(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 674 871**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **91 04061**

(51) Int Cl[5] : D 21 C 5/02; C 09 D 9/04

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 03.04.91.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 09.10.92 Bulletin 92/41.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

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

(71) **Demandeur(s) :** *Société dite: HARIMA CHEMICALS, INC.* — JP.

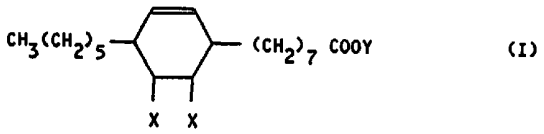
(72) **Inventeur(s) :** Kawamori Yukiyoshi, Monno Susumu, Hashiguchi Yoshiharu, Inoue Yoshikazu et Hamada Masao.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Cabinet Beau de Loménie.

(54) Agent de désencrage pour la régénération de vieux papiers imprimés.

(57) L'agent de désencrage selon l'invention contient au moins un additif choisi parmi (a) les additifs fabriqués en ajoutant un ou plusieurs oxydes d'alkylènes à au moins un ingrédient choisi parmi les acides dimères et les acides polymères d'acides gras insaturés supérieurs en C_{16}-C_{20}; (b) les additifs fabriqués en ajoutant un ou plusieurs oxydes d'alkylènes à au moins un ingrédient choisi parmi les esters partiels d'un alcool en C_1-C_{18} et d'acides dimères et d'acides polymères d'acides gras insaturés supérieurs en C_{16}-C_{20}; (c) les additifs fabriqués en ajoutant un ou plusieurs oxydes d'alkylènes à un ou plusieurs ingrédients choisis parmi les acides dicarboxyliques ou les monoesters d'acides dicarboxyliques représentés par la formule I suivante:



(I)

dans laquelle l'un ou l'autre des restes X est un groupe COOH et l'autre reste X est H ou CH_3; Y est H ou un groupe alkyle en C_1-C_{18}.

FR 2 674 871 - A1

La présente invention concerne un agent de désencrage utilisé pour la régénération de vieux papiers imprimés, tels que journaux, revues, prospectus et ainsi de suite, et plus particulièrement un agent de désencrage par lequel on peut obtenir une pâte désencrée brillante contenant peu d'encre résiduelle en raison des caractéristiques accrues de moussage et de séparation de l'encre par traitement des journaux, revues et ainsi de suite par un procédé de désencrage avec un traitement de flottation.

La régénération des journaux, revues et ainsi de suite pour les réutiliser a été mise en oeuvre depuis longtemps et l'importance de l'utilisation effective des vieux papiers augmente en particulier au vu de la protection des forêts et de l'application accrue de la pâte désencrée.

Une méthode largement utilisée pour régénérer les vieux papiers imprimés comprend les étapes suivantes : le papier usé imprimé est désagrégé dans un dispositif désagrégeant avec des produits chimiques alcalins, tels que soude caustique, silicate de soude et ainsi de suite, et on ajoute si nécessaire des agents de désencrage et en outre des agents de blanchiment tels que peroxyde d'hydrogène, hyposulfite et ainsi de suite, des agents séquestrant les ions métalliques tels qu'EDTA, DTPA et ainsi de suite, de sorte que l'encre peut être détachée. Ensuite, la séparation de l'encre détachée de la pâte est largement mise en oeuvre par un traitement de lavage à l'eau et un traitement de flottation.

Les agents de désencrage peuvent être classés en gros en deux types : l'un est du type dispersant, par lequel l'encre détachée à l'état finement dispersé est séparée à l'extérieur du système et l'autre est du type agglomérant, par lequel l'encre détachée à l'état plus ou moins aggloméré est séparée à l'extérieur du système. Le type agglomérant est maintenant largement utilisé car on peut obtenir une pâte régénérée plus brillante.

Des activateurs anioniques tels qu'alkylbenzènesulfonates, esters sulfuriques d'alcools supérieurs, α-oléfinesulfonates et ainsi de suite ; des agents actifs non ioniques tels qu'éthers d'alkyles de polyalkylèneglycols et éthers d'alkylaryles de polyalkylèneglycols, alcanolamides d'acides gras et ainsi de suite ; ou

des acides gras supérieurs sont utilisés seuls, ou plus de deux types d'entre eux sont mélangés pour être utilisés comme agent de désencrage. Cependant, bien que le type acide gras supérieur présente un effet élevé d'agglomération de l'encre, des problèmes se posent par suite de la séparation insuffisante de l'encre résultant de sa faible perméabilité dans la pâte, du faible effet de séparation de l'encre et des faibles propriétés moussantes. Par contre, les adducts d'oxydes d'alkylènes tels qu'éthers d'alkyles de polyalkylèneglycols et ainsi de suite (par exemple, Toku-ko-sho japonais 64-11756, Toku-kai-sho 63-303190 et Toku-kai-hei 1-111086) ont une perméabilité élevée dans la pâte et un effet élevé de détachement et dispersion de l'encre ; cependant, en raison de leur faible affinité pour l'encre, l'effet de l'agglomération est encore insuffisant.

Le perfectionnement des techniques d'impression, spécialement l'utilisation d'offsets d'encre a apporté des changements dans la composition de l'encre, dans laquelle on utilise des huiles sèches et une résine thermodurcissable. Pour cette raison, les films d'encre sont fortement durcis et il est devenu difficile de détacher l'encre pour la séparer de la pâte avec l'agent classique de désencrage, ce qui rend par conséquent impossible d'obtenir une pâte désencrée de qualité élevée.

En outre, conformément aux applications accrues de la pâte désencrée, on demande une pâte d'agent de désencrage plus brillante et ayant peu d'encre résiduelle.

En conséquence, un objet de la présente invention est de proposer un agent de désencrage capable de séparer facilement l'encre des vieux papiers dans lesquels l'encre est difficile à détacher et à séparer par la méthode classique ci-dessus.

A la suite des recherches effectuées, on a trouvé qu'il est nécessaire que l'agent de désencrage ayant à la fois un effet de désencrage élevé et un effet élevé d'agglomération de l'encre et de moussage pour atteindre cette objet et également que les propriétés physiques nécessaires ci-dessus mentionnées peuvent être atteintes en ajoutant un oxyde d'alkylène à des acides dimères ou des acides polymères d'acides gras insaturés supérieurs, ou leur

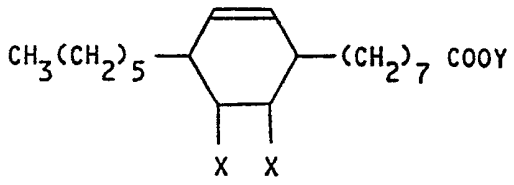
ester partiel, ou en particulier un acide dicarboxylique ou son monoester.

Autrement dit, selon la présente invention, l'agent de désencrage pour la régénération des vieux papiers contient principalement un ou plusieurs additifs choisis parmi les suivants :

(a) les additifs fabriqués en ajoutant un ou plusieurs ingrédients choisis parmi les oxydes d'alkylènes à au moins un ingrédient choisi parmi les acides dimères et les acides polymères d'acides gras insaturés supérieurs en C_{16}-C_{20} ;

(b) les additifs fabriqués en ajoutant un ou plusieurs ingrédients choisis parmi les oxydes d'alkylènes à au moins un ingrédient choisi parmi les esters partiels d'alcools en C_1-C_{18} et d'acides dimères et d'acides polymères d'acides gras insaturés supérieurs en C_{16}-C_{20} ;

(c) les additifs fabriqués en ajoutant un ou plusieurs ingrédients choisis parmi les oxydes d'alkylènes à un ou plusieurs ingrédients choisis parmi les acides dicarboxyliques ou les monoesters d'acides dicarboxyliques représentés par la formule générale I :



(I)

dans laquelle l'un ou l'autre des restes X est un groupe COOH et l'autre reste X est H ou CH_3 ; Y est H ou un groupe alkyle en C_1-C_{18}.

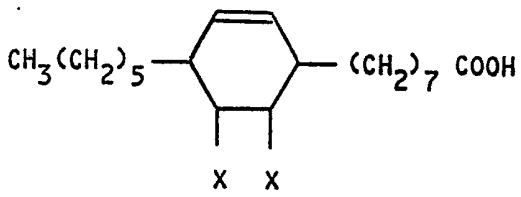
Dans la présente invention, les acides dimères ou les acides polymères d'acides gras insaturés supérieurs en C_{16}-C_{20} peuvent être obtenus par polymérisation de mono-ène-acides ou de di-ène-acides d'acides gras insaturés. Par exemple, ils peuvent être préparés par polymérisation thermique ou analogue d'un acide gras insaturé monomère tel qu'acide oléique, acide linoléique,

acide linolénique et ainsi de suite. Un acide dimère en C_{36}, un acide trimère en C_{54} et leurs mélanges, qui sont produits par la polymérisation thermique de l'acide oléique et de l'acide linoléique, sont actuellement disponibles dans le commerce. Leurs structures moléculaires ne sont pas évidentes et ils sont offerts pour l'utilisation industrielle en mélanges de divers isomères. Il est préférable d'utiliser le HARI-DIMER (produit par HARIMA CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD.) qui peut être obtenu par polymérisation d'un acide gras du tallol ou un produit obtenu par polymérisation de l'huile de soja. Dans la présente invention, il est admissible que l'acide dimère et l'acide polymère contiennent une faible quantité d'acides monomères.

Dans l'ester partiel fabriqué à partir d'un alcool en C_1-C_{18} et d'un acide dimère et/ou d'un acide trimère, on peut utiliser comme alcools en C_1-C_{18} utilisés pour l'estérification partielle des alcools primaires, secondaires et tertiaires tels que méthanol, éthanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, tert-butanol, alcool amylique, alcool hexylique, alcool laurylique, mélanges d'alcools de synthèse oxo et autres mélanges d'alcools synthétiques, l'alcool stéarylique et ainsi de suite. Au vu de l'estérification et des propriétés après addition de l'oxyde d'alkylène, on préfère en particulier les alcools en C_5-C_{12}.

En ce que concerne l'estérification partielle, la stoechiométrie de l'estérification est de préférence déterminée de telle sorte qu'il reste au moins une molécule d'acide carboxylique par molécule de l'acide dimère et de l'acide polymère. La réaction d'estérification partielle de l'acide dimère et de l'acide polymère par les alcools cités ci-dessus peut être mise en oeuvre par un procédé connu.

La structure de base de l'acide dicarboxylique ou du monoester d'acide dicarboxylique utilisé dans la présente invention est représentée par la formule II suivante :



(II)

dans laquelle X a la même définition que dans la formule I ci-dessus, comme décrit dans le Toku-kai-sho japonais 49-66659 et le brevet US n° 3 899 476. On peut utiliser le DIACID-1550 (vendu par HARIMA CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD.), qui est un mélange de 90 % d'acides dicarboxyliques, 9 % d'acides monocarboxyliques et une substance insaponifiable. Le monoester d'acide dicarboxylique peut être obtenu par réaction d'un groupe carboxyle primaire représenté par la formule II ci-dessus avec un ou plusieurs alcools de formule ROH dans laquelle R est un groupe alkyle en C_1-C_{18}, de préférence C_1-C_{15}, tel que méthanol, isopropanol, butanol, hexanol, octanol, alcool laurylique et d'autres alcools synthétiques obtenus par un procédé connu. Il est admissible que l'acide dimère et l'acide polymère contiennent une faible quantité d'acides monomères.

D'autre part, on peut citer comme oxydes d'alkylènes utilisés dans la présente invention, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et l'oxyde de butylène. On peut ajouter en même temps un ou plusieurs oxydes d'alkylènes. Dans le cas de l'addition de plus de deux types d'oxydes d'alkylènes, on peut mettre en oeuvre une addition statistique ou une addition séquencée. Le nombre molaire d'addition de l'oxyde d'alkylène est de préférence de moins de 300. Lorsque l'on ajoute plus de 300 mol de l'oxyde d'alkylène, le moussage est diminué dans le procédé de flottation du désencrage et l'agglomération de l'encre qui a été détachée est détériorée et en conséquence on ne peut pas obtenir une pâte régénérée de qualité élevée. Le nombre molaire d'addition de l'oxyde d'alkylène le plus préférable est de 10-200, et en particulier dans le cas du composé

(c) mentionné ci-dessus, le nombre molaire d'addition de l'oxyde d'alkylène le plus préférable est de 10-120.

La méthode de réaction d'addition n'est pas particulièrement limitée ; par exemple, on ajoute une substance alcaline comme catalyseur aux composés (a) - (c) mentionnés ci-dessus et on y injecte de l'oxyde d'alkylène à 100-200°C sous 100-500 kPa pour dériver la réaction pendant quelques heures, en obtenant ainsi un produit de réaction.

L'agent de désencrage selon la présente invention est ajouté de préférence avant le procédé dans un pulpeur ou une tour de vieillissement, cependant il peut aussi être ajouté dans un appareil de flottation. Un effet de désencrage suffisant peut être obtenu avec cet agent de désencrage seul ; cependant, d'autres agents de désencrage tels que des activateurs anioniques ou des agents actifs non ioniques tels qu'éthers d'alkyles de polyalkylèneglycols et ainsi de suite ou des acides gras supérieurs peuvent aussi être utilisés en même temps que l'agent de désencrage de l'invention.

Par suite de l'addition d'oxyde d'alkylène à un acide dimère ou un acide polymère d'un acide gras insaturé supérieur ou son ester partiel d'un alcool, ou un acide dicarboxylique particulier ou son monoester, l'agent de désencrage selon la présente invention a une perméabilité dans l'encre supérieure et un effet de détachement de l'encre supérieur. En outre, en comparaison avec les agents de désencrage classiques, il présente des capacités tout à fait excellentes de moussage et d'agglomération de l'encre. En conséquence, on peut facilement obtenir une pâte régénérée brillante, qui contient peu d'encre résiduelle.

Exemple 1

On a chargé dans un réacteur à pression 484 g de HARIDIMER 250 de la société HARIMA CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD., qui est fabriqué par polymérisation d'acides gras du tallol jusqu'à un indice d'acide de 193 et un poids moléculaire moyen de 605 et qui est composé de 79 % en poids d'acides dimères, 18 % en poids d'acides trimères et 3 % en poids d'acides monomères, et ensuite on

y a ajouté 2,4 g de potasse caustique. Le mélange a été désaéré par chauffage à 170°C et après introduction d'azote dans le réacteur, on y a injecté 211,4 g d'oxyde d'éthylène en 3 h sous 100-500 kPa et on l'a fait réagir avec le mélange pour obtenir un polymère d'addition de 6 mol d'oxyde d'éthylène comme agent de désencrage.

Exemple 2

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1 ci-dessus, sauf qu'on a utilisé 242 g de HARIDIMER 250, 1,2 g de potasse caustique et 704,8 g d'oxyde d'éthylène, pour obtenir un polymère d'addition de 40 mol d'oxyde d'éthylène comme agent de désencrage.

Exemple 3

On a chargé dans un réacteur à pression 121 g de HARIDIMER 250 de la société HARIMA CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD., qui est fabriqué par polymérisation d'acides gras du tallol jusqu'à un indice d'acide de 193 et un poids moléculaire moyen de 605 et qui est composé de 79 % en poids d'acides dimères, 18 % en poids d'acides trimères et 3 % en poids d'acides monomères, et ensuite on y a ajouté 0,6 g de potasse caustique. Le mélange a été désaéré par chauffage à 170°C et après introduction d'azote dans le réacteur, on y a injecté 176,2 g d'oxyde d'éthylène en 3 h sous 100-500 kPa et ensuite on y a injecté 232,3 g d'oxyde de propylène en 3 h sous une pression de 100-500 kPa, pour obtenir un polymère d'addition de 20 mol d'oxyde d'éthylène et 20 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 4

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 3 ci-dessus, sauf qu'on a utilisé 352,4 g d'oxyde d'éthylène et 144,2 g d'oxyde de butylène comme oxydes d'alkylènes, pour obtenir un polymère d'addition de 40 mol d'oxyde d'éthylène et 10 mol d'oxyde de butylène comme agent de désencrage.

Exemple 5

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 3 ci-dessus, sauf qu'on a utilisé 352,4 g d'oxyde d'éthylène et 232,3 g d'oxyde de propylène comme oxydes d'alkylènes, pour obtenir un polymère d'addition de 40 mol d'oxyde d'éthylène et 20 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 6

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 3 ci-dessus, sauf qu'on a utilisé 352,4 g d'oxyde d'éthylène et 464,6 g d'oxyde de propylène comme oxydes d'alkylènes et en injectant l'oxyde de propylène en 4 h, pour obtenir un polymère d'addition de 40 mol d'oxyde d'éthylène et 40 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 7

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 3 ci-dessus, sauf qu'on a utilisé 352,4 g d'oxyde d'éthylène et 464,6 g d'oxyde de propylène comme oxydes d'alkylènes et en injectant l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène en même temps en 6 h, pour obtenir un polymère d'addition statistique de 40 mol d'oxyde d'éthylène et 40 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 8

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 6 ci-dessus, sauf qu'on a utilisé 352,4 g d'oxyde d'éthylène et 464,6 g d'oxyde de propylène comme oxyde d'alkylènes et en injectant l'oxyde de propylène et ensuite l'oxyde d'éthylène, pour obtenir un polymère d'addition de 40 mol d'oxyde d'éthylène et 40 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 9

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 6 ci-dessus, sauf qu'on a utilisé 352,4 g d'oxyde d'éthylène et 929,3 g d'oxyde de propylène comme oxydes d'alkylènes, pour obtenir un polymère d'addition de 40 mol d'oxyde d'éthylène et 80 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 10

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 3 ci-dessus, sauf qu'on a utilisé 881,0 g d'oxyde d'éthylène et 1161,6 g d'oxyde de propylène comme oxydes d'alkylènes et en injectant l'oxyde d'éthylène en 4 h et l'oxyde de propylène en 5 h, pour obtenir un polymère d'addition de 100 mol d'oxyde d'éthylène et 100 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 11

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 6 ci-dessus, sauf qu'on a utilisé du HARIDIMER 250 de la société HARIMA CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. qui est fabriqué par polymérisation d'acides gras du tallol jusqu'à un indice d'acide de 195 et un poids moléculaire moyen de 566 et qui est composé de 97 % en poids d'acides dimères, 2 % en poids d'acides trimères et 1 % en poids d'acides monomères et en utilisant 376,7 g d'oxyde d'éthylène et 496,7 g d'oxyde de propylène comme oxyde d'alkylènes, pour obtenir un polymère d'addition de 40 mol d'oxyde d'éthylène et 40 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 12

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 11 ci-dessus, sauf qu'on a utilisé du HARIDIMER 250 de la société HARIMA CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. qui a un indice d'acide de 190 et un poids moléculaire moyen de 774 et qui est composé de 25 % en poids d'acides dimères et 75 % en poids

d'acides trimères et en utilisant 413,2 g d'oxyde d'éthylène et 544,8 g d'oxyde de propylène, pour obtenir un polymère d'addition de 60 mol d'oxyde d'éthylène et 60 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 13

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 12 ci-dessus, sauf qu'on a utilisé 619,8 g d'oxyde d'éthylène et 272,4 g d'oxyde de propylène, pour obtenir un polymère d'additon de 90 mol d'oxyde d'éthylène et 30 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemples comparatifs 2-5

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'aux exemples ci-dessus, sauf qu'on a utilisé l'acide oléique, l'acide stéarique et l'alcool laurylique au lieu du produit de polymérisation d'acides gras du tallol ci-dessus, pour obtenir l'acide oléique-$(EO)_{20}(PO)_{1}O$, l'acide oléique-$(EO)_{20}(PO)_{20}$, l'acide stéarique-$(EO)_{20}(PO)_{20}$ et l'alcool laurylique-$(EO)_{20}(PO)_{20}$.

Exemple de test d'agent de désencrage 1

Ce test a été mis en oeuvre selon les tests J.TAPP n° 39-82 de la pâte et du papier. On a déchiqueté un échantillon d'essai composé de 80 % de vieux journaux et 20 % de vieux prospectus imprimés par offset pour donner des morceaux de 3 x 3 cm. On a chargé une certaine quantité des morceaux dans un pulpeur et on y a ensuite ajouté de l'eau chaude. Ensuite, on y a ajouté 1,5 % de soude caustique, 3,0 % de silicate de sodium à 34 %, 3,0 % de peroxyde d'hydrogène aqueux à 30 % et 0,3 % de chacun des agents de désencrage (indiqués dans le tableau 1) pour faire macérer les morceaux pendant 10 min à 50°C et les faire vieillir pendant 1 h à 50°C. Ensuite, on y a ajouté de l'eau pour donner une suspension diluée contenant 1,0 % en poids de pâte, qui a été soumise à un traitement de flottation pendant 10 min à 30°C. La suspension de pâte a été déshydratée à travers un filtre en toile métallique de 0,177 mm pour donner une suspension concentrée

contenant 5 % de pâte et ensuite diluée par l'eau pour donner une suspension de pâte à 1,0 %. On a préparé à partir de la suspension dans une machine à former la feuille une feuille de pâte ayant un poids de base de 100 g/m^2.

On a mesuré la brillance dans la feuille de pâte résultante selon la norme JIS P8123 dans un appareil de mesure de brillance HUNTER. On a mesuré la valeur de carbone résiduel par une simple méthode de mesure de carbone dans la pâte désencrée. La feuille de pâte résultante a été broyée et on en a chargé 100 mg dans un mélange liquide bromure d'acétyle/acide acétique (rapport en volume 1/3) et la partie de cellulose a été dissoute pendant 2 h à 65-70°C. La suspension a été filtrée à travers un filtre de fibre de verre (GS25, diamètre 55 mm, fabriqué par ADVANTIC TOYO). Le filtre a été séché à l'air et mesuré par un système de mesure de couleur. A mesure qu'il reste moins d'encre résiduelle dans la feuille de pâte régénérée résultante, la valeur L du carbone résiduel devient un nombre plus grand. Les résultats sont indiqués dans le tableau 1 ci-après.

Exemple 14

On a chargé dans un réacteur à pression 352,5 g de DIACID-1550 de HARIMA CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD., qui a un poids moléculaire moyen de 352,5, comme acide dicarboxylique et ensuite on y a ajouté 2,1 g de potasse caustique comme catalyseur. Le mélange a été chauffé à 170°C et après avoir introduit de l'azote dans le réacteur et l'avoir désaéré sous pression réduite, on y a injecté 264,3 g d'oxyde d'éthylène en 3 h sous une pression de 100-500 kPa et on l'a fait réagir avec le mélange pour obtenir un polymère d'addition de 6 mol d'oxyde d'éthylène comme agent de désencrage.

Exemple 15

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 14 ci-dessus, sauf qu'on a utilisé 881,0 g d'oxyde d'éthylène, pour obtenir un polymère d'addition de 20 mol d'oxyde d'éthylène comme agent de désencrage.

Exemple 16

On a fait réagir du DIACID-1550 de HARIMA CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. et un excès d'alcool méthylique dans les conditions du reflux du méthanol en utilisant un catalyseur à l'acide sulfurique pour obtenir un monoester, et ensuite l'excès de méthanol a été séparé sous pression réduite pour obtenir un monoester ayant un indice d'acide de 113 et un poids moléculaire moyen de 367. On a chargé 180,0 g du monoester dans un réacteur à pression et ensuite on y a ajouté 1,1 g de potasse caustique comme catalyseur. Le mélange a été chauffé à 170°C et après avoir introduit de l'azote dans le réacteur et l'avoir désaéré sous pression réduite, on y a injecté 649,0 g d'oxyde d'éthylène en 3 h sous une pression de 100-500 kPa et on l'a fait réagir avec le mélange pour obtenir un polymère d'addition de 30 mol d'oxyde d'éthylène et 10 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 17

On a fait réagir le DIACID-1550 et l'alcool octylique par déshydratation à 200-250°C pour obtenir un monoester, et ensuite on a séparé l'excès d'alcool octylique sous pression réduite pour obtenir un monoester ayant un indice d'acide de 89 et un poids moléculaire moyen de 465. On a chargé dans un réacteur à pression 180,0 g du monoester et ensuite on y a ajouté 1,1 g de potasse caustique comme catalyseur. Le mélange a été chauffé à 170°C et après introduction d'azote dans le réacteur et désaération du mélange sous pression réduite, on y a injecté 682,5 g d'oxyde d'éthylène en 3 h sous une pression de 100-500 kPa et ensuite 337,5 g d'oxyde de propylène en 5 h sous une pression de 100-500 kPa, pour obtenir un polymère d'addition de 40 mol d'oxyde d'éthylène et 15 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 18

On a fait réagir le DIACID-1550 et l'alcool laurylique à 200-250°C pour obtenir un monoester, et ensuite on a séparé l'excès

d'alcool laurylique sous pression réduite pour obtenir un monoester ayant un indice d'acide de 78 et un poids moléculaire moyen de 521. On a chargé 180,0 g du monoester dans un réacteur à pression et ensuite on y a ajouté 1,1 g de potasse caustique comme catalyseur. Le mélange a été chauffé à 170°C et après avoir introduit de l'azote dans le réacteur et l'avoir désaéré sous pression réduite, on y a injecté 609,0 g d'oxyde d'éthylène en 3 h sous une pression de 100-500 kPa et ensuite 100,4 g d'oxyde de propylène en 5 h sous une pression de 100-500 kPa, pour obtenir un polymère d'addition de 40 mol d'oxyde d'éthylène et 5 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 19

On a chargé dans un réacteur à pression 115,0 g de DIACID-1550 ayant un poids moléculaire moyen de 352,5 g comme acide dicarboxylique et ensuite on y a ajouté 0,7 g de potasse caustique comme catalyseur. Le mélange a été chauffé à 170°C et après avoir introduit de l'azote dans le réacteur et l'avoir désaéré sous pression réduite, on y a injecté 862,3 g d'oxyde d'éthylène en 4 h sous une pression de 100-500 kPa et ensuite 189,5 g d'oxyde de propylène en 4 h sous une pression de 100-500 kPa, pour obtenir un polymère d'addition de 60 mol d'oxyde d'éthylène et 10 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 20

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 6 ci-dessus, sauf qu'on a injecté l'oxyde d'éthylène après l'oxyde de propylène, pour obtenir un polymère d'addition de 60 mol d'oxyde d'éthylène et 10 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 21

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 6 ci-dessus, sauf qu'on a injecté l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène en même temps en 6 h, pour obtenir un polymère d'addition statistique de 60 mol d'oxyde

d'éthylène et 10 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 22

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 6 ci-dessus, sauf qu'on a utilisé 574,8 g d'oxyde d'éthylène et 141,1 g d'oxyde de butylène comme oxydes d'alkylènes, pour obtenir un polymère d'addition de 40 mol d'oxyde d'éthylène et 6 mol d'oxyde de butylène comme agent de désencrage.

Exemple 23

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 6 ci-dessus, sauf qu'on a utilisé 1 724,5 g d'oxyde d'éthylène et 757,9 g d'oxyde de propylène comme oxydes d'alkylènes et qu'on a injecté l'oxyde d'éthylène en 6 h et l'oxyde de propylène en 8 h, pour obtenir un polymère d'addition de 120 mol d'oxyde d'éthylène et 40 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemples comparatifs 5-7

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'aux exemples ci-dessus, sauf qu'on a utilisé l'acide oléique, l'acide stéarique et l'alcool laurylique au lieu de l'acide dicarboxylique ou du monoester d'acide dicarboxylique ci-dessus, pour obtenir des polymères d'addition acide oléique-$(EO)_{20}(PO)_{10}$, acide stéarique-$(EO)_{20}(PO)_{10}$ et alcool laurylique-$(EO)_{25}(PO)_{10}$.

Exemple de test d'agent de désencrage 2

On a préparé la feuille de pâte d'essai selon le test 1 ci-dessus.

Dans la feuille de pâte résultante, on a mesuré la brillance avec un appareil de mesure de brillance HUNTER selon la norme JIS P8123. La valeur de carbone résiduel a été mesurée par une simple méthode de mesure de carbone dans la pâte désencrée. La feuille de pâte résultante a été broyée et on a chargé 100 mg de celle-ci dans un mélange liquide bromure d'acétyle/acide acétique

(rapport en volume 1/3) et la partie cellulose a été dissoute en 2 h à 65-70°C. La suspension a été filtrée à travers un filtre de fibres de verre (GS25, diamètre = 55 mm) fabriqué ADVANTIC TOYO. Le filtre a été séché à l'air et mesuré avec un appareil de mesure de couleur. A mesure qu'il reste moins d'encre résiduelle dans la feuille de pâte régénérée résultante, la valeur L de carbone résiduel devient plus grande. Les résultats sont indiqués dans le tableau 2 ci-après. En comparaison avec les exemples comparatifs 5 à 8, il est évident d'après le tableau 2 qu'un papier résultant régénéré selon la présente invention a une brillance améliorée et une valeur d'encre résiduelle diminuée.

Exemple 24

On a fait réagir du HARIDIMER 250 de la société HARIMA CHEMICAL INDUSTRY Co. Ltd., qui est fabriqué par polymérisation d'acides gras du tallol jusqu'à un indice d'acide de 193 et un poids moléculaire moyen de 605 et qui est composé de 79 % en poids d'acides dimères, 18 % en poids d'acides trimères et 3 % en poids d'acides monomères, et l'alcool n-amylique à 130-160°C pour obtenir un ester partiel ayant un indice d'acide de 90 et un poids moléculaire moyen de 675. On a chargé 675 g de l'ester dans un réacteur à pression et ensuite on y a ajouté 3,4 g de potasse caustique comme catalyseur. Le mélange a été désaéré par chauffage à 170°C et après introduction d'azote dans le réacteur, on y a injecté 440,5 g d'oxyde d'éthylène en 3 h sous une pression de 100-500 kPa, pour obtenir un polymère d'addition de 10 mol d'oxyde d'éthylène comme agent de désencrage.

Exemple 25

On a fait réagir du HARIDIMER 250 et de l'alcool laurylique à 200-250°C pour obtenir un ester partiel ayant un indice d'acide de 79 et un poids moléculaire moyen de 773. On a chargé 386,5 g de l'ester dans un réacteur à pression et ensuite on y a ajouté 1,9 g d'un potasse caustique comme catalyseur. Le mélange a été désaéré par chauffage à 170°C et après introduction d'azote

dans le réacteur, on y a injecté 881 g d'oxyde d'éthylène en 5 h sous une pression de 100-500 kPa et on a fait réagir avec le mélange pour obtenir un polymère d'addition de 40 mol d'oxyde d'éthylène comme agent de désencrage.

Exemple 26

On a injecté de l'oxyde d'éthylène dans l'ester partiel préparé à l'exemple 25 et ensuite on y a injecté 580,8 g d'oxyde de propylène en 5 h sous une pression de 100-500 kPa. On a fait réagir avec le mélange pour obtenir un polymère d'addition de 40 mol d'oxyde d'éthylène et 20 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 27

On a chargé dans un réacteur à pression 193,3 g de l'ester d'alcool laurylique de HARIDIMER 250 préparé de la même manière qu'à l'exemple 25 et ensuite on y ajouté 1,0 g de potasse caustique comme catalyseur. Le mélange a été désaéré par chauffage à 170°C et après avoir introduit de l'azote dans le réacteur, on y a injecté 881 g d'oxyde d'éthylène en 5 h sous une pression de 100-500 KPa et ensuite 290,4 g d'oxyde de propylène en 3 h sous une pression de 100-500 kPa. On les a fait réagir avec le mélange pour obtenir un polymère d'addition statisque de 80 mol d'oxyde d'éthylène et 20 mol de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 28

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 27 ci-dessus, sauf qu'on a injecté l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène en même temps en 8 h, pour obtenir un polymère d'addition statistique de 80 mol d'oxyde d'éthylène et 20 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 29

La réaction a été mise oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 27 ci-dessus, sauf qu'on a injecté l'oxyde de propy-

lène et ensuite l'oxyde d'éthylène, pour obtenir un polymère d'addition de 80 mol d'oxyde d'éthylène et 20 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 30

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 27 ci-dessus, sauf qu'on a utilisé 881 g d'oxyde d'éthylène et 90,1 g d'oxyde de butylène, pour obtenir un polymère d'addition de 80 mol d'oxyde d'éthylène et 5 mol d'oxyde de butylène.

Exemple 31

On a fait réagir du HARIDIMER 250 avec l'alcool stéarylique à 200-250°C pour obtenir un ester partiel ayant un indice d'acide de 71 et un poids moléculaire moyen de 858. On a chargé 171,6 g de l'ester dans un réacteur à pression et ensuite on y a ajouté 0,9 g de potasse caustique comme catalyseur. Le mélange a été désaéré par chauffage à 170°C et après avoir introduit de l'azote dans le réacteur, on y a injecté 1 321,5 g d'oxyde d'éthylène en 7 h sous une pression de 100-500 kPa et on a fait réagir pour obtenir un polymère d'addition de 150 mol d'oxyde d'éthylène et 60 mol d'oxyde de propylène comme agent de désencrage.

Exemple 32

On a fait réagir du HARIDIMER 500 de la société HARIMA CHEMICAL INDUSTRY Co. Ltd., qui a un indice d'acide de 190 et un poids moléculaire moyen de 774 et qui est composé de 25 % en poids d'acides dimères et 75 % en poids d'acides trimères, et l'alcool n-amylique à 130-160°C pour obtenir un ester partiel ayant un indice d'acide de 72 et un poids moléculaire moyen de 879. La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 31, sauf qu'on a utilisé 175,8 g de l'ester et 0,9 g de potasse caustique, pour obtenir un polymère d'addition de 150 mol d'oxyde d'éthylène et 50 mol d'oxyde de propylène.

Exemple 33

On a fait réagir du HARIDIMER 500 et l'alcool laurylique à 200-250°C pour obtenir un ester partiel ayant un indice d'acide de 97 et un poids moléculaire moyen de 942. La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 27 ci-dessus, sauf qu'on a utilisé 235,5 g de l'ester et 1,2 g de potasse caustique, pour obtenir un polymère d'addition de 80 mol d'oxyde d'éthylène et 20 mol d'oxyde de propylène.

Exemples comparatifs 8-9

La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions qu'aux exemples ci-dessus, sauf qu'on a utilisé l'acide oléique, l'acide stéarique et l'alcool laurylique au lieu de l'acide polymère ci-dessus pour obtenir comme polymère d'addition l'acide oléique-$(EO)_{20}(PO)_{10}$, l'acide stéarique-$(EO)_{20}(PO)_{10}$ et l'alcool laurylique-$(EO)_{20}(PO)_{10}$.

Exemple de test d'agent de désencrage 3

On a préparé la feuille de pâte d'essai selon le test 1 ci-dessus.

Dans la feuille de pâte résultante, on a mesuré la brillance avec un appareil de mesure de brillance HUNTER selon la norme JIS P8123. La valeur de carbone résiduel a été mesurée par une méthode simple de mesure de carbone dans la pâte désencrée. La feuille de pâte résultante a été broyée et on a chargé 100 g de celle-ci dans un mélange liquide bromure d'acétyle/acide acétique (rapport en volume 1/3) et la partie de cellulose a été dissoute pendant 2 h à 65-70°C. La suspension a été filtrée sur un filtre de fibres de verre (GS25, diamètre = 55 mm) fabriqué par ADVANTIC TOYO. Le filtre a été séché à l'air et mesuré avec un appareil de mesure de différence de couleur. A mesure qu'il reste moins d'encre résiduelle dans une feuille de pâte régénérée résultante, la valeur L de carbone résiduel devient plus grande. Les résultats sont indiqués dans le tableau 3 ci-après.

TABLEAU 1

n°	AGENT DE DESENCRAGE	COMPOSITION				RESULTAT	
		Nombre d'addition			Etat d'addition	Brillance	Carbone résiduel
		EO	PO	BO		(%)	(valeur L)
Exemple 1	HARIDIMER - $250(EO)_{6}$	6	-	-	séquencée	50,3	70,5
2	HARIDIMER - $250(EO)_{40}$	40	0	-	"	52,3	74,3
3	HARIDIMER - $250(EO)_{20}(PO)_{20}$	20	20	-	"	51,7	73,7
4	HARIDIMER - $250(EO)_{40}(BO)_{10}$	40	-	10	"	52,5	74,2
5	HARIDIMER - $250(EO)_{40}(PO)_{20}$	40	20	-	"	52,3	75,6
6	HARIDIMER - $250(EO)_{40}(PO)_{40}$	40	40	-	"	53,1	74,2
7	HARIDIMER - $250(EO_{40} . PO_{40})$	40	40	-	statistique	54,4	77,0
8	HARIDIMER - $250(PO)_{40}(EO)_{40}$	40	40	-	séquencée	54,0	76,2
9	HARIDIMER - $250(EO)_{40}(PO)_{80}$	40	80	-	"	53,4	76,0
10	HARIDIMER - $250(EO)_{100}(PO)_{100}$	100	100	-	"	52,6	71,4
11	HARIDIMER - $300(EO)_{40}(PO)_{40}$	40	40	-	"	53,6	75,7
12	HARIDIMER - $500(EO)_{60}(PO)_{60}$	60	60	-	"	54,2	76,3
13	HARIDIMER - $500(EO)_{90}(PO)_{30}$	90	30	-	"	53,6	76,0
Comparatif 1	Acide stéarique	-	-	-	-	47,0	63,2
2	Acide oléique-$(EO)_{20}(PO)_{10}$	20	20	-	séquencée	48,9	67,7
3	Acide oléique-$(EO)_{20}(PO)_{20}$	20	20	-	"	49,4	68,0
4	Acide stéarique-$(EO)_{20}(PO)_{20}$	20	20	-	"	50,6	69,7
5	Alcool laurylique-$(EO)_{20}(PO)_{20}$	20	20	-	"	48,3	64,5

Remarques : EO = oxyde d'éthylène ; PO = oxyde de propylène ;
BO = oxyde de butylène

TABLEAU 2

n°	AGENT DE DESENCRAGE	COMPOSITION				RESULTAT	
		Nombre d'addition			Etat d'addition	Brillance	Carbone résiduel
		EO	PO	BO		(%)	(valeur L)
Exemple 14	Acide dicarboxylique-$(EO)_6$	6	-	-	séquencée	50,0	70,3
15	Acide dicarboxylique-$(EO)_{20}$	20	-	-	"	52,8	74,6
16	Dicarboxylate de monométhyle-$(EO)_{30}(PO)_{10}$	30	10	-	"	54,5	77,0
17	Dicarboxylate de monooctyle-$(EO)_{40}(PO)_{15}$	40	15	-	"	55,6	77,6
18	Dicarboxylate de monolauryle-$(EO)_{40}(PO)_5$	40	5	-	"	55,4	77,5
19	Acide dicarboxylique-$(EO)_{60}(PO)_{10}$	60	10	-	"	56,2	78,2
20	Acide dicarboxylique-$(PO)_{10}(EO)_{60}$	60	10	-	"	56,0	78,0
21	Acide dicarboxylique-$(EO)_{60}(PO)_{10}$	60	10	-	statistique	56,4	78,2
22	Acide dicarboxylique-$(EO)_{40}(BO)_6$	40	-	6	séquencée	55,0	77,3
23	Acide dicarboxylique-$(EO)_{120}(PO)_{40}$	120	40	-	"	53,8	75,4
Comparatif 1	Acide stéarique	-	-	-	-	47,5	63,3
5	Acide oléique-$(EO)_{20}(PO)_{10}$	20	10	-	séquencée	49,2	67,9
6	Acide stéarique-$(EO)_{20}(PO)_{20}$	20	10	-	"	49,6	68,2
7	Alcool laurylique-$(EO)_{25}(PO)_{10}$	25	10	-	"	48,8	67,0

Remarques : EO = oxyde d'éthylène ; PO = oxyde de propylène ;
BO = oxyde de butylène

TABLEAU 3

n°	AGENT DE DESENCRAGE	COMPOSITION				RESULTAT	
		Nombre d'addition			Etat d'addition	Brillance	Carbone résiduel
		EO	PO	BO		(%)	(valeur L)
Exemple 24	DA-250amyl-$(EO)_{10}$	10	-	-	séquencée	50,5	69,7
25	DA-250lauryl-$(EO)_{40}$	40	-	-	"	54,1	72,0
26	DA-250lauryl-$(EO)_{40}(PO)_{20}$	40	20	-	"	55,2	74,0
27	DA-250lauryl-$(EO)_{80}(BO)_{20}$	80	20	-	"	56,1	76,4
28	DA-250lauryl-(EO_{80}/PO_{20})	80	20	-	statistique	56,2	76,5
29	DA-250lauryl-$(PO)_{20}(EO)_{80}$	80	20	-	séquencée	56,0	76,2
30	DA-250lauryl-$(PO)_{80}(EO)_{5}$	80	-	5	"	55,8	75,5
31	DA-250stéaryl-$(EO)_{150}(PO)_{50}$	150	50	-	"	54,2	72,3
32	DA-500amyl-$(EO)_{150}(PO)_{50}$	150	50	-	"	54,4	72,5
33	DA-500lauryl-$(EO)_{80}(PO)_{20}$	80	20	-	"	55,9	76,0
Comparatif 1	Acide stéarique	-	-	-	-	47,2	63,6
2	Acide oléique-$(EO)_{20}(PO)_{10}$	20	10	-	séquencée	49,0	68,0
8	Acide stéarique-$(EO)_{20}(PO)_{10}$	20	10	-	"	50,4	69,2
9	Alcool laurylique-$(EO)_{20}(PO)_{10}$	25	10	-	"	48,6	67,7

Remarques : DA-250 = Haridimer - 250 ; DA-500 = Haridimer - 500

EO = oxyde d'éthylène ; PO = oxyde de propylène ;

BO = oxyde de butylène

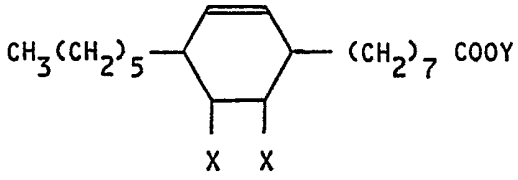
REVENDICATIONS

1. Agent de désencrage pour la régénération de vieux papiers imprimés, caractérisé en ce qu'il contient principalement un ou plusieurs additifs choisis dans le groupe comprenant :

(a) les additifs fabriqués en ajoutant un ou plusieurs ingrédients choisis parmi les oxydes d'alkylènes à au moins un ingrédient choisi parmi les acides dimères et les acides polymères d'acides gras insaturés supérieurs en C_{16}-C_{20} ;

(b) les additifs fabriqués en ajoutant un ou plusieurs ingrédients choisis parmi les oxydes d'alkylènes à au moins un ingrédient choisi parmi les esters partiels d'alcools en C_1-C_{18} et d'acides dimères et d'acides polymères d'acides gras insaturés supérieurs en C_{16}-C_{20} ;

(c) les additifs fabriqués en ajoutant un ou plusieurs ingrédients choisis parmi les oxydes d'alkylènes à un ou plusieurs ingrédients choisis parmi les acides dicarboxyliques ou les monoesters d'acides dicarboxyliques représentés par la formule I suivante :



(I)

dans laquelle l'un ou l'autre des restes X est un groupe COOH et l'autre reste X est H ou CH_3 ; Y est H ou un groupe alkyle en C_1-C_{18}.

2. Agent de désencrage selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde d'alkylène est un ou plusieurs ingrédients choisis parmi l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et l'oxyde de butylène.

3. Agent de désencrage selon la revendication 1, caractérisé en ce que le nombre molaire d'addition de l'oxyde d'alkylène est de 10-200.

4. Agent de désencrage selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde d'alkylène est une combinaison de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène et les deux oxydes d'alkylènes sont ajoutés à l'état statistique ou séquencé.

05 5. Agent de désencrage selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on peut utiliser en même temps un ou plusieurs autres agents de désencrage choisis parmi les activateurs anioniques, les agents actifs non ioniques et les acides gras supérieurs.