



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1007757A3

NUMERO DE DEPOT : 09301251

Classif. Internat. : D21C

Date de délivrance le : 17 Octobre 1995

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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

Vu le procès verbal dressé le 10 Novembre 1993 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY INTEROX (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, 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 LE BLANCHIMENT D'UNE PATE A PAPIER CHIMIQUE.

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

Bruxelles, le 17 Octobre 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

Procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier chimique

L'invention concerne un procédé de blanchiment d'une pâte à papier chimique.

Il est connu de traiter les pâtes à papier chimiques écrues obtenues par cuisson de matières cellulosiques en présence de réactifs chimiques au moyen d'une séquence d'étapes de traitement délignifiant et blanchissant impliquant la mise en oeuvre de produits chimiques oxydants. La première étape d'une séquence classique de blanchiment de pâte chimique a pour objectif de parfaire la délignification de la pâte écrue telle qu'elle se présente après l'opération de cuisson. Cette première étape délignifiante est traditionnellement réalisée en traitant la pâte écrue par du chlore en milieu acide ou par une association chlore - dioxyde de chlore, en mélange ou en séquence, de façon à réagir avec la lignine résiduelle de la pâte et donner naissance à des chlorolignines qui pourront être extraites de la pâte par solubilisation de ces chlorolignines en milieu alcalin dans une étape de traitement ultérieure.

Pour des raisons diverses, il s'avère utile, dans certaines situations, de pouvoir remplacer cette première étape délignifiante par un traitement qui ne fasse plus appel à un réactif chloré.

Depuis environ une vingtaine d'années, on a proposé de faire précéder la première étape de traitement au moyen de chlore ou de l'association chlore - dioxyde de chlore par une étape à l'oxygène gazeux en milieu alcalin. (KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology Third Edition Vol. 19, New-York 1982, page 415, 3e paragraphe et page 416, 1er et 2e paragraphes). Le taux de délignification que l'on obtient par ce traitement à l'oxygène n'est cependant pas suffisant si l'on vise à produire des pâtes chimiques de haute blancheur dont les propriétés mécaniques ne

sont pas dégradées.

Il a été proposé (Gellerstedt G et al., "Chemical Aspects of Hydrogen Peroxide Bleaching. Part II. The Bleaching of Kraft Pulps.", Journal of Wood Chemistry and Technology, Vol. 2, n° 3, 1982, pages 231 à 250 et demande de brevet EP-A1-0456626) de blanchir des pâtes kraft au moyen de peroxyde d'hydrogène selon une séquence Q P ou O Q P (le sigle Q représentant une étape avec un séquestrant des ions métalliques, le sigle P une étape au peroxyde d'hydrogène et le sigle O une étape à l'oxygène). Ces procédés comprennent en outre obligatoirement des étapes supplémentaires mettant en oeuvre des réactifs chlorés tels que le dioxyde de chlore.

L'invention remédie à ces inconvénients des procédés connus, en fournissant un procédé nouveau de délignification et/ou de blanchiment de pâtes à papier chimiques qui permet d'atteindre des niveaux élevés de blancheur sans dégrader trop fortement la cellulose et sans mettre en oeuvre de réactifs chlorés.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier chimique, ayant subi une cuisson extensive, au moyen d'une séquence d'étapes de traitement exemptes de réactifs chlorés, selon lequel la séquence comprend les étapes suivantes, effectuées dans l'ordre :

Q P

où le sigle Q représente une étape de décontamination de la pâte en ses métaux de transition et le sigle P représente une étape avec du peroxyde d'hydrogène alcalin.

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 ou au bisulfite). On entend également désigner ainsi les pâtes chimico-mécaniques et les pâtes semi-chimiques, par exemple celles où la cuisson a été réalisée à l'aide d'un sel de l'acide sulfureux en milieu neutre (cuisson au sulfite neutre encore appelée cuisson NSSC) qui peuvent aussi être blanchies par le

procédé selon l'invention, de même que les pâtes obtenues par des procédés utilisant des solvants, comme, par exemple, les pâtes ORGANOSOLV, ALCELL[®], ORGANOCELL[®] et ASAM décrites dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, 1991, pages 568 et 569.

L'invention s'adresse particulièrement aux pâtes ayant subi une cuisson kraft ou une cuisson au sulfite.

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 et au sulfite, 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, l'eucalyptus et le charme.

Selon l'invention, il importe que la pâte ait subi une cuisson extensive. Par cuisson extensive ("extended cooking"), on entend désigner tout procédé de cuisson de pâte chimique cité plus haut dans lequel on règle les flux et le recyclage des divers réactifs et liqueurs de cuisson, ainsi que les paramètres physiques du procédé, de manière à modifier le procédé en vue d'obtenir un taux de délignification amélioré tout en maintenant la viscosité de la cellulose à un niveau acceptable. Un exemple d'un tel procédé de cuisson extensive pour les pâtes kraft est décrit dans l'ouvrage de M. J. KOCUREK "Pulp and Paper Manufacture", Vol. 5, Alkaline Pulping, 3rd Edition, McGraw-Hill, New-York, 1989, page 122, paragraphe 3 (Modifications for low lignin pulping). Les pâtes ayant subi une cuisson extensive présentent généralement un indice kappa inférieur de 30 à 50 % par rapport à celui d'une même pâte ayant subi une cuisson normale. Les pâtes kraft ayant subi une cuisson extensive présentent le plus souvent un indice kappa de 20 ou moins dans le cas de bois résineux et de 14 ou moins dans le cas de bois feuillus.

Selon l'invention, la première étape est une étape de décontamination de la pâte en ses métaux de transition (étape Q).

Selon l'invention, l'étape Q consiste à traiter la pâte par au moins un agent séquestrant tel qu'un phosphate ou polyphosphate

inorganique, comme, par exemple, un pyrophosphate ou un métaphosphate de métal alcalin, un polycarboxylate ou un aminopolycarboxylate organique comme, par exemple, les acides tartrique, citrique, gluconique, éthylènediaminetétraacétique, diéthylènetriaminepentaacétique, cyclohexanediaminetétraacétique et leurs sels, l'acide poly- α -hydroxyacrylique et ses sels ou un polyphosphonate organique comme les acides éthylènediaminetétraméthylènegphosphonique, diéthylènetriaminepenta(méthylènegphosphonique), cyclohexanediaminetétraméthylènegphosphonique et leurs sels. Les acides éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) ont donné d'excellents résultats.

En plus du séquestrant, on peut aussi ajouter une faible quantité d'acide à l'étape Q.

L'étape Q peut aussi, en variante, consister en un traitement par un acide exempt d'un séquestrant, suivi d'une addition de sel soluble de magnésium en quantité telle que le rapport pondéral de la quantité de Mg à celle de Mn présent dans la pâte soit d'au moins 30. Généralement, des quantités de Mg correspondant à 1 à 4 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ / 100 g de pâte sèche sont suffisantes. Par acide, on entend désigner les anhydrides ou les acides inorganiques tels que l'anhydride sulfureux et les acides sulfurique, sulfureux, chlorhydrique, phosphorique et nitrique ou leurs sels acides, ainsi que les acides organiques tels que les acides carboxyliques ou phosphoniques ou leurs sels acides. L'acide sulfurique, l'anhydride sulfureux ou les bisulfites de métal alcalin ou alcalino-terreux conviennent bien. Par bisulfite on entend désigner les sels acides de l'acide sulfureux répondant à la formule $Me(HSO_3)_n$, dans laquelle Me symbolise un atome de métal de valence n, n étant un nombre entier valant 1 ou 2.

La quantité d'acide à mettre en oeuvre dépendra du type de bois et de la quantité d'impuretés métalliques qu'il contient. En général, on mettra en oeuvre une quantité d'acide telle que le pH de la pâte soit d'environ 5 ou plus et, de préférence, d'environ 5,5 ou plus. De même, on ajustera souvent la quantité d'acide pour que le pH ne dépasse pas 7 et, de préférence, pas

6,5. Lorsque l'étape Q est exempte de séquestrant, le pH sera réglé de manière à rendre le milieu sensiblement plus acide, c'est-à-dire, ne dépassant pas pH 5 et, de préférence pas 4,5. Généralement, on évitera, afin de ne pas dégrader la pâte, de descendre en dessous de pH 1,5 et, de préférence, en dessous de pH 2,0.

Le séquestrant est généralement mis en oeuvre à l'étape Q en quantité ne dépassant pas 1,5 g de matière active pour 100 g de pâte sèche. Le plus souvent, cette quantité ne dépasse pas 1,0 g de séquestrant pour 100 g de pâte sèche.

L'étape Q s'effectue généralement à une pression voisine de la pression atmosphérique et à une température suffisante pour assurer une bonne efficacité de l'acide et/ou du séquestrant et, dans le même temps pas trop élevée pour ne pas dégrader la cellulose et ne pas grever le coût énergétique des moyens de chauffage mis en oeuvre dans ladite étape. En pratique, une température d'au moins 40 °C et, de préférence, d'au moins 50 °C convient bien. De même, il est avantageux que la température ne dépasse pas 100 °C et, de préférence pas 90 °C.

La durée de l'étape Q doit être suffisante pour assurer une réaction complète. Bien que des durées plus longues soient sans influence sur le taux de délignification de la pâte ainsi que sur ses qualités de résistance intrinsèques, il n'est pas conseillé de prolonger la durée de la réaction au-delà de celle nécessaire à l'achèvement de la réaction de façon à limiter les coûts d'investissement et les coûts énergétiques de chauffage de la pâte. En pratique, la durée du prétraitement peut varier dans de larges proportions selon le type d'équipement utilisé, le choix de l'acide, la température et la pression, par exemple de 15 minutes environ à plusieurs heures. Des durées d'au moins 10 minutes et, de préférence, d'au moins 15 minutes sont en général suffisantes. De même, les durées de prétraitement ne dépassent généralement pas 60 minutes et, de préférence pas 40 minutes. Une durée d'environ 30 minutes a donné d'excellents résultats.

L'étape Q s'effectue généralement à une consistance en pâte d'au moins 2 % de matières sèches et, de préférence, d'au moins

2,5 % de matières sèches. Le plus souvent, cette consistance ne dépasse pas 15 % et, de préférence pas 10 %. La consistance d'environ 3 % de matières sèches a donné d'excellents résultats.

5 Selon l'invention, la deuxième étape de traitement est une étape au peroxyde d'hydrogène alcalin (étape P). La nature de l'alcali doit être telle que celui-ci présente une bonne efficacité d'extraction de la lignine oxydée en même temps qu'une bonne solubilité. Un exemple d'un tel alcali est l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse. La quantité d'alcali à mettre en oeuvre
10 doit être suffisante pour maintenir le pH au-dessus de 10 et, de préférence au-dessus de 11. La quantité d'alcali doit aussi être ajustée pour assurer une consommation suffisante du peroxyde à la fin de la réaction. En pratique, des quantités d'alcali de 1 à 4 g d'alcali pour 100 g de pâte sèche conviennent bien. On utilisera, en plus de ces quantités d'alcali une quantité de
15 peroxyde d'hydrogène d'au moins 0,3 g H₂O₂/100 g de pâte sèche et, de préférence, d'au moins 0,5 g/100 g de pâte sèche. Il convient aussi que les quantités de peroxyde d'hydrogène ne dépassent généralement pas 5,0 g H₂O₂/100 g de pâte sèche et, de
20 préférence, pas 4,0 g/100 g de pâte sèche.

La température de l'étape P doit être ajustée de façon à rester au moins égale à 50 °C et, de préférence à 70 °C. Elle doit aussi ne pas dépasser 150 °C et, de préférence, ne pas dépasser 135 °C. Des températures de 90 °C et de 120 °C ont
25 donné d'excellents résultats.

Une variante intéressante du procédé selon l'invention consiste à effectuer l'étape P de la séquence à une température élevée d'au moins 100 °C. Selon cette variante, la température de cette étape P est de préférence d'au moins 110 °C. Elle ne
30 dépasse généralement pas 140 °C et, de préférence, pas 135 °C.

La durée de l'étape P doit être suffisante pour que la réaction de blanchiment soit aussi complète que possible. Elle ne peut cependant pas excéder trop fortement ce temps de réaction sous peine d'induire une rétrogradation de la blancheur de la
35 pâte. En pratique, elle sera fixée à une valeur d'au moins 60 minutes et, de préférence, d'au moins 90 minutes. Elle devra

aussi le plus souvent ne pas dépasser 600 et, de préférence, 500 minutes.

La consistance de l'étape P est généralement choisie inférieure ou égale à 50 % en poids de matières sèches et, de préférence, à 40 % de matières sèches. Elle ne sera souvent pas inférieure à 5 % et, de préférence, pas inférieure à 8 %.

La consistance de l'étape P peut, en variante, être avantageusement choisie parmi les valeurs élevées de 25 % en poids de matières sèches ou plus. Une consistance de 30 % a donné d'excellents résultats.

Dans une autre variante au procédé selon l'invention, on peut faire précéder la séquence par une étape à l'oxygène (étape 0). Cette étape à l'oxygène s'effectue par mise en contact de la pâte avec de l'oxygène gazeux sous une pression comprise entre 20 et 1000 kPa en présence d'un composé alcalin en quantité telle que le poids de composé alcalin par rapport au poids de pâte sèche soit compris entre 0,5 et 5 %.

La température de l'étape à l'oxygène doit généralement être supérieure à 70 °C et, de préférence, à 80 °C. Il convient aussi que cette température soit habituellement inférieure à 130 °C et, de préférence, à 120 °C.

La durée du traitement par l'oxygène doit être suffisante pour que la réaction de l'oxygène avec la lignine contenue dans la pâte soit complète. Elle ne peut cependant pas excéder trop fortement ce temps de réaction sous peine d'induire des dégradations dans la structure des chaînes cellulosiques de la pâte. En pratique, elle sera d'au moins 30 minutes et, de préférence, d'au moins 40 minutes. Habituellement, elle ne dépassera pas 120 minutes et, de préférence, pas 80 minutes.

Le traitement de la pâte par l'oxygène peut aussi se faire en présence d'un agent protecteur de la cellulose tel que les sels solubles de magnésium, les agents séquestrants organiques comme les acides polycarboxyliques ou phosphoniques. Les sels de magnésium sont préférés, en particulier, le sulfate de magnésium heptahydraté employé à raison de 0,02 à 1 % en poids par rapport à la pâte sèche.

La consistance en pâte lors de l'étape 0 n'est généralement pas inférieure à 8 % en poids de matières sèches et, de préférence, pas inférieure à 10 %. Cette consistance ne dépasse habituellement pas 30 % en poids de matières sèches et, de préférence, 25 %.

En variante, l'étape 0 peut aussi être effectuée en présence de peroxyde d'hydrogène (étape Op). La quantité de peroxyde d'hydrogène que l'on peut incorporer à l'étape 0 n'est généralement pas inférieure à 0,2 g H₂O₂ pour 100 g de pâte sèche et, le plus souvent, pas inférieure à 0,5 g. De même on ne dépassera habituellement pas 2,5 g H₂O₂ pour 100 g de pâte sèche et, le plus souvent, pas 2 g.

D'une manière analogue, l'étape P peut aussi être renforcée par la présence d'oxygène gazeux (étape Eop). Dans ce cas, la pression d'oxygène mise en oeuvre sera le plus souvent d'au moins 20 kPa et d'au plus 1000 kPa.

Dans une autre variante du procédé selon l'invention, on peut incorporer en un point quelconque de la séquence d'étapes de traitement une étape supplémentaire enzymatique consistant à traiter la pâte avec au moins une enzyme (étape X). Ce traitement enzymatique peut aussi être réalisé avant ou après l'étape de prétraitement à l'oxygène éventuelle.

Par enzyme, on entend désigner toute enzyme capable de faciliter la délignification, par les étapes de traitement ultérieures à l'étape de traitement avec l'enzyme, d'une pâte à papier chimique écrue provenant de l'opération de cuisson ou d'une pâte à papier chimique ayant déjà été soumise à une étape de traitement par de l'oxygène.

De préférence, on utilisera une enzyme alcalophile, c'est-à-dire une enzyme dont l'efficacité maximale se situe dans la zone de pH alcalins, et tout particulièrement à un pH de 7.5 et plus.

Une catégorie d'enzymes bien adaptées au procédé selon l'invention sont les hémicellulases. Ces enzymes sont aptes à réagir avec les hémicelluloses sur lesquelles est fixée la lignine présente dans la pâte.

De préférence, les hémicellulases mises en oeuvre dans le procédé selon l'invention sont des xylanases, c'est-à-dire des enzymes hémicellulolytiques capables de couper les liens xylane qui constituent une partie majeure de l'interface entre la lignine et le reste des carbohydrates. Un exemple de xylanase conforme au procédé selon l'invention est la 1,4- β -D-xylane xylanohydrolase, EC 3.2.1.8.

Les xylanases préférées dans les procédés selon l'invention peuvent être d'origines diverses. Elles peuvent en particulier avoir été secrétées par une large gamme de bactéries et de champignons.

Les xylanases d'origine bactérienne sont particulièrement intéressantes. Parmi les xylanases d'origine bactérienne, les xylanases secrétées par les bactéries du genre Bacillus ont donné de bons résultats.

Les xylanases dérivées de bactéries du genre Bacillus et de l'espèce pumilus ont donné d'excellents résultats. Parmi celles-ci, les xylanases provenant de Bacillus pumilus PRL B12 sont tout particulièrement intéressantes.

Les xylanases de Bacillus pumilus PRL B12 conformes à l'invention peuvent provenir directement d'une souche de Bacillus pumilus PRL B12 ou encore d'une souche hôte d'un microorganisme différent qui a préalablement été manipulé génétiquement pour exprimer les gènes codant pour la dégradation des xylandes du Bacillus pumilus PRL B12.

De préférence, on utilisera une xylanase purifiée qui ne contient pas d'autres enzymes. En particulier, il est préféré que la xylanase conforme au procédé selon l'invention ne contienne pas de cellulase afin de ne pas détruire les chaînes polymériques de cellulose de la pâte.

Une variante intéressante du procédé selon l'invention consiste à effectuer l'étape enzymatique X en présence d'au moins un séquestrant des ions métalliques. Les séquestrants des ions métalliques peuvent avantageusement être choisis parmi les séquestrants convenant pour l'étape Q qui sont décrits plus haut.

Il est également possible d'effectuer l'étape Q en présence

d'au moins une enzyme. Dans ce cas, on peut utiliser une enzyme conforme à celles décrites plus haut. On peut aussi combiner l'incorporation d'enzyme dans l'étape Q avec l'addition d'une étape enzymatique en un point quelconque de la séquence.

5 Une autre variante au procédé selon l'invention consiste à intercaler une étape oxydante entre l'étape Q et l'étape P. Tous les réactifs chimiques oxydants conviennent pour réaliser cette étape oxydante. Parmi les réactifs oxydants connus et utilisés habituellement pour délignifier et blanchir les pâtes à papier,
10 on préfère utiliser les réactifs qui ne contiennent pas de chlore. Les peroxyacides et l'ozone sont particulièrement préférés.

Par peroxyacides, on entend désigner tous les acides comportant dans leur molécule au moins un groupe perhydroxyle
15 -O-O-H ou encore un sel d'ammonium ou d'un métal quelconque de cet acide. Les peroxyacides selon l'invention peuvent indifféremment appartenir à la famille des peroxyacides inorganiques ou organiques.

Selon une variante de l'invention, le peroxyacide est un
20 peroxyacide inorganique. Les peroxyacides inorganiques conformes à l'invention peuvent comporter un ou plusieurs groupes perhydroxyle. Les peroxyacides inorganiques comportant un seul groupe perhydroxyle sont cependant préférés. Des exemples de tels peroxyacides inorganiques sont les peroxyacides sulfurique, sélé-
25 nique, tellurique, phosphoriques, arsénique et silicique. De bons résultats ont été obtenus avec l'acide monoperoxysulfurique.

Selon une autre variante de l'invention, le peroxyacide est un peroxyacide organique. Les peroxyacides organiques conformes à l'invention sont sélectionnés parmi l'acide performique et les
30 peroxyacides aliphatiques ou aromatiques.

Lorsque le peroxyacide organique est un peroxyacide aliphatique, il est sélectionné parmi les peroxyacides comportant de un à trois groupes percarboxyliques.

Les peroxyacides aliphatiques comportant un seul groupe
35 percarboxylique comprennent généralement une chaîne alkyle saturée linéaire ou ramifiée de moins de 11 atomes de carbone et,

de préférence, de moins de 6 atomes de carbone. Des exemples de tels peroxyacides sont les acides peroxyacétique, peroxypropa-
noïque, peroxybutanoïques et peroxy-pentanoïques. L'acide peroxy-
acétique est particulièrement préféré en raison de son efficacité
5 et de la relative simplicité de ses méthodes de préparation.

Les peroxyacides aliphatiques comportant deux et trois groupes percarboxyliques sont sélectionnés parmi les di- et triperoxyacides carboxyliques comportant une chaîne alkyle liné-
aire ou ramifiée de moins de 16 atomes de carbone. Dans le cas
10 des diperoxyacides, on préfère que les deux groupements percarboxyliques substituent des atomes de carbone situés en position alpha-omega l'un par rapport à l'autre. Des exemples de tels diperoxyacides sont l'acide 1,6-diperoxyhexanedioïque, l'acide 1,8-diperoxyoctanedioïque et l'acide 1,10-diperoxydécanedioïque,
15 et l'acide 1,12-diperoxydodécanedioïque. Un exemple de triperoxyacide est l'acide triperoxycitrique.

Les peroxyacides aromatiques sont sélectionnés parmi ceux qui comportent au moins un groupement peroxycarboxylique par noyau benzénique. De préférence, on choisira les peroxyacides
20 aromatiques qui ne comportent qu'un seul groupement peroxycarboxylique par noyau benzénique. Un exemple d'un tel acide est l'acide peroxybenzoïque.

Une autre variante du procédé selon l'invention consiste à choisir un peroxyacide organique substitué par tout substituant
25 fonctionnel organique. Par substituant fonctionnel organique, on entend désigner un groupement fonctionnel tel que le groupement carbonyle (cétone, aldéhyde ou acide carboxylique), le groupement alcool, les groupements contenant de l'azote tels que les groupements nitrile, nitro, amine et amide, les groupements
30 contenant du soufre tels que les groupements sulfo et mercapto.

Des mélanges de différents peroxyacides inorganiques et/ou organiques sont également bien adaptés.

Le peroxyacide peut indifféremment être mis en oeuvre à l'état d'une solution de peroxyacide ou encore sous forme d'une
35 solution d'un sel d'ammonium, de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux de ce peroxyacide. Par solution on entend

désigner une solution dans l'eau ou dans un solvant organique. Les mélanges de solvants organiques conviennent également pour la mise en solution des peroxyacides conformément à l'invention, de même que les mélanges d'eau avec un ou de plusieurs solvants organiques miscibles à l'eau. Les solutions aqueuses sont
5 préférées.

La quantité de peroxyacide à mettre en oeuvre dans l'étape oxydante peut varier dans une large gamme. Elle dépend du type de bois utilisé et de l'efficacité des traitements de cuisson et
10 de délignification qui ont précédé. En pratique, on met généralement en oeuvre une quantité de peroxyacide qui n'est pas inférieure à 0,2 g d'équivalent H_2O_2 pour 100 g de pâte sèche et, de préférence, pas inférieure à 0,5 g/100 g pâte sèche. Par équivalent H_2O_2 , on entend désigner la quantité de peroxyde d'hydrogène qui contient une quantité identique d'oxygène actif. Habi-
15 tuellement, on ne dépassera pas une quantité de peroxyacide de 3 g d'équivalent H_2O_2 pour 100 g de pâte sèche et, de préférence, 2 g d'équivalent H_2O_2 /100 g pâte sèche.

L'étape de traitement au peroxyacide peut aussi être réa-
20 lisée en présence d'un ou plusieurs additifs compatibles avec les peroxyacides tels que, par exemple, des tensioactifs, des stabilisants du peroxyacide, des inhibiteurs de dépolymérisation des fibres cellulosiques et des agents anti-corrosion. Des exemples de tels additifs sont les tensio-actifs anioniques, les tensio-
25 actifs non-ioniques, les sels solubles de Mg et les séquestrants des ions métalliques. En règle générale, lorsqu'ils sont présents, la quantité de ces additifs mise en oeuvre ne dépasse pas 3 g pour 100 g de pâte sèche et, de préférence, ne dépasse pas 2,5 g pour 100 g de pâte sèche.

30 L'étape de traitement au peroxyacide selon l'invention peut s'effectuer dans une large gamme de températures. En général, on effectuera le traitement au peroxyacide à une température d'au moins 40 °C et, de préférence d'au moins 60 °C. De même, cette température ne dépasse généralement pas 100 °C et, de préférence,
35 pas 95 °C. Une température de 90 °C a conduit à de bons résultats.

Généralement, on effectue le traitement avec le peroxyacide organique à pression atmosphérique. La durée de ce traitement dépend de la température et de l'essence du bois ayant servi à préparer la pâte, ainsi que de l'efficacité de la cuisson et des
5 étapes qui ont précédé. Des durées d'environ 60 minutes à environ 500 minutes conviennent bien. Une durée de 120 minutes a donné d'excellents résultats.

Le pH de l'étape de traitement au peroxyacide peut se situer aussi bien dans la gamme des pH acides que des pH alcalins. On
10 préfère cependant les pH modérément acides. En pratique, on préfère fixer le pH initial à une valeur d'au moins 3,5. On ne dépassera généralement pas un pH initial de 5. Un pH initial de 4 a conduit à de bons résultats.

La consistance en pâte de l'étape de traitement au peroxy-
15 acide est généralement choisie inférieure ou égale à 40 % en poids de matières sèches et, de préférence, à 30 % de matières sèches. Elle ne sera souvent pas inférieure à 5 % et, de préférence, pas inférieure à 8 %. Une consistance de 10 % a donné de bons résultats.

20 Selon une autre variante de l'invention, l'étape de traitement à l'ozone consiste à soumettre la pâte à un courant gazeux constitué d'un mélange d'ozone et d'oxygène provenant d'un générateur électrique d'ozone alimenté en oxygène gazeux sec. En laboratoire, on utilise avantageusement un générateur dont le
25 débit est de 50 à 100 l/heure et, de préférence, de 70 à 90 l/heure. La quantité d'ozone mise en oeuvre peut facilement être ajustée en faisant varier la durée de balayage du courant de mélange ozone/oxygène sur la pâte. Généralement, des durées de 20 à 80 minutes suffisent pour mettre en oeuvre une quantité
30 d'ozone de 0,4 à 2 g pour 100 g de pâte sèche. A l'échelle industrielle, on s'arrangera pour régler le débit des générateurs d'ozone et la durée du traitement pour fixer la quantité d'ozone mise en oeuvre sur la pâte à des valeurs semblables à celles que l'on réalise en laboratoire. Grâce à la technique de travail en
35 continu, il sera possible en milieu industriel, de réduire de manière substantielle la durée du traitement jusqu'à descendre à

des durées de l'ordre de 1 minute.

Le traitement à l'ozone se réalise de préférence en milieu acide. Des pH de 0,5 à 5 conviennent bien et, de préférence, de 1,5 à 4. Un pH de 2 à 3 obtenu en soumettant la pâte à un
5 traitement de conditionnement préalable de 30 minutes au moyen d'une solution de H_2SO_4 ou de SO_2 à raison de 0,5 % en poids de SO_2 par rapport à la pâte sèche et avec une consistance de 3 % de matières sèches a donné de très bons résultats.

La consistance de l'étape de traitement à l'ozone sera
10 sélectionnée dans la gamme de 0,5 à 45 % de matières sèches et, de préférence de 0,5 à 3 % (cas des appareillages à basse consistance) ou entre 10 à 15 % (cas des appareillages à consistance moyenne). Une consistance de 35 % de matières sèches a donné d'excellents résultats à l'échelle du laboratoire.

La température de l'étape de traitement à l'ozone doit
15 rester peu élevée sous peine de conduire à des dégradations importantes des propriétés mécaniques de la pâte traitée. Cette température est généralement de 2 à 50 °C et, de préférence de 10 à 35 °C. Le plus souvent, on réalise simplement le traitement à
20 l'ozone à température ambiante.

Une variante intéressante du procédé selon l'invention consiste à faire précéder le traitement à l'ozone par un traitement mécanique d'ouverture de la pâte (appelé "fluffing" dans la littérature anglo-saxonne) destiné à accroître la surface
25 de contact de la pâte avec l'ozone. Cette opération est particulièrement utile lorsque la consistance de la pâte lors du traitement à l'ozone est d'au moins 15 % de matières sèches.

Le procédé conforme à l'invention s'applique au blanchiment de toute espèce de pâte chimique ayant subi une cuisson extensive. Il convient bien pour délignifier les pâtes kraft et au sulfite. Il est particulièrement bien adapté au traitement des
30 pâtes kraft.

Les exemples qui suivent sont donnés dans le but d'illustrer l'invention, sans pour autant en limiter la portée.

35 Exemples 1R à 3R (non conformes à l'invention)

Un échantillon de pâte de résineux ayant subi une cuisson

- kraft normale (blancheur initiale 27,9 °ISO mesurée selon la norme ISO 2470-1977(F), indice kappa 26,7 mesuré selon la norme SCAN C1-59 et degré de polymérisation 1680 exprimé en nombre d'unités glucosiques et mesuré selon la norme SCAN C15-62) a été
- 5 traité suivant une séquence de 3 étapes O Q P dans les conditions suivantes :
- 1re étape : étape à l'oxygène (étape O) :
- pression, kPa : 600
- teneur en NaOH, g/100g pâte sèche : 4
- 10 teneur en $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, g/100g pâte sèche : 0,5
- température, degrés C : 120
- durée, min : 60
- consistance, % en poids de matière sèche : 12
- 2e étape : étape à l'EDTA (étape Q) :
- 15 teneur en EDTA, g/100g pâte sèche : 0,4
- température, degrés C : 70
- durée, min : 45
- consistance, % en poids de matière sèche : 10
- 3e étape : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :
- 20 teneur en H_2O_2 , g/100g pâte sèche : exemple 1R : 5,7
- exemple 2R : 3
- exemple 3R : 3
- teneur en NaOH, g/100g pâte sèche : exemple 1R : 1,6
- exemple 2R : 2,0
- 25 exemple 3R : 1,3
- teneur en $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, g/100g pâte sèche : 1,0
- température, degrés C : exemple 1R : 90
- exemple 2R : 120
- exemple 3R : 120
- 30 durée, min : 240
- consistance, % en poids de matière sèche : exemple 1R : 30
- exemple 2R : 10
- exemple 3R : 30
- où DTMPANa₇ représente le sel heptasodique de l'acide diéthylène-
- 35 triaminepenta(méthylèneghosphonique).

A l'issue de chaque étape de traitement, la pâte a subi un

lavage à l'eau déminéralisée à température ambiante.

Après traitement, on a déterminé l'indice kappa, la blancheur de la pâte et son degré de polymérisation. Les résultats figurent au tableau qui suit.

Exemple No.	Blancheur finale °ISO	Indice kappa final	Degré de polymérisation
1R	85,0	4,91	970
2R	77,1	5,99	1130
3R	84,7	4,76	850

5 On voit que malgré la quantité importante de peroxyde d'hydrogène mise en oeuvre, il n'a pas été possible de dépasser 85 °ISO de blancheur.

Exemple 4 : (conforme à l'invention)

10 Un autre échantillon de pâte de résineux ayant subi une cuisson kraft extensive et un traitement industriel de blanchiment par l'oxygène (blancheur initiale 58,5 °ISO mesurée selon la norme ISO 2470-1977(F), indice kappa 3,7 mesuré selon la norme SCAN C1-59 et degré de polymérisation 800 exprimé en nombre d'unités glucosiques et mesuré selon la norme SCAN C15-62) a été
15 traité suivant une séquence de 2 étapes Q P dans les conditions suivantes :

1e étape : étape à l'EDTA (étape Q) :

teneur en EDTA, g/100g pâte sèche : 0,4
teneur en H₂SO₄ (pour pH 5) : 0,34
20 température, degrés C : 70
durée, min : 45

consistance, % en poids de matière sèche : 10

2e étape : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :

teneur en H₂O₂, g/100g pâte sèche : 3,0
25 teneur en NaOH, g/100g pâte sèche : 1,3
teneur en MgSO₄.7H₂O, g/100g pâte sèche : 1,0
teneur en silicate de Na 38 °Bé, g/100g pâte sèche : 3,0

température, degrés C : 120
 durée, min : 240
 consistance, % en poids de matière sèche : 30

5 A l'issue de chaque étape de traitement, la pâte a subi un lavage à l'eau déminéralisée à température ambiante.

En fin de séquence, après traitement, on a déterminé l'indice kappa, la blancheur de la pâte et son degré de polymérisation.

Les résultats obtenus ont été :

Exemple No.	Blancheur finale °ISO	Indice kappa final	Degré de polymérisation
4	88,0	1,6	710

10 Exemples 5 à 7 : (conformes à l'invention)

Le même échantillon de pâte préblanchi à l'oxygène qu'à l'exemple 4 a été blanchi selon la séquence Q Paa P, le sigle Paa désignant une étape à l'acide peracétique. Les conditions opératoires réalisées ont été les suivantes :

15 1e étape : étape à l'EDTA (étape Q) :

teneur en EDTA, g/100g pâte sèche : 0,4
 teneur en H₂SO₄ (pour pH 5) : 0,34
 température, degrés C : 70
 durée, min : 45

20 consistance, % en poids de matière sèche : 10

2e étape : étape à l'acide peracétique (étape Paa) :

teneur en CH₃CO₃H, g/100g pâte sèche : exemple 5 : 1,0
 exemple 6 : 2,0
 exemple 7 : 3,0

25 teneur en DTMPANa₇, g/100g de pâte sèche : 0,1
 teneur en MgSO₄.7H₂O, g/100g pâte sèche : 0,05
 température, degrés C : 80
 durée, min : 180
 consistance, % en poids de matière sèche : 10

où DTMPANa₇ représente le sel heptasodique de l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylènegosphonique).

3e étape : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :

	teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche	:	2,0
5	teneur en NaOH, g/100g pâte sèche : exemple 5	:	1,0
	exemple 6	:	1,2
	exemple 7	:	1,6
	teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche	:	1,0
	teneur en silicate de Na 38 °Bé, g/100g pâte sèche	:	3,0
10	température, degrés C	:	90
	durée, min	:	240
	consistance, % en poids de matière sèche	:	30

A l'issue de chaque étape de traitement, la pâte a subi un lavage à l'eau déminéralisée à température ambiante.

15 En fin de séquence, après traitement, on a déterminé l'indice kappa, la blancheur de la pâte et son degré de polymérisation.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Exemple No.	Blancheur finale °ISO	Indice kappa final	Degré de polymérisation
5	86,4	1,7	760
6	90,5	0,9	690
7	91,4	0,7	680

Exemples 8 à 10 : (conformes à l'invention)

20 Le même échantillon de pâte préblanchie à l'oxygène qu'aux exemples 5 à 8 a été blanchi selon la séquence Q C_A P. Les conditions opératoires réalisées ont été les suivantes :

1e étape : étape à l'EDTA (étape Q) :

	teneur en EDTA, g/100g pâte sèche	:	0,4
25	teneur en H ₂ SO ₄ (pour pH 5)	:	0,34
	température, degrés C	:	70
	durée, min	:	45

5

10

exemple 9 : 3,0

exemple 10 : 4,5

exemple 9 : 5,76

exemple 10 : 8,76

teneur en $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, g/100g pâte sèche : 0,05

température, degrés C : 80

durée, min : 180

consistance, % en poids de matière sèche : 10

15

teneur en H_2O_2 , g/100g pâte sèche : 2,0

teneur en NaOH, g/100g pâte sèche : exemple 8 : 1,3

exemple 9 : 1,4

exemple 10 : 1,7

teneur en $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, g/100g pâte sèche : 1,0

teneur en silicate de Na 38 °Bé, g/100g pâte sèche : 3,0

température, degrés C : 90

durée, min : 240

consistance, % en poids de matière sèche : 30

A l'issue de chaque étape de traitement, la pâte a subi un lavage à l'eau l'eau déminéralisée à température ambiante.

En fin de séquence, après traitement, on a déterminé l'indice kappa, la blancheur de la pâte et son degré de polymérisation.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Exemple No.	Blancheur finale °ISO	Indice kappa final	Degré de polymérisation
8	89,4	1,0	700
9	90,6	0,9	710
10	91,6	0,7	690

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

1 - Procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier chimique, ayant subi une cuisson extensive, au moyen d'une séquence d'étapes de traitement exemptes de réactifs chlorés, caractérisé en ce que la séquence comprend les étapes suivantes, effectuées dans l'ordre :

Q P

où le sigle Q représente une étape de décontamination de la pâte en ses métaux de transition et le sigle P représente une étape avec du peroxyde d'hydrogène alcalin.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce la pâte soumise à la séquence d'étapes de traitement est sélectionnée parmi les pâtes kraft de bois résineux d'indice kappa de 20 ou moins et les pâtes kraft de bois feuillus d'indice kappa de 14 ou moins.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape P de la séquence est réalisée à une température de 100 °C ou plus.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'une étape à l'oxygène gazeux précède la séquence.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape P est réalisée à une consistance en pâte d'au moins 25 % en poids de matières sèches.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape Q consiste en un traitement par un acide exempt d'un séquestrant, suivi d'une addition de sel soluble de Mg en quantité telle que le rapport pondéral de la quantité de Mg à celle de Mn présent dans la pâte soit de 30 ou plus.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on intercale entre l'étape Q et l'étape P

une étape oxydante au moyen d'un réactif sélectionné parmi les peroxyacides et l'ozone.

5 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'étape Q est effectuée en présence d'une enzyme.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on incorpore une étape supplémentaire avec une enzyme en un point quelconque de la séquence.

10 10 - Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 au blanchiment des pâtes kraft ou au sulfite.



Office européen
des brevets

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

Numero de la demande
nationale

BO 4787
BE 9301251

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)
X	EP-A-0 512 590 (EKA NOBEL AB) * page 3, ligne 10 - ligne 38 * ----	1,2,4,7, 10	D21C9/10 D21C9/16
X	EP-A-0 511 695 (EKA NOBEL AB) * page 3; exemple 2 * ----	1,2,4,6, 10	
E	WO-A-93 23607 (KAMYR AB) * le document en entier * ----	1,2,4,10	
E	EP-A-0 578 304 (SOLVAY INTEROX) * page 3, ligne 32 - ligne 43; exemples * -----	1,3-5,7, 10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			D21C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 Juillet 1994		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	

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

BO 4787
BE 9301251

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.

25-07-1994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0512590	11-11-92	SE-B- 468355	21-12-92
		AU-B- 641858	30-09-93
		AU-A- 1514892	11-03-93
		AU-B- 4204393	21-10-93
		CA-A- 2102713	31-10-92
		EP-A- 0554965	11-08-93
		JP-A- 5148785	15-06-93
		SE-A- 9101300	31-10-92

EP-A-0511695	04-11-92	SE-B- 470065	01-11-93
		AU-A- 1514992	11-03-93
		JP-A- 5148784	15-06-93
		NZ-A- 242465	23-12-93
		SE-A- 9101301	31-10-92

WO-A-9323607	25-11-93	SE-B- 469387	28-06-93
		AU-B- 4096793	13-12-93
		SE-A- 9201477	28-06-93

EP-A-0578304	12-01-94	BE-A- 1006056	03-05-94
		AU-B- 4170593	13-01-94
		CA-A- 2099827	07-01-94
		JP-A- 6166981	14-06-94
