

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **86110248.1**

51 Int. Cl. 4: **D 21 C 3/26, D 21 C 1/00**

22 Date de dépôt: **25.07.86**

30 Priorité: **05.08.85 US 762726**

71 Demandeur: **INTEROX Société anonyme dite:, Rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruxelles (BE)**

43 Date de publication de la demande: **04.03.87**
Bulletin 87/10

72 Inventeur: **Gratzl, Josef S., Dr., 512, Carriage Lane, Cary NC 27511 (US)**

84 Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

74 Mandataire: **Lederer, Franz, Dr. et al, Vanderwerth, Lederer & Riederer Patentanwälte Lucile-Grahn-Strasse 22, D-8000 München 80 (DE)**

54 **Procédé pour la délignification de matières cellulosiques.**

57 Procédé de délignification de matières cellulosiques comprenant:

- une première étape de traitement des matières cellulosiques par un acide
- une deuxième étape de traitement par du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin
- une troisième étape de cuisson en présence d'au moins un réactif chimique sélectionné parmi les hydroxydes des métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Le procédé s'applique au traitement de fragments de bois.

Procédé pour la délignification de matières
cellulosiques

Cas INT.85/3

INTEROX (Société Anonyme)

La présente invention concerne un procédé de délignification de matières lignocellulosiques en vue de la préparation de pâtes destinées à la fabrication du papier. Elle concerne plus spécifiquement le domaine des pâtes chimiques obtenues par cuisson des
5 matières cellulosiques en présence de réactifs chimiques dotés de propriétés délignifiantes.

Il est bien connu que la plupart des procédés conventionnels utilisés jusqu'à présent pour la mise en pâte présentent le désavantage de rejeter une quantité importante de polluants dans l'environnement.
10

On a depuis longtemps cherché à accroître l'efficacité de certains procédés non polluants pour la cuisson des matières cellulosiques en vue d'amener cette efficacité jusqu'au niveau atteint par les cuissons kraft. C'est pourquoi il a été suggéré de soumettre
15 les matières cellulosiques, avant leur cuisson, à une imprégnation par une solution contenant un composé peroxydé.

Le brevet belge BE-A-678022 (DEGUSSA) concerne un procédé dans lequel le prétraitement des matières cellulosiques avec la solution aqueuse du composé peroxydé se fait en milieu fortement alcalin
20 préalablement à la cuisson de ces matières avec un réactif chimique. Dans ce brevet, on enseigne qu'en appliquant cette technique, on facilite le processus de cuisson chimique ultérieur en préservant le rendement pondéral en pâte (page 3, dernier paragraphe et page 4, lignes 1 à 13).

25 Aux manuscrits du Symposium EUCEPA "The Delignification Methods of The Future", Vol. II, No 7-18, Helsinki, 2 au 5 juin 1980, il est divulgué (Pekkala, pages 14/1 à 14/19) que le prétraitement des copeaux au moyen de peroxyde d'hydrogène alcalin accélère la délignification de la cuisson à la soude jusqu'au niveau de la
30 cuisson kraft, mais cause aussi une diminution sévère du rendement en carbohydrates (page 14/7, lignes 10 à 12).

Par ailleurs, ces procédés connus présentent tous le désavantage de produire des pâtes plus dégradées, c'est-à-dire de viscosité plus faible et dont le rendement pondéral est généralement inférieur, comparés aux viscosités et aux rendements des pâtes chimiques classiques de taux de délignification équivalent.

L'invention remédie à ces inconvénients des procédés connus, en fournissant un procédé nouveau de délignification de matières cellulosiques, 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 délignification de matières cellulosiques selon lequel, dans une première étape, on traite des matières cellulosiques avec un acide, dans une deuxième étape, on traite les matières cellulosiques de la première étape avec du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin et, dans une troisième étape, on soumet les matières cellulosiques de la deuxième étape à une cuisson alcaline en présence d'au moins un réactif chimique sélectionné parmi les hydroxydes des métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Selon l'invention, par le terme matières cellulosiques, on entend désigner des fragments ligneux de végétaux utilisés comme matières premières dans l'industrie papetière. Des exemples de telles matières sont des fragments de bois, de plantes annuelles herbacées telles que l'alfa, de végétaux de la classe des monocotylédones tels que les pailles de céréales, le bambou, l'esparto, les joncs et roseaux ainsi que la canne à sucre, en particulier son résidu, la bagasse, après extraction du sucre. L'invention s'applique tout particulièrement aux fragments de bois. Tous les types de bois de résineux ou de feuillus utilisables en industrie papetière conviennent pour le procédé selon l'invention. Les copeaux de bois de résineux et les déchets de scierie conviennent particulièrement bien.

Dans le procédé selon l'invention, le traitement avec un acide a pour but de décontaminer les matières cellulosiques des métaux qu'elles contiennent généralement. Tous les acides inorganiques ou

organiques utilisés en solution aqueuse, seuls ou en mélange conviennent. Les acides forts inorganiques tels que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique conviennent bien. Il est
5 avantageux que la première étape soit réalisée en présence d'un agent complexant des ions métalliques. A cette fin, des mélanges des acides forts inorganiques cités plus haut avec des acides organiques de la classe des acides aminopolycarboxyliques ou aminopolyphosphoniques ou leurs sels de métaux alcalins conviennent particulièrement bien. Des exemples d'acides aminopolycarboxyliques
10 adéquats sont l'acide diéthylènetriaminépentaacétique, l'acide éthylènediaminetétraacétique, l'acide cyclohexanediaminetétraacétique et l'acide nitrilotriacétique. L'acide diéthylènetriaminépentaacétique (DTPA) est préféré. Des exemples d'acides aminopolyphosphoniques sont l'acide diéthylènetriaminépentaméthylènephos-
15 phonique, l'acide éthylènediaminetétra(méthylènephosphonique) et l'acide nitrilotri(méthylènephosphonique). L'acide diéthylènetriaminépentaméthylènephosphonique (DTMPA) est préféré.

Les conditions opératoires de la première étape du procédé selon l'invention ne sont pas critiques. Elles doivent être déter-
20 minées dans chaque cas particulier en fonction du type des matières cellulosiques et de l'appareillage dans lequel s'effectue le traitement. D'une manière générale, il convient de fixer le choix de l'acide et la quantité mise en oeuvre pour imposer au milieu un pH inférieur à 7, par exemple compris entre 0,5 et 6,5; des pH spécia-
25 lement avantageux sont ceux compris entre 1,0 et 4,0.

La température et la pression ne sont pas critiques, la température ambiante et la pression atmosphérique convenant généralement bien. La durée du traitement peut varier dans de larges proportions selon le type d'équipement utilisé, le choix de l'acide, la tempé-
30 rature et la pression, par exemple de 30 minutes à plusieurs heures si le traitement est effectué par trempage des matières cellulosiques dans un cuvier, de 1 à 120 minutes s'il est effectué par percolation dans une colonne où les matières cellulosiques à traiter sont empilées.

Dans une variante d'exécution du procédé selon l'invention, les matières cellulosiques peuvent être soumises préalablement à la première étape, à un traitement par de la vapeur d'eau. Ce traitement a pour but de faciliter les opérations d'imprégnation qui vont suivre.

Le peroxyde d'hydrogène mis en oeuvre à la deuxième étape du procédé selon l'invention a pour fonction d'accélérer la délignification des matières cellulosiques dans l'étape de cuisson subséquente. La quantité optimum de peroxyde d'hydrogène à mettre en oeuvre dépend de l'origine des matières cellulosiques. En général, il est nécessaire de mettre en oeuvre plus de 0,1 g de peroxyde d'hydrogène pour 100 g de matières cellulosiques sèches. Des quantités de peroxyde d'hydrogène supérieures à 3 g/100 g de matières cellulosiques sèches sont rarement nécessaires à l'obtention d'une délignification rapide. Habituellement, on utilise des doses de peroxyde d'hydrogène comprises entre 0,5 et 2 g/100 g de matières sèches. Les doses de peroxyde comprises entre 0,7 et 1,5 g/100 g de matières sèches ont donné les meilleurs résultats.

Le peroxyde d'hydrogène mis en oeuvre peut être du peroxyde d'hydrogène anhydre ou, de préférence, une solution aqueuse, par exemple une solution aqueuse commerciale de peroxyde d'hydrogène dont la teneur en poids est comprise entre 25 et 90 g de peroxyde d'hydrogène pur par 100 g de solution ou encore une solution aqueuse alcaline diluée de peroxyde d'hydrogène produite par réduction électrochimique d'oxygène.

Dans le procédé selon l'invention, le traitement des matières cellulosiques avec le peroxyde d'hydrogène alcalin peut être opéré en présence d'additifs tels que, par exemple, des stabilisants et des inhibiteurs de la décomposition du peroxyde d'hydrogène. De tels additifs sont par exemple des séquestrants d'ions métalliques inorganiques ou organiques comme les sels de magnésium, les acides aminopolycarboxyliques ou le silicate de sodium de la qualité verre soluble. D'autres additifs pouvant également être mis en oeuvre sont des agents tensioactifs, des agents mouillants, des agents capables de protéger les chaînes cellulosiques pour éviter leur

dépolymérisation, des agents activants ou des agents anti-corrosion. Généralement, la quantité d'additif introduite n'est jamais supérieure à 1% du poids des matières cellulosiques. Elle se situe le plus souvent entre 0 et 0,5% du poids de ces matières.

5 Dans la deuxième étape du procédé selon l'invention, le milieu alcalin est obtenu par l'addition de matières solubles à caractère basique. L'ammoniac, les carbonates et les hydroxydes inorganiques de métaux alcalins ou alcalino-terreux tels que le carbonate de sodium, de potassium ou de calcium, l'hydroxyde de sodium, de
10 potassium ou de calcium sont généralement employés. Des oxydes ou des peroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux tels que Na_2O , Na_2O_2 , CaO et CaO_2 , peuvent aussi convenir et dans le cas des peroxydes suppléer à l'apport d'une partie du peroxyde d'hydrogène introduit dans la deuxième étape du procédé. L'hydroxyde de sodium
15 est habituellement préféré en raison de sa grande disponibilité et de son faible coût. Les quantités de matière basique à mettre en oeuvre sont choisies de telle manière à ajuster le pH de la solution de peroxyde entre 11 et 13,5 et de préférence entre 12 et 13.

Les conditions opératoires de la deuxième étape du procédé
20 selon l'invention peuvent aussi varier dans d'assez larges limites selon, notamment, le type de matières cellulosiques et le type d'appareillage utilisés. La pression régnant durant la seconde étape peut ainsi se situer dans la gamme allant de 2 kPa à 10 MPa et la température dans la gamme de 290 K à 380 K. Le traitement au
25 peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin de la deuxième étape est généralement effectué pendant un temps supérieur à 2 minutes et n'excédant pas 180 minutes.

Dans un mode d'exécution particulier de l'invention, on soumet les matières cellulosiques à traiter à du peroxyde
30 d'hydrogène alcalin dans un rapport pondéral liqueur sur bois n'excédant pas 2,5:1, et, de préférence, allant de 1:1 à 2:1. Dans ce mode d'exécution préféré, les matières cellulosiques provenant de la première étape sont imprégnées dans un réacteur fermé avec la liqueur alcaline de peroxyde d'hydrogène préchauffée après quoi
35 l'excédent de liqueur n'ayant pas imprégné les matières cellulo-

siques est drainé hors du réacteur qui est ensuite chauffé à la température de réaction.

Dans ce mode d'exécution préféré, le trempage des matières
cellulosiques dans la liqueur de peroxyde d'hydrogène, préala-
5 blement à la réaction, ne requiert généralement pas plus de
5 minutes. Il ne peut cependant habituellement pas s'effectuer en
moins de 30 secondes. La température de la liqueur de peroxyde est
le plus souvent choisie de 5 à 20 K plus élevée que celle qui règne
dans le réacteur et que l'on maintient durant 15 à 120 minutes au
10 moyen du manteau chauffant. Une température de réaction comprise
entre 310 et 360 K convient bien. Les meilleurs résultats ont été
obtenus avec une température de 323 K et pour une durée de réaction
de 45 minutes.

La troisième étape du procédé selon l'invention consiste à
15 soumettre les matières cellulosiques provenant de la deuxième étape
à une cuisson en présence d'au moins un réactif chimique. Selon
l'invention, le réactif chimique est choisi parmi les hydroxydes
des métaux alcalins ou alcalino-terreux. Des exemples de tels
réactifs chimiques convenant spécialement bien sont l'hydroxyde de
20 sodium et l'hydroxyde de calcium.

Certains additifs délignifiants bien connus peuvent être
ajoutés à la troisième étape du procédé selon l'invention. Ces
additifs sont généralement mis en oeuvre pour accroître la déligni-
fication pendant la cuisson alcaline. Les composés organiques sont
25 préférés, tels que, par exemple : l'anthraquinone et ses dérivés
tels que la 1-méthylanthraquinone, la 2-méthylanthraquinone, la
2-éthylanthraquinone, la 2-méthoxyanthraquinone, la 2,3-diméthyl-
anthraquinone, la 2,7-diméthylanthraquinone, la 1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-
octahydroanthraquinone et la 1,4,4a,9a-tétrahydroanthraquinone; les
30 hydroquinones telle que la p-hydroquinone; certains dérivés de
l'anthracène tel que le 9-nitroanthracène, le 9,10-dinitroanthracène
et le 9-nitro-10-chloro-9,10-dihydroanthracène; certains composés
hétérocycliques tels que le 6,11-dioxo-1H-anthra [1,2-c]pyrazole; des
composés polycycliques tels que la 1,2-benzanthraquinone et la
35 phénantrènequinone; le nitrobenzène; les amines telles que la
monoéthanolamine et l'éthylènediamine; les alcools tels que le

résorcinol et le pyrogallol. Des exemples de composés inorganiques sont l'hydrazine et le borohydrure des métaux alcalins. L'anthraquinone et ses dérivés est préférée. Ces additifs sont utilisés
5 substances cellulosiques sèches. Généralement, leur quantité est inférieure à 1 % de ce poids.

Les conditions opératoires optima pour la troisième étape du procédé selon l'invention dépendent de divers paramètres, notamment de l'origine des matières cellulosiques et elles peuvent être
10 déterminées aisément dans chaque cas particulier.

Dans une forme de réalisation préférée du procédé selon l'invention, on pratique entre la deuxième et la troisième étape, un lavage à l'eau des matières cellulosiques. Cette forme de réalisation est avantageuse lorsque la dernière étape est effectuée en
15 présence d'additifs comprenant des substances réductrices. Ce lavage a pour but d'éliminer des matières cellulosiques, au moins une partie des produits hydrosolubles générés à la deuxième étape et d'extraire les dernières traces de peroxyde d'hydrogène encore présentes, pour éviter une oxydation inutile des substances réduc-
20 trices.

Le procédé selon l'invention permet d'accélérer notablement la délignification des matières cellulosiques traitées, ce qui a pour effet de raccourcir la durée nécessaire de la troisième étape de cuisson par les réactifs chimiques. Il en résulte l'avantage
25 important d'une diminution sensible de la taille des équipements de cuisson, ce qui entraîne des économies d'espace et de coût d'investissement ou, de manière alternative, une capacité accrue pour un équipement de cuisson donné.

L'invention permet aussi, à taux de délignification égale, une
30 réduction sensible de la quantité de réactifs chimiques à l'étape de cuisson conduisant à une économie substantielle en réactifs chimiques.

Enfin, l'invention produit aussi avec de meilleurs rendements pondéraux et partant à moindre coût, des pâtes chimiques de viscosité plus élevée que celles obtenues par les procédés de l'art
35 antérieur.

Les exemples de réalisation pratique qui suivent ont pour but d'illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

Les essais 1 à 6R, dont la description suit, ont été réalisés pour démontrer l'amélioration apportée par l'invention sur la performance de la technique de cuisson des matières lignocellulosiques.

Test 1 : (Conforme à l'invention).

Première étape :

300 g de copeaux de bois de pinus taeda ont été introduits dans un réacteur doublé de verre et équipé d'un couvercle étanche. Le couvercle du réacteur était muni de deux orifices : le premier était connecté à une pompe à vide et le second permettait l'introduction jusqu'au fond du réacteur d'une sonde tubulaire. Cette sonde a été connectée à un réservoir de réactifs qui communiquait lui-même avec l'atmosphère ou avec une pompe à vide via une vanne à trois voies.

Les copeaux ont alors été immergés, à température ambiante, dans une solution de Na_5DTPA 0,003M et 0,1N en H_2SO_4 par aspiration de la solution dans le réacteur au moyen de la pression réduite réalisée par le raccordement de vide. La solution aqueuse a été mise en oeuvre en quantité pondérale égale à 8 fois le poids de bois à l'état sec. Après 4 heures d'imprégnation, les copeaux ont ensuite subi 3 cycles de lavage de 2 heures chacun avec une quantité d'eau égale à 8 fois le poids de bois sec. Les copeaux ont été centrifugés entre les cycles.

Deuxième étape :

Une solution aqueuse 0,3 M en H_2O_2 , 0,5 M en NaOH et 0,001 M en ions Mg^{++} a été préchauffée à 323 K et introduite ensuite dans le réacteur en quantité pondérale égale à 6 fois le poids de bois sec. Après 2 minutes d'imprégnation, la liqueur en excès a été drainée hors du réacteur au moyen de la sonde tubulaire. On a ensuite permis à la réaction de s'effectuer pendant 45 minutes en chauffant le réacteur par circulation d'eau thermostatisée à 323 K dans la double enveloppe.

Troisième étape :

On a ensuite soumis les copeaux provenant de la deuxième étape à une cuisson conventionnelle à la soude-anthraquinone en phase liquide dans un réacteur en acier inoxydable, le chauffage du réacteur étant réalisé en le plaçant dans une atmosphère d'air chaud produite par une étuve. Les conditions opératoires de la cuisson ont été :

Alcali actif total de la liqueur : 20 % exprimé en Na_2O

Anthraquinone : 1 g/kg de bois sec.

Rapport pondéral liqueur/bois sec : 5:1

Température et durée : 80 minutes de chauffage jusqu'à 443 K suivies de 70 minutes de maintien à 443K.

Essai 2R : (de référence)

Conditions identiques à l'essai 1, excepté la première étape de traitement qui n'a pas été réalisée.

Essai 3R : (de référence)

Identique à l'essai 1, excepté que l'on n'a pas effectué la deuxième étape de traitement au peroxyde d'hydrogène.

Essai 4R : (de référence)

Copeaux de bois comme dans l'essai 1, soumis directement à la troisième étape de l'essai 1 dans les mêmes conditions, en omettant de réaliser les première et deuxième étapes.

Essai 5R : (de référence)

Conditions identiques à celles de l'essai 4R, excepté que l'on a maintenu les copeaux durant 100 minutes à 443 K durant la cuisson.

Essai 6R : (de référence)

Conditions identiques à celles de l'essai 3R, excepté que l'on a maintenu les copeaux durant 100 minutes à 443 K durant la cuisson.

A l'issue de l'étape cuisson, les pâtes obtenues ont été analysées sous les quatre aspects : indice kappa, teneur en lignine, rendement pondéral total et viscosité. Les méthodes employées pour ces analyses ont été les méthodes normalisées suivantes :

indice kappa : norme TAPPI T236

teneur en lignine : norme TAPPI T222

viscosité : norme TAPPI T230

Le rendement pondéral total a été déterminé gravimétriquement par pesée des échantillons avant et après les essais.

La teneur en carbohydrates totaux a aussi été calculée en soustrayant la teneur en lignine du rendement pondéral total.

5 Les résultats obtenus ont été portés au tableau suivant.

Essai	Conditions opératoires				Caractéristiques de la pâte produite				
	1ère étape H ₂ SO ₄	2ème étape H ₂ O ₂	3ème étape cuisson soude- AQ	durée de la 3ème étape, min.	indice kappa	rendement pondéral total (%)	teneur en lignine (% poids)	rendement en carbo- hydrate totaux (% en poids)	visco- sité (mPa.s)
1	oui	oui	oui	70	33,1	46,3	4,9	41,4	15,9
2R	non	oui	oui	70	34,9	45,8	5,3	40,5	16,1
3R	oui	non	oui	70	41,2	48,2	6,2	42,0	18,9
4R	non	non	oui	70	44,9	48,0	6,7	41,3	19,0
5R	non	non	oui	100	35,0	46,6	5,3	41,3	16,2
6R	oui	non	oui	100	34,5	46,2	5,2	41,0	15,4

Une comparaison des résultats de l'essai 1 avec ceux des
essais 2R, 3R et 5R démontre l'effet synergique de la mise en
oeuvre combinée des première et deuxième étapes du procédé selon
l'invention sur la délignification et la préservation des carbo-
5 hydrates à l'issue de l'étape de cuisson subséquente.

Par ailleurs, on peut aussi voir que la mise en oeuvre séquen-
tielle des deux premières étapes du procédé selon l'invention a
rendu possible la réduction de la durée de la troisième étape de
cuisson d'au moins 30 %, et partant, de réduire parallèlement la
10 taille et le coût de l'appareillage de cuisson.

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

- 1 - Procédé pour la délignification de matières cellulosiques, caractérisé en ce que, dans une première étape, on traite les matières cellulosiques avec un acide, dans une deuxième étape, on
- 5 traite les matières cellulosiques de la première étape avec du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin et, dans une troisième étape, on soumet les matières cellulosiques de la deuxième étape à une cuisson en présence d'au moins un réactif chimique sélectionné parmi les hydroxydes des métaux alcalins ou alcalino-terreux.
- 10 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue la première étape à un pH compris entre 1 et 4.
- 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la première étape se fait en présence d'un acide inorganique.
- 15 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la première étape est effectuée en présence d'un complexant des ions métalliques.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le réactif chimique de la cuisson alcaline
- 20 comprend une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et un composé sélectionné parmi l'anthraquinone et les dérivés de l'anthraquinone.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la deuxième étape se fait à un pH initial compris entre 12 et 13.
- 25 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la deuxième étape se fait à une température comprise entre 313 et 353K pendant 10 à 60 minutes.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la deuxième étape est effectuée avec une
- 30 quantité de peroxyde d'hydrogène comprise entre 0,5 et 2 g/100 g de matières cellulosiques sèches et avec un rapport pondéral liqueur sur bois compris entre 1:1 et 2:1.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le peroxyde d'hydrogène de la deuxième étape est mis en oeuvre en solution aqueuse.

5 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que les matières cellulosiques sont des copeaux de bois sélectionnés parmi la classe des copeaux de bois résineux..



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0212329

Numero de la demande

EP 86 11 0248

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. 4)
X, Y	FR-A-2 190 974 (MO OCH DOMSJÖ) * Revendications 1, 10, 12, 16; page 3, ligne 27 - page 4, ligne 2; page 12 *	1, 4, 5, 10	D 21 C 3/26 D 21 C 1/00
Y	--- ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, vol. 52, no. 7, January 1982, page 859, résumé no. 8072, Appleton, Wisconsin, US; & JP-A-81 85 489 (JAPAN NATIONAL RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRY & TECHNOLOGY) 11-07-1981 * En entier *	1, 3, 9	
Y	--- ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, vol. 52, no. 4, octobre 1981, page 483, résumé no. 4428, Appleton, Wisconsin, US; & SU-A-821 614 (M.A. ZIL'BERGREIT et al.) 15-04-1981 * En entier *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4) D 21 C
Y	--- FR-A-1 474 276 (SOCIETE D'ELECTRO-CHIMIE, D'ELECTRO-METALLURGIE ET DES ACIERIES ELECTRIQUES D'UGINE) * En entier * & BE-A-678 022 (Cat. D) --- -/-	1, 9, 10	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 06-11-1986	Examineur NESTBY K.
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	



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. 4)												
Y,A	FR-A-2 264 125 (MO OCH DOMSJÖ) * Revendications 1-4; page 3, ligne 22 - page 4, ligne 21; page 5, ligne 20 - page 7, ligne 7; exemple 1 *	1-4,10													
A	FR-A-2 370 121 (MO OCH DOMSJÖ) * Revendication 1 *	1,5,10													
A	TAPPI, vol. 63, no. 11, novembre 1980, pages 59-62, Atlanta, Georgia, US; D. LACHENAL et al.: "Chemical pulping without sulfur. Alkali-peroxide pulping"														
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)												
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications															
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 06-11-1986	Examineur NESTBY K.												
<table border="0"><tr><td>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</td><td>T : théorie ou principe à la base de l'invention</td></tr><tr><td>X : particulièrement pertinent à lui seul</td><td>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date</td></tr><tr><td>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</td><td>D : cité dans la demande</td></tr><tr><td>A : arrière-plan technologique</td><td>L : cité pour d'autres raisons</td></tr><tr><td>O : divulgation non-écrite</td><td></td></tr><tr><td>P : document intercalaire</td><td>& : membre de la même famille, document correspondant</td></tr></table>				CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention	X : particulièrement pertinent à lui seul	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	D : cité dans la demande	A : arrière-plan technologique	L : cité pour d'autres raisons	O : divulgation non-écrite		P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention														
X : particulièrement pertinent à lui seul	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date														
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	D : cité dans la demande														
A : arrière-plan technologique	L : cité pour d'autres raisons														
O : divulgation non-écrite															
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant														