un situé immédiatement après la sortie du pulpeur des cassés et l'autre en fin de traitement des cassés présente un intérêt accru dans le cas où la deuxième étape du traitement des cassés comprend une étape de désintégration et/ou de dé-pastillage complémentaire puisqu'elle permet de réaliser cette étape à un pH relativement élevé, avec les avantages exposés préalablement en ce qui concerne la résistance des fibres audit traitement.

**[0077]** Selon un cas particulier de l'invention, la deuxième étape du traitement des cassés comprend au moins une étape de dé-pastillage et/ou au moins une étape d'épuration complémentaire de la pâte issue du traitement réalisé dans le pulpeur 15.

**[0078]** Avantageusement, le dioxyde de carbone est introduit en au moins deux points, en un premier point de façon à obtenir un pH intermédiaire adapté lors des étapes de dé-pastillage 22 et/ou d'épuration 21,23 de ladite pâte et en un deuxième point situé après lesdites étapes et avant la fin du circuit des cassés de façon à avoir un pH de la pâte diluée issue du traitement des cassés sensiblement compatible avec le pH maintenu dans le cuvier de mélange 2.

**[0079]** En particulier le pH de la pâte diluée issue du traitement des cassés est compris entre 5,5 et 8,5.

**[0080]** Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le pH intermédiaire de la pâte lors de l'étape de dé-pastillage 22 et /ou lors des étapes d'épurations

21,23 est compris entre 7,5 et 9, et préférentiellement entre 8 et 8,5.

**[0081]** De manière judicieuse, le dioxyde de carbone est injecté en l'un et /ou en plusieurs des points suivants :

- 5
- dans les eaux blanches destinées à la dilution des cassés 18,
- 10
- dans les eaux blanches 20 pour dilution en sortie du pulpeur à cassés 15,
- dans les eaux blanches 24 pour dilution en fin de traitement des cassés, avant mélange avec la pâte neuve,
- 15
- dans la pâte des cassés, en sortie de pulpeur 15 et avant les étapes 21 et/ou 22 et/ou 23,
- dans la pâte des cassés, en fin de traitement des cassés, et avant mélange avec la pâte neuve.

**[0082]** En particulier, on introduit avantageusement le dioxyde de carbone par l'intermédiaire d'une première arrivée d'eau de dilution après la sortie du pulpeur des cassés de façon à obtenir un pH compris entre 7,5 et 9, et préférentiellement 8 et 8,5 au niveau du dispositif de dé-pastillage complémentaire de ladite pâte, et par l'intermédiaire d'une deuxième arrivée d'eau de dilution située entre la sortie de ce dispositif et la fin du circuit des cassés de façon à avoir un pH de la pâte diluée issue du traitement des cassés sensiblement égal au pH maintenu dans le cuvier de mélange de la pâte issue des cassés avec le reste de la pâte cellulosique.

**[0083]** Le dioxyde de carbone peut se présenter sous différentes formes. Il peut être essentiellement sous forme gazeuse. Il peut être essentiellement sous forme liquide. Il peut être partiellement sous forme gazeuse et partiellement sous forme liquide.

**[0084]** Le schéma donné sur la figure 3 présente un cas particulier particulièrement avantageux de procédé complet selon l'invention de préparation d'un produit papetier dans lequel on introduit le dioxyde de carbone par l'intermédiaire des eaux blanches du procédé. La description qui va suivre est faite en regard à cette figure 3 où les numéros de référence indiqués correspondent à ceux utilisés pour la description des dispositifs de l'art antérieur selon les figures 1 et 2 précédentes.

**[0085]** Sur cette figure 3, on a représenté schématiquement les étapes de traitement des cassés depuis leur introduction dans le pulpeur à cassés 15 jusqu'à leur ré-injection dans le cuvier de mélange 2, sans chercher à représenter sur cette figure toutes les étapes de préparation du papier à partir de la pâte préparée dans le cuvier de mélange 2.

**[0086]** Les cassés issus de l'étape de traitement dans la section des presses 11 de la machine à papier sont récupérés et introduits dans le pulpeur à cassés 15 où ils sont traités en milieu alcalin en présence d'eaux blanches issues de différentes étapes du procédé. Dans ce pulpeur à cassés 15, on soumet les cassés issus de la section des presses 11 et éventuellement des déchets

d'autres origines mais nécessitant eux aussi un traitement en milieu alcalin à un pH compris entre 9 et 13, en présence d'eaux blanches issues du procédé. On prépare ainsi dans ce pulpeur à cassés une pâte présentant généralement une concentration en fibres cellulosiques de l'ordre de 15 % en poids. Cette pâte subit ensuite une première dilution par l'intermédiaire d'eaux blanches issues du procédé dans lesquelles on a préalablement introduit du dioxyde de carbone pour amener la dite pâte à un pH généralement de l'ordre de 8 à 8,5, puis on soumet cette pâte ainsi diluée à différentes étapes de traitements complémentaires schématisées par le bloc 26. Ces étapes complémentaires peuvent comprendre, en particulier, des étapes telles que décrites en référence à la figure 2 d'épuration primaire 21, de dépastillage 22 et d'épuration plus fine 23, la cascade de traitements complémentaires dépendant en fait de l'état de la pâte issue des cassés après le traitement dans le pulpeur à cassés et du degré de pureté recherché.

**[0087]** On soumet ensuite la pâte ainsi traitée à une deuxième dilution par l'intermédiaire d'eaux blanches issues du procédé contenant du dioxyde de carbone. Cette eau blanche est introduite dans le circuit par la canalisation 24.

**[0088]** Sur le schéma représenté sur la figure 3, le CO<sub>2</sub> est introduit de façon avantageuse en amont du point de séparation de l'alimentation en eaux blanches destinée à réaliser les deux étapes de dilution, ce qui permet de ne procéder qu'à une seule injection de CO<sub>2</sub>.

**[0089]** L'alimentation en eaux blanches destinée à la dilution de la pâte issue du traitement préalable des cassés comprend dans le cas représenté sur la figure 3 d'une part des eaux blanches provenant de la première étape de préparation du papier dans la caisse de tête 11 de la machine à papier. Cette eau est introduite par la canalisation 18. Elle contient, en outre, d'autres eaux issues d'autres étapes du procédé introduites respectivement par les canalisations 27 et 28. Il s'agit, par exemple, d'autres eaux blanches issues de l'étape d'épaississement de la pâte lors de son lavage pour éliminer les différentes impuretés et qui conduit à récupérer des eaux diluées.

**[0090]** A l'issue de la deuxième étape de dilution, la pâte est amenée à un pH de l'ordre de celui que l'on cherche à imposer dans le cuvier de mélange, par exemple un pH de 8,0 et à un degré de dilution généralement de l'ordre de 3 à 4 %, dilution qui est également celle que l'on réalise dans le cuvier de mélange 2.

**[0091]** Les exemples d'application suivants permettent de mieux illustrer l'invention :

**[0092]** Dans ces exemples, les cassés sont du type REH (résistants état humide) ( il n'a pas été procédé lors des essais rapportés ici à des injections de dioxyde de carbone dans les eaux blanches).

Objet des essais :

**[0093]** Il s'agit de comparer des localisations d'injec-

tions de dioxyde de carbone dans le circuit des cassés et d'évaluer l'intérêt de la substitution de l'acide sulfurique par le dioxyde de carbone selon le procédé de l'invention.

**[0094]** Dans ce cas particulier, le traitement des cassés présente, au niveau de l'étape de dépastillage, un circuit en boucle dans lequel les cassés sont pompés dans le bac 25 et réinjectés entre 21 et 22 jusqu'à obtention du produit fini satisfaisant ; ils sont ensuite évacués vers 2 conformément à la figure 2.

Mise en oeuvre :

**[0095]**

Essai n°1 = Point d'introduction du CO<sub>2</sub> au refoulement de la pompe de vidange du pulpeur 15.

Essai n°2 = Point d'introduction du CO<sub>2</sub> au refoulement de la pompe du bac 25 dans le circuit en boucle;

Essai n°3 = Point d'introduction du CO<sub>2</sub> à l'aspiration de la pompe de vidange du pulpeur 15.

Résultats :

**[0096]**

Essai n°1 : pH initial de pâte de 9,6 (en 15) - Ajout dosé de 6 kg de CO<sub>2</sub> pendant 4 mn (temps de vidange = 2'30 ) - pour un pH final de pâte après stabilisation de 7,3 (en sortie de circuit des cassés).

Essai n°2 : pH initial de pâte de 10,9 (en 15) - Ajout dosé de 8,5 kg de CO<sub>2</sub> en 10 mn - re-circulation de la pâte dans le circuit dépastilleur - pH final après stabilisation = 7,02(en sortie de circuit des cassés).

Essai n°3 : pH initial de pâte de 10,8(en 15) - Ajout dosé de 9 kg de CO<sub>2</sub> en 2'30 - pH final après stabilisation = 7,45 (en sortie de circuit des cassés)

40 Analyse des résultats :

Localisation de l'injection

**[0097]** L'essai n°3 est un bon compromis entre une utilisation industrielle et un bon rendement de dissolution.

**[0098]** Comparaison avec l'acide sulfurique : Pour 106 litres de NaOH à 375 g/l dans un pulpeur de 2 tonnes :

A) consommation de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par pulpeur = 200 litres dilués 12 fois (correspondant à 30kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pur).

B) consommation de CO<sub>2</sub> par pulpeur = 9 kg.

**[0099]** Soit une économie de 10 kg d'acide par tonne de pâte issue de cassés REH.

**[0100]** Pour un traitement estimé à 10.000 tonnes par an, on réalise ainsi une économie de 100 T d'acide en-

viron.

**[0101]** Ces essais illustrent l'intérêt du procédé selon l'invention qui permet notamment, avec une mise en oeuvre facile et ne nécessitant pas d'investissement particulier, des économies substantielles d'acide par rapport aux procédés traditionnellement mis en oeuvre, (économie de 10 kg d'acide par tonne de cassés REH), avec en outre une diminution de la quantité de sulfates dans les circuits.

## Revendications

1. Procédé de fabrication d'un produit papetier à partir de pâte cellulosique dont une partie provient de cassés, lesdits cassés ayant subi un traitement dit traitement des cassés comprenant :

- une première étape consistant en une remise en solution sous agitation et en milieu alcalin des fibres cellulosiques contenues dans les dits cassés, ladite étape étant réalisée dans un pulpeur dit pulpeur à cassés (15),
- puis une deuxième étape, destinée à amener la pâte issue dudit pulpeur (15) à une concentration et à un pH voisin de ceux de la pâte neuve contenue dans le cuvier de mélange (2), ladite deuxième étape comprenant au moins une étape de dilution par des eaux blanches du procédé et au moins une étape d'acidification,

caractérisé en ce que ladite étape d'acidification est réalisée par injection de dioxyde de carbone en au moins un point du circuit de traitement des cassés situé entre la sortie du pulpeur à cassés (15) et le mélange de la pâte issue du traitement des cassés avec la pâte neuve.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite deuxième étape comprend au moins deux étapes de dilution par les eaux blanches.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone est injecté dans les eaux blanches servant à la dilution de la pâte issue du traitement des cassés.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que lesdites eaux blanches servant à la dilution de la pâte issue des cassés comprennent des eaux blanches récupérées à partir de la machine à papier et éventuellement des eaux blanches d'autres origines, en particulier des eaux blanches issues de la préparation de la pâte et/ou des eaux clarifiées issues de différentes étapes du procédé.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, ca-

ractérisé en ce que le dioxyde de carbone est introduit en deux points au moins du circuit de traitement des cassés, en partie à la sortie du pulpeur à cassés et en partie en fin de traitement des cassés

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la deuxième étape du traitement des cassés comprend au moins une étape de dé-pastillage et/ou au moins une étape d'épuration complémentaire de la pâte issue du traitement réalisé dans le pulpeur (15).

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone est introduit en au moins deux points, en un premier point de façon à obtenir un pH intermédiaire adapté lors des étapes de dé-pastillage (22) et/ou d'épuration (21,23) de ladite pâte et en un deuxième point situé après lesdites étapes et avant la fin du circuit des cassés de façon à avoir un pH de la pâte diluée issue du traitement des cassés sensiblement compatible avec le pH maintenu dans le cuvier de mélange (2).

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le pH de la pâte diluée issue du traitement des cassés est compris entre 5,5 et 8,5.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le pH intermédiaire de la pâte lors de l'étape de dé-pastillage (22) et /ou lors des étapes d'épurations (21,23) est compris entre 7,5 et 9, et préférentiellement entre 8 et 8,5.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone est injecté en l'un et /ou plusieurs des points suivants :

- dans les eaux blanches destinées à la dilution des cassés (18),
- dans les eaux blanches (20) pour dilution en sortie du pulpeur à cassés (15),
- dans les eaux blanches (24) pour dilution en fin de traitement des cassés, avant mélange avec la pâte neuve,
- dans la pâte des cassés, en sortie de pulpeur (15) et avant les étapes (21 et/ou 22 et/ou 23),
- dans la pâte des cassés, en fin de traitement des cassés, et avant mélange avec la pâte neuve.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone est introduit par l'intermédiaire d'une première arrivée d'eau de dilution après la sortie du pulpeur des cassés de façon à obtenir un pH compris entre 7,5 et 9, et préférentiellement 8 et 8,5 au niveau du dispositif de dé-pastillage complémentaire de ladite pâte, et par l'intermédiaire d'une deuxième arrivée d'eau de di-

lution située entre la sortie de ce dispositif et la fin du circuit des cassés de façon à avoir un pH de la pâte diluée issue du traitement des cassés sensiblement égal au pH maintenu dans le cuvier de mélange de la pâte issue des cassés avec le reste de la pâte cellulosique. 5

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone est essentiellement sous forme gazeuse. 10

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone est essentiellement sous forme liquide. 15

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone est partiellement sous forme gazeuse et partiellement sous forme liquide. 20

25

30

35

40

45

50

55

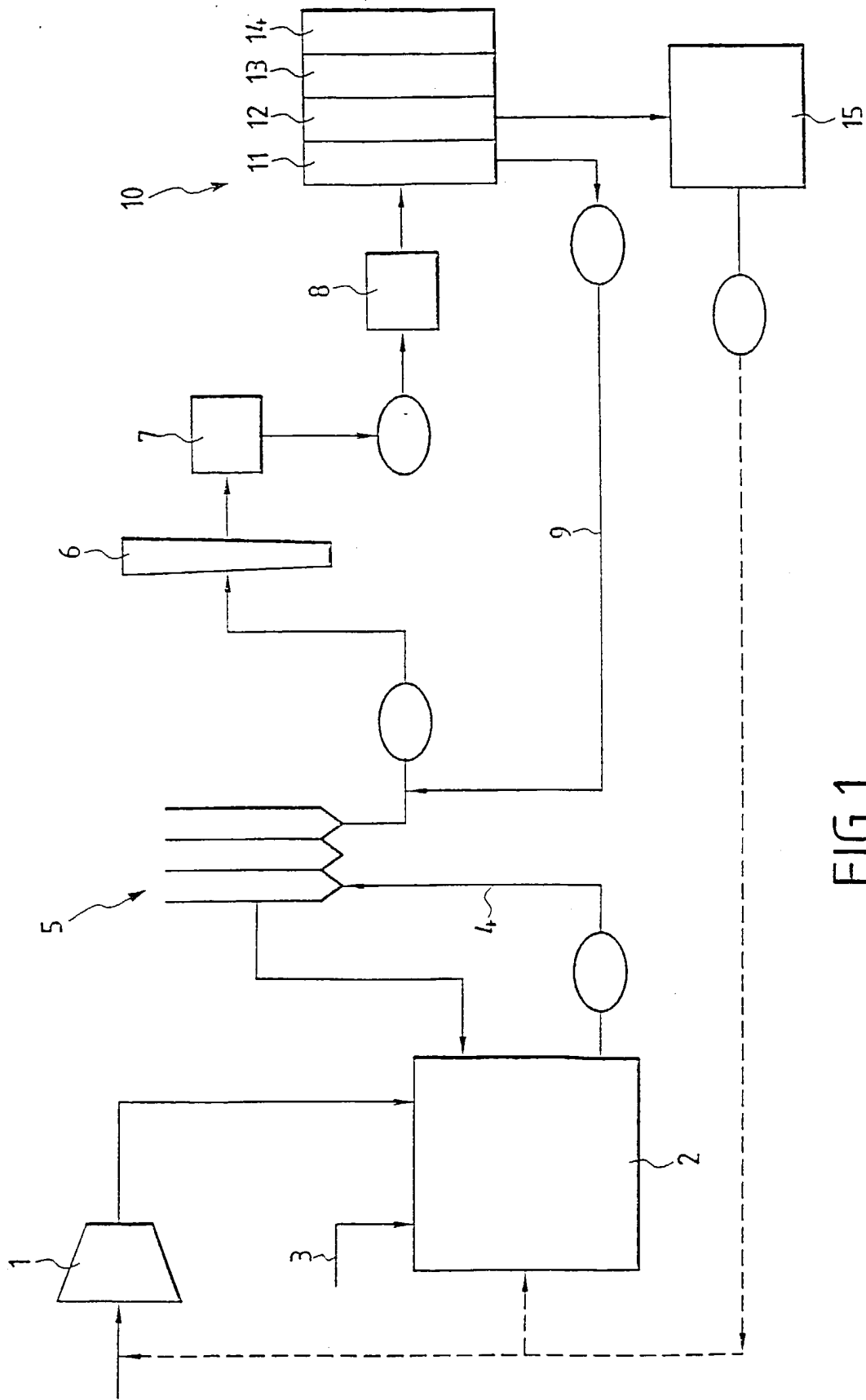


FIG.1

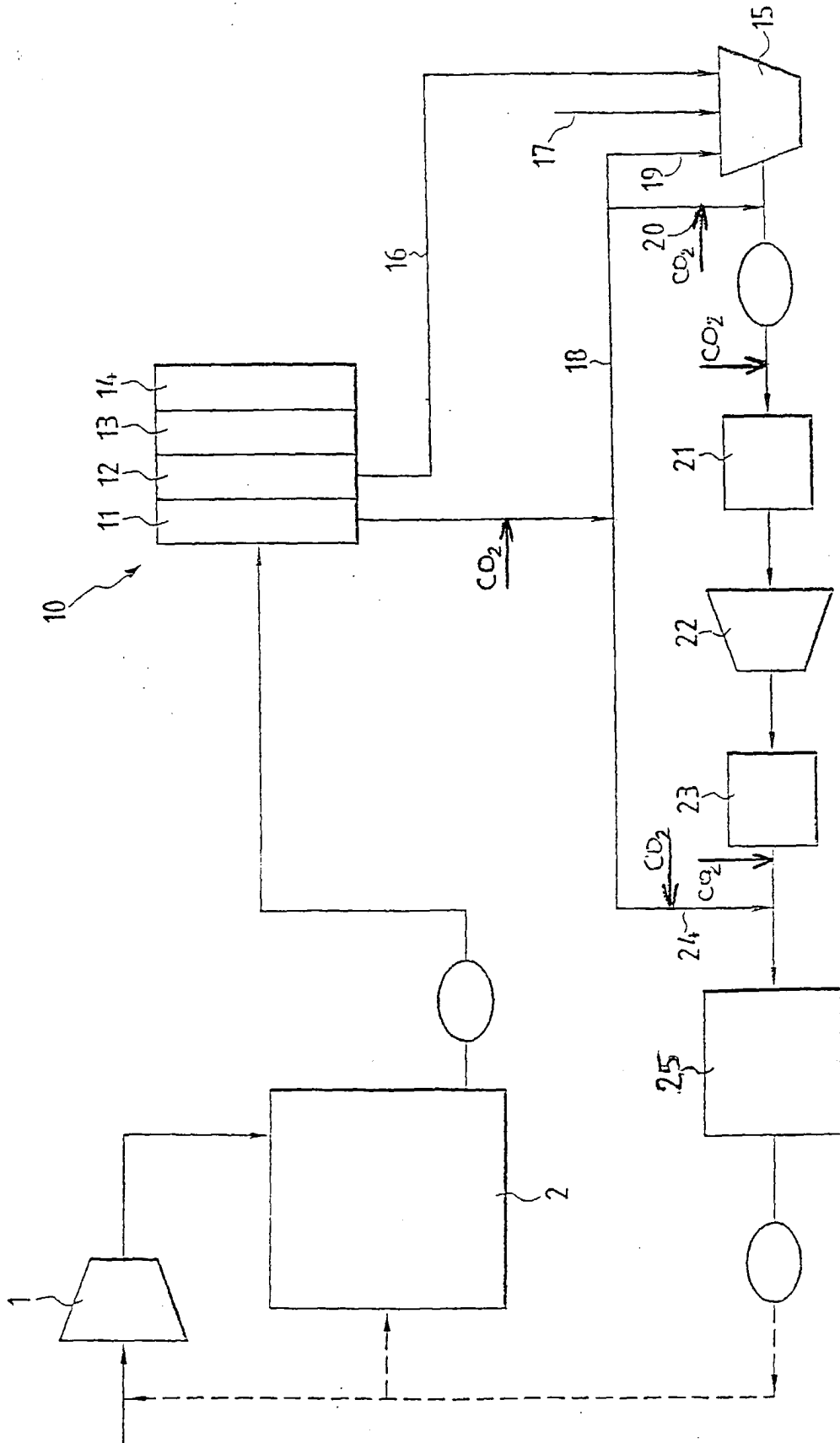


FIG. 2

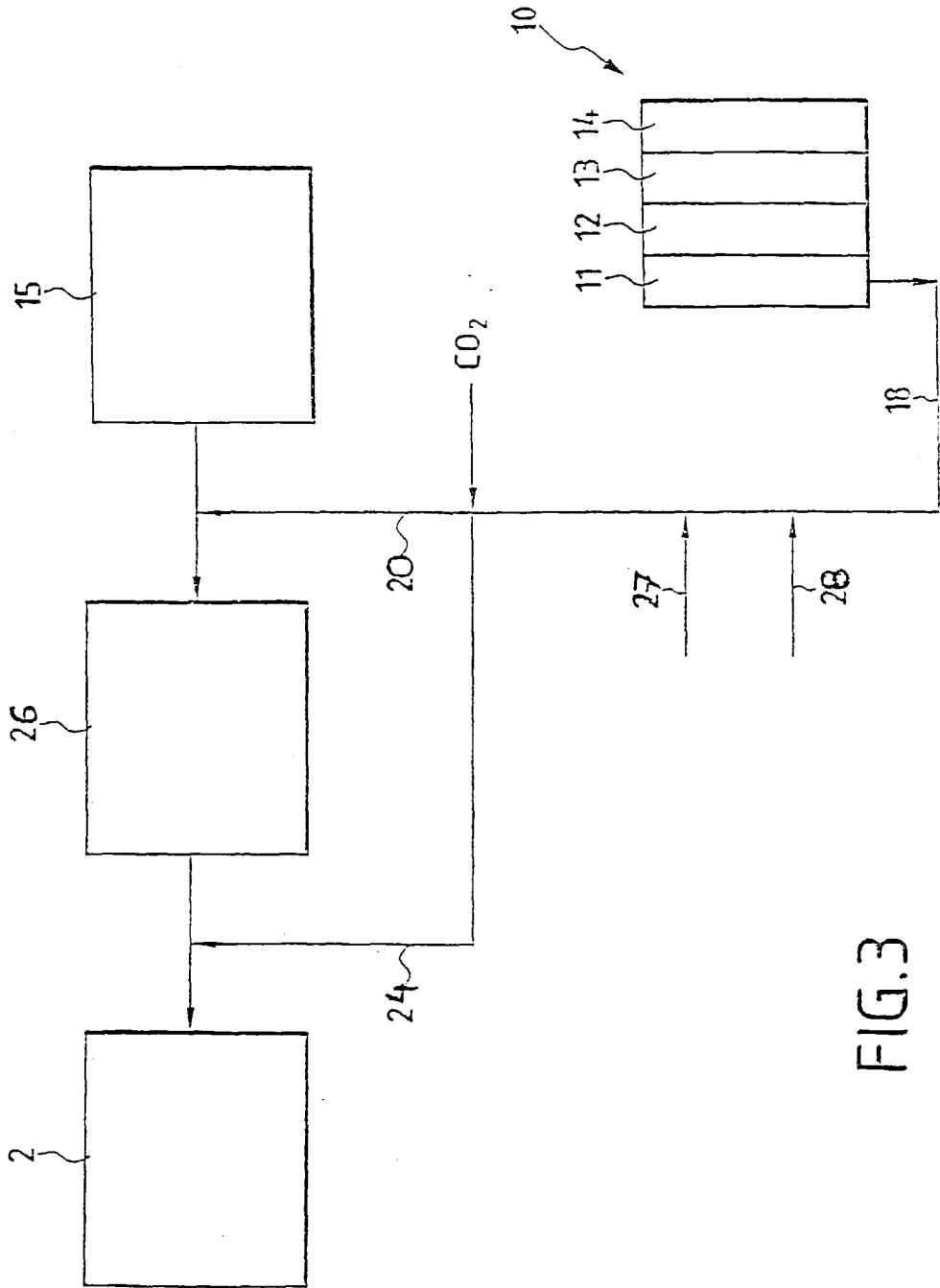


FIG.3

Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 00 40 1639

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A,D	EP 0 884 416 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 16 décembre 1998 (1998-12-16) ---		D21H17/65 D21H23/14 D21H11/14
A,D	EP 0 911 443 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 28 avril 1999 (1999-04-28) ---		
A,D	EP 0 281 273 A (BOC GROUP INC) 7 septembre 1988 (1988-09-07) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			D21H
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		14 septembre 2000	Songy, 0
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 1639

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

14-09-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0884416 A	16-12-1998	BR 9801811 A	28-09-1999
		CA 2240031 A	10-12-1998
		CN 1214388 A	21-04-1999
EP 0911443 A	28-04-1999	US 6086714 A	11-07-2000
		BR 9804050 A	09-11-1999
		CA 2251272 A	24-04-1999
		CN 1215773 A	05-05-1999
EP 0281273 A	07-09-1988	AT 91734 T	15-08-1993
		AU 1175188 A	01-09-1988
		DE 3882395 D	26-08-1993
		DE 3882395 T	02-12-1993
		FI 880918 A	28-08-1988
		JP 1045887 A	20-02-1989
		JP 2582838 B	19-02-1997
		NO 880763 A	29-08-1988
		ZA 8800945 A	22-02-1989

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets. No.12/82