

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 23.02.00.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.08.01 Bulletin 01/34.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : LA ROCHETTE VENIZEL Société
anonyme — FR.

72 Inventeur(s) : LANTHIER SANDRINE, TASSIN
PATRICK et MAHIEU ERIC.

73 Titulaire(s) :

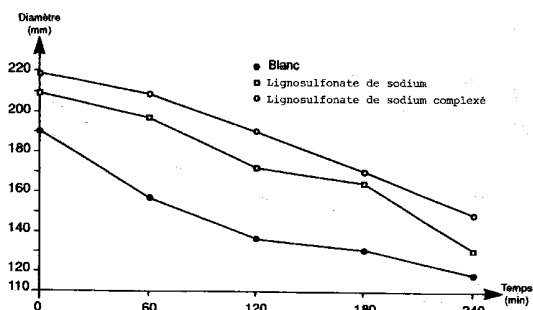
74 Mandataire(s) : CABINET LOYER.

54 PROCÉDE DE TRAITEMENT PAR LE FORMALDEHYDE D'UNE LIQUEUR A BASE DE LIGNINE SULFONÉE
CONTENANT DES IONS SULFITE ET AMMONIUM.

57 Procédé de traitement d'une liqueur à base de lignine
sulfonée, renfermant également des ions ammonium et des
ions sulfite, issue de la préparation du papier après traite-
ment chimique du bois par des composés soufrés et de
l'ammoniac (que).

Après remplacement éventuel d'une partie des ions am-
monium, la liqueur est complexée par le formaldéhyde.

Application à l'incorporation au ciment d'un lignosulfona-
te complexé.



La présente invention concerne un procédé de traitement d'une liqueur à base de lignine sulfonée, issue de la préparation du papier après traitement chimique du bois, le produit complexé obtenu, et son utilisation dans divers domaines.

5 Depuis quelques années, on essaie de valoriser la lignine co-produite lors de la préparation de la pâte à papier.

Lors du traitement chimique du bois par des composés soufrés pour en extraire la cellulose, sont générés des composés solubles, à base de lignine sulfonée (ou lignosulfonates), qui forment une liqueur qui est évacuée.

10 Cette liqueur renferme, en plus de la lignine sulfonée qui en est le constituant principal, notamment des ions sulfite et des ions ammonium en une quantité non négligeable lorsque de l'ammoniac(que) est associé aux composés soufrés pour l'extraction de la cellulose. Cette liqueur était autrefois éliminée par incinération.

15 Un procédé permettant de substituer à l'ion ammonium des ions calcium ou sodium a été développé ces dernières années, engendrant de nouveaux composés, à base de lignosulfonates, ayant des applications dans divers domaines.

20 Cependant lors de cette dernière transformation, la totalité de l'ion ammonium ne peut être éliminée et le taux résiduel de NH_3 (quelques pour cents) présente dans de nombreuses applications des inconvénients, dus principalement au milieu basique ($\text{pH} > 9$) dans lesquels ces composés sont incorporés. C'est notamment le cas dans les domaines des mortiers et bétons, des amendements de sols, ou encore des industries de matériaux de constructions (tels que le plâtre ou les briques, etc...).

25 Parmi les inconvénients rencontrés, le plus gênant est l'odeur de l'ammoniac qui se dégage. Par exemple, lorsque la liqueur sodique ou calcique est ajoutée à un mortier, celui-ci présentant un pH voisin de 13, l'ammoniac résiduel libre se dégage dans l'atmosphère lors du brassage nécessaire à la préparation du mortier. Même à faible concentration ces émanations sont inacceptables pour les conditions de travail du personnel.

30 Le procédé dit de stripping destiné à transformer les lignosulfonates d'ammonium en lignosulfonates de sodium et de calcium, ne peut, pour des raisons économiques et techniques, être poussé plus à fond : la limite acceptable "d'extraction"

de l'ammoniac est généralement atteinte lorsque la fraction résiduelle d'ammoniac atteint 0,8 à 1 % environ.

Outre l'odeur d'ammoniac, dégagée lors du malaxage, l'emploi des lignosulfonates de sodium et de calcium dans la production des mortiers et bétons présente également des inconvénients dans les performances concernant la réduction d'eau et l'entraînement d'air. De plus, le lignosulfonate de calcium génère des dépôts gênants.

Par conséquent, la présente invention a pour but, à partir de liqueurs à base de lignosulfonates d'ammonium, ou de calcium ou sodium renfermant des ions ammonium, de formuler des produits ne présentant pas de dégagement d'ammoniac à pH alcalin, et présentant des performances améliorées pour les mortiers et bétons, notamment en termes de réduction d'eau, rhéologie, résistance mécanique et entraînement d'air.

Un autre but de la présente invention est également de proposer des produits, obtenus à partir des liqueurs à base de lignosulfonates d'ammonium, qui soient utilisables dans d'autres applications industrielles, telles que les amendements de sols et les matériaux de construction (plâtre, briques ...).

Ces buts sont atteints par la présente invention, qui propose un procédé de traitement de cette liqueur à base de lignine sulfonée, renfermant des ions ammonium et des ions sulfite, issue de la préparation du papier après traitement chimique du bois par des composés soufrés et de l'ammoniac(que) ; ce procédé de traitement est caractérisé en ce qu'on complexe ladite liqueur par le formaldéhyde.

Dans cette liqueur les ions ammonium "d'origine" peuvent avoir été ou non remplacés en partie par des ions calcium et/ou sodium.

Ce procédé de complexation met en contact, sous agitation, les deux réactifs à une température inférieure à environ 70° C, de préférence comprise entre environ 60° C et environ 70° C.

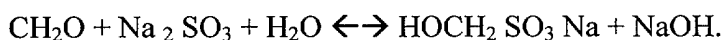
En effet, au-delà de 70° C des mousses apparaissent, et en deçà de 60° C, la complexation présente une durée trop longue, d'un point de vue économique ainsi que des résultats amoindris en terme de réduction d'eau.

Selon une première variante, la quantité de formaldéhyde ajoutée est la quantité stœchiométrique nécessaire pour réagir avec les ions NH_4^+ et SO_3^{2-} libres.

Selon une seconde variante, la quantité de formaldéhyde ajoutée est en excès par rapport à la quantité stœchiométrique nécessaire pour réagir avec les ions NH_4^+ et SO_3^{2-} . Dans ce cas, le formaldéhyde réagit aussi avec les groupements OH phénoliques de la lignine pour conduire à une polycondensation. Le poids moléculaire du produit polycondensé dépend des conditions opératoires, en particulier de la température et du pH réactionnel.

Le formaldéhyde (CH_2O) réagit donc avec l'ammoniac, le monosulfite d'ammonium, de sodium ou de calcium, et la lignine sulfonée, selon les réactions suivantes :

10 a) Le formaldéhyde réagit avec le sulfite en donnant de l'hydroxyméthanesulfonate de sodium :

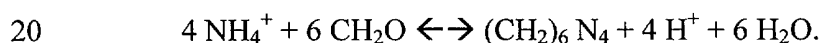


b) En présence d'ammoniac, le composant principal devient l'amino-méthane sulfonate de sodium par la réaction suivante :



Ce dernier produit est stable en milieu alcalin ou acide, et il offre une synergie d'action avec la lignine en tant que réducteur d'eau et d'agent mouillant.

c) L'ion ammonium et le formaldéhyde réagissent aussi l'un avec l'autre pour produire de l'hexaméthylène tétramine (HEX) selon la réaction suivante :



L'hexaméthylène tétramine est un produit très stable dont la formation contribue à faire chuter le pH de la solution favorisant ainsi la réduction du risque d'émission de NH_3 lors du stockage.

d) Enfin les groupements OH phénoliques de la lignine réagissent avec le formaldéhyde donnant un produit polycondensé.

25

La présente invention va être illustrée à l'aide des exemples ci-après et des figures dans lesquelles :

la figure 1 présente les effets du lignosulfonate de sodium complexé incorporé dans un ciment,

la figure 2 présente les effets du lignosulfonate de calcium incorporé dans un ciment.

EXEMPLES

Exemple 1 : réaction de complexation

5 La méthode de complexation/polycondensation des lignosulfonates au formol est la suivante :

- la liqueur à base de lignosulfonate à environ 50 % en masse est chauffée jusqu'à température de 60-70° C dans un réacteur clos, puis on ajoute une solution de formaldéhyde à 25 % de concentration dans de l'eau ;

10 - la solution est agitée durant 4 à 6 heures puis laissée pendant 12 heures à refroidir jusque température ambiante et absorption totale du formaldéhyde libre ;

- la quantité de formaldéhyde ajoutée est fonction de la teneur en sulfite et en d'ammoniac dans la solution initiale.

Si l'on travaille à de faibles surdosages :

15 1 équivalent gramme de SO_3^{2-} nécessite 0,375 g de formaldéhyde pur
et 1 kg de NH_3 nécessite 2,642 kg de formaldéhyde pour obtenir de l'hexaméthylène tétramine.

Exemple 2 : utilisation du lignosulfonate complexé comme réducteur d'eau

20 Nous avons testé l'aspect rhéologique (réducteur d'eau) des lignosulfonates ainsi complexés selon une méthode dérivée de la mesure du SLUMP (test d'étalement à l'aide d'un cône) et conforme à la Norme EN 196-1 Méthode DIN à 0,3 % sec/sec de lignosulfonate sur ciment de type CPA CEMI 42,5 R.

25 Cette méthode consiste à mesurer, à des temps prédéfinis le diamètre d'étalement d'un cône de ciment de diamètre initial 110 mm consécutivement à 15 chocs verticaux appliqués à la table support de l'expérience.

Les résultats sont présentés sur les figures 1 et 2, à partir respectivement de lignosulfonates de sodium et de calcium.

On note que les ciments additionnés de lignosulfonates de sodium ou de calcium présentent une valeur d'étalement, donc une maniabilité, supérieure au ciment non additionné de ces additifs.

Ces essais ont en outre démontré :

- 5 - qu'il n'y avait plus aucune odeur d'ammoniac dégagée lors des manipulations,
- que le produit ainsi complexé/polycondensé offrait des performances accrues de 10 à 20 % selon les conditions opératoires de la transformation (cf. : comparatif sodium/comparatif calcium des figures 1 et 2),
- 10 - que l'entraînement d'air dans les mortiers par l'addition de lignosulfonates complexés était fortement réduit.

Exemple 3 : émission d'ammoniac

Les éventuelles émissions de NH_3 ont été mesurées lors de l'addition de lignosulfonates complexés en mélange avec des mortiers. Les gaz ainsi émis ont été récupérés dans une bouteille fermée et analysés par chromatographie en phase gazeuse
15 qui offre plus de sensibilité que l'odorat.

Les résultats ont démontré que les produits ainsi complexés ne génèrent aucun dégagement d'ammoniac et ce jusqu'à une dose d'adjonction de lignosulfonates complexés pouvant atteindre 6 % du poids de ciment.

Ces essais, ainsi que d'autres réalisés avec ces produits
20 complexés/polycondensés ont permis de montrer :

- que la complexation/polycondensation des lignosulfonates accroît très sensiblement les performances de réduction d'eau et de rhéologie des lignosulfonates dans les mortiers et bétons,
- qu'un accroissement de la dose de formaldéhyde contribue à améliorer les
25 performances obtenues mais qu'au-delà de 100 % de surdosage cela n'a plus d'influence,
- que le phénomène indésirable de retard de prise induit par l'emploi des lignosulfonates dans les mortiers et bétons est sensiblement réduit par la polycondensation/complexation.

Par conséquent, les produits obtenus selon le procédé de la présente invention présentent des avantages dans le domaine des bétons et mortiers par rapport aux produits non complexés/polycondensés.

5 Les propriétés observées permettent d'envisager également leur utilisation dans le domaine des matériaux de construction tels que le plâtre, les briques, ...

L'utilisation des lignosulfonates lors de la fabrication du plâtre permet comme pour le mortier ou le béton une réduction d'eau permettant alors d'augmenter les cadences de production par diminution des quantités d'eau à éliminer. Dans le cas des briques, l'adjonction de cet additif a plutôt pour avantage d'augmenter la maniabilité et
10 l'aspect plastique des argiles réduisant ainsi la casse des briques après cuisson.

Les lignosulfonates selon l'invention peuvent également être utilisés dans les amendements de sols. Ils sont alors généralement incorporés avant pressage des composés minéraux pour accroître d'une part la cohésion dans les granulés, et d'autre part en faciliter la dissolution en présence d'eau dans le milieu naturel.

15

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement d'une liqueur à base de lignine sulfonée, renfermant également des ions ammonium, et des ions sulfite, issue de la préparation du papier
5 après traitement chimique du bois par des composés soufrés et de l'ammoniac(que), caractérisé en ce que l'on complexe la liqueur par le formaldéhyde, éventuellement après remplacement d'une partie des ions ammonium.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans la liqueur une partie des ions ammonium a été remplacée par des ions calcium et/ou sodium.
- 10 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la complexation a lieu à une température inférieure à environ 70° C, sous agitation.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la température est comprise entre environ 60° C et environ 70° C.
- 15 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de formaldéhyde ajoutée est la quantité stœchiométrique nécessaire à la réaction avec les ions NH_4^+ et SO_3^{2-} libres.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la quantité de formaldéhyde ajoutée est en excès par rapport à la quantité stœchiométrique nécessaire à la réaction avec les ions NH_4^+ et SO_3^{2-} .
- 20 7. Produit complexé obtenu par le procédé selon les revendications 1 à 6.
8. Utilisation du produit selon la revendication 7 comme additif pour les mortiers et les bétons.
9. Utilisation de l'additif selon la revendication 8 pour augmenter la maniabilité des mortiers et bétons.
- 25 10. Utilisation du produit selon la revendication 7 dans les amendements de sols.
11. Utilisation du produit selon la revendication 7 dans des matériaux de construction tels que le plâtre ou les briques.

1/1

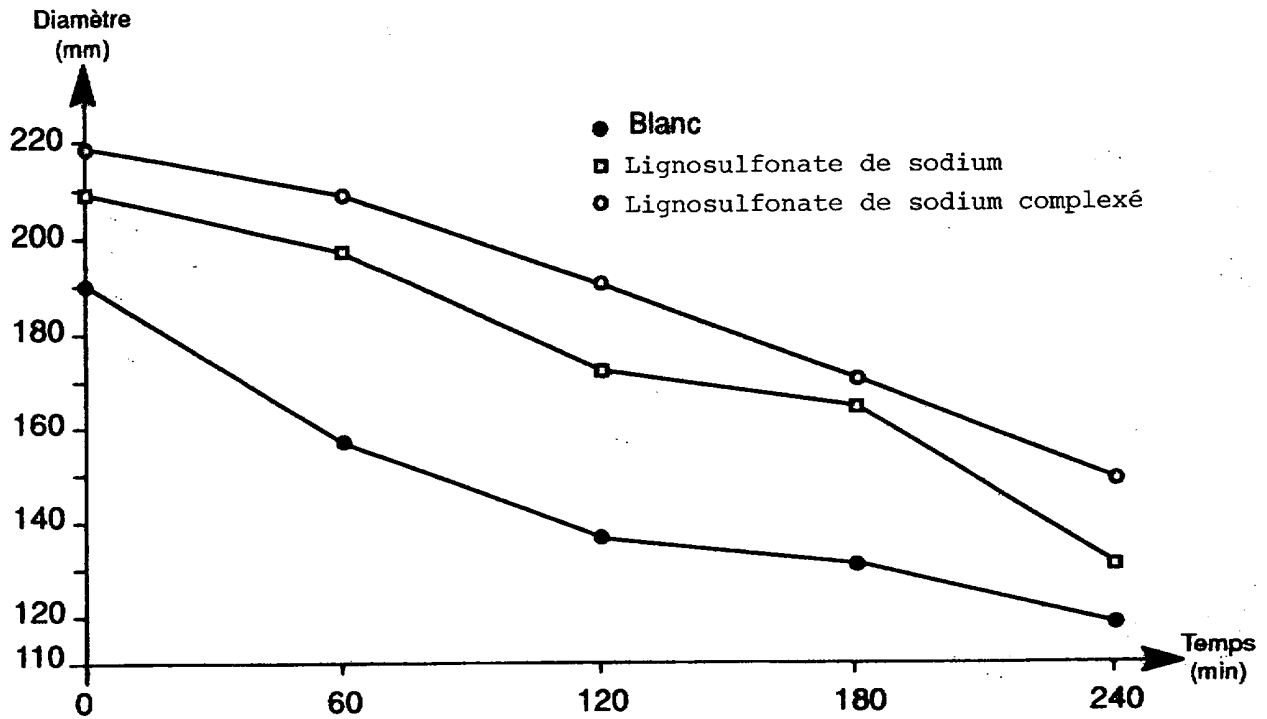


FIG. 1

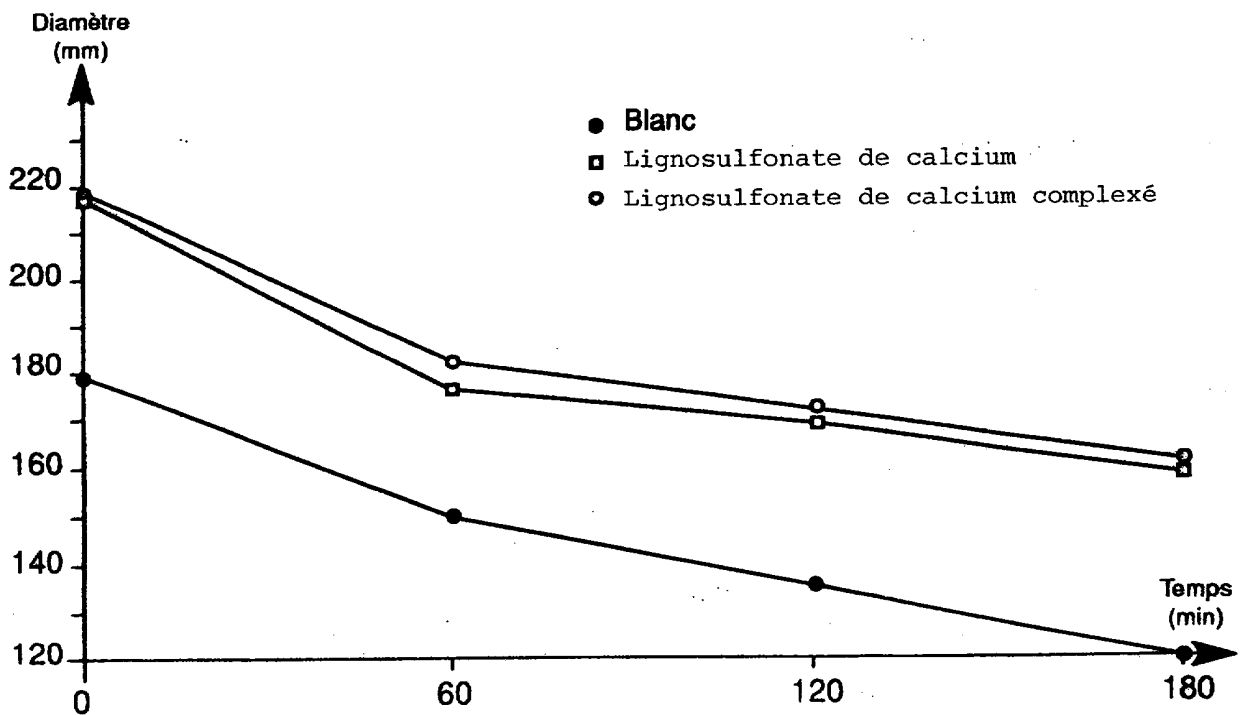


FIG. 2

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 337 (C-1217), 27 juin 1994 (1994-06-27) & JP 06 080454 A (NIPPON PAPER IND CO LTD), 22 mars 1994 (1994-03-22) * abrégé *</p> <p>& DATABASE WPI Week 199416 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1994-131882 "Prodn. of water reducing agent for concrete - from broad-leaf tree pulp waste sol. by addn. of formaldehyde." & JP 06 080454 A (NIPPON SEISHI KK), 22 mars 1994 (1994-03-22) * abrégé *</p> <p>& CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 4, 25 juillet 1994 (1994-07-25) Columbus, Ohio, US; abstract no. 41488, "Water reducing agents for concrete cement and cement compositions and concrete containing the agents." * abrégé *</p>	1-4,7-9	<p>C07G1/00 C04B24/18 C05G3/04 C04B103/30</p>
			<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</p>
A	<p>--- DATABASE WPI Week 199542 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1995-325581 XP002152010 "Lignin-based condensate used as a dispersion agent - obtd. by reacting mixt. of lignin and aminoacid with formaldehyde in aq. conditions." & JP 07 224135 A (NIPPON SEISHI KK), 22 août 1995 (1995-08-22) * abrégé *</p> <p>--- -/--</p>	10,11	D21C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 novembre 2000		Mazet, J-F	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>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</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

