



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 712 453 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
22.10.1997 Bulletin 1997/43

(21) Numéro de dépôt: **94922284.8**

(22) Date de dépôt: **20.07.1994**

(51) Int Cl.⁶: **D21C 9/153, D21C 9/10**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR94/00910

(87) Numéro de publication internationale:
WO 95/03448 (02.02.1995 Gazette 1995/06)

(54) **PROCEDE DE BLANCHIMENT DE PATES A PAPIER PAR L'OZONE**
OZONBLEICHVERFAHREN FÜR ZELLSTOFF
METHOD FOR OZONE BLEACHING PAPER PULP

(84) Etats contractants désignés:
DE ES FR PT SE

(30) Priorité: **21.07.1993 FR 9308967**

(43) Date de publication de la demande:
22.05.1996 Bulletin 1996/21

(73) Titulaires:
• **DEGREMONT**
92508 Rueil-Malmaison Cédex (FR)
• **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR**
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES
GEORGES CLAUDE
75321 Paris Cédex 07 (FR)

(72) Inventeurs:
• **COSTE, Christian**
F-78000 Versailles (FR)

- **KALCK, Philippe**
Tolosane F-31320 Auzeville-Tolosane (FR)
- **DUPRAT, Sylvie**
F-31500 Toulouse (FR)
- **MOLINIER, Jacques**
F-31120 Goyrans (FR)
- **XU, Jian**
F-31400 Toulouse (FR)
- **ZUMBRUNN, Jean-Pierre**
F-38640 Claix (FR)

(74) Mandataire: **Armengaud Ainé, Alain**
Cabinet ARMENGAUD AINE
3 Avenue Bugeaud
75116 Paris (FR)

(56) Documents cités:
FR-A- 2 446 355

EP 0 712 453 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 concerne un procédé de blanchiment de pâtes à papier apportant une amélioration des performances du stade de la délignification impliqué dans les séquences de blanchiment.

Il est connu dans l'art antérieur que le blanchiment des pâtes à papier chimiques, obtenues par cuisson de matières ligno-cellulosiques, s'effectue au moyen d'une séquence d'étapes de traitements délignifiants, mettant en oeuvre des produits chimiques oxydants. La première étape d'une séquence classique de blanchiment est traditionnellement réalisée en traitant la pâte écrue par du chlore en milieu acide ou par une association chlore-dioxyde de chlore, de façon à réagir avec la lignine résiduelle de la pâte, pour donner des chloro-lignines. Ces dernières peuvent être extraites de la pâte par solubilisation en milieu alcalin au cours d'une étape de traitement ultérieur.

La séquence de blanchiment met en jeu une série de stades correspondant à des traitements chimiques différents pouvant être codés de la manière suivante :

C Chloration

**Réaction avec le chlore
élémentaire en milieu
acide**

E Extraction alcaline

**Dissolution des produits
de réaction à l'aide de
NaOH**

E_O Extraction alcaline oxydante **Extraction alcaline en
présence d'oxygène**

D Dioxyde de chlore

Réaction avec ClO₂

Cp Chlore/dioxyde de chlore

Réaction avec des
mélanges des deux
composés

O Oxygène

Réaction avec l'oxygène
élémentaire en milieu
alcalin

H Hypochlorite

Réaction avec un hypo-
chlorite en solution
alcaline

P Peroxyde

Réaction avec un peroxyde
en milieu alcalin

Z Ozone

Réaction avec l'ozone

Les séquences de blanchiment couramment mises en oeuvre jusqu'à maintenant comprennent cinq à six stades parmi lesquels le traitement au chlore moléculaire intervient dans la première étape. Les séquences les plus courantes sont : CEHDED et CEDED (pour une description plus complète des procédés classiques de blanchiment on peut se référer à G.A. SMOOK, *Handbook for Pulp and Paper Technologists*, 1982, 153-173, TAPPI, Atlanta, GA).

Ces procédés de blanchiment fournissent des pâtes dont le degré de blancheur (BI), l'indice Kappa (IK), ainsi que le degré de polymérisation (DP) sont satisfaisants au plan industriel.

A ce jour, les législations existantes ou en cours de promulgation mettent les industries papetières en demeure de ne plus utiliser de réactifs chlorés pour ce type d'opération afin d'éliminer tout risque de pollution dû aux sous-produits indésirables dans les effluents.

Certains sous-produits des séquences de blanchiment utilisant le chlore ou ses dérivés induisent des composés toxiques (AOX), dont certains peuvent être mutagènes, cancérigènes, bioaccumulables. Ces sous-produits (AOX) proviennent de la réaction du chlore ou des dérivés chlorés avec les matières organiques issues de la dégradation de la lignine.

Dans une première phase, il est connu dans l'état antérieur de la technique que les industries papetières ont tenté de limiter l'utilisation du chlore ou de ses dérivés en remplaçant, tout au moins partiellement, la première étape de traitement au moyen de chlore ou de l'association chlore-dioxyde de chlore, par un stade de pré-délicnification utilisant l'oxygène en milieu alcalin.

Toutefois, l'oxygène s'est avéré un agent délignifiant moins sélectif que le chlore élémentaire. Dans les méthodes conventionnelles de délignification à l'oxygène, la réduction de l'indice Kappa reste limitée car elle s'accompagne d'une attaque importante des fibres celluloses. C'est pourquoi le pré-traitement de la pâte à l'oxygène est habituellement suivi d'un stade de blanchiment au chlore pour obtenir une pâte complètement blanchie, en utilisant une plus faible quantité de chlore. C'est ainsi que la quantité d'AOX produits par tonne de pâte a pu être diminuée sensiblement. Cet effort, bien que substantiel, n'est pas suffisant pour rendre ces procédés conformes aux normes ou prescriptions édictées par les grands pays industrialisés.

Depuis quelques années, pour éviter l'utilisation d'agents de blanchiment chlorés, de nombreux centres de recherche tentent de mettre au point des séquences utilisant de préférence des réactifs oxygénés seuls ou en combinaison avec un oxydant chloré acceptable en quantité réduite (le dioxyde de chlore). Les pâtes ainsi produites ne peuvent pas revendiquer le label "totalement sans chlore" (TCF), puisque l'on utilise encore dans ces traitements, le dioxyde de chlore.

Il est également connu dans l'état antérieur de la technique de blanchir des pâtes à papier chimiques (kraft ou

sulfite) à l'aide de séquences n'utilisant que des réactifs oxygénés. Les produits oxygénés utilisés de façon classique comprennent l'oxygène, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, mis en oeuvre en séquences combinées, c'est-à-dire en stades successifs sans préjuger de la position relative de l'une des étapes d'oxydation.

Du fait de ses propriétés oxydantes exceptionnelles, l'ozone apparaît comme le réactif de délignification idéal pour le blanchiment des fibres ligno-cellulosiques, même si jusqu'à aujourd'hui son prix relativement élevé a limité le développement de procédés industriels.

De façon classique, on trouve décrites dans l'art antérieur, des séquences de blanchiment du type OZEP, OZP, ZOP... Mais, dans ce cas, soit la pâte finale manque de blancheur, soit son degré de polymérisation atteint des niveaux inacceptables, se traduisant par des baisses de rendement ou des chutes des caractéristiques mécaniques.

Ce phénomène est dû en particulier à la non-sélectivité de l'ozone, qui bien qu'attaquant rapidement les structures ligneuses, dégrade corrélativement les structures cellulosiques ou hémicellulosiques, ce que matérialise la baisse importante du degré de polymérisation. Par ailleurs, l'ozone est extrêmement sensible aux conditions opératoires telles que le pH et la température. Sa stabilité chimique implique une parfaite maîtrise des paramètres d'ozonation.

D'après la littérature, l'attaque de l'ozone sur la cellulose est principalement provoquée par les radicaux formés au cours de l'oxydation de la lignine ou issus de la décomposition de l'ozone dans le milieu réactionnel.

Bien qu'il n'existe aucune règle formalisant la position relative des stades impliquant des réactifs oxygénés dans les séquences de blanchiment, il est généralement admis que ces séquences commencent par un stade oxygène dont la mise au point a fait l'objet de nombreuses publications. Généralement, il est également admis que le stade ozone suit le stade oxygène avec ou sans étape intermédiaire de type lavage, extraction alcaline ou lavage en présence d'un séquestrant ou d'un complexant.

L'utilisation d'un séquestrant ou d'un complexant a pour but d'inhiber l'action des cations métalliques contenus dans la pâte, lesdits cations métalliques pouvant induire, en présence de certains réactifs, des radicaux libres dont l'action chimique est bien connue au niveau des attaques parasites de la cellulose et des hémicelluloses.

Si l'on veut blanchir correctement une pâte chimique écrue en utilisant exclusivement des réactifs oxygénés il est nécessaire de disposer d'agents spécifiques de type protecteur ou agents de transfert susceptibles de protéger la cellulose et les hémicelluloses et/ou de rendre plus sélectives les réactions d'oxydation de la lignine.

Ce type d'agent protecteur ou d'agent de transfert doit permettre d'éviter et de maîtriser la baisse drastique du degré de polymérisation lors desdits stades de blanchiment. Simultanément à l'utilisation de tels additifs, les conditions opératoires (choix des paramètres physico-chimiques, etc...) devront être en parfaite adéquation afin d'optimiser le résultat à obtenir.

Dans l'état antérieur de la technique, certains réactifs organiques ont été testés avec plus ou moins de succès : il s'agit en particulier de produits tels que l'acétone, l'acide acétique, l'acide formique, l'acide oxalique, l'acétate de méthyle, l'anhydride acétique, le nitrométhane, le méthanol, l'éthanol, la méthyléthylcétone, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le propan-2-ol... (voir N.Liebergott, B Van Lierop, A.Skothos, Tappi Journal janvier 1992, 145-152 et février 1992, 117-124 ainsi que M.V. Byrd Jr., J.S. Gratzl, R.P. Singh, Tappi Journal Mars 1992, 207-213).

US-A-4 229 252 fait état de l'utilisation, lors d'un stade de blanchiment à l'ozone, d'alcools introduits en faible quantité dans le milieu réactionnel, ceci en faible consistance, soit pour 0,01 à 4,9 % de matière sèche, en suspension dans l'eau.

Sans tenir compte d'une première analyse des résultats obtenus dans l'état antérieur de la technique, il est possible de formuler un certain nombre de remarques et notamment de préciser que nombre de ces produits ne peuvent être mis en oeuvre que selon un procédé particulier de traitement.

Il est connu que les procédés de blanchiment des pâtes à papier peuvent être mis en oeuvre selon trois domaines de consistance différents :

- la faible consistance (FC), qualifie un stade de blanchiment dans lequel la masse de matière sèche en suspension dans l'eau se situe industriellement entre 3 et 5 % (US-A-4 229 252 par exemple).
- la moyenne consistance (MC), qualifie une suspension dont la teneur en matière sèche se situe industriellement entre 6 et 20 % en masse.
- la haute consistance (HC), caractérise une suspension dont la teneur en matière sèche se situe industriellement entre 20 et 60 % en masse.

Les additifs utilisés dans l'état antérieur de la technique, l'ont été de préférence pour une, voire deux, des consistances définies ci-dessus, consistances où leur action s'est révélée prépondérante. Il s'agit généralement de la faible et de la moyenne consistances.

La demanderesse a découvert qu'il était possible d'utiliser l'ozone pour procéder à des séquences de blanchiment en présence d'additifs judicieusement choisis, et dans des conditions opératoires telles que la chute du degré de polymérisation est limité, la valeur obtenue étant très peu diminuée, comparée aux résultats antérieurement obtenus.

Les additifs utilisés dans le procédé selon l'invention ainsi que les paramètres physico-chimiques de la réaction

d'ozonation sont choisis de manière à permettre de blanchir une pâte de façon importante en utilisant essentiellement un stade ozone.

En conséquence, l'invention concerne un procédé de blanchiment de pâtes à papier écru du type chimique à l'aide d'ozone caractérisé en ce qu'il ne met en oeuvre qu'un stade ozone exclusivement, en présence d'un alcool tertiaire, comprenant de quatre à huit atomes de carbone qui est introduit dans le milieu réactionnel maintenu à une température comprise entre -5 °C et 80°C, préalablement au stade de l'ozonation proprement dit, afin d'améliorer le transfert gaz-liquide, la potentialité d'échange, la sélectivité de l'oxydation de la lignine et l'efficacité de l'ozone, la consistance de la pâte soumise à l'ozonation étant comprise entre 6 et 60%.

Selon la présente invention, ledit additif est un alcool comportant de quatre à huit atomes de carbone, de préférence quatre atomes de carbone.

Selon un mode de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, ledit alcool est un alcool tertiaire comportant de quatre à six atomes de carbone.

Selon l'invention, ledit additif est introduit selon un pourcentage massique, par rapport à la pâte sèche, compris entre 0,01 et 300 %, de préférence entre 0,1 et 100 % et mieux entre 1 et 10 %.

L'expérience montre que la température a une influence prépondérante sur la sélectivité de la réaction en présence d'additifs. Selon l'invention, la température du milieu réactionnel pendant l'ozonation est comprise entre - 5°C et + 80°C, de préférence entre 0°C et 60°C et mieux entre 0°C et 25°C.

L'addition, selon l'invention de faibles quantités d'un produit organique oxygéné améliore de façon significative la sélectivité du stade de délignification de la pâte à papier à l'ozone. En outre, si l'on opère en-dessous de la température ambiante, en présence d'un tel additif, cette délignification devient très performante.

A ce jour, il n'a jamais été démontré qu'il était possible de blanchir une pâte chimique en n'utilisant exclusivement qu'un stade ozone, sans dégrader considérablement la pâte ainsi traitée.

Afin de démontrer les effets surprenants apportés par son invention, la demanderesse a effectué des essais en se plaçant dans des conditions extrêmes qui ne seront pas celles d'une exploitation industrielle, à savoir une délignification quasi totale d'une pâte chimique ainsi que son blanchiment à des degrés de blancheur acceptables en utilisant exclusivement un stade ozone. Si les modes opératoires du procédé selon l'invention, ainsi que les produits relatifs, sont utilisés classiquement après un stade oxygène, les résultats obtenus n'en seront que meilleurs et s'accompagneront corrélativement d'une réduction de la quantité d'ozone nécessaire à cette mise en oeuvre.

On a donné ci-après un exemple de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, les réactifs et/ou les paramètres physico-chimiques des réactions étant donnés soit dans des conditions opératoires directes, soit dans des conditions de pré-traitement oxygène de la pâte à papier.

L'essai a été conduit à partir d'une pâte kraft écru ne comportant aucun traitement préalable et caractérisée par :

- un indice Kappa (IK) mesuré selon la norme NF 1S0 302-1981 (F) de : 23,
- un degré de polymérisation (DP) mesuré selon la norme TAPPI T 230 om-82 de : 1610,
- un degré de blancheur (B1) mesuré selon la norme NF Q 50-012 de : 35.

Lors de l'essai, dont l'exemple ci-après rend compte on a généralement suivi le mode opératoire ci-après en ce qui concerne les stades d'ozonation.

- Une quantité de pâte sèche est mise à tremper dans une solution aqueuse d'acide sulfurique de pH 3 (prétraitement acide).
- Après désintégration de la pâte suivant norme ACPP C-10P, la pâte est séparée de son milieu aqueux puis lavée à l'eau.
- La consistance de ladite pâte est ajustée à 35 % en masse de pâte sèche dans le milieu aqueux.
- La suspension ainsi obtenue est ozonée en maintenant constante la température du milieu réactionnel.
- Après réaction et compte tenu du bilan matière effectué durant cette opération, il est possible de déterminer le taux de traitement réel de la pâte (TT O₃) correspondant à la masse d'ozone ayant effectivement réagi avec la pâte, ramenée à la masse de pâte sèche présente durant la réaction.
- Après réaction la pâte traitée par l'ozone est lavée puis soumise aux tests de détermination de l'indice Kappa, du degré de polymérisation et du degré de blancheur.

Le tableau ci-après donne un récapitulatif de l'évolution des caractéristiques (IK, BI, DP) d'une pâte kraft écru après traitement, à température ambiante, par l'ozone (débit de 0,3 Nm³/h, une concentration de 100 g/Nm³ charge de 1,5 % en masse par rapport à la pâte sèche), en présence d'un alcool tertiaire, notamment du t-BuOH (2-méthylpropan-2-ol).

Initialement cette pâte possède un IK de 23, un DP de 1610, un B1 de 35. Elle possède en outre une consistance de 35%, et elle a subi un prétraitement acide pH = 2,5.

Tableau

Quantité de t-BuOH (% en masse)	IK	BI	DP
0	9.6	56.4	1210
5	9	59.3	1220
10	8.5	60.2	1240
20	8	61.3	1250
40	7.4	62.2	1240

Une étude de ce tableau laisse apparaître que la consistance (35%) de mélange influe favorablement sur l'ensemble des résultats ; le choix comme additif du t-BuOH (2-méthyl-propan-2-ol) vérifie son rôle d'agent de transfert, c'est-à-dire qu'il assure un meilleur transfert de l'ozone gazeux à la phase liquide, toutes conditions étant égales par ailleurs. Le transfert étant amélioré, des masses plus importantes d'ozone se trouvent présentes dans le milieu réactionnel, la potentialité d'échange augmente simultanément et l'accessibilité des fibres s'en trouve facilitée. Il permet d'abaisser l'indice Kappa (IK) tout en augmentant le degré de blancheur (BI) pour un degré de polymérisation (DP) pratiquement constant.

Comme il apparaît à la courbe 1, l'influence de l'additif, en l'occurrence du t-BuOH, est prépondérante sur la sélectivité de l'ozone.

La courbe 2 illustre l'évolution de l'indice Kappa en fonction du pourcentage d'alcool tertiaire (t-BuOH) utilisé.

Revendications

- Procédé de blanchiment de pâtes à papier écruS du type chimique à l'aide d'ozone caractérisé en ce qu'il ne met en oeuvre qu'un stade ozone exclusivement, en présence d'un alcool tertiaire, comprenant de quatre à huit atomes de carbone qui est introduit dans le milieu réactionnel maintenu à une température comprise entre -5 °C et 80°C, préalablement au stade de l'ozonisation proprement dit, afin d'améliorer le transfert gaz-liquide, la potentialité d'échange, la sélectivité de l'oxydation de la lignine et l'efficacité de l'ozone, la consistance de la pâte soumise à l'ozonation étant comprise entre 6 et 60%.
- Procédé de blanchiment selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit alcool tertiaire comporte de quatre à six atomes de carbone.
- Procédé de blanchiment selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit alcool tertiaire comporte quatre atomes de carbone.
- Procédé de blanchiment selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que, après réaction, l'alcool est recyclé et réutilisé sans traitement particulier dans le procédé.
- Procédé de blanchiment selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'ozone est introduit par étapes successives dans le milieu réactionnel.
- Procédé de blanchiment selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit alcool est associé à un autre produit organique oxygéné.
- Procédé de blanchiment selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit alcool est introduit selon un pourcentage massique, par rapport à la pâte sèche, compris entre 0,01 et 300 %, de préférence entre 0,1 et 100 % et mieux entre 1 et 10 %.
- Procédé de blanchiment selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la température du milieu réactionnel pendant l'ozonation est comprise entre 0°C et 60°C et mieux entre 0°C et 25°C.

9. Procédé de blanchiment selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le stade d'ozone est mis en oeuvre après un stade préalable de délignification à l'oxygène.

10. Procédé de blanchiment selon la revendication 9 caractérisé en ce que ledit stade d'ozone est mis en oeuvre après un prétraitement de la pâte, effectué après ladite prédélignification à l'oxygène.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bleichen von ungebleichten Papierzellstoffbreien durch Ozon, **dadurch gekennzeichnet, daß** in ihm vor der eigentlichen Ozonisierungsstufe ausschließlich eine Ozonstufe in Gegenwart eines tertiären Alkohols durchgeführt wird, der vier bis acht Kohlenstoffatome enthält und in das auf einer Temperatur von -5 bis 80 °C gehaltene Reaktionsmedium eingebracht wird, um den Gas-Flüssigkeits-Übergang, die Triebkraft des Austauschs, die Selektivität der Ligninoxidation und den Wirkungsgrad des Ozons zu verbessern, wobei der Feststoffmasseanteil des der Ozonisierung unterworfenen Breis 6 bis 60 % beträgt.

2. Bleichverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der tertiäre Alkohol vier bis sechs Kohlenstoffatome enthält.

3. Bleichverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der tertiäre Alkohol vier Kohlenstoffatome enthält.

4. Bleichverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Alkohol nach der Reaktion ohne spezielle Behandlung im Verfahren weiter zirkuliert und erneut verwendet wird.

5. Bleichverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Ozon dem Reaktionsmedium in aufeinanderfolgenden Schritten zugesetzt wird.

6. Bleichverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Alkohol zusammen mit einem anderen Sauerstoff enthaltenden organischen Produkt eingesetzt wird.

7. Bleichverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Alkohol mit einem Masseprozentanteil von 0,01 bis 300 %, vorzugsweise 0,1 bis 100 % und am besten 1 bis 10 % des Feststoffs eingebracht wird.

8. Bleichverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Temperatur des Reaktionsmediums während der Ozonisierung 0 bis 60 °C und am besten 0 bis 25 °C beträgt.

9. Bleichverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Ozonstufe nach einer Vorentlignifizierungsstufe mit Sauerstoff durchgeführt wird.

10. Bleichverfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Ozonstufe nach einer Vorbehandlung des Breis und nach der Vorentlignifizierung mit Sauerstoff durchgeführt wird.

Claims

1. Process for bleaching unbleached paper pulps of the chemical type with the help of ozone, characterized in that it uses only one exclusively ozone stage, in the presence of a tertiary alcohol comprising from four to eight carbon atoms, which is introduced into the reaction medium maintained at a temperature between -5°C and 80°C, prior to the ozonization stage proper, for the purpose of improving the gas-liquid transfer, the exchange potential, the selectivity of the oxidizing of the lignin and the efficacy of the ozone, the consistency of the pulp subjected to the ozonization being between 6 and 60%.

2. Bleaching process according to claim 1, characterized in that said tertiary alcohol comprises from four to six carbon atoms.

3. Bleaching process according to claim 1, characterized in that said tertiary alcohol comprises four carbon atoms.

EP 0 712 453 B1

4. Bleaching process according to any one of the preceding claims, characterized in that, after reaction, the alcohol is recycled and reused without special treatment in the process.
5. Bleaching process according to any one of the preceding claims, characterized in that the ozone is introduced by successive steps into the reaction medium.
6. Bleaching process according to any one of the preceding claims, characterized in that said alcohol is associated with another oxygenated organic product.
10. 7. Bleaching process according to any one of the preceding claims, characterized in that said alcohol is introduced in a percentage by mass, relative to the dry pulp, of between 0.01 and 300%, preferably between 0.1 and 100%, and more specifically between 1 and 10%.
15. 8. Bleaching process according to any one of the preceding claims, characterized in that the temperature of the reaction medium during the ozonization lies between 0°C and 60°C and preferably between 0°C and 25°C.
9. Bleaching process according to any one of the preceding claims, characterized in that the ozone stage is used after a prior delignification stage using oxygen.
20. 10. Bleaching process according to claim 9, characterized in that said ozone stage is carried out after a pretreatment of the pulp, performed after said predelignification using oxygen.

25

30

35

40

45

50

55

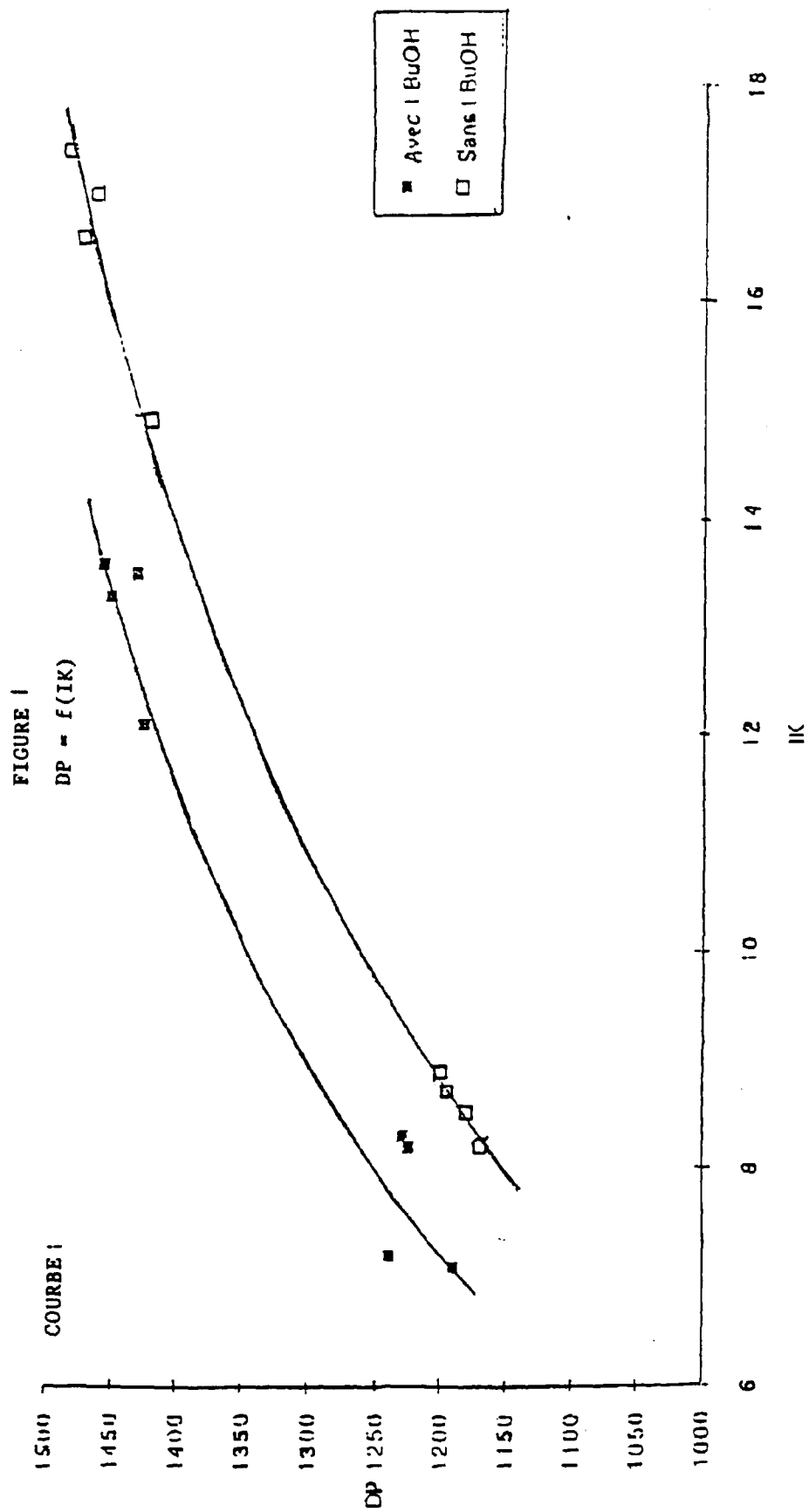


FIGURE 2

COURBE 2

$$IK = f(\% \text{ t-BuOH})$$

