



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication:

0 313 478  
A1

⑫

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

㉑ Numéro de dépôt: 88420339.9

㉓ Int. Cl.<sup>4</sup>: D 21 C 9/16

㉒ Date de dépôt: 06.10.88

㉐ Priorité: 22.10.87 FR 8714877

㉑ Date de publication de la demande:  
26.04.89 Bulletin 89/17

㉔ Etats contractants désignés:  
AT BE DE ES FR GB IT SE

㉑ Demandeur: ATOCHEM  
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10  
F-92800 Puteaux (FR)

㉒ Inventeur: Kervennal, Jacques  
134, rue E.Locard  
F-69005 Lyon (FR)

Chosson, Françoise  
35, rue des Grés  
F-69390 Millery (FR)

Lachenal, Dominique Centre Technique  
de l'Industrie des papiers Domaine Universitaire  
BP 7110 F-38020 Grenoble Cedex (FR)

### ㉔ Procédé de blanchiment de pâtes.

㉕ Blanchiment de pâtes d'origine mécanique à des degrés de blanc élevés à l'aide de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en milieu alcalin en deux étapes successives séparées par un lavage, dans lequel il n'est fait appel ni au silicate de sodium ni à un composé de même efficacité en engageant dans la première étape une quantité de peroxyde d'hydrogène comprise entre 0,5 % et 3 % et, dans la seconde étape, une quantité de peroxyde d'hydrogène supérieure et comprise entre 2 % et 5 %.

**Description****PROCEDE DE BLANCHIMENT DE PATES**

La présente invention concerne le blanchiment à l'aide de peroxyde d'hydrogène de pâtes mécaniques, thermomécaniques chimicomécaniques, ou chimicothermomécaniques dans le domaine papetier et connexe à des degrés de blancs élevés.

Ces pâtes sont désignées dans tout ce qui suit par l'expression pâtes d'origine mécanique.

Elles sont obtenues dans l'industrie le plus souvent à partir de bois généralement sous forme de copeaux, par défibrage mécanique de la matière lignocellulosique, par exemple dans un défibreur à meule ou un défibreur ou raffineur à disques, associé ou non, selon la pâte visée, à un traitement préalable à l'aide de vapeur d'eau et/ou d'un réactif chimique comme le sulfite de sodium.

Le rendement en matière sèche d'une telle opération est toujours très élevé et peut atteindre et même souvent dépasser 90 %.

Les pâtes d'origine mécanique dénommées encore pâtes à haut rendement obtenues à 1 état écru, doivent être blanchies efficacement et avec une perte minimale de matière pour que la fabrication des produits qui en dérivent puisse répondre aux exigences de qualité et d'économie dans l'industrie.

Il est connu de réaliser le blanchiment des pâtes d'origine mécanique à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.

Un tel blanchiment est de plus en plus largement adopté par l'industrie pour des raisons d'efficacité mais aussi de réduction de la charge polluante.

L'industrie fait des efforts constants pour améliorer une telle technique.

Par exemple D. LACHENAL, C. de CHoudens et L. BOURSON, Tappi Proceedings of the 1986 Pulping Conference, 569-573, proposent un procédé en deux étapes dans lequel il est possible de se dispenser de la présence de silicate de sodium dans la seconde étape mais non dans la première.

En effet dans le blanchiment de pâtes à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin considéré globalement, il est admis que le silicate de sodium est indispensable pour obtenir les résultats les meilleurs sur le plan du blanchiment comme sur celui de l'économie. C'est ce qui est reconnu de façon permanente par exemple par W. G. STRUNK, Pulp and Paper, Juin 1980, 156-141, R.W. ALLISON, Appita, vol.36, n°5, Mars 1983, 362-370, C.W. KUTNEY, Pulp and Paper Canada, 86:12, (1985), 182-189, et enfin confirmé par C.W.DENCE, S. OMORI, Tappi journal, Octobre 1986, 120-125.

Le brevet français n°2537177 décrit un procédé en deux étapes au moins, dans lequel une grande uniformité des conditions est assurée pendant tout le blanchiment. Il présente l'absence de silicate comme une possibilité mais il ne fournit aucun élément concret quant à l'incidence de cette absence sur le degré de blanc atteint.

Aujourd'hui il est encore connu que l'acide diéthylénetriaminepentaméthylénephosphonique (DTMPA) est capable de se comporter à l'égal du silicate de sodium. Selon R.W. ALLISON, article cité,

cette équivalence se vérifie quand une pâte mécanique d'une espèce particulière de bois est blanchie dans des conditions conventionnelles bien contrôlées, mais ne se vérifie déjà plus lorsque la même pâte est blanchie en raffineur. L'emploi de DTMPA n'est de toute façon pas économique.

Aussi ne devrait-il être normalement attendu d'un procédé ne faisant en aucune façon appel à un silicate, communément le silicate de sodium, qu'un résultat désavantageux par rapport à celui procuré par un procédé impliquant le silicate de sodium ou un composé capable de se comporter à l'égal du silicate de sodium.

Le procédé de l'invention ne fait appel ni à l'un ni à l'autre et conduit pourtant, grâce à un choix particulier des conditions de blanchiment, à une pâte de degré de blanc de même niveau que celui qu'autorise leur intervention. L'industrie dispose ainsi grâce au procédé de l'invention d'une pâte d'origine mécanique blanche obtenue de façon économique et qui ne présente aucun des inconvénients, tels que ceux rappelés par exemple dans l'article de G.W. KUTNEY cité plus haut, liés à la présence toujours conséquente de silicate de sodium.

Le procédé de l'invention est un procédé de blanchiment de pâtes d'origine mécanique jusqu'à des degrés de blanc élevés, à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin en deux étapes consécutives séparées par un lavage et réalisées en l'absence de silicate de sodium ou d'un composé pareillement efficace, caractérisé en ce que la quantité de peroxyde d'hydrogène engagé dans la première étape est comprise entre 0,5 % et 3 %, la quantité de peroxyde d'hydrogène engagé dans la deuxième étape est supérieure à celle engagée dans la première étape et est comprise entre 2 % et 5 %.

Dans cette définition de l'invention comme dans tout ce qui suit, sauf précision ou évidence, les quantités sont exprimées en pour cent en poids par rapport à la pâte à l'état sec.

Par efficacité d'un composé comparée à celle du silicate de sodium on entend ici celle formulée comme dans la publication de C.W. KUTNEY déjà citée.

Les particularités du procédé de l'invention mises à part, le blanchiment est réalisé dans les deux étapes dans les conditions usuelles. Le blanchiment évolue en fonction des variations des paramètres principaux comme indiqué dans l'article de C.W. DENCE, S. OMORI déjà cité.

L'alcalinité dans les deux étapes est atteinte grâce, le plus fréquemment, à l'emploi d'hydroxyde de sodium et la quantité d'agent alcalin engagée dans chacune des deux étapes est celle nécessitée pour assurer de préférence dans l'une comme dans l'autre de ces étapes un pH initial compris entre environ 10,5 et 12.

Le rapport pondéral préféré hydroxyde de sodium / peroxyde d'hydrogène dans la première étape comme dans la deuxième étape est compris entre

environ 0,6 et 1,2.

La température dans les deux étapes peut être identique ou différente. Elle est le plus généralement comprise entre environ 40°C et 70°C, le plus souvent voisine de 60°C-70°C.

La consistance, concentration en pour cent en poids de pâte à l'état sec dans le milieu de blanchiment, est généralement comprise entre 10 % et 30 %, souvent entre 10 % et 20 %.

Dans la première comme dans la deuxième étape sont avantageusement présents les composés ordinairement associés au silicate de sodium mais qui n'ont cependant qu'une efficacité en blanchiment très inférieure à la sienne, par exemple l'acide diéthylénetriaminepentaacétique (DTPA) ou le magnésium présenté par exemple sous forme de sel soluble tel que le sulfate.

Ces produits sont employés en quantité semblable à celle qui accompagne d'habitude le silicate de sodium, par exemple 0,1 % à 1 %, le plus souvent environ 0,25 % à 0,5 % d'une solution aqueuse à 40 % en poids de sel de sodium de DTPA moins de 0,1 % et souvent 0,01 % et 0,05 % de magnésium.

La durée de chacune des deux étapes dépend du choix des autres paramètres adoptés. Lorsque ceux-ci se situent dans les gammes préférées, la durée de la première étape est généralement comprise entre 0,5 et 2 heures, celle de la deuxième étape entre environ 2 et 4 heures.

Par lavage entre les deux étapes on entend ici l'opération qui permet d'éliminer une partie du liquide qui se trouve dans la pâte à l'issue de la première étape.

Ce lavage est réalisé de façon connue, par exemple par pressage de la pâte associé ou non à sa dilution, généralement par l'eau.

Une efficacité de lavage, ou taux d'élimination du liquide, égale ou supérieure à environ 80 % assure l'obtention d'une pâte de degré de blanc élevé à l'issue de la deuxième étape mais une efficacité moindre, par exemple égale à 50 % environ suffit encore à ce but.

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif mais non limitatif pour illustrer l'invention dans sa forme de réalisation préférée.

Dans ces exemples :

- les quantités de matière sont exprimées comme déjà signalé, en % en poids par rapport à la pâte à l'état sec,
- le DTPA est utilisé sous forme de sel de sodium en solution à 40 % en poids et la quantité indiquée est celle de cette solution,
- par silicate est désignée une solution aqueuse de silicate de sodium à 35 % en poids et la quantité indiquée est celle de cette solution,
- le magnésium est mis en oeuvre sous forme de sel soluble, en l'espèce le sulfate, mais exprimée en Mg,
- le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est compté en 100 %,
- l'efficacité de lavage, qui est de 80 % ou plus sauf précision, est la même dans le cas d'une comparaison que dans l'illustration de l'invention par rapport à laquelle la comparaison est faite.
- le degré de blanc est mesuré (457 nm) en % à

l'aide d'un spectrophotomètre CARL ZEISS du type ELREPHO.

Exemple 1 :

Une pâte mécanique de meule de bois de résineux de degré de blanc égal à 57,2 % est soumise dans une première étape, à une consistance égale à 15 %, durant 1,5 heure, à une température de 60°C, à l'action simultanée des composés suivants : NaOH : 1,5 %, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 2 %, DTPA : 0,5 % puis lavée avant d'être soumise dans une deuxième étape, durant 3 heures, à une consistance et à une température encore égales respectivement à 15 % et 60°C, à l'action simultanée des composés suivants : NaOH : 3 %, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 2,5 %, Mg : 0,05 %.

Le degré de blanc de la pâte obtenue à l'issue de la deuxième étape est égal à 81,1 % tandis qu'il n'était égal qu'à 71,5 % à l'issue de la première étape.

A titre de comparaison, l'exemple 1 est répété en engageant 4 % de silicate dans la première étape. Le degré de blanc de la pâte finalement obtenue est égal à 81,5 %, donc très proche de celui obtenu lorsque le silicate est omis, bien qu'au terme de la première étape le degré de blanc était pourtant cette fois égal à 76 %.

Exemple 2 :

La pâte écrue de l'exemple 1 est blanchie comme dans l'exemple 1 mais en engageant 3,4 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la deuxième étape au lieu de 2,5 %.

En opérant selon l'invention, le degré de blanc de la pâte obtenue à l'issue de la première étape n'est égal qu'à 72 % tandis que celui de la pâte obtenue à l'issue de la deuxième étape s'élève à 82 %.

En opérant, à titre de comparaison, comme ci-dessus mais en présence, dans la première étape, d'une quantité de silicate égale à 1 % qui procure un degré de blanc égal à 72,3 % à l'issue de cette première étape, le degré de blanc de la pâte à l'issue de la seconde étape n'est égal qu'à 79,3 %.

Dans l'illustration de l'invention donnée ci dessus l'efficacité de lavage entre les deux étapes est égale à 95 %. Le degré de blanc indiqué pour la pâte à l'issue de la deuxième étape est conservé en répétant cette illustration avec une efficacité de lavage entre les deux étapes égale aussi bien à 50 % qu'à 80 %.

Exemple 3 :

Une pâte mécanique de meule de bois de résineux de degré de blanc égal à 53,7 % est soumise dans une première étape, à une consistance de 10 %, durant 1 heure, à une température de 60°C, à l'action simultanée de NaOH : 0,7 %, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 0,85 %, DTPA : 0,5 % avant d'être lavée et d'être soumise dans une deuxième étape, durant 4 heures, à une température égale à 60°C et à une consistance égale à 20 %, à l'action de NaOH : 2,7 %, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 3,4 %, Mg : 0,03 %.

Le degré de blanc de la pâte à l'issue de la deuxième étape atteint 80,9 %.

**Exemple 4 :**

Une pâte chimicothermomécanique de bois de résineux de degré de blanc égal à 59,6 % est traitée dans une première étape à l'aide de NaOH : 1 %, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 1,2 %, DTPA : 0,5 %, durant 1,5 heure à une température égale à 60°C et à une consistance égale à 15 %, avant d'être lavée et d'être traitée dans une deuxième étape à l'aide de NaOH : 2,9 %, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 3,4 %, Mg : 0,05 % durant 3 heures à une température égale à 60°C et à une consistance égale à 15 %.

La pâte issue de la deuxième étape a un degré de blanc égal à 80,5 %.

A titre de comparaison, la même pâte chimicothermomécanique que ci-dessus est traitée comme ci-dessus mais le DTMPA remplace en nature et en quantité le DTPA. La quantité de DTMPA ainsi engagée devrait équivaloir à la présence de l'ordre de 4 à 5 % de silicate et donc conduire à un résultat supérieur à celui atteint en son absence. Or le degré de blanc constaté en réalité à l'issue de la deuxième étape n'est que de 79,6 %.

**Revendications**

1. Procédé de blanchiment de pâtes d'origine mécanique jusqu'à des degrés de blanc élevés, à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin en deux étapes consécutives séparées par un lavage et réalisées en l'absence de silicate de sodium ou d'un composé pareillement efficace, caractérisé en ce que la quantité de peroxyde d'hydrogène engagé dans la première étape est comprise entre 0,5 % et 3 % en poids par rapport à la pâte à l'état sec, la quantité de peroxyde d'hydrogène engagé dans la deuxième étape est supérieure à celle engagée dans la première étape et est comprise entre 2 % et 5 % en poids par rapport à la pâte à l'état sec.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pH initial dans chacune des étapes est compris entre 10,5 et 12,0.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le pH initial est atteint à l'aide d'hydroxyde de sodium.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le rapport pondéral hydroxyde de sodium / peroxyde d'hydrogène dans les deux étapes est compris entre 0,6 et 1,2.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la température dans les deux étapes est comprise entre 40°C et 70°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que des composés d'efficacité en blanchiment inférieure à celle du silicate de sodium sont présents dans une ou dans les deux étapes.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le composé est l'acide diéthylénetriaminopentaacétique sous forme de

sel de sodium dans la première phase.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le composé est un sel soluble de magnésium.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'efficacité de lavage entre les deux étapes est égale ou supérieure à 50 %.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'efficacité de lavage est égale ou supérieure à 80 %.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 88 42 0339

## 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)		
D,A	FR-A-2 537 177 (SCA DEVELOPMENT) * En entier, en particulier page 6, lignes 28-30 * ---	1,3	D 21 C 9/16		
A	TAPPI JOURNAL, vol. 70, no. 3, mars 1987, pages 119-122, Norcross, GA, US; D. LACHENAL et al.: "BLEaching of mechanical pulp to very high brightness" * Pages 120-122 * ---	1,5-7			
A	FR-A-2 593 527 (CENTRE TECHNIQUE DE L'INDUSTRIE DES PAPIERS, CARTONS ET CELLULOSES) * Pages 4,5 * ---	1,3,5-7			
A	EP-A-0 208 625 (ATOCHEM) ---				
D,A	TAPPI JOURNAL, vol. 69, no. 10, octobre 1986, pages 120-125, Norcross, GA, US; C.W. DENCE et al.: "A survey of hydrogen peroxide bleaching of mechanical and chemimechanical pulp factors affecting brightness" -----		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)		
			D 21 C		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications					
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur			
LA HAYE	24-01-1989	NESTBY K.			
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES					
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention				
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date				
A : arrière-plan technologique	D : cité dans la demande				
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons				
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant				