

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 578 736 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

24.07.1996 Bulletin 1996/30

(21) Numéro de dépôt: **92909511.5**

(22) Date de dépôt: **02.04.1992**

(51) Int Cl.⁶: **D21H 25/18**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR92/00293

(87) Numéro de publication internationale:
WO 92/17640 (15.10.1992 Gazette 1992/26)

(54) **PROCEDE ET INSTALLATION DE TRAITEMENT DE PRODUITS EN PAPIER DANS UN FLUIDE DENSE SOUS PRESSION**

VERFAHREN UND ANLAGE ZUR BEHANDLUNG VON PAPIERPRODUKTEN MIT FLÜSSIGKEITEN GROSSER DICHT

METHOD AND PLANT FOR PROCESSING PAPER PRODUCTS WITH A HEAVY PRESSURIZED FLUID

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL

(30) Priorité: **04.04.1991 FR 9104105**

(43) Date de publication de la demande:
19.01.1994 Bulletin 1994/03

(73) Titulaire: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**
F-75752 Paris Cedex 15 (FR)

(72) Inventeurs:
• **CARLES, Maurice**
F-26700 Pierrelatte (FR)

• **GOUCHET, Alain**
F-78000 Versailles (FR)
• **PERRE, Christian**
F-26700 Pierrelatte (FR)

(74) Mandataire: **Des Termes, Monique et al**
Société Brevatome
25, rue de Ponthieu
75008 Paris (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 386 436 **US-A- 3 676 182**
US-A- 3 969 549 **US-A- 4 522 843**

EP 0 578 736 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention a pour objet un procédé de traitement de produits en papier par des substances chimiques variées.

Les papiers, notamment les papiers fabriqués industriellement à partir de bois, subissent au cours du temps des dommages qui sont dus en particulier à la dégradation des molécules de cellulose par des réactions d'hydrolyse et/ou d'oxydation, conduisant à l'accumulation de substances acides qui contribuent au phénomène de dégradation du papier avec perte de résistance mécanique. Les documents en papier tels que les livres, les journaux et les manuscrits, deviennent donc au bout d'un certain temps non consultables.

On peut toutefois traiter des documents en papier ayant subi une telle dégradation pour les rendre réutilisables. Ces traitements consistent à apporter dans la structure du papier des agents neutralisant l'acidité ou d'autres substances chimiques appropriées permettant de restaurer les propriétés du papier.

Les procédés connus de ce type tels que ceux décrits dans US-A- 3 939 091, CA-A- 911 110, US-A-3 676 182 et EP-A-0 386 436 font appel pour la plupart à l'utilisation de solvants organiques liquides dans lequel est dissoute la substance active à apporter ; les solvants liquides peuvent être par exemple des hydrocarbures, des hydrocarbures halogénés comme les chlorofluorocarbones, des alcools ou leurs mélanges. On peut aussi apporter directement la substance dans la structure du papier à l'état gazeux comme il est décrit dans US-A- 3 969 549 et US-A- 3 771 958.

Les procédés utilisant des solvants organiques liquides tels que les chlorofluorocarbones présentent certains inconvénients.

En effet, il est nécessaire de déshydrater le papier avant traitement, ce qui fragilise le papier et allonge la durée globale de l'opération. Après le traitement, on doit effectuer un séchage relativement long pour éliminer le solvant liquide. On doit de plus recycler ce solvant afin de respecter les normes impératives d'utilisation et de rejet liées à l'emploi des chlorofluorocarbones. De plus, ces solvants peuvent causer des dommages aux ouvrages en papier traités tels que les livres, par exemple dégrader les encres, les reliures etc., ce qui impose ensuite certaines vérifications et un reconditionnement manuel des livres après traitement. De plus, les chlorofluorocarbures, qui sont des solvants liquides très utilisés actuellement, seront interdits en utilisation et en fabrication d'ici 1995.

Dans le cas, où l'on utilise la substance active sous forme gazeuse, sans solvant, l'inconvénient majeur est la nécessité d'utiliser des installations de dimensions très importantes en raison de la très faible densité de molécules actives, installations qui devront de plus être situées en milieu industriel car ces substances actives gazeuses sont de manipulation délicate, ce qui pénalise l'investissement sans répondre à la demande actuelle du marché plus favorable aux installations locales de petite taille.

En effet, le nombre de livres et documents divers nécessitant un tel traitement est très élevé puisqu'il se chiffre par millions, mais étant donné que ces livres et ouvrages sont disséminés dans de nombreux endroits, il est plus avantageux de pouvoir réaliser le traitement dans des installations de taille moyenne sur les lieux-mêmes où se trouvent ces livres et ces documents.

Aussi, d'autres recherches ont été effectuées en vue de trouver un procédé de traitement de produits en papier, qui pallie les divers inconvénients des procédés connus.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de traitement de produits en papier, qui ne nécessite aucun prétraitement ou post-traitement des papiers traités, qui ne pose aucun problème de solvant et qui ne pénalise pas par ailleurs la structure des documents traités.

Selon l'invention, le procédé de traitement de produits en papier par au moins une substance active, se caractérise en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

1°) mettre en contact les produits en papier avec seulement un fluide dense à une température T_1 et à une pression P_1 au moins égale à la pression critique P_c du fluide, ce fluide étant sous forme de gaz à la pression et à la température ambiantes et étant relativement inerte vis-à-vis des produits en papier ;

2°) mettre en contact les produits en papier ainsi traités avec le fluide dense à une température T_2 et une pression P_2 au moins égale à la pression critique P_c du fluide, le fluide dense contenant en solution ou en suspension au moins une substance active, pour imprégner de substance(s) active(s) les produits en papier ; et

3°) interrompre le traitement par le fluide dense pour ramener les produits en papier à la pression atmosphérique et éliminer de ceux-ci le fluide dense sous forme de gaz.

Dans le procédé de l'invention, on extrait ainsi, dans la première étape, par le fluide dense, les produits de dégradation du papier, puis on imprègne dans la deuxième étape, la structure du papier, ouverte par ce nettoyage et gonflée par le fluide dense, de principes actifs neutralisants et/ou renforçateurs.

Selon une variante de réalisation de l'invention, le procédé comprend de plus au moins une étape complémentaire consistant à mettre en contact, après la deuxième étape, les produits en papier imprégnés d'une première substance active, avec le fluide dense à une température T_3 et une pression P_3 au moins égale à P_c , le fluide dense contenant

une autre substance active que celle utilisée dans la deuxième étape.

Dans les différentes étapes, on peut utiliser des pressions $P_1, P_2, P_3 \dots P_n$ et des températures $T_1, T_2, T_3 \dots T_n$ identiques ou différentes.

Par ailleurs, on peut répéter une, deux ou trois fois l'ensemble des étapes comprenant la première étape, la deuxième étape, et éventuellement la (les) étape(s) complémentaire(s) de traitement des produits en papier.

Selon l'invention, on a trouvé que le fait de réaliser au moins deux étapes dont une première étape de nettoyage et une deuxième étape de traitement par une substance active, permettait de neutraliser efficacement l'acidité du papier et de régler le pH du papier à une valeur appropriée, l'efficacité de la deuxième étape et des autres étapes éventuelles étant améliorée par la réalisation de la première étape d'extraction dans le fluide dense des produits de dégradation du papier.

De préférence, avec certains types de papier, on réalise ces étapes du procédé de façon à obtenir en fin de traitement des produits en papier ayant un pH de 7 à 8,5 afin de ne pas dégrader, par un effet trop basique, l'encollage de surface des feuilles de papier.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, on peut effectuer les trois étapes suivantes de traitement par le fluide dense :

- 1) mettre en contact les produits en papier avec le fluide dense sous pression à une température T_1 et une pression P_1 pour extraire dans le fluide dense les produits de dégradation du papier ;
- 2) mettre ensuite en contact les produits en papier avec le fluide dense contenant une première substance active, à une température T_2 et une pression P_2 , et
- 3) mettre en contact les produits en papier avec un fluide dense contenant une deuxième substance active, à une température T_3 et une pression P_3 .

Cette succession d'étapes peut être répétée une ou plusieurs fois pour améliorer le résultat sur certains types de papier et permettre une meilleure optimisation de l'effet neutralisant, donc du pH final.

Selon l'invention, on entend par fluide dense, un fluide sous une pression P supérieure à la pression critique P_c de ce fluide, qui est de préférence dans des conditions de température T proches de la température critique T_c du fluide, cette température et cette pression étant choisies pour conférer au fluide un pouvoir d'extraction élevé vis-à-vis des produits de dégradation du papier et un pouvoir de dissolution ou de transport élevé vis-à-vis de la ou des substances actives utilisées.

Ce fluide dense peut être choisi par exemple parmi le gaz carbonique, l'hexafluorure de soufre, l'ammoniac, les hydrocarbures saturés, et l'oxyde nitreux.

De préférence, on utilise le gaz carbonique car il est non toxique, ininflammable, peu réactif et peu onéreux. Par ailleurs, ses conditions surcritiques sont très accessibles puisque ses pression et température critiques sont respectivement de 7,3MPa et 31°C.

Selon l'invention, le fluide dense peut être à l'état subcritique ou surcritique.

On entend par fluide subcritique, un fluide à une température T inférieure à la température critique T_c du fluide, ce qui dans le procédé de l'invention correspond à l'état liquide, puisque la pression ($P_1, P_2, P_3 \dots P_n$) du fluide est toujours supérieure à la pression critique P_c .

On entend par fluide surcritique, un fluide dont la température T est supérieure à la température critique, ce qui dans le procédé de l'invention correspond à l'état supercritique puisque la pression $P_1, P_2, P_3 \dots P_n$ du fluide est toujours supérieure à la pression critique.

Sur la figure 1 annexée, on a représenté le diagramme d'état pression (en MPa) - température (en °C) du gaz carbonique CO_2 . Ainsi, on voit que le point critique du CO_2 correspond à une température de 31°C et une pression de 7,3MPa.

Aussi, Le fluide surcritique à l'état supercritique conforme à l'invention, correspond à la zone hachurée A.

Le fluide subcritique à l'état liquide, conforme à l'invention correspond à la zone hachurée B.

En dehors de ces domaines, le CO_2 existe sous forme de gaz dans la zone référencée C, sous forme liquide dans la zone référencée B', et sous forme solide dans la zone référencée D.

Selon les conditions de pression et de température choisies dans les zones A et B, on peut régler la densité de molécules du fluide et de ce fait le pouvoir solvant du fluide vis-à-vis des produits de dégradation du papier et des substances actives utilisées.

Dans toutes les étapes du procédé de l'invention, on utilise un fluide dans des conditions de pression (P_1, P_2, P_3 ou P_n) et de température (T_1, T_2, T_3 ou T_n) suffisantes pour, d'une part, lui conférer une certaine densité de molécules permettant un pouvoir de dissolution ou une transportabilité suffisant et, d'autre part, optimiser ce pouvoir solvant et cette transportabilité pour qu'il ne soit pas pénalisant vis-à-vis des produits en papier, en particulier vis-à-vis de l'encre et des reliures traités.

La pression P_1, P_2, P_3 ou P_n peut être choisie par exemple dans l'intervalle de 6 à 50MPa, de préférence 10 à

20MPa et mieux encore 10-15MPa. La température T_1 , T_2 , T_3 ou T_n peut être par exemple de 10 à 300°C, de préférence de 20 à 100°C, et mieux encore de 30 à 60°C.

Selon l'invention, on effectue de préférence toutes les étapes de mise en contact des produits en papier avec le fluide dense en régime dynamique.

Avantageusement, on utilise dans chaque étape 1 à 100kg de fluide dense par kg de produits à traiter.

Dans certains cas, on peut de plus améliorer la diffusion du fluide dense dans les produits en papier à traiter en faisant varier périodiquement la pression du fluide dense de P autour de P_1 , P_2 , P_3 ou P_n .

La variation de pression P peut représenter environ 10% de P_1 , P_2 , P_3 ou P_n sur une période de 5 à 50 secondes.

Dans le procédé de l'invention, le choix du fluide dense décrit ci-dessus présente de nombreux avantages.

En effet, il permet d'obtenir un pouvoir de dissolution modulable selon la pression P_1 , P_2 , P_3 ... P_n et la température T_1 , T_2 , T_3 ... T_n utilisées, et donc d'avoir une optimisation entre la solubilité des substances actives et la non agressivité vis-à-vis des matières traitées, non seulement le papier, mais surtout les couvertures, reliures, l'encre etc ..., tout en améliorant le mécanisme d'imprégnation des matières par les substances actives.

Ce fluide peut être éliminé facilement en fin de traitement en abaissant la pression pour le ramener à l'état gazeux.

A l'état dense, il a une viscosité faible, ce qui permet de diminuer la dépense énergétique nécessaire pour sa mise en mouvement, tout en bénéficiant d'un comportement amélioré en milieu poreux.

Il a de plus un pouvoir diffusionnel élevé, ce qui permet des cinétiques de traitement plus élevées ainsi qu'une plus grande homogénéité du traitement, notamment dans le cas de livres fermés et empilés.

On peut aussi noter que le procédé de l'invention ne nécessite aucun prétraitement et aucune phase de finition telle qu'un séchage ou une élimination du solvant, puisque ce dernier peut être éliminé facilement sous forme gazeuse à la pression et à la température ambiantes en fin de traitement.

De plus, lorsque l'on utilise du gaz carbonique, il s'agit d'un solvant apolaire pouvant favoriser la formation de ponts hydrogène entre les fibres de cellulose lors du processus de renforcement. Par ailleurs, ce solvant peut être humidifié afin de limiter son effet asséchant sur le papier.

Les produits traités par le procédé de l'invention peuvent donc être directement récupérés puis utilisés dès la fin du traitement.

Le fluide utilisé dans l'invention est choisi en fonction des substances actives utilisées et des produits à traiter de façon à avoir un pouvoir solvant élevé pour ces substances tout en étant inerte vis-à-vis des produits à traiter afin de ne pas les dégrader.

On utilise avantageusement le dioxyde de carbone CO_2 , notamment à l'état supercritique.

Les substances actives utilisées dans la deuxième étape et dans les étapes complémentaires éventuelles peuvent être de différents types et dépendent en particulier des produits à traiter et de leur degré de dégradation. On peut utiliser des substances capables de neutraliser l'acidité des papiers, de renforcer leur structure ou de leur conférer d'autres propriétés. On peut bien entendu utiliser un mélange de diverses substances.

Les substances actives capables de neutraliser l'acidité du papier sont en particulier les carbonates organiques de métaux alcalinoterreux, par exemple les alkylcarbonates de magnésium, les oxydes de métaux alcalinoterreux ou assimilés tels que l'oxyde de magnésium et l'oxyde de zinc, produits connus et utilisés actuellement dans les procédés par solvant.

Selon l'invention, on peut aussi utiliser de nouvelles substances actives plus spécifiques, développées actuellement par la Société française Hoechst tels que

- des silices greffées pour avoir un effet neutralisant, et dont l'effet renforçateur est fonction de la taille du grain de silice, de la nature de la longueur des greffons organiques (série HIGHLINK);
- des produits de type "polymères" tels que, par exemple, les polyvinyl butyrique ayant surtout un effet renforçateur.

Les principes actifs de type "polymères" peuvent être transportés et imprégnés soit directement, soit sous forme de précurseurs (monomères par ex.) et polymérisés in-situ après imprégnation. Dans ce dernier cas, la quantité imprégnée doit être bien ajustée et très homogène afin d'éviter les surcharges et donc les polymérisations non désirables entre feuilles par exemple. Les fluides denses sous pression peuvent favoriser ces mécanismes par leur pouvoir solvant ajustable, leur faible viscosité et leur diffusivité élevée.

Dans le cas des silices greffées, on utilise de préférence des grains de très petit diamètre, par exemple inférieur ou égal à 10nm, pour favoriser les effets renforçateurs et neutralisants.

L'emploi de silices greffées, notamment avec du CO_2 , est particulièrement intéressant car on peut obtenir l'effet neutralisant et renforçateur par création de ponts hydrogène.

Lorsque la substance active n'est pas directement soluble dans le fluide dense, utilisé, on peut la dissoudre dans un solvant auxiliaire qui peut être soluble ou non dans le fluide dense.

A titre d'exemple de solvants utilisables, on peut citer l'eau et les alcools tels que l'éthanol, le méthanol, l'alcool isopropylique, etc.

De préférence, on utilise des alcools lourds ayant au moins 3 atomes de carbone, par exemple l'alcool isopropylique, car ils sont moins pénalisants pour les autres structures des livres telles que les encres, que les alcools plus légers.

Lorsqu'on utilise un tel solvant auxiliaire, on ne peut plus parler de solubilité directe de la substance active dans le fluide dense, mais de solubilité indirecte ou de transportabilité de la substance active et de son solvant par le fluide dense sous pression. Le solvant contient la substance active et l'ensemble est dissous ou transporté par le fluide dense sous pression.

Dans ce cas, l'utilisation du fluide dense sous pression permet de diminuer sensiblement la quantité de solvant liquide en contact avec le papier.

Dans le procédé de l'invention, la(les) substance(s) active(s) peuvent être incluses dans la matière fibreuse ou poreuse à traiter, soit par réaction directe avec cette matière, soit grâce à un traitement approprié qui la transforme en une forme retenue par la matière à traiter, soit par capillarité ou absorption directe dans cette matière lorsque cette dernière présente une affinité particulière pour la substance active.

Les traitements capables de modifier la substance active pour qu'elle soit retenue dans la matière à traiter, peuvent consister en un traitement chimique ou physicochimique, conduisant par exemple à une isomérisation, une polymérisation ou d'autres réactions.

A titre d'exemples de traitements, on peut citer les traitements chimiques ou photochimiques, l'irradiation, les traitements thermiques etc.

Ce traitement peut être également effectué en fin d'opération, après élimination du fluide dense.

L'invention a également pour objet une installation de mise en oeuvre du procédé décrit ci-dessus. Cette installation comprend :

- une enceinte de traitement dans laquelle on peut disposer les produits en papier à traiter,
- des moyens pour introduire et mettre en circulation dans l'enceinte le fluide dense à la pression et à la température voulues,
- des moyens pour ajouter une ou (des) substance(s) active(s) au fluide dense avant son entrée dans l'enceinte, et
- des moyens pour recueillir le fluide dense sortant de l'enceinte et le recycler dans l'enceinte après avoir ajusté sa pression et sa température aux valeurs voulues et l'avoir rechargé éventuellement de substance(s) active(s).

Avantageusement, les moyens pour ajouter la(les) substance(s) active(s) au fluide dense sont constitués par un contacteur statique (autoclave à charge statique), un injecteur ou une colonne dans laquelle circulent à contre-courant le fluide dense et une phase liquide comprenant la(les) substance(s) active(s).

De préférence, l'installation comprend de plus des moyens pour ramener l'enceinte de traitement à la pression atmosphérique en évacuant le fluide dense et des moyens pour faire varier périodiquement la pression du fluide dense autour de P_1 , P_2 , P_3 ou P_n .

L'installation peut aussi comprendre de plus des moyens pour humidifier le fluide dense avant son entrée dans l'enceinte, de façon à limiter son léger effet asséchant sur le papier.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit en référence au dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 déjà décrite représente le diagramme d'état du CO_2 , et
- la figure 2 représente une installation de traitement pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention.

Sur la figure 2, on voit que cette installation comprend une enceinte de traitement (1) dans laquelle on peut disposer les matières à traiter (2) telles que des livres. Le fluide dense contenant ou non la ou les substances actives utilisées pour le traitement peut être introduit dans cette enceinte (1) à partir d'un récipient de stockage (3) après avoir été amené à la pression P voulue par le compresseur (5) et à la température T voulue par l'échangeur de chaleur (7), puis avoir été chargé éventuellement de substance(s) active(s) dans le contacteur (9) dans lequel il est mis en contact en statique, par injection ou à contre-courant avec la substance active introduite par la conduite (11) et évacuée par la conduite (13). A la sortie du contacteur (9), le fluide dense contenant la ou les substances actives est introduit par la conduite (15) dans l'enceinte de traitement (1). A la sortie de l'enceinte de traitement (1), ce fluide est recyclé sans perte de pression autre que les pertes de charge, à l'entrée de l'enceinte (1) par la conduite (17), le circulateur (18), l'échangeur de chaleur (7) et le contacteur (9) où il est rechargé en substance active.

En fin d'opération, le fluide dense sortant de l'enceinte de traitement (1) est évacué par la conduite (21), puis détendu par la vanne de détente (23) et recyclé dans le récipient de stockage (3) après séparation des substances actives (SA) dans le séparateur (25) et refroidissement dans l'échangeur de chaleur (27).

Selon une variante de réalisation de cette installation, on supprime la conduite de recyclage (17) et le recirculateur (18). Dans ce cas, pendant le traitement, on recycle le fluide dense par l'intermédiaire de la vanne (23) dans le récipient

de stockage (3) en réglant cette vanne pour maintenir la pression de traitement à la valeur désirée. Le fluide dense est ensuite réintroduit dans l'enceinte (1) à partir du récipient de stockage (3) par l'intermédiaire du compresseur (5) de l'échangeur de chaleur (7) et du contacteur (9).

Ce traitement nécessite un taux de solvant en CO_2 allant de 1 à 100kg de CO_2 /kg de produit traité.

En fin de traitement, le compresseur (5) est arrêté et la boucle de traitement est décomprimée par la vanne de détente (23) comme précédemment.

Lorsqu'on veut faire osciller la pression de traitement autour de P_1 , ceci est assuré par une régulation appropriée du circulateur (18) ou de la vanne (23), pour avoir un régime de traitement pulsé.

En cas d'humidification du fluide dense, on ajoute en série dans le circuit un deuxième contacteur (9') identique au contacteur (9).

Les exemples suivants sont donnés à titre non limitatif pour illustrer le procédé de l'invention.

Tous ces exemples se rapportent à un traitement de désacidification du papier effectué sur différents livres représentatifs de la diversité des papiers, des encres, des colles et reliures rencontrés dans la réalité.

Exemple 1.

Dans cet exemple, on dispose les Livres fermés et empilés dans l'enceinte de traitement (1) et on effectue un premier traitement du papier par du CO_2 supercritique à une pression P_1 de 20MPa et une température T_1 de 40°C avec un taux de CO_2 correspondant au total à 25kg de CO_2 par kg de livres, puis un deuxième le traitement de désacidification du papier en utilisant comme substance active du carbonate de méthyléthyl magnésium (CMM) dans du CO_2 supercritique à une pression P_2 et une température T_2 identiques à P_1 et T_1 .

La substance active, c'est-à-dire le carbonate de méthyléthyl magnésium, est dissoute au préalable dans un mélange de méthanol et d'éthanol pour former une solution à 20% de carbonate.

On introduit cette solution dans le contacteur (9) où elle se dissout dans le CO_2 supercritique pour former du CO_2 supercritique contenant environ 1% en poids de solution de carbonate de méthyléthyl magnésium. Après 4h de traitement, soit un taux de fluide dense de 30kg/kg de produit, on mesure le pH du papier et on évalue la réserve alcaline constituée (en méq d'acide nécessaires pour neutraliser le papier).

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau joint.

Dans ce tableau, on a également mentionné le pH du papier avant traitement ainsi que le pH après le premier traitement par du CO_2 seul dans les mêmes conditions supercritiques.

Les mesures de pH ont été effectuées par une méthode normalisée, sous le contrôle de la Bibliothèque de France.

Exemples 2 et 3.

Dans ces exemples, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais on utilise un autre lot de livres de nature de papier différente dont le pH avant traitement est différent. Les résultats obtenus sont également donnés dans le tableau joint.

Exemples 4 et 5.

Dans ces exemples, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 mais on utilise comme substance active de la silice greffée par un produit organique et on l'introduit dans le contacteur (9) également sous la forme d'une solution dans de l'éthanol.

Les résultats obtenus sont donnés également dans le tableau joint.

Les résultats de ce tableau montrent que l'on peut former une réserve alcaline importante, nettement au dessus de la norme de 200meq retenue pour ce type de traitement.

Par ailleurs, on a constaté que le traitement était homogène et que les dégradations des livres étaient très légères et réversibles sur les cuirs et les parties très chargées en encre telles que les photographies.

Exemple 6.

Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais en travaillant à une pression plus basse (13MPa) et à une température de 40°C et en ne réalisant pas la première étape de traitement par CO_2 seul.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau joint.

Exemple 7.

Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais en travaillant à une pression plus

basse, 13MPa, et à une température de 40°C, dans les deux étapes de traitement.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau joint.

Ce tableau montre que, dans ces conditions de basse pression, l'effet neutralisant est fortement amélioré par un traitement en deux étapes.

5 De plus, l'avantage de la pression basse, donc d'un pouvoir solvant du CO₂ mieux ajusté, est démontré par l'absence de dégradations sur les livres.

Cet exemple montre un des intérêts de l'invention qui est la possibilité de moduler par la pression le pouvoir solvant du fluide dense de façon à conserver la transportabilité de la substance active sans que ce pouvoir solvant ait un effet dégradant sur le livre.

10 L'extrait obtenu par CO₂ supercritique seul lors de la première étape est biphasique avec :

- une phase aqueuse incolore ayant un pH acide de 3,4,
- une phase organique jaune et pâteuse de composition complexe (plus de 50 composés en chromatographie en phase gazeuse).

15

Exemple 8.

Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour traiter des livres ayant des natures de papier différentes, dans les mêmes conditions de pression et température que celles des exemples 6 et 7, mais avec répétitions des différentes étapes :

20

- étape 1 - extraction par CO₂ SC seul,
- étape 2 - imprégnation du CMM par CO₂ SC
- étape 3 - identique à l'étape 1
- 25 - étape 4 - identique à l'étape 2.

Les résultats obtenus sont également donnés dans le tableau joint.

Les résultats obtenus dans cet exemple montrent bien l'intérêt de la répétition des étapes pour certains types de papier.

30

Bien que dans ces exemples, on ait illustré uniquement l'emploi de CO₂ supercritique, il va de soi que l'on peut utiliser bien d'autres fluides à condition qu'ils soient gazeux à la pression et à la température ambiantes, et relativement inertes vis-à-vis des matières traitées.

35

40

45

50

55

TABLEAU

EX	Fluide dense	composé actif	nature de la pâte du pa- pier	pH avant traite- ment	étape 1 CO ₂ seul pH après	étape 2 CO ₂ et com- posé actif pH après	répétition étapes 1 et 2 pH après	réserve alcaline (meq)
1	CO ₂ supercritique	CMM		7,0	7,2	8,7	non	360
2	"	"		6,45	6,5	6,75	non	non
3	"	"		6,95	7,15	7,4	non	18
4	"	Si greffée		7,0	7,0	8,3	non	870
5	"	"		6,22	6,25	6,65	non	non
6	"	CMM		4,7	pas d'étape 1	4,8	non	non
7	"	CMM	mécanique	5,1	5,0	6,5	non	non
8	"	CMM	chimique	4,7	5,0	5,6	7,2	traces
9	"	CMM	chimique	5,6	4,9	6,0 à 7,0	8,0	280

Revendications

1. Procédé de traitement de produits en papier par au moins une substance active, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

1°) mettre en contact les produits en papier seulement avec un fluide dense à une température T_1 et à une pression P_1 au moins égale à la pression critique P_c du fluide, ce fluide étant sous forme de gaz à la pression et à la température ambiantes et étant relativement inerte vis-à-vis des produits en papier ;

2°) mettre en contact les produits en papier ainsi traités avec le fluide dense à une température T_2 et une pression P_2 au moins égale à la pression critique P_c du fluide, le fluide dense contenant en solution ou en suspension au moins une substance active, pour imprégner de substance(s) active(s) les produits en papier ; et

3°) interrompre le traitement par le fluide dense pour ramener les produits en papier à la pression atmosphérique et éliminer de ceux-ci le fluide dense sous forme de gaz.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape complémentaire consistant à mettre en contact, après la deuxième étape, les produits en papier imprégnés d'une première substance active avec le fluide dense à une température T_3 et une pression P_3 au moins égale à P_c , le fluide dense contenant une autre substance active que celle utilisée dans la deuxième étape.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on répète 1, 2 ou 3 fois l'ensemble des étapes comprenant la première étape, la deuxième étape, et éventuellement la(les) étape(s) complémentaire(s) de traitement des produits en papier.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les températures T_1 , T_2 , $T_3 \dots T_n$ et les pressions P_1 , P_2 , $P_3 \dots P_n$ utilisées dans ces différentes étapes peuvent être identiques ou différentes.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on réalise les étapes de traitement dans le fluide dense de façon à obtenir en fin de traitement des produits en papier ayant un pH de 7 à 8,5.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le fluide dense est choisi parmi le gaz carbonique, l'hexafluorure de soufre, l'ammoniac, les hydrocarbures saturés et l'oxyde nitreux.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la substance active est choisie parmi les agents neutralisants et/ou les agents de renforcement de la structure du papier.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la substance active est choisie parmi les carbonates organiques de métaux alcalinoterreux, les oxydes de métaux alcalinoterreux, l'oxyde de zinc, les silices greffées par des produits organiques, les polymères et les précurseurs de polymères.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la substance active est dissoute dans un solvant auxiliaire.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le solvant auxiliaire est un alcool lourd ou de l'eau.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les étapes de mise en contact des produits en papier avec le fluide dense sont effectuées au régime dynamique.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'on utilise dans chaque étape 1 à 100kg de fluide dense par kg de produits à traiter.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la substance active réagit avec les produits à traiter.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la substance active est telle qu'elle peut être transformée par un traitement approprié en une forme retenue par les produits à traiter et en ce que l'on réalise un tel traitement avant ou après élimination du fluide dense.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le traitement est un traitement chimique ou photochimique, un traitement d'irradiation ou un traitement thermique.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que lors des mises en contact des produits en papier avec le fluide dense on fait varier périodiquement la pression du fluide dense de ΔP autour de P_1 , P_2 , P_3 ou P_n .

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la variation de pression ΔP représente 10% de P_1 , P_2 , P_3 ou P_n .

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que la pression P_1 , P_2 , P_3 ou P_n est de 6 à 50MPa et la température T_1 , T_2 , T_3 ou T_n est de 10 à 300°C.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le fluide dense est du CO_2 supercritique.

20. Installation de mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- une enceinte (1) de traitement dans laquelle on peut disposer les produits en papier (2) à traiter,
- des moyens (5,7) pour introduire et mettre en circulation dans l'enceinte le fluide dense à la pression et à la température voulues,
- des moyens (9) pour ajouter une (ou des) substance(s) active(s) au fluide dense avant son entrée dans l'enceinte, et
- des moyens (17, 18) pour recueillir le fluide dense sortant de l'enceinte et le recycler dans l'enceinte après avoir ajusté sa pression et sa température aux valeurs voulues et l'avoir rechargé éventuellement de substance(s) active(s).

21. Installation selon la revendication 20, caractérisée en ce que les moyens (9) pour ajouter la(les) substance(s) active(s) au fluide dense sont constitués par un contacteur statique, un injecteur ou une colonne dans laquelle circulent à contre-courant le fluide dense et une phase liquide comprenant la(les) substance(s) active(s).

22. Installation selon l'une quelconque des revendications 20 et 21 caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens (23) pour ramener l'enceinte de traitement à la pression atmosphérique en évacuant le fluide dense.

23. Installation selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens (9') pour humidifier le fluide dense avant son entrée dans l'enceinte.

24. Installation selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens (18,23) pour faire varier périodiquement la pression du fluide dense autour de P_1 , P_2 , P_3 ou P_n .

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Papierprodukten durch wenigstens eine aktive Substanz, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die folgenden Schritte umfaßt:

- 1°) die Produkte nur mit einem dichten Fluid in Kontakt zu bringen, bei einer Temperatur T_1 und bei einem wenigstens dem kritischen Druck P_c des Fluids gleichen Druck P_1 , wobei dieses Fluid bei Umgebungsdruck und -temperatur gasförmig ist und relativ inert ist gegenüber Papierprodukten;
- 2°) die so bei einer Temperatur T_2 und einem wenigstens dem kritischen Druck P_c des Fluids gleichen Druck P_2 behandelten Papierprodukte in Kontakt zu bringen mit dem dichten Fluid, wobei das dichte Fluid als Lösung oder als Suspension wenigstens eine aktive Substanz enthält, um die Papierprodukte mit aktiver Substanz bzw. aktiven Substanzen zu imprägnieren; und
- 3°) die Behandlung durch das dichte Fluid zu unterbrechen, um die Papierprodukte wieder auf den atmosphärischen Druck zu bringen und das dichte Fluid in Form von Gas entweichen zu lassen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens einen zusätzlichen Schritt umfaßt, darin

bestehend, nach dem zweiten Schritt die mit einer ersten aktiven Substanz imprägnierten Papierprodukte bei einer Temperatur T_3 und einem wenigstens dem kritischen Druck P_c des Fluids gleichen Druck P_3 in Kontakt zu bringen mit dem dichten Fluid, wobei das dichte Fluid eine andere aktive Substanz enthält als die im zweiten Schritt verwendete.

- 5
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man 1, 2 oder 3 mal die Gesamtheit der Schritte wiederholt, die den ersten Schritt, den zweiten Schritt und eventuell den (die) zusätzlichen Schritt(e) zur Behandlung der Papierprodukte umfassen.
- 10
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die in diesen verschiedenen Schritten angewendeten Temperaturen $T_1, T_2, T_3 \dots T_n$ und Drücke $P_1, P_2, P_3 \dots P_n$ genau gleich oder unterschiedlich sein können.
- 15
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlungsschritte in dem dichten Fluid derart durchführt, daß man am Ende der Behandlung Papierprodukte erhält, die einen pH von 7 bis 8,5 haben.
- 20
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das dichte Fluid ausgewählt wird unter dem Kohlendioxid, dem Schwefelhexafluorid, dem Ammoniak, den Grenzkohlenwasserstoffen und dem Stickstoffoxid.
- 25
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Substanz ausgewählt wird unter den Neutralisatoren und/oder den Verstärkungs- bzw. Festigungsmitteln der Papierstruktur.
- 30
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Substanz ausgewählt wird unter den organischen Carbonaten von erdalkalischen Metallen, den Oxiden von erdalkalischen Metallen, dem Zinkoxid, den durch organische Produkte veredelten Kieselsäuren bzw. Siliciumdioxiden, den Polymeren und den Vorläufern von Polymeren.
- 35
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Substanz aufgelöst wird in einem Hilfslösungsmittel.
- 40
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Hilfslösungsmittel ein schwerer Alkohol oder Wasser ist.
- 45
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schritte zum Herstellen des Kontakts der Papierprodukte mit dem dichten Fluid im dynamischen Bereich bzw. Betrieb erfolgen.
- 50
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man in jedem Schritt 1 bis 100 kg dichtes Fluid pro kg der zu behandelnden Produkte verwendet.
- 55
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Substanz mit den zu behandelnden Produkten reagiert.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Substanz derart ist, daß sie durch eine geeignete Behandlung umgewandelt werden kann in eine Form, in der sie zurückgehalten wird durch die zu behandelnden Produkte, und daß man eine solche Behandlung vor oder nach der Eliminierung des dichten Fluids durchführt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung eine chemische oder photochemische Behandlung, eine Bestrahlungsbehandlung oder eine Wärmebehandlung ist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man beim Herstellen des Kontakts zwischen den Papierprodukten und dem dichten Fluide periodisch den Druck des dichten Fluids um P_1, P_2, P_3 oder P_n herum um ΔP verändert.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckveränderung ΔP 10% von P_1, P_2, P_3 oder P_n darstellt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck P_1 , P_2 , P_3 oder P_n 6 bis 50 MPa beträgt und die Temperatur T_1 , T_2 , T_3 oder T_n 10 bis 300°C beträgt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das dichte Fluide superkritisches CO_2 ist.

20. Anlage zur Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie umfaßt:

- einen Behandlungsbehälter (1), in den man die zu behandelnden Papierprodukte (2) geben kann,
- Einrichtungen (5, 7) zum Einleiten des dichten Fluids in den Behälter und zu dessen Zirkulation bzw. Umwälzung mit den gewünschten Temperatur- und Druckwerten,
- Einrichtungen (9), um dem dichten Fluid vor seiner Einleitung in den Behälter eine (oder mehrere) aktive Substanz(en) beizugeben, und
- Einrichtungen (17, 18), um das aus dem Behälter austretende dichte Fluide zu sammeln und zurückzuführen in den Behälter, nachdem sein Druck und seine Temperatur wieder an die gewünschten Werte angeglichen wurden und nachdem es eventuell wieder mit aktiver Substanz bzw. Substanzen versehen wurde.

21. Anlage nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtungen (9) zum Beimischen besagter aktiver Substanz(en) zu dem dichten Fluid gebildet werden durch eine statische Kontakteinrichtung, einen Injektor oder eine Kolonne, in der das dichte Fluid und eine die aktive(n) Substanz(en) enthaltende flüssige Phase mit Gegenströmung zirkulieren.

22. Anlage nach Anspruch 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie Einrichtungen (23) umfaßt, um den Behandlungsbehälter durch Entleeren des dichten Fluids wieder auf den atmosphärischen Druck zu bringen.

23. Anlage nach Anspruch 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie Einrichtungen (9') zum Befeuchten des dichten Fluids vor seinem Eintritt in den Behälter umfaßt.

24. Anlage nach Anspruch 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß sie Einrichtungen (18, 23) zum periodischen Verändern des Drucks des dichten Fluids um P_1 , P_2 , P_3 oder P_n herum umfaßt.

Claims

1. Process for the treatment of paper products by an least one active substance, characterized in that it comprises the following successive stages:

1) contacting the paper products with one dense fluid at a temperature T_1 and a pressure P_1 at least equal to the critical pressure P_c of the fluid, said fluid being in the form of a gas at ambient pressure and temperature and being relatively inert with respect to the paper products;

2) contacting the thus treated paper products with the dense fluid at a temperature T_2 and a pressure P_2 at least equal to the critical pressure P_c of the fluid, the dense fluid containing in solution or in suspension at least one active substance, in order to impregnate the paper products with the active substance or substances; and

3) interrupting the treatment by the dense fluid in order to restore the paper products to atmospheric pressure and eliminate therefrom the dense fluid in gaseous form.

2. Process according to claim 1, characterized in that it comprises at least one complementary stage consisting of contacting, following the second stage, the paper products impregnated with a first active substance with the dense fluid at a temperature T_3 and a pressure P_3 at least equal to P_c , the dense fluid containing an active substance other than that used in the second stage.

3. Process according to either of the claims 1 and 2, characterized in that all the stages including the first stage, the second stage and optionally the complementary paper product treatment stage or stages are repeated one, two or three times.

4. Process according to any one of the claims 1 to 3, characterized in that the temperatures $T_1, T_2, T_3 \dots T_n$ and the pressures $P_1, P_2, P_3 \dots P_n$ used in these different stages can be the same or different.
- 5 5. Process according to any one of the claims 1 to 4, characterized in that the treatment stages are performed in the dense fluid in such a way as to obtain at the end of the treatment paper products with a pH of 7 to 8.5.
6. Process according to any one of the claims 1 to 5, characterized in that the dense fluid is chosen from among carbon dioxide gas, sulphur hexafluoride, ammonia, saturated hydrocarbons and nitrous oxide.
- 10 7. Process according to any one of the claims 1 to 5, characterized in that the active substance is chosen from among neutralizing agents and/or strengthening agents for the structure of the paper.
8. Process according to claim 7, characterized in that the active substance is chosen from among organic carbonates of alkaline earth metals, oxides of alkaline earth metals, zinc oxide, silicas grafted by organic products, polymers and precursors of polymers.
- 15 9. Process according to any one of the claims 1 to 8, characterized in that the active substance is dissolved in an auxiliary solvent.
- 20 10. Process according to claim 9, characterized in that the auxiliary solvent is a heavy alcohol or water.
11. Process according to any one of the claims 1 to 3, characterized in that the stages of contacting the paper products with the dense fluid are performed under dynamic conditions.
- 25 12. Process according to claim 11, characterized in that in each stage use is made of 1 to 100 kg of dense fluid per kg of products to be treated.
13. Process according to any one of the claims 1 to 9, characterized in that the active substance reacts with the products to be treated.
- 30 14. Process according to any one of the claims 1 to 12, characterized in that the active substance is such that it can be transformed by an appropriate treatment into a form retained by the products to be treated and in that such a treatment is performed before or after eliminating the dense fluid.
- 35 15. Process according to claim 14, characterized in that the treatment is a chemical, photochemical, irradiation or thermal treatment.
16. Process according to any one of the claims 1 to 12, characterized in that during the contacting operation of the paper products with the dense fluid, it is possible to periodically vary the pressure of the dense fluid by ΔP around P_1, P_2, P_3 or P_n .
- 40 17. Process according to claim 16, characterized in that the pressure variation ΔP represents 10% of P_1, P_2, P_3 or P_n .
18. Process according to any one of the claims 1 to 17, characterized in that the pressure P_1, P_2, P_3 or P_n is 6 to 50 MPa and the temperature T_1, T_2, T_3 or T_n is 10 to 300°C.
- 45 19. Process according to any one of the claims 1 to 16, characterized in that the dense fluid is supercritical CO₂.
20. Installation for performing the process according to any one of the claims 1 to 17, characterized in that it comprises a treatment enclosure (1) in which can be placed the paper products (2) to be treated, means (5,7) for introducing and circulating within the enclosure the dense fluid at the desired pressure and temperature, means (9) for adding one or more active substances to the dense fluid prior to its entry into the enclosure and means (17,18) for collecting the dense fluid leaving the enclosure and for recycling it into the enclosure after adjusting its pressure and temperature to the desired values and after optionally recharging it with active substances.
- 50 21. Installation according to claim 20, characterized in that the means (9) for adding the active substance or substances to the dense fluid are constituted by a static contractor, an injector or a column in which circulate in countercurrent manner the dense fluid and a liquid phase incorporating the active substance or substances.
- 55

EP 0 578 736 B1

22. Installation according to any one of the claims 20 and 21, characterized in that it comprises means (23) for restoring the treatment enclosure to atmospheric pressure on evacuating the dense fluid.
23. Installation according to any one of the claims 20 to 22, characterized in that it comprises means (9') for humidifying the dense fluid prior to its entry into the enclosure.
24. Installation according to any one of the claims 20 to 23, characterized in that it comprises means (18,23) for periodically varying the pressure of the dense fluid around P_1 , P_2 , P_3 or P_n .

