



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1011785A3

NUMERO DE DEPOT : 09800190

Classif. Internat. : D21C

Date de délivrance le : 11 Janvier 2000

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 10 Mars 1998 à 14H30 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
Rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)


représenté(e)(s) par : JACQUES Philippe, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE BLANCHIMENT ET/OU DE DELIGNIFICATION DE PATES A PAPIER CHIMIQUES.

INVENTEUR(S) : Chauveheid Eric, Rue des Hiboux 75, B-1150 Bruxelles (BE);Devenyns Johan, Hofveld 36, B-1730 Asse (BE);

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 11 Janvier 2000
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUYTS
CONSEILLER

Procédé de blanchiment et/ou de délignification de pâtes à papier chimiques

L'invention concerne un procédé de blanchiment et/ou de délignification de pâtes à papier chimiques au moyen d'un ou plusieurs agents oxydants peroxydés, dans lequel la pâte à papier est prétraitée au moyen d'un agent chélatant.

5 Par pâtes à papier chimiques on entend désigner les pâtes à papier ayant subi un traitement délignifiant en présence de réactifs chimiques tels que le sulfure de sodium en milieu alcalin (cuisson kraft ou au sulfate) ou bien par d'autres procédés alcalins.

Il est généralement connu de blanchir des pâtes à papier chimiques avec des oxydants peroxydés tels que l'ozone, les peracides ou le peroxyde d'hydrogène.
10 Dans ces traitements de blanchiment, il est utile d'enlever de la pâte certains ions métalliques nuisibles. Il s'agit d'ions de métaux de transition dont, entre autres, le manganèse, le cuivre et le fer qui catalysent des réactions de décomposition des oxydants peroxydés. Ils dégradent les oxydants peroxydés mis en oeuvre pour la délignification et le blanchiment via des mécanismes radicalaires et augmentent
15 ainsi la consommation de ces produits tout en diminuant les propriétés mécaniques de la pâte à papier.

L'élimination des ions métalliques peut être réalisée par un traitement acide. Cependant, ces traitements en milieu acide éliminent non seulement les ions métalliques nuisibles mais également les ions de métaux alcalino-terreux tels que
20 le magnésium et le calcium qui ont un effet stabilisant sur les réactifs peroxydés mis en oeuvre et un effet bénéfique sur les qualités optiques et mécaniques de la pâte à papier.

Un moyen connu pour remédier à cet inconvénient est d'éliminer sélectivement des ions métalliques nuisibles par la chélation de ces ions au moyen
25 d'agents chélatants. Etant donné que la pâte à papier possède elle-même des propriétés séquestrantes pour les ions de métaux de transition, des agents chélatants puissants de type aminocarboxylique sont utilisés tels que l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ou l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) en une quantité appréciable. L'utilisation de ces agents chélatants pose
30 des problèmes au niveau de la protection de l'environnement. Puisqu'ils ne sont que peu biodégradables, ils s'avèrent difficiles à détruire dans des stations d'épuration d'eau conventionnelles, et une partie des agents chélatants finit dans

les rivières où ils peuvent alors solubiliser des métaux lourds tels que le mercure et le cadmium contenus dans les sédiments de ces rivières et les introduire dans la chaîne alimentaire.

Une solution à ce problème est d'utiliser des agents chélatants
5 biodégradables comme dans la demande de brevet internationale WO 97/30208 qui décrit le traitement d'une pâte à papier au moyen d'agents chélatants tel que par exemple l'acide éthylènediamine-N,N'-disuccinique (appelé EDDS). Ce traitement connu est réalisé à un pH de 4 à 8. Ce traitement présente l'inconvénient de conduire à un niveau de blancheur sensiblement inférieur à celui
10 obtenu avec les agents chélatants classiques comme par exemple l'EDTA.

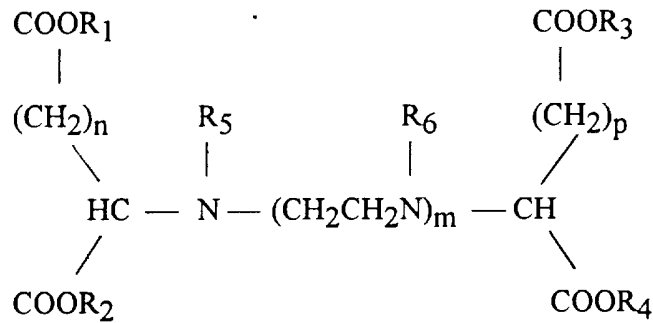
La présente invention vise à remédier aux inconvénients précités en fournissant un procédé de blanchiment et/ou de délignification de pâtes à papier au moyen d'agents oxydants peroxydés qui permet d'éliminer sélectivement les ions de métaux de transition sans conduire à des problèmes au niveau de
15 l'environnement et qui permet d'obtenir un niveau de blancheur élevé.

A cet effet, l'invention concerne un procédé de blanchiment et/ou de délignification de pâtes à papier chimiques au moyen d'un ou plusieurs agents oxydants peroxydés, dans lequel la pâte à papier est prétraitée à un pH supérieur à 8 au moyen d'un ou plusieurs agents chélatants choisis parmi l'acide aspartique et ses dérivés substitués sur l'atome d'azote.
20

Une des caractéristiques essentielles de l'invention réside dans la combinaison d'un agent chélatant biodégradable particulier avec un pH supérieur à 8. En effet, il a été constaté que lorsque l'agent chélatant biodégradable conforme à l'invention est utilisé à un pH supérieur à 8, l'on obtient non seulement les
25 avantages liés à la biodégradabilité de l'agent chélatant et des conditions alcalines du prétraitement mais également des blancheurs élevées qui peuvent atteindre le même niveau que celui obtenu avec les agents chélatants classiques non biodégradables. En outre le procédé selon l'invention présente l'avantage d'éviter des sauts de pH puisque les traitements de blanchiment et/ou de délignification au
30 moyen d'agents oxydants peroxydés sont souvent réalisés dans des conditions alcalines comme le traitement au moyen de l'agent chélatant selon l'invention. La possibilité d'effectuer la chélation en milieu alcalin facilite le recyclage des effluents.

Dans le procédé selon l'invention l'agent chélatant peut en particulier être
35 choisi parmi l'acide N-carboxyméthylaspartique, l'acide N-(1,2-dicarboxyéthyl)-

aspartique, l'acide N-(1,2-dicarboxy-2-hydroxyéthyl)-aspartique et les composés de formule



dans laquelle n est de 1 à 3, m est de 0 à 3, p est de 1 à 3, R₁, R₂, R₃ et R₄ sont H, Na, K, Ca ou Mg, R₅ et R₆ sont H, CH₂OH, CH₂CH₂OH ou
 5 CH₂O(CH₂CH₂O)₁₋₁₀CH₂CH₂OH, et leurs mélanges. L'agent chélatant peut par exemple être l'acide éthylènediamine-N,N'-disuccinique (EDDS), un ou plusieurs de ses isomères et un ou plusieurs de ses sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Il peut également s'agir de l'acide 2,2'-iminodisuccinique, d'un ou plusieurs de ses isomères et d'un ou plusieurs de ses sels de métaux alcalins ou
 10 alcalino-terreux. De préférence, l'agent chélatant est choisi parmi l'acide éthylènediamine-N,N'-disuccinique (EDDS), ses isomères et ses sels. En utilisant un seul agent chélatant on peut déjà obtenir de bons résultats. En particulier, on peut utiliser l'agent chélatant en l'absence d'agent chélatant de type aminocarboxylique ou hydroxycarboxylique. On peut bien entendu utiliser
 15 plusieurs agents chélatants. Par exemple, on peut combiner plusieurs agents chélatants selon l'invention. En variante, on peut combiner un agent chélatant selon l'invention avec un agent chélatant classique tels que les agents chélatants aminocarboxylés (p.e. EDTA) ou hydroxycarboxylés (p.e. l'acide glucarique).

Dans le procédé selon l'invention, le prétraitement au moyen de l'agent
 20 chélatant est généralement réalisé à un pH d'au moins 8,05, en particulier d'au moins 8,1, les valeurs d'au moins 8,2 étant habituelles. Le pH est le plus souvent inférieur ou égal à 12, en particulier inférieur ou égal à 10, les valeurs inférieures ou égales à 9 étant courantes. De bons résultats ont été obtenus à un pH de 8,1 à 12, en particulier de 8,2 à 10.

25 Dans le procédé selon l'invention, le prétraitement au moyen de l'agent chélatant est généralement réalisé à une température d'au moins 10 °C, en particulier d'au moins 30 °C, les températures d'au moins 40 °C étant

recommandées. La température est le plus souvent inférieure ou égale à 90 °C, en particulier inférieure ou égale à 70 °C, les températures inférieures ou égales à 60 °C étant recommandées. De bons résultats sont obtenus en opérant le prétraitement à une température de 10 à 90 °C, de préférence de 30 à 70 °C.

5 Le prétraitement du procédé selon l'invention est généralement réalisé en présence d'eau à une consistance d'au moins 0,1 % en poids de pâte sèche, en particulier d'au moins 1 % en poids de pâte sèche, les consistances d'au moins 2 % en poids de pâte sèche étant courantes. La consistance est habituellement inférieure ou égale à 20 % en poids de pâte sèche, en particulier inférieure ou
10 égale à 15 % en poids de pâte sèche, les consistances inférieures ou égales à 10 % en poids de pâte sèche étant courantes. De bons résultats sont obtenus en opérant le prétraitement à une consistance de 0,1 à 20 % en poids de pâte sèche, de préférence de 1 à 10 % en poids de pâte sèche.

Dans le procédé selon l'invention, l'agent chélatant est généralement mis en
15 oeuvre en une quantité d'au moins 0,02 % en poids, en particulier d'au moins 0,05 % en poids, les quantités d'au moins 0,1 % en poids étant recommandées. La quantité d'agent chélatant est le plus souvent inférieure ou égale à 2 % en poids, en particulier inférieure ou égale à 1,5 % en poids, les quantités inférieures ou égales à 1 % en poids étant courantes. De bons résultats sont obtenus en
20 mettant en oeuvre une quantité d'agent chélatant de 0,02 à 2 % en poids, de préférence de 0,1 à 1 % en poids.

La durée du prétraitement n'est pas critique.

L'agent oxydant peroxydé qui est utilisé dans le procédé selon l'invention est généralement choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, les peracides organiques
25 tel que l'acide peracétique, les peracides inorganiques tel que l'acide de Caro, l'ozone et l'oxygène. L'agent oxydant peroxydé est de préférence le peroxyde d'hydrogène. Celui-ci est avantageusement utilisé en milieu alcalin et à des températures supérieures ou égales à 70 °C.

Généralement, on effectue une étape de lavage à l'eau entre le prétraitement
30 et l'étape de blanchiment et/ou de délignification au moyen d'un agent oxydant peroxydé.

Exemples

Une pâte à papier présentant au départ une blancheur de 48,9 ° ISO a été
35 soumise à un traitement de délignification et de blanchiment Q W P. Q représente un prétraitement au moyen d'un agent chélatant, W représente un lavage à l'eau et P représente un traitement au moyen de peroxyde d'hydrogène en milieu

alcalin. Dans les exemples 1, 3 et 5 un agent chélatant classique (EDTA) a été utilisé et dans les exemples 2, 4 et 6 un agent chélatant conforme à l'invention (EDDS) a été utilisé. Dans les exemples 1 et 2 l'étape Q est réalisée à un pH d'environ 8,5 et dans les exemples 3 et 4 l'étape Q est réalisée à un pH d'environ 10, comme dans l'invention. Dans les exemples 5 et 6 l'étape Q est réalisée à un pH d'environ 6,5 comme dans la demande de brevet internationale WO 97/30208.

Les résultats sont repris dans le tableau 1 ci-dessous.

La chélation Q a été réalisée à 50 °C, pendant 30 minutes, à une consistance de 4 % de pâte et avec une quantité de 0,4 % en poids d'agent chélatant.

Le traitement au peroxyde d'hydrogène P a été réalisé à 90 °C pendant 120 minutes et à une consistance de 12 % en poids de pâte. 2 g de peroxyde d'hydrogène par 100 g de pâte sèche et 1,3 g de NaOH par 100 g de pâte sèche ont été utilisés dans l'étape P.

Tableau 1

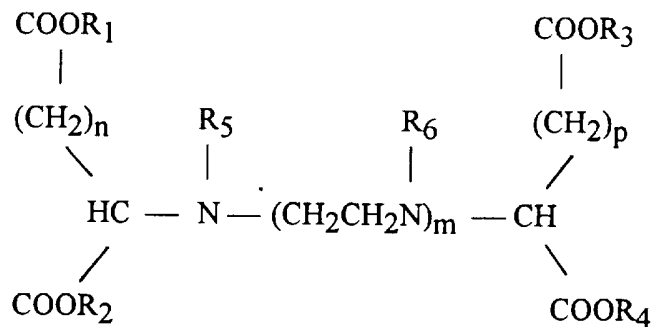
Exemple	Agent chélatant utilisé dans Q	pH dans Q	Blancheur finale (° ISO)
1	EDTA	8,3	67,6
2	EDDS	8,5	67,2
3	EDTA	10,1	66,1
4	EDDS	9,8	65,0
5	EDTA	6,4	68,5
6	EDDS	6,6	61,8

EDTA = acide éthylènediaminetétraacétique
EDDS = acide éthylènediamine-N,N'-disuccinique

RE V E N D I C A T I O N S

1 – Procédé de blanchiment et/ou de délignification de pâtes à papier chimiques au moyen d'un ou plusieurs agents oxydants peroxydés, dans lequel la pâte à papier est prétraitée à un pH supérieur à 8 au moyen d'un ou plusieurs agents chélatants choisis parmi l'acide aspartique et ses dérivés substitués sur l'atome d'azote.

2 – Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'agent chélatant est choisi parmi l'acide N-carboxyméthylaspartique, l'acide N-(1,2-dicarboxyéthyl)-aspartique, l'acide N-(1,2-dicarboxy-2-hydroxyéthyl)-aspartique et les composés de formule



dans laquelle n est de 1 à 3, m est de 0 à 3, p est de 1 à 3, R₁, R₂, R₃ et R₄ sont H, Na, K, Ca ou Mg, R₅ et R₆ sont H, CH₂OH, CH₂CH₂OH ou CH₂O(CH₂CH₂O)₁₋₁₀CH₂CH₂OH, et leurs mélanges.

3 – Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'agent chélatant est choisi parmi l'acide éthylènediamine-N,N'-disuccinique, ses isomères et ses sels.

4 – Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le prétraitement au moyen de l'agent chélatant est réalisé à un pH de 8,1 à 12.

5 – Procédé selon la revendication 4, dans lequel le prétraitement au moyen de l'agent chélatant est réalisé à un pH de 8,2 à 10.

6 – Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'agent chélatant est utilisé en l'absence d'un agent chélatant de type aminocarboxylique ou hydroxycarboxylique.

7 – Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le prétraitement au moyen de l'agent chélatant est réalisé à une température de 10 à 90 °C, de préférence de 30 à 70 °C.

5 8 – Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le prétraitement au moyen d'un agent chélatant est réalisé en présence d'eau à une consistance de 0,1 à 20 % en poids de pâte sèche, de préférence de 1 à 10 % en poids de pâte sèche.

10 9 – Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'agent chélatant est mis en oeuvre en une quantité de 0,02 à 2 % en poids, de préférence de 0,1 à 1 % en poids.

10 – Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'agent oxydant peroxydé est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, les peracides organiques tel que l'acide peracétique, les peracides inorganiques tel que l'acide de Caro, l'ozone et l'oxygène.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 6969
BE 9800190

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Y	WO 96 35015 A (SUNDS DEFIBRATOR INDUSTRIES AB) 7 novembre 1996 * page 4, ligne 14 - ligne 27; revendications *	1-10	D21C9/10 D21C9/16
D, Y	WO 97 30208 A (KEMIRA CHEMICALS OY) 21 août 1997 * page 5, ligne 10 - page 6, ligne 10; revendications; exemple 6 *	1-10	
A	WO 94 28464 A (DOW CHEMICAL CO) 8 décembre 1994 * page 12, alinéa 2; exemples 1,2 *	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			D21C
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		17 novembre 1998	Bernardo Noriega, F
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <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 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</p>			

1

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

B0 6969
BE 9800190

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche 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.

17-11-1998

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9635015 A	07-11-1996	CA 2219767 A	07-11-1996
		FI 974115 A	03-11-1997
		NO 975038 A	31-10-1997
		SE 9501623 A	03-11-1996
WO 9730208 A	21-08-1997	FI 960756 A	20-08-1997
		AU 1797397 A	02-09-1997
WO 9428464 A	08-12-1994	CA 2160701 A	08-12-1994
		CA 2180682 A	21-11-1994
		DE 4493718 T	22-08-1996
		GB 2293020 A, B	13-03-1996