



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006056A3

NUMERO DE DEPOT : 09200626

Classif. Internat. : D21C

Date de délivrance le : 03 Mai 1994

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 06 Juillet 1992 à 15H30 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:


ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY INTEROX
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 03 Mai 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :



LE DIRECTEUR

Procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier chimique

L'invention concerne un procédé pour le blanchiment de pâtes à papier cellulosiques appartenant à la catégorie des pâtes chimiques.

Il est connu de traiter les pâtes à papier chimiques écrués
5 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. La première étape d'une séquence classique de
blanchiment de pâte chimique a pour objectif de parfaire la déli-
10 gnification de la pâte écruée telle qu'elle se présente après
l'opération de cuisson. Cette première étape délignifiante est
traditionnellement réalisée en traitant la pâte écruée 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
15 lignine résiduelle de la pâte et donner naissance à des chloro-
lignines qui pourront être extraites de la pâte par solubili-
sation de ces chlorolignines en milieu alcalin dans une étape de
traitement ultérieure.

Pour des raisons diverses, il s'avère utile, dans certaines
20 situations, de pouvoir remplacer cette première étape déligni-
fiante par un traitement qui ne fasse plus appel à un réactif
chloré ou qui mette en oeuvre une quantité réduite de réactifs
chlorés.

Depuis environ une dizaine d'années, on a proposé le
25 remplacement, tout au moins partiel, de 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
30 416, 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.

Il a été proposé de blanchir des pâtes au sulfite ou au sulfate au moyen de peroxyde d'hydrogène à haute consistance en présence de silicate de sodium (J. Kappel, HC-Peroxidbleiche für Zellstoff, Wochenblatt für Papierfabrikation, 120, Mai 1992, No 9, pages 328-334). Il est cependant difficile avec ce procédé d'obtenir une blancheur finale supérieure à 85 °ISO, même au prix de quantités importantes de peroxyde d'hydrogène supérieures à 3 g/100g de pâte sèche.

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 permette d'atteindre des niveaux élevés de blancheur sans dégrader trop fortement la cellulose.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier chimique permettant l'obtention de niveaux de blancheur élevés d'au moins 89 °ISO selon lequel on soumet la pâte à une séquence d'étapes de traitement comportant une étape finale au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, l'étape finale au peroxyde d'hydrogène étant effectuée en présence d'au moins un agent stabilisant et à une consistance en pâte d'au moins 25 %, la pâte soumise à l'étape finale au peroxyde d'hydrogène ayant été épurée dans les étapes précédentes de manière telle que sa teneur en manganèse ne dépasse pas 3 ppm en poids par rapport à la matière sèche et ayant été délignifiée jusqu'à un indice kappa (mesuré selon la norme SCAN C1-59) ne dépassant pas 5.

Selon l'invention, par pâte à papier chimique, on entend désigner les pâtes ayant déjà 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). Selon l'invention, on entend également désigner par pâte à papier chimique, les pâtes

appelées dans la littérature "pâtes semi-chimiques" telles que 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), de même que les pâtes obtenues par des
5 procédés utilisant des solvants, telles que les pâtes ORGANOSOLV, ALCELL (R), ORGANOCELL (R) et ASAM décrites dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol A18, 1991, pages 568 et 569.

Celle-ci s'adresse particulièrement aux pâtes ayant subi une
10 cuisson kraft . 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,
15 par exemple, le hêtre, le chêne, l'eucalyptus et le charme.

Selon l'invention, le procédé de blanchiment comporte une étape finale de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin qui est réalisée à la fin de la séquence de blanchiment. De préférence, l'étape finale de blanchiment au peroxyde d'hydrogène termine cette séquence.
20

Cette étape finale au peroxyde d'hydrogène est effectuée, conformément à l'invention, en présence d'au moins un agent stabilisant. Les agents stabilisants connus des produits peroxygénés conviennent bien. Des exemples de tels agents stabilisants sont les sels de métaux alcalino-terreux, en particulier
25 les sels solubles de magnésium, les silicates, les phosphates et polyphosphates inorganiques tels que les silicates, les pyrophosphates et les métaphosphates de métaux alcalins, les polycarboxylates et les aminopolycarboxylates organiques tels que les acides
30 tartrique, citrique, gluconique, diéthylènetriaminepentaacétique, cyclohexanediaminetétraacétique et leurs sels, les acides poly- α -hydroxyacryliques et leurs sels et les acides phosphoniques tels que les acides éthylènediaminetétra(méthylènephosphonique), diéthylènetriaminepenta(méthylènephosphonique), cyclohexane-
35 diaminetétra(méthylènephosphonique) et leurs sels. Il est également possible d'associer plusieurs de ces agents stabilisants en

mélange. En règle générale, les silicates, les polycarboxylates ou les acides phosphoniques conviennent bien, en particulier lorsqu'ils sont associés à au moins un sel de magnésium. Le silicate de sodium a donné de bons résultats.

5 La quantité d'agent stabilisant à mettre en oeuvre dans l'étape finale au peroxyde d'hydrogène varie suivant le type de bois utilisé pour la fabrication de la pâte ainsi que des conditions opératoires de la cuisson ayant prévalu lors de la mise en pâte du type de bois utilisé et de l'efficacité des
10 étapes de blanchiment qui ont précédé l'étape finale au peroxyde d'hydrogène. Dans certains cas, il est possible de ne mettre en oeuvre qu'une quantité réduite d'agent stabilisant. De préférence cependant, la quantité d'agent stabilisant sera au moins de 0,1 % en poids exprimé par rapport à la pâte sèche. Le plus souvent,
15 elle ne dépassera pas 5 % et, de préférence pas 4 % du poids de la pâte sèche.

Conformément à l'invention, l'étape finale au peroxyde d'hydrogène s'effectue à une consistance en pâte d'au moins 25 % en matières sèches. Par consistance en pâte, on entend désigner
20 le pourcentage pondéral des matières sèches par rapport au poids total des matières sèches et de la solution aqueuse de réactifs. De préférence, l'étape finale au peroxyde d'hydrogène sera effectuée à une consistance d'au moins 30 % en matières sèches.

Selon l'invention, la pâte soumise à l'étape finale au
25 peroxyde d'hydrogène est sélectionnée parmi les pâtes ayant été délignifiées, dans les étapes qui ont précédé l'étape finale, jusqu'à un haut niveau de délignification correspondant à un indice kappa ne dépassant pas 5. De préférence, la pâte soumise à l'étape finale présentera un indice kappa ne dépassant pas 3.
30 Généralement, la pâte soumise à l'étape finale a un indice kappa d'au moins 0,1. Toute séquence de traitement permettant de délignifier la pâte jusqu'à une telle valeur de l'indice kappa est conforme à l'invention. Des exemples de telles séquences comprennent des séquences faisant appel à des étapes mettant en
35 oeuvre au moins un réactif chloré tel que le chlore en milieu acide, le dioxyde de chlore, l'association de chlore et de

dioxyde de chlore en mélange ou en séquence, l'hypochlorite d'un métal alcalin ou alcalino-terreux ou encore, et de manière préférée, des séquences exemptes de réactifs chlorés comprenant au moins une étape à l'oxygène, à l'ozone, ou avec un peroxyacide inorganique tel que, par exemple, l'acide peroxymonosulfurique ou acide de Caro, ou encore avec un peroxyacide organique tel que l'acide peroxyformique, peroxyacétique, peroxypropionique ou peroxybutyrique.

Selon l'invention, la pâte soumise à l'étape finale au peroxyde d'hydrogène a été épurée dans les étapes précédentes de manière telle que sa teneur en manganèse ne dépasse pas 3 ppm en poids par rapport à la matière sèche. Toute séquence de traitement apte à épurer la pâte en manganèse est conforme à l'invention. Des exemples de telles séquences comprennent des séquences faisant appel à des étapes mettant en oeuvre au moins un réactif acide tel que l'acide sulfurique, l'acide sulfureux ou le chlore, ou un agent séquestrant en milieu acide à pH contrôlé. Ces différents réactifs peuvent également être mis en oeuvre en milieu acide à pH contrôlé au cours des lavages de la pâte qui sont effectués entre les étapes de délignification et/ou de blanchiment.

De préférence, la teneur en manganèse de la pâte soumise à l'étape finale au peroxyde d'hydrogène ne dépassera pas 2 ppm en poids par rapport à la matière sèche.

Conformément à l'invention, toute séquence de traitement de la pâte précédant l'étape finale au peroxyde d'hydrogène, et capable de réduire l'indice kappa à 5 ou moins et la teneur en manganèse à 3 ppm ou moins, peut être mise en oeuvre pour préparer la pâte à l'opération de blanchiment par l'étape finale au peroxyde d'hydrogène. En particulier, on pourra utiliser des séquences faisant appel à des réactifs chlorés tels que le chlore en milieu acide, le dioxyde de chlore en milieu acide ou l'association de chlore et de dioxyde de chlore en milieu acide en mélange ou en séquence, ou encore les hypochlorites de métaux alcalins ou alcalino-terreux en milieu alcalin. De manière préférée, on s'adressera cependant à des séquences ne faisant pas

appel à des réactifs chlorés ou, tout au moins, limitant la quantité de réactifs chlorés, telles que les séquences comprenant au moins une étape mettant en oeuvre de l'oxygène gazeux, de l'ozone, un réactif acide, un réactif alcalin ou un composé peroxygéné en milieu acide ou alcalin. Par composé peroxygéné, on entend désigner tout composé chimique inorganique ou organique comprenant le groupement -O-O- dans sa molécule. Des exemples de tels composés sont le peroxyde d'hydrogène, les peroxyacides inorganiques tels que l'acide peroxymonosulfurique ou acide de Caro et les persels inorganiques comme les perborates, les percarbonates et les perphosphates de métaux alcalins ou alcalino-terreux. D'autres exemples de tels composés peroxygénés sont les peroxyacides organiques carboxyliques comme les peracides formique, acétique et propionique ainsi que les hydroperoxydes organiques comme l'hydroperoxyde de tert-butyle. Les peroxyacides organiques carboxyliques sont préférés. Parmi ces derniers, l'acide peracétique a donné d'excellents résultats. Il est également possible de concevoir des séquences de traitement qui combinent des étapes mettant en oeuvre des réactifs chlorés avec des étapes exemptes de tels réactifs.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, on réalise le blanchiment de la pâte au moyen d'une séquence de traitement en au moins 4 étapes comprenant la séquence O C/D Ep P ou la séquence O D Ep P. Cette notation est conforme à celle de la littérature technique du domaine du blanchiment des pâtes à papier. Les symboles employés ont les significations suivantes :

- O : étape à l'oxygène gazeux sous pression
- D : étape au dioxyde de chlore
- C/D : étape au chlore et au dioxyde de chlore appliqués en mélange
- Ep : étape d'extraction alcaline en présence de peroxyde d'hydrogène
- P : étape au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin

De manière préférée, ce premier mode de réalisation du procédé selon l'invention est effectué en réalisant l'étape Ep de la séquence de blanchiment en présence d'un agent séquestrant des

ions métalliques. Tous les agents séquestrants des ions métalliques conviennent bien. Les agents séquestrants ayant une affinité particulière pour les ions fer et manganèse conviennent particulièrement bien. Des exemples de ces agents sont les
5 silicates, les phosphates et polyphosphates inorganiques tels que les silicates, les pyrophosphates et les métaphosphates de métaux alcalins, les polycarboxylates et les aminopolycarboxylates organiques tels que les acides tartrique, citrique, gluconique, diéthylènetriaminepentaacétique, cyclohexanediaminetétraacétique
10 et leurs sels, les acides poly- α -hydroxyacryliques et leurs sels et les acides phosphoniques tels que les acides éthylènediaminetétra(méthylènephosphonique), diéthylènetriaminepenta(méthylènephosphonique), cyclohexanediaminetétra(méthylènephosphonique) et leurs sels.

15 Les acides phosphoniques et leurs sels ont donné les meilleurs résultats pour séquestrer les ions métalliques dans l'étape Ep.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention faisant appel aux séquences O C/D Ep P ou O D Ep P, on intercale entre
20 l'étape Ep et l'étape P un lavage de la pâte au moyen d'une solution aqueuse acide. Par acide on entend désigner les anhydrides ou les acides inorganiques tels que l'anhydride sulfureux et les acides sulfurique, sulfureux, chlorhydrique, et nitrique ou leurs sels acides, ainsi que les acides organiques
25 tels que les acides carboxyliques ou phosphoniques ou leurs sels acides. 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
30 de valence n, n étant un nombre entier valant 1 ou 2.

La quantité d'acide à mettre en oeuvre dans l'étape de lavage selon l'invention dépend du type de bois et de l'efficacité des étapes qui ont précédé. En général, on mettra en oeuvre la quantité d'acide requise pour fixer le pH de la pâte à environ
35 au moins 5 et, de préférence, environ au moins 5,5. De même, on ajustera souvent la quantité d'acide pour que le pH ne dépasse

pas 7 et, de préférence, pas 6,5.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, on réalise le blanchiment de la pâte au moyen d'une séquence de traitement exempte de réactif chloré en au moins 5 étapes
5 comprenant la séquence O Q P Paa P. Dans cette séquence, les symboles utilisés pour désigner les étapes de traitement ont la même signification que dans le premier mode de réalisation de l'invention en ce qui concerne les symboles O et P. Pour les autres symboles, on entend leur donner la signification
10 suivante :

Q : étape de traitement par un acide ou un acide séquestrant
Paa : étape de traitement par l'acide peracétique.

Selon ce deuxième mode de réalisation de l'invention, l'étape Q de traitement par un acide ou par un acide séquestrant
15 comprend le traitement par les anhydrides ou les acides inorganiques tels que l'anhydride sulfureux et les acides sulfurique, sulfureux, chlorhydrique, et nitrique ou leurs sels acides, ainsi que les acides organiques tels que les acides carboxyliques ou phosphoniques ou leurs sels acides. L'anhydride sulfureux ou les
20 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. Il comprend aussi le traitement par au
25 moins un agent séquestrant en milieu acide tel qu'un phosphate ou polyphosphate inorganique en milieu acide, comme, par exemple, un pyrophosphate ou un métaphosphate de métal alcalin, un polycarboxylate ou un aminopolycarboxylate organique comme, par exemple,
30 l'acide tartrique, citrique, gluconique, diéthylènetriaminepentaacétique, cyclohexanediaminetétraacétique et leurs sels, l'acide poly- α -hydroxyacrylique et ses sels et un acide phosphonique comme l'acide éthylènediaminetétra(méthylèneposphonique), diéthylènetriaminepenta(méthylèneposphonique), cyclohexanediaminetétra(méthylèneposphonique) et leurs sels.

35 De manière préférée, l'étape Paa du deuxième mode de réalisation du procédé selon l'invention est effectuée en

présence d'un agent séquestrant des ions métalliques. Les agents séquestrants connus des ions métalliques tels que le fer et le manganèse conviennent bien. Des exemples de tels agents séquestrants sont les sels de métaux alcalino-terreux, en particulier les sels solubles de magnésium, les silicates, les phosphates et polyphosphates inorganiques tels que les silicates, les pyrophosphates et les métaphosphates de métaux alcalins, les polycarboxylates et les aminopolycarboxylates organiques tels que les acides tartrique, citrique, gluconique, diéthylènetriamine-pentaacétique, cyclohexanediaminetétraacétique et leurs sels, les acides poly- α -hydroxyacryliques et leurs sels et les acides phosphoniques tels que les acides éthylènediaminetétra(méthylène-phosphonique), diéthylènetriaminepenta(méthylène-phosphonique), cyclohexanediaminetétra(méthylène-phosphonique) et leurs sels. Il est également possible d'associer plusieurs de ces agents séquestrants en mélange. En règle générale, les polycarboxylates ou les acides phosphoniques donnent de bons résultats, en particulier lorsqu'ils comprennent au moins un sel de magnésium. Les acides phosphoniques et leurs sels ont donné les meilleurs résultats.

La quantité de peroxyde d'hydrogène à mettre en oeuvre dans l'étape finale est généralement d'au moins 0,5 % en poids par rapport au poids de pâte sèche et, de préférence, d'au moins 0,8 % de ce poids. De même, il conviendra que la quantité de peroxyde d'hydrogène dans cette étape de traitement ne dépasse pas 6 % en poids par rapport au poids de pâte sèche et, de préférence, pas 5 % de ce poids.

La température de l'étape finale au peroxyde d'hydrogène 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 100 °C et, de préférence, ne pas dépasser 90 °C.

La durée du traitement par le peroxyde d'hydrogène dans l'étape finale doit être suffisante pour que la réaction de blanchiment soit complète. En pratique, elle sera fixée à une valeur d'au moins 60 minutes et, de préférence, 120 minutes. Elle devra aussi le plus souvent ne pas dépasser 100 heures et, de

préférence, 50 heures. Une combinaison des conditions de température et de durée d'environ 80 °C et d'environ 240 minutes a donné de bons résultats.

5 Le pH de l'étape finale au peroxyde d'hydrogène est réglé au moyen de l'addition au mélange réactionnel d'un composé alcalin, par exemple de l'hydroxyde de sodium, à une valeur initiale d'au moins 10 et, de préférence, d'au moins 11. De même, le pH initial de l'étape finale au peroxyde d'hydrogène est généralement réglé à une valeur qui ne dépasse pas 13 et, de préférence, pas 12.

10 Après l'étape finale au peroxyde d'hydrogène, il est possible et généralement avantageux de laver la pâte blanchie avec une solution aqueuse acide afin de ramener son pH à une valeur ne dépassant pas 6,5 et, de préférence, pas 6. Les acides inorganiques tels que l'acide sulfurique, l'acide sulfureux, 15 l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique conviennent bien. L'acide sulfureux obtenu par l'absorption d'anhydride sulfureux gazeux dans l'eau convient particulièrement bien.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de réaliser un gain de blancheur important. En particulier, ce gain peut 20 atteindre 20 à 25 °ISO dans le cas de pâtes dont la blancheur avant l'étape finale au peroxyde d'hydrogène est relativement basse, par exemple les pâtes kraft de résineux ou de feuillus de blancheur voisine de 65 à 70 °ISO.

Le procédé selon l'invention trouve une application pour la 25 délignification et le blanchiment de pâtes chimiques de type kraft ou au sulfite, ou semi-chimiques de haute qualité, notamment celles qui sont destinées aux emballages alimentaires. Il convient indifféremment pour les pâtes provenant de bois résineux ou de bois feuillus.

30 Les exemples suivants sont donnés pour illustrer l'invention, sans pour autant en limiter la portée. Les exemples 1R à 4R et 6R à 9R ne sont pas conformes à l'invention et ont été donnés à titre de référence. Les exemples 5, 10 et 11 sont conformes à l'invention.

35 Exemples 1R et 2R (non conformes à l'invention)

Un échantillon de pâte de résineux ayant subi une cuisson

kraft (blancheur initiale 26,3 °ISO mesurée selon la norme ISO 2470, indice kappa 31,2 mesuré selon la norme SCAN C1-59 et degré de polymérisation 1630 exprimé en nombre d'unités glucosiques et mesuré selon la norme SCAN C15-62) a été blanchi suivant une

5 séquence de 4 étapes de traitement commençant par une étape à l'oxygène gazeux sous pression, suivie d'une étape comportant du chlore et du dioxyde de chlore en milieu acide et appliqués en mélange, d'une étape d'extraction alcaline en présence de peroxyde d'hydrogène et d'une étape finale au peroxyde

10 d'hydrogène en milieu alcalin (séquence symbolisée par les sigles 0 C/D Ep P).

Après blanchiment, on a effectué sur la pâte traitée les déterminations de blancheur, d'indice kappa et de degré de polymérisation.

15 Les conditions opératoires des trois premières étapes ont été les suivantes :

1e étape : étape à l'oxygène (étape 0) :

pression, bar : 6

teneur en NaOH, g/100g pâte sèche : 2,5

20 teneur en MgSO₄.7H₂O, g/100g pâte sèche : 0,5

température, degrés C : 125

durée, min : 40

consistance, % en poids de matière sèche : 10

2e étape : étape au chlore - dioxyde de chlore (étape C/D) :

25 teneur en chlore actif, g/100g pâte sèche : 4,0

rapport Cl₂/ClO₂ (exprimés en Cl actif) : 60/40

température, degrés C : 50

durée, min : 45

consistance, % en poids de matière sèche : 10

30 3e étape : étape d'extraction alcaline (étape Ep) :

teneur en NaOH, g/100g pâte sèche : 3,2

teneur en H₂O₂, g/100g pâte sèche : 0,5

teneur en DTMPNa₇, g/100 g de pâte sèche : 0,0 (Exemple 1R)

" " " " " " " : 0,1 (Exemple 2R)

35 température, degrés C : 65

durée, min : 60

consistance, % en poids de matière sèche : 10

Avant de soumettre la pâte à l'étape finale au peroxyde d'hydrogène, on a procédé à son lavage au moyen d'une solution aqueuse contenant 1 g d' H_2SO_4 / 100g de pâte sèche (ce qui a amené la pâte à un pH de 5) à 20 °C pendant 10 minutes et à 2,5 % de consistance.

La teneur en Mn de la pâte après l'étape Ep était de 2,9 ppm en poids par rapport à la matière sèche dans l'exemple 1R et de 1,1 ppm dans l'exemple 2R.

L'étape finale au peroxyde d'hydrogène a ensuite été réalisée en l'absence de stabilisants à 80 °C, à 30 % de consistance et pendant 240 minutes en mettant en oeuvre 2,0 g de peroxyde d'hydrogène et 2,0 g de NaOH pour 100 g de pâte sèche. Les résultats obtenus sont donnés au tableau qui suit :

No Exemple	Blancheur °ISO	Indice kappa avant P	Degré de polymérisation après P
1R	85,2	1,5	850
2R	86,4	1,6	880

Le gain de blancheur réalisé à l'étape finale au peroxyde d'hydrogène a été de 15,4 °ISO pour l'exemple 1R et de 16,4 °ISO pour l'exemple 2R. A l'issue de l'étape finale au peroxyde d'hydrogène, la totalité de celui-ci avait été consommé dans chacun des exemples 1R et 2R.

Exemple 3 : (conforme à l'invention)

On a reproduit l'exemple 2R, excepté que l'on a en outre introduit dans l'étape P 2,0 g de silicate de Na à 38 °Bé et 0,6 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ pour 100 g de pâte sèche.

Après l'étape Ep, la teneur en Mn de la pâte était de 1,1 ppm en poids par rapport à la matière sèche et son indice kappa de 1,9.

Les résultats obtenus ont été :

No Exemple	Blancheur °ISO	H ₂ O ₂ consommé % poids	Degré de polymérisation
3	89,5	61,9	1080

Le gain de blancheur réalisé au cours de l'étape P finale a été de 23,5 °ISO.

Exemple 4R : (non conforme à l'invention)

5 On a reproduit l'exemple 3, excepté que l'étape finale au peroxyde d'hydrogène a été effectuée à moyenne consistance (10 % de matières sèches) et en présence de 3 g de H₂O₂, 3,0 g de NaOH, 3,0 g de silicate de Na 38° Bé et 1,0 g de MgSO₄.7H₂O pour 100 g de pâte sèche.

10 Après l'étape Ep, la teneur en Mn de la pâte était de 1,1 ppm en poids par rapport à la matière sèche et son indice kappa de 1,9.

Les résultats ont été les suivants :

No Exemple	Blancheur °ISO	Degré de polymérisation
4R	86,6	1200

Exemples 5R à 7R : (non conformes à l'invention)

15 On a reproduit l'exemple 3 en remplaçant, dans la deuxième étape, le chlore par une quantité équivalente de dioxyde de chlore (exprimée en chlore actif) de façon à réaliser une séquence O D Ep P. On a par ailleurs porté la température de l'étape D à 70 °C et fait varier la quantité de NaOH dans l'étape P finale entre 1,5 et 2,3 g/100g de pâte sèche.

20 La teneur en Mn déterminée avant l'étape P finale a été de 9 ppm en poids par rapport à la matière sèche et l'indice kappa de 3,0.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

No Exemple	Teneur en NaOH à l'étape P, %	Blancheur °ISO	H ₂ O ₂ consommé %
5R	1,5	81,8	100
6R	1,9	81,3	100
7R	2,3	81,6	100

Exemple 8 : (conforme à l'invention)

On a tenté d'abaisser la teneur en manganèse de la pâte obtenue après l'étape Ep d'une séquence de blanchiment O D Ep P effectuée comme aux exemples 5R à 7R en intercalant entre les étapes O et D d'une part et entre les étapes D et Ep d'autre part un traitement de lavage de la pâte au moyen d'une solution d'agent séquestrant. Le lavage effectué entre l'étape O et D a consisté en un lavage en présence de 0,12 % d'acide diéthylène-triaminepentaacétique (DTPA) et de 2,0 % d'acide sulfurique, celui effectué entre l'étape D et l'étape Ep en un lavage en présence de 0,2 % du sel heptasodique de l'acide diéthylène-triaminepenta(méthylène phosphonique) (DTMPNa₇). L'étape P finale a été réalisée avec 2,0 g d'H₂O₂ / 100 g de pâte sèche comme dans les exemples 7R à 9R, en présence de 1,6 g NaOH, de 3,0 g de silicate de Na 38 °Bé et de 1 g de MgSO₄.7H₂O / 100 g de pâte sèche.

La teneur en Mn après l'étape Ep était descendue à 2,7 ppm en poids par rapport à la matière sèche et l'indice kappa était de 2,1.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

No exemple	Teneur en NaOH à l'étape P, %	Blancheur °ISO	H ₂ O ₂ consommé %	Degré de polymérisation
8	1,6	89,2	54,4	1130

Le gain de blancheur réalisé au cours de l'étape P finale a été de 13,7 °ISO.

Exemple 9 : (conforme à l'invention)

Un autre échantillon de pâte de résineux ayant subi une cuisson kraft (blancheur initiale 29,4 °ISO mesurée selon la norme ISO 2470, indice kappa 26,0 mesuré selon la norme SCAN C1-59 et degré de polymérisation 1500 mesuré selon la norme SCAN C15-62) a été blanchie au moyen d'une séquence totalement exempte de réactifs chlorés en 5 étapes O Q P Paa P dans les conditions opératoires suivantes :

1e étape : étape à l'oxygène (O)

10 pression, bar : 5,5
 teneur en NaOH, g/100 g pâte sèche : 4,0
 teneur en $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, g/100 g pâte sèche : 0,5
 température, degrés C : 120
 durée, min : 60

15 consistance, % en poids de matière sèche : 12

2e étape : étape avec un acide séquestrant : (Q)

teneur en DTPA, g/100 g de pâte sèche : 0,12
 teneur en SO_2 , g/100 g de pâte sèche : 0,42
 température, degrés C : 50
 20 durée, min : 30

consistance, % en poids de matière sèche : 10

3e étape : étape à l' H_2O_2 (P)

teneur en H_2O_2 , g/100 g de pâte sèche : 1,0
 teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche : 1,2
 25 teneur en silicate de Na 38 °Bé, g/100 g de pâte sèche : 3,0
 teneur en $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, g/100 g de pâte sèche : 1,0
 teneur en DTMPNa₇, g/100 g de pâte sèche : 0,1
 température, degrés C : 90
 durée, min : 120

30 consistance, % en poids de matière sèche : 10

4e étape : étape à l'acide peracétique (Paa)

teneur en Paa, g/100 g de pâte sèche : 3,0
 teneur en DTMPNa₇, g/100 g de pâte sèche : 0,5
 température, degrés C : 90
 35 durée, min : 240
 consistance, % en poids de matière sèche : 10

5e étape : étape finale au peroxyde d'hydrogène (P)

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

10 L'indice kappa de la pâte après l'étape Paa était de 4,3 et sa teneur en Mn de 0,2 ppm en poids par rapport à la matière sèche.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

No Exemple	Blancheur °ISO	indice kappa	Degré de polymérisation
9	90,6	1,6	970

Le gain de blancheur réalisé au cours de l'étape P finale a été de 22,4 °ISO.

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 permettant l'obtention de niveaux de blancheur élevés d'au moins 89 °ISO selon lequel on soumet la pâte à une séquence d'étapes de traitement comportant une étape finale au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, caractérisé en ce que l'étape finale au peroxyde d'hydrogène est effectuée en présence d'au moins un agent stabilisant, à une consistance en pâte d'au moins 25 % en poids de matières sèches, que la pâte soumise à l'étape finale au peroxyde d'hydrogène ait été épurée dans les étapes précédentes de manière telle que sa teneur en manganèse ne dépasse pas 3 ppm en poids par rapport à la matière sèche et qu'elle soit délignifiée jusqu'à un indice kappa (mesuré selon la norme SCAN C1-59) ne dépassant pas 5.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'indice kappa de la pâte soumise à l'étape finale au peroxyde d'hydrogène est compris entre 0,1 et 3.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la consistance en pâte de l'étape finale au peroxyde d'hydrogène est d'au moins 30 % en poids de matières sèches.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on réduit la teneur en manganèse de la pâte au cours d'une ou plusieurs opérations d'élimination des métaux au moyen d'acides ou d'agents séquestrants en solution aqueuse à un pH acide contrôlé.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent stabilisant de l'étape finale au peroxyde d'hydrogène comprend du silicate de sodium.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on réalise le blanchiment en une séquence de traitement en au moins 4 étapes comprenant la séquence O C/D Ep P ou la séquence O D Ep P.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'étape Ep est effectuée en présence d'au moins un agent séquestrant des ions métalliques.

5 8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'agent séquestrant appartient à la famille des acides phosphoniques et leurs sels.

9 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on intercale un lavage de la pâte au moyen d'une solution aqueuse acide entre l'étape Ep et l'étape P.

10 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on réalise le blanchiment en une séquence de traitement en au moins 5 étapes comprenant la séquence O Q P Paa P.

15 11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'étape Paa est effectuée en présence d'au moins un agent séquestrant des ions métalliques.

12 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'agent séquestrant appartient à la famille des acides phosphoniques et leurs sels.

20 13 - Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 au blanchiment des pâtes kraft.



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 9200626
BO 3673

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	US-A-4 938 842 (WHITING ET AL.) * colonne 2, ligne 66 - colonne 3, ligne 21; revendications * ---	1,3-5	D21C9/16 D21C9/10
A	EP-A-0 415 149 (DEGUSSA AG) * page 4, ligne 12 - ligne 20; revendications * -----	1,4, 10-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D21C
		Date d'achèvement de la recherche 25 MARS 1993	Examineur BERNARDO NORIEGA F.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

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

BE 9200626
BO 3673

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. 25/03/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4938842	03-07-90	CA-A- 1281855	26-03-91
EP-A-0415149	06-03-91	US-A- 5091054 CA-A- 2023429	25-02-92 19-02-91

EPO FDKM P0463

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82