



NUMERO DE PUBLICATION : 1004630A3

NUMERO DE DEPOT : 9000985

Classif. Internat.: D21C

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Date de délivrance : 22 Décembre 1992

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 17 Octobre 1990 à 11h10
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : INTEROX INTERNATIONAL S.A.
rue de l'Arbre Bénit 21, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : MEYERS Liliane, 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 POUR LA PRESERVATION DES CARACTERISTIQUES DE RESISTANCE
MECANIQUE DES PATES A PAPIER CHIMIQUES.

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) demandeur(s).

Bruxelles, le 22 Décembre 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE
Secrétaire d'administration

Procédé pour la préservation des caractéristiques
de résistance mécanique des pâtes à papier chimiques

La présente invention concerne un procédé pour la préservation des caractéristiques de résistance mécanique des pâtes à papier chimiques lors des traitements de ces pâtes en vue de leur délignification ou de leur blanchiment. Il concerne plus particulièrement un procédé où le traitement de délignification ou de blanchiment de ces pâtes à papier comporte une séquence de deux étapes consécutives avec un réactif peroxygéné, la première étape étant effectuée en milieu acide, la deuxième en milieu alcalin.

Il est connu de traiter les pâtes à papier chimiques écruées obtenues par cuisson de matières lignocellulosiques au moyen d'une séquence d'étapes de traitement délignifiant et/ou blanchissant impliquant la mise en oeuvre de produits chimiques oxydants. Parmi ces produits chimiques, le chlore et les oxydants chlorés tels que le bioxyde de chlore et l'hypochlorite de sodium ont été et sont encore toujours le plus souvent employés pour leur propriétés délignifiantes et blanchissantes en vue de la production de pâtes de blancheur et de résistance mécanique élevée destinées à la fabrication des papiers de qualité.

Les recherches dans le domaine de la protection de l'environnement effectuées ces dernières années ont mis en lumière le rôle polluant des rejets liquides contenant des résidus organo-chlorés et, en particulier ceux des ateliers de blanchiment des usines de pâte à papier. De nouvelles législations voient le jour dans un grand nombre de pays pour imposer une limitation parfois importante de la quantité de rejets organo-chlorés dans les effluents industriels. Il en résulte une activité de recherche de la part de l'industrie papetière de séquences de traitement de la pâte moins polluantes conduisant à la mise au point de procédés à consommation de réactifs chlorés réduite, voire même complètement nulle.

Parmi les possibilités de substitution du chlore et des réactifs chlorés, les produits peroxygénés occupent une place de choix en raison de leur innocuité pour l'environnement.

On connaît des séquences de délignification de pâtes chimiques qui mettent en oeuvre deux étapes successives comportant des réactifs peroxygénés. Le document TAPPI Proceedings of the 1982 International Pulp Bleaching Conference, pages 145 à 151, D. Lachenal, C. de Choudens, L. Soria et P. Monzie "Optimization of bleaching sequences using peroxide at first stage" divulgue * page 146, tableau 3 * une séquence mettant en oeuvre deux étapes au peroxyde d'hydrogène, la première en milieu acide et la deuxième en milieu alcalin. Dans ce procédé, il n'est mis en oeuvre dans chacune des étapes, que des quantités peu importantes de peroxyde d'hydrogène (0,5 % en poids par rapport à la pâte sèche). Lorsqu'on augmente les quantités de peroxyde d'hydrogène mises en oeuvre en vue d'obtenir une délignification plus poussée analogue à celle que l'on réalise avec les séquences de blanchiment/délignification traditionnelles comportant des réactifs chlorés, on constate une baisse rapide de la sélectivité de la délignification comme l'atteste la diminution de viscosité de la pâte ainsi traitée.

L'invention remédie à cet inconvénient des procédés connus, en fournissant un procédé nouveau de délignification et/ou de blanchiment de pâtes à papier chimiques qui permette d'atteindre des taux de délignification élevés tout en préservant la qualité intrinsèque de la cellulose et le rendement pondéral en pâte produite.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour la préservation des caractéristiques de résistance mécanique d'une pâte à papier chimique pendant un traitement de délignification et/ou de blanchiment comportant deux étapes de traitement au moyen d'un réactif peroxygéné, la première en milieu acide et la deuxième en milieu alcalin, selon lequel on intercale entre les deux étapes un traitement au moyen d'un composé réducteur.

Selon l'invention, par pâte à papier chimique, on entend désigner les pâtes ayant subi un traitement délignifiant en

présence de réactifs chimiques tels que le sulfure de sodium en milieu alcalin (cuisson kraft ou au sulfate), l'anhydride sulfureux ou un sel métallique de l'acide sulfureux en milieu acide (cuisson au sulfite), un sel de l'acide sulfureux en milieu neutre (cuisson au sulfite neutre encore appelée cuisson NSSC).

L'invention s'adresse particulièrement aux pâtes ayant subi une cuisson kraft et dont la teneur en lignine résiduelle après cuisson se situe dans la plage d'indices kappa compris entre 15 et 35 selon le type d'essence de bois dont elles proviennent et l'efficacité du processus de cuisson. Tous les types de bois utilisés pour la production de pâtes chimiques conviennent pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention et, en particulier ceux utilisés pour les pâtes kraft, à savoir les bois résineux comme, par exemple, les diverses espèces de pins et de sapins et les bois feuillus comme, par exemple, le hêtre, le chêne et le charme.

Par réactif peroxygéné, on entend désigner tout réactif inorganique ou organique comportant dans sa molécule deux atomes d'oxygène liés l'un à l'autre par une liaison covalente. Les composés peroxygénés peuvent être choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, les peroxydes métalliques et, en particulier, les peroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux tels que le peroxyde de sodium, les persels inorganiques tels que les perborates, les percarbonates et les persulfates, les peracides inorganiques tels que les acides monoperoxy-sulfurique (acide de Caro) et diperoxy-sulfurique, les peracides organiques et, en particulier, ceux qui contiennent 2 à 7 atomes de carbone tels que les acides peroxyacétique et peroxypropionique ainsi que leurs sels et les hydroperoxydes et peroxydes organiques. De bons résultats ont été obtenus avec le peroxyde d'hydrogène, l'acide monoperoxy-sulfurique et ses sels de sodium, l'acide peroxy-acétique et les peroxyacétates de sodium. Le réactif peroxygéné peut indifféremment être identique dans les deux étapes du procédé ou ne pas être le même dans l'étape acide et dans l'étape alcaline. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une séquence Acide de Caro - Peroxyde d'hydrogène alcalin (symbolisée

ci-après par le sigle C_a-P) ainsi qu'avec une séquence Peroxyde d'hydrogène acide - Peroxyde d'hydrogène alcalin (symbolisée ci-après P_a-P).

Le pH de la première étape avec un composé peroxygéné selon l'invention est acide et, généralement, inférieur à 5. De préférence, ce pH est compris entre 0,5 et 3,5.

Le pH de la deuxième étape avec un composé peroxygéné doit être alcalin et, le plus souvent, supérieur à 9. De préférence, ce pH est compris entre 10,5 et 13,5.

Selon l'invention, le composé réducteur de l'étape intercalaire peut être tout produit réducteur utilisé dans l'industrie du blanchiment des pâtes à papier. Des exemples de tels produits réducteurs sont l'acide formamidinesulfonique (FAS) et ses sels d'ammonium, de métal alcalin ou alcalino-terreux, les borohydrures, hydrosulfite, sulfite ou bisulfite d'ammonium, de métal alcalin ou alcalino-terreux. Le FAS et le borohydrure de sodium ont donné de bons résultats. Le FAS est préféré en raison de son efficacité plus élevée.

La quantité de réducteur mise en oeuvre à l'étape intercalaire se situe généralement entre 0,05 et 1,5 % en poids par rapport à la pâte sèche. Les quantités préférées sont comprises entre 0,08 et 1,0 %. Une quantité de 0,1 % donne déjà de bons résultats.

Entre la première étape avec le composé peroxygéné et l'étape intercalaire réductrice, on peut pratiquer un lavage de la pâte à l'eau suivi d'une reconcentration jusqu'à une teneur en matière sèches identique à celle qui prévaut dans la première étape. Une variante intéressante au procédé selon l'invention est de ne pratiquer aucun lavage de la pâte entre la première étape avec le composé peroxygéné et l'étape intercalaire avec le composé réducteur. De même, après l'étape intercalaire réductrice, on a la possibilité d'effectuer un lavage et une reconcentration de la pâte avant de la traiter avec le composé peroxygéné alcalin. Une variante intéressante est ici aussi de n'effectuer aucun lavage entre l'étape intercalaire réductrice et l'étape au composé peroxygéné alcalin.

Le pH de l'étape intercalaire réductrice peut indifféremment être acide ou alcalin. De bons résultats ont été obtenus avec un pH alcalin compris entre 10,5 et 13,5.

La durée, la température et la consistance de l'étape intercalaire réductrice ne sont pas critiques. Elles doivent cependant être choisies soigneusement dans chaque cas d'espèce en fonction de divers paramètres tels que nature du bois et du composé réducteur, niveau de l'indice kappa, etc... Le choix de ces conditions sera déterminé à l'aide d'essais de laboratoires exploratoires systématiques à la portée de tout homme du métier désireux d'optimiser les paramètres de la réaction. En règle générale, la durée sera comprise entre 10 et 120 minutes la température entre 40 et 90 °C et la consistance entre 5 et 30 % en poids. Des conditions de 20 minutes, de 60 °C et de 15 % de consistance ont donné de bons résultats dans le cas d'une pâte de résineux d'indice kappa de 30 (pâte écrue non traitée provenant de la cuisson kraft).

Une variante intéressante au procédé selon l'invention consiste à faire précéder les trois étapes de traitement : composé peroxygéné acide - réducteur - composé peroxygéné alcalin par une étape de prédélicnification. Dans cette étape de prédélicnification, on peut mettre en oeuvre, de manière indifférente, n'importe quel réactif délignifiant tel que le chlore, le bioxyde de chlore ou le mélange de ces deux réactifs, la composition soude caustique et anthraquinone, l'oxygène, le mélange oxygène et peroxyde d'hydrogène. Il est souvent souhaitable, pour des raisons écologiques, que dans cette étape de prédélicnification, on ne mette en oeuvre aucun réactif chloré. C'est pourquoi, on préfère généralement utiliser l'oxygène ou la combinaison oxygène - peroxyde d'hydrogène à titre de réactif délignifiant.

Dans une autre variante au procédé selon l'invention, on peut si l'on désire obtenir de hauts niveaux de blancheur, faire suivre la deuxième étape avec un composé peroxygéné alcalin par une séquence d'étapes de blanchiment traditionnelles impliquant ou non des réactifs chlorés. Des exemples de telles étapes sont les suivantes : bioxyde de chlore, hypochlorite de sodium,

extractions à la soude caustique en présence ou non de peroxyde d'hydrogène.

Le procédé selon l'invention est bien adapté à la production de pâtes semi-blanchies exemptes de tout résidu chloré organique.

5 A ce titre, il peut être utilisé pour la production de pâtes intervenant dans la fabrication de papier d'emballage à usage alimentaire.

Les exemples suivants sont donnés pour illustrer l'invention, sans pour autant en limiter la portée.

10 Exemple 1R (non conforme à l'invention)

Une échantillon de pâte chimique de pin ayant subi une cuisson kraft (blancheur initiale 27,4 °ISO mesurée selon la norme ISO 2470, indice kappa 29,3 mesuré selon la norme SCAN C1:59) a été mélangée avec 1 % en poids de H₂O₂ et 1 % en poids
15 de H₂SO₄ par rapport à la pâte sèche. On a ajouté de l'eau déminéralisée en quantité requise pour atteindre une consistance de 15 % et on a placé l'échantillon contenant les réactifs dans un sac en polyéthylène que l'on a immergé, après l'avoir malaxé soigneusement, dans un bain d'eau thermostatisée à 60 °C. Après
20 heures de réaction, la pâte a été lavée dans un volume d'eau déminéralisée correspondant à 40 fois son poids sec. Après filtration sur un filtre buchner, la pâte a été replacée dans un autre sac en polyéthylène et traitée par 1 % en poids de H₂O₂ et 2 % en poids de NaOH par rapport à la pâte sèche. On a ensuite
25 ajouté de l'eau déminéralisée pour ajuster la consistance à 12 % et malaxé la pâte pour homogénéiser les réactifs, puis on a laissé réagir pendant 1 heure dans un bain d'eau thermostatisée à 60 °C.

Après réaction, la pâte a été lavée dans un volume d'eau
30 déminéralisée correspondant à 40 fois son poids sec et filtrée sur un filtre buchner. On a ensuite procédé à la détermination de la viscosité de la pâte traitée en se conformant au mode opératoire décrit dans la norme TAPPI T 230.

Le résultat de la mesure de viscosité a été de 13,2 mPa.s.

35 Exemple 2 (selon l'invention)

On a reproduit l'exemple 1R en intercalant entre les deux

étapes à l'H₂O₂ une étape de traitement réductrice où l'on a mis en oeuvre 0,1 % en poids d'acide formamidinesulfonique et 1,5 % de NaOH à 15 % de consistance durant 20 minutes à 60 °C. Après l'étape intercalaire réductrice, on a procédé à un lavage de la

5 pâte dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1R puis on a traité la pâte avec le peroxyde d'hydrogène alcalin. La quantité de NaOH dans l'étape au peroxyde d'hydrogène alcalin a cependant été réduite à 0,5 % de façon à mettre en oeuvre la même quantité totale de NaOH qu'à l'exemple 1R.

10 Le résultat de la mesure de la viscosité de la pâte traitée a été de 15,1 mPa.s.

Exemples 3R (non conforme à l'invention) et 4 (selon l'invention)

On a reproduit les exemples 1R et 2 avec une autre pâte kraft de pin d'indice kappa de 23. En fin de traitement, on a

15 mesuré les indices kappa (selon la norme SCAN C1:59) et de résistance au déchirement (selon la norme TAPPI T 414).

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Séquence de traitement	Indice kappa	Indice de déchirement mN.m ² /g
20 P _a -P	16,4	4,5
P _a -FAS-P	16,5	5,9

Exemples 5R (non conforme à l'invention) et 6 (selon l'invention)

On a reproduit les exemples 1R et 2 avec la même pâte kraft de pin d'indice kappa de 29,3 mais en remplaçant la première

25 étape au peroxyde d'hydrogène acide par une étape à l'acide de Caro en quantité de 2 % en poids d'acide de Caro par rapport à la pâte sèche.

Les résultats de la mesure du degré de polymérisation ont été :

30 Séquence de traitement	Viscosité de la pâte (mPa.s)
C _a -P	18,4
C _a -FAS-P	20,6

Exemples 7R (non conforme à l'invention), 8 et 9 (selon l'invention)

On a traité une pâte kraft de pin d'indice kappa de 23 au moyen des séquences de délignification/blanchiment pauvres en chlore dont les caractéristiques suivent :

	<u>Exemple 7R</u>	<u>Exemple 8</u>	<u>Exemple 9</u>
5	<u>1e étape (O/P) :</u>		
	Réactifs	O ₂ , 6 bars	O ₂ , 6 bars
		H ₂ O ₂ , 1 %	H ₂ O ₂ , 1 %
		NaOH, 2,5 %	NaOH, 2,5 %
		MgSO ₄ , 0,1 %	MgSO ₄ , 0,1 %
10	Température	90 °C	90 °C
	Consistance	12 %	12 %
	Durée	60 min	60 min
	<u>2e étape (C_a) :</u>		
	Réactifs	H ₂ SO ₅ , 2,0 %	H ₂ SO ₅ , 2,0 %
15	Température	50 °C	50 °C
	Consistance	15 %	15 %
	Durée	60 min	60 min
	<u>3e étape (R) :</u>		
	Réactifs	néant	FAS, 0,1 %
20			NaBH ₄ , 0,1 %
		NaOH, 1,5 %	NaOH, 1,5 %
	Température	60 °C	60 °C
	Consistance	12 %	12 %
	Durée	30 min	30 min
	<u>4e étape (P) :</u>		
25	Réactifs	H ₂ O ₂ , 1,0 %	H ₂ O ₂ , 1,0 %
		NaOH, 2,0 %	NaOH, 0,5 %
	Température	60 °C	60 °C
	Consistance	12 %	12 %
	Durée	60 min	60 min
30	<u>5e étape (D₁) :</u>		
	Réactifs	ClO ₂ , 2,5 %	ClO ₂ , 2,5 %
	Température	70 °C	70 °C
	Consistance	12 %	12 %
	Durée	120 min	120 min

6e étape (D₂) :

	Réactifs	ClO ₂ , 0,5 %	ClO ₂ , 0,5 %	ClO ₂ , 0,5 %
	Température	70 °C	70 °C	70 °C
	Consistance	12 %	12 %	12 %
5	Durée	120 min	120 min	120 min

On a mesuré les résultats suivants :

		<u>Exemple 7R</u>	<u>Exemple 8</u>	<u>Exemple 9</u>
	<u>Après la 1e étape O/P :</u>			
	Indice kappa	14,2	14,2	14,2
10	Blancheur, °ISO	39,3	39,3	39,3
	<u>Après la 2e étape C_a :</u>			
	Indice kappa	11,7	12,1	12,1
	Blancheur, °ISO	41,5	41,4	41,4
	Viscosité, mPa.s	11,8	11,8	11,8
15	<u>Après la 4e étape P :</u>			
	Indice kappa	8,1	7,9	9,4
	Blancheur, °ISO	56,1	55,5	53,6
	<u>Après la 5e étape D₁ :</u>			
	Indice kappa	2,6	3,4	2,6
20	Blancheur, °ISO	69,3	63,4	70,0
	<u>Après la 6e étape D₂ :</u>			
	Blancheur, °ISO	78,2	72,8	78,0
	Viscosité, mPa.s	7,85	13,2	9,0

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

- 1 - Procédé pour la préservation des caractéristiques de résistance mécanique d'une pâte à papier chimique pendant un traitement de délignification et/ou de blanchiment comportant
- 5 deux étapes de traitement au moyen d'un réactif peroxygéné, la première en milieu acide et la deuxième en milieu alcalin, caractérisé en ce qu'on intercale entre les deux étapes un traitement au moyen d'un composé réducteur.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
- 10 le composé réducteur est choisi parmi l'acide formamidinesulfonique, les borohydrure, hydrosulfite, sulfite ou bisulfite d'ammonium, de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé réducteur est de l'acide formamidinesulfonique.
- 4 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce
- 15 que le composé réducteur est du borohydrure de sodium.
- 5 - Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que le composé réducteur est mis en oeuvre en milieu alcalin.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,
- 20 caractérisé en ce que, dans la première étape, le composé peroxygéné est l'acide peroxymonosulfurique (acide de Caro).
- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, dans la première étape, le composé peroxygéné est le peroxyde d'hydrogène.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7,
- 25 caractérisé en ce que, dans la deuxième étape au peroxyde, le composé peroxygéné est le peroxyde d'hydrogène.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on fait précéder les trois étapes de traitement composé peroxygéné acide - réducteur - composé peroxygéné alcalin d'une étape de prédélignification exempte de réactif chloré.

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'étape de prédélignification est une étape à l'oxygène ou une étape combinant l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène.



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

BE 9000985
BO 2816

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.5)
A	EP-A-0 187 477 (PULP AND PAPER RESEARCH INSTITUTE OF CANADA) * le document en entier * ---	1-5,7,8	D21C9/16 D21C9/10
A	EP-A-0 191 756 (KAMYR AB) * exemple 3 * ---	1,2,7,8	
A	EP-A-0 034 219 (DEGUSSA AG) * le document en entier * -----	1,8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D21C
LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16 JANVIER 1992	Examinateur BERNARDO NORIEGA F.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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		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	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P0448)

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

BE 9000985
BO 2816

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.

16/01/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0187477	16-07-86	CA-A- 1249402	31-01-89
		JP-A- 61186593	20-08-86
		US-A- 4804440	14-02-89
EP-A-0191756	20-08-86	JP-A- 61245392	31-10-86
		SE-A- 8600615	16-08-86
EP-A-0034219	26-08-81	DE-B- 3005947	29-01-81
		AT-T- 1826	15-12-82
		CA-A- 1144711	19-04-83
		JP-A- 56128389	07-10-81
		US-A- 4400237	23-08-83