

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 351 330 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
30.09.1998 Bulletin 1998/40

(51) Int Cl.⁶: **D21C 3/06, D21C 9/16**

(21) Numéro de dépôt: **89420245.6**

(22) Date de dépôt: **06.07.1989**

(54) **Procédé de fabrication de pâtes chimiothermomécaniques blanchies**

Verfahren zur Herstellung von gebleichten chemithermomechanischen Zellstoffen

Process for manufacturing bleached chemithermomechanical pulps

(84) Etats contractants désignés:
AT BE DE ES FR GB IT SE

(30) Priorité: **12.07.1988 FR 8809703**

(43) Date de publication de la demande:
17.01.1990 Bulletin 1990/03

(73) Titulaire: **ELF ATOCHEM S.A.**
92800 Puteaux, Hauts-de-Seine (FR)

(72) Inventeur: **Devic, Michel**
F-69110 Sainte-Foy-Les-Lyon (FR)

(56) Documents cités:

EP-A- 0 172 135 DE-C- 834 808
FR-A- 1 389 308 FR-A- 2 389 712
US-A- 4 718 980

- **TAPPI JOURNAL, vol. 68, no. 2, février 1985, pages 64-68, Easton, Pennsylvania, US; N. JACKSON et al.: "Chemithermomechanical pulp production and end-uses in Scandinavia"**
- **International Sulfite Pulping Conference 1982; Tappi Proceedings; H.Krüger et al; Bleaching of sulfite pulps with peroxide and oxygen, possibilities and limitation, Tappi proceedings, pages 143**
- **TMP Survey, Pulp & Paper, July 1978, pages 99-110**
- **The Joint Textbook Committee of the Paper Industry, Pulp and Paper Manufacture; Vol. 2; Third Edition, 1987; R.Barton et al; Mechanical Pulping; pages 99-111, 155, 157**

EP 0 351 330 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

L'invention concerne la fabrication de pâtes chimicothermomécaniques blanchies.

Par pâtes chimicothermomécaniques, désignées dans tout ce qui suit par pâtes CTMP, on entend les pâtes qui résultent de l'application à une matière lignocellulosique, généralement le bois sous forme de copeaux, d'un traitement à l'aide d'un ou plusieurs agents chimiques combiné à des opérations de chauffage et de défibrage mécanique.

Les pâtes CTMP sont d'un intérêt industriel certain car elles réalisent un compromis intéressant entre les pâtes mécaniques et les pâtes chimiques proprement dites.

Par exemple, elles sont obtenues avec un rendement, poids de pâte à l'état sec par rapport au poids de matière de départ à l'état sec, généralement supérieur à 85 %, le plus souvent au moins égal à 90 %, qui les rend en cela très proches des pâtes d'origine purement mécanique.

Dans la combinaison chauffage, traitement, défibrage, évoquée plus haut, le traitement peut avoir lieu avant, pendant ou après le défibrage.

Par traitement on entend ici et dans tout ce qui suit, l'opération au cours de laquelle la matière lignocellulosique est présente avec un sulfite, en pratique le sulfite de sodium Na_2SO_3 , ou un bisulfite, en pratique le bisulfite de sodium NaHSO_3 , ou plus généralement un mélange de dioxyde de soufre SO_2 et d'hydroxyde de sodium NaOH , à une température égale ou supérieure à 100°C , sous pression de vapeur d'eau saturée, lesdits sulfite, bisulfite ou mélange étant indifféremment désignés par sulfite dans tout ce qui suit. Le traitement comprend le cas échéant une imprégnation classique de la matière lignocellulosique à l'aide d'une solution des réactifs choisis.

La température à laquelle est réalisé le traitement n'excède généralement pas 200°C et est préférentiellement comprise entre environ 120°C et 160°C .

Le milieu de traitement a un pH initial généralement choisi de préférence entre 6 et 12,5.

La consistance, concentration pondérale en pâte exprimée à l'état sec dans le milieu, est, dans le traitement, comprise par exemple entre 10 % et 40 %, le plus souvent entre 15 % et 30 %.

La durée du traitement dépend du choix des autres paramètres mais n'excède généralement pas 1 heure.

Exprimée en SO_2 , la quantité de sulfite est comprise par exemple entre environ 0,1 % et 10 %, le plus souvent entre 0,5 % et 3 %, les pourcentages étant donnés en poids par rapport au poids de la matière lignocellulosique considérée à l'état sec, comme ce sera le cas, sauf précision ou évidence, pour les pourcentages de matière dans tout ce qui suit.

Des agents chimiques peuvent être employés dans le traitement en même temps que le sulfite, comme par exemple des agents complexants ou séquestrants tels

que les acides diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) ou éthylènetriaminetétraacétique (EDTA) employés sous forme de sels de sodium en quantité généralement comprise entre environ 0,1 % et 1 %.

La combinaison, comme dit plus haut, du traitement avec les opérations de chauffage et de raffinage se conclut généralement en pratique par deux opérations de raffinage successives pour rendre la pâte utilisable de façon sûre dans l'industrie papetière.

On peut se reporter pour ce qui concerne l'obtention de pâtes CTMP par exemple à l'ouvrage de James P. CASEY, PULP & PAPER CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY, 3ème édition, vol. I, 1980, en particulier pages 241-245, 213-219-229, à l'ouvrage PULP & PAPER MANUFACTURE, VOL. 2, 1987 - MECHANICAL PULPING -, en particulier chapitres VIII D et XI, ou encore au brevet des Etats Unis d'Amérique n°4718980 en particulier figure 1.

Par pâtes CTMP blanchies on entend ici les pâtes CTMP définies ci-dessus, après qu'elles aient été blanchies à l'aide de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en milieu alcalin.

Dans la technique connue de fabrication de pâtes CTMP blanchies la pâte, avant d'être blanchie à l'aide du peroxyde d'hydrogène, doit être le mieux possible débarrassée de ou des agents chimiques tels que les ions sulfite, dont on sait qu'ils doivent provoquer une consommation de H_2O_2 nuisible au blanchiment comme le signalent par exemple H. KRUGER, H. U. SUSS, TAPPI PROCEEDINGS, 1982 INTERNATIONAL SULFITE PULPING CONFERENCE, 143-148.

En pratique la pâte est soigneusement lavée avant d'être blanchie et ce lavage est classiquement effectué par exemple grâce à une séquence répétée ou non de dilution et de reconcentration de la pâte.

Lorsqu'une opération de classage de la pâte raffinée est effectuée, ce qui est pratiquement le cas général, la dilution doit amener la consistance à des valeurs comprises dans des limites aussi faibles que 0,5 % à 2 % environ. On pourra se reporter en ce qui concerne le lavage et le classage à l'ouvrage de James P. CASEY déjà cité, pages 228-231, 363-365, 447-452 ou à l'ouvrage déjà cité aussi PULP & PAPER MANUFACTURE - en particulier chapitres XIII - XVIII.

Reconcentrer la pâte à blanchir à une consistance au moins égale à 10 % environ, à partir de valeurs qui sont très faibles est une opération que la technique connue exige non seulement pour éliminer de façon efficace le ou les agents chimiques tenus pour indésirables dans le blanchiment mais aussi pour que le peroxyde d'hydrogène, en l'absence même de ces composés, ait une efficacité satisfaisante.

Le blanchiment de la pâte CTMP à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin est réalisé usuellement en engageant une quantité de peroxyde d'hydrogène comprise entre environ 0,5 % et 10 %, en présence d'environ 1 % à 6 % d'une solution de silicate de sodium de densité 1,33, à pH compris entre environ 9 et 11, à une

température comprise entre environ 40°C et 100°C durant environ 0,5 à 2 heures, avec une consistance comprise entre environ 10 % et 30 %. Le bain de blanchiment peut contenir des additifs comme principalement un ou plusieurs agents séquestrants ou complexants, comme par exemple le DTPA, en quantité généralement comprise entre environ 0,1 % et 1 %.

Après blanchiment la pâte est de préférence traitée par un acide comme par exemple SO₂ pour stabiliser sa blancheur, avant d'être diluée à l'eau à une consistance très faible, par exemple de l'ordre de 1 %, pour permettre son transfert, son stockage et son utilisation en papeterie.

La technique actuelle de fabrication de pâtes CTMP blanchie décrite ci-avant et considérée en liaison avec la fabrication du papier présente des inconvénients importants sur le plan de l'économie et/ou sur celui de la pollution :

- la production d'une quantité très importante d'effluents aqueux, environ 100 tonnes par tonne de papier,
- la reconcentration nécessaire de la pâte avant blanchiment, qui implique l'usage d'un appareillage coûteux, filtre pour pâte ou presse par exemple, au moyen duquel il reste malgré tout difficile d'atteindre une consistance élevée dont il est connu qu'elle favorise l'action du peroxyde d'hydrogène.

Les effluents aqueux, provenant essentiellement des opérations de lavage, de classage, de séparation de l'eau de dilution finale avant ou pendant la fabrication du papier selon que cette fabrication est intégrée ou non à la fabrication de pâte, qui ne renferment pratiquement plus de sulfite mais une charge polluante encore élevée, sont nécessairement recyclés et servent en particulier d'agent de lavage de la pâte pour en éliminer le sulfite avant le blanchiment par le peroxyde d'hydrogène.

Ces effluents aqueux sont désignés dans tout ce qui suit par eau claire industrielle.

Malgré le lavage efficace de la pâte à l'aide de cette eau claire industrielle, le niveau de blanc de la pâte CTMP blanchie qui est fabriquée reste sensiblement inférieur à celui que permettrait d'atteindre l'usage d'eau d'origine naturelle déminéralisée et non recyclée, usage malheureusement non envisageable déjà du seul point de vue économique.

La présente invention permet d'éviter les inconvénients ci-dessus de la technique industrielle connue pour fabriquer des pâtes CTMP blanchies, sans que le niveau de blanc de ces pâtes s'en ressente, au contraire.

Elle est basée sur la constatation inattendue qu'un niveau de blanc au moins égal à celui atteint en opérant selon la technique industrielle connue est obtenu lorsque la pâte n'est pas débarassée avant blanchiment du ou des agents chimiques tenus pour nuire au blanchiment à l'aide du peroxyde d'hydrogène.

Elle consiste d'abord en un procédé de fabrication de pâtes chimiothermomécaniques (CTMP) blanchies à partir d'une matière lignocellulosique, généralement du bois sous forme de copeaux, cette matière étant soumise à un défibrage et à un traitement chimique pour donner une pâte CTMP, ledit traitement pouvant avoir lieu avant, pendant ou après le défibrage et consistant en l'action d'un sulfite choisi parmi le sulfite de sodium, le bisulfite de sodium, un mélange de dioxyde de soufre et l'hydroxyde de sodium, à une température égale ou supérieure à 100°C, sous pression de vapeur d'eau saturée, la pâte CTMP ainsi obtenue étant ensuite blanchie à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, caractérisé en ce qu'aucune matière solide ni aucune matière liquide ne sont éliminées depuis le début dudit traitement jusqu'à la fin dudit blanchiment.

Tout ce qui a été énoncé plus avant s'applique à la définition de l'invention, à l'exception de ce qui, après raffinage, touche, en amont du blanchiment, aux opérations de lavage, de classage et de reconcentration de la pâte qui n'ont plus lieu. Lorsque le traitement est effectué pendant l'opération du raffinage, un temps de latence d'une durée comprise entre environ 5 et 30 minutes à la température de sortie du raffineur permet l'achèvement du traitement.

Seule la vapeur d'eau, par exemple à la sortie d'une opération de défibrage, peut être séparée de la pâte entre le début du traitement et la fin du blanchiment, par exemple de façon connue dans un cyclone.

Il a été trouvé que l'avantage procuré par le procédé de l'invention est encore observé et est même accru de façon surprenante, quand un agent chimique plus électro-négatif que l'ion sulfite SO₃ et désigné dans tout ce qui suit par réducteur agit en même temps que le sulfite dans le traitement.

C'est même alors le mode préféré de réalisation du traitement dans le procédé de l'invention.

Le réducteur est choisi le plus souvent parmi le dioxyde de thiourée ou acide formamidinesulfonique, l'hydrosulfite de sodium ou dithionite, et le borohydrure de sodium.

La quantité de réducteur mis en oeuvre peut varier selon la nature de celle-ci. Elle est en général comprise, pour les deux premiers cités entre environ 0,1 % et 5 % et entre environ 0,01 % et 0,5 % pour le troisième qui est commodément utilisé sous forme d'une solution aqueuse comme par exemple la solution renfermant 12 % en poids de borohydrure de sodium et commercialisée sous le nom de BOROL® par la société VENTRON Corporation.

L'invention trouve tout son intérêt dans la pratique lorsqu'est visée l'obtention de pâtes CTMP blanchies jusqu'à un haut degré de blanc, par exemple 80° et plus quand il est mesuré de façon aujourd'hui usuelle à la longueur d'onde de 457 nm avec l'oxyde de magnésium comme standard de référence à l'aide du spectrophotomètre de type General Electric ou Elrepho. La quantité de sulfite exprimée en SO₂ 2 est alors comprise de pré-

férence entre environ 0,5 % et 3 % et la quantité de peroxyde d'hydrogène comprise de préférence entre 3 % et 10 %, le plus souvent entre 4 % et 6 %.

Un autre objet de l'invention est un procédé selon l'invention dans lequel la pâte CTMP blanchie est raffinée directement à la sortie du blanchiment. Ce raffinage est réalisé à pression atmosphérique. L'avantage rapporté par le brevet des Etats Unis d'Amérique n°4718980 dans Le cas uniquement des pâtes mécaniques et des pâtes thermomécaniques est ainsi conservé dans le cas des pâtes CTMP blanchies sans avoir alors à procéder à un épaissement de la pâte.

L'invention est donc aussi un procédé de fabrication de pâtes CTMP blanchies, selon ce qui a déjà été présenté de ladite invention, caractérisé en ce que la pâte CTMP blanchie est raffinée directement après blanchiment et donc en ce qu'il n'est pas éliminé de matière solide ou liquide de la pâte depuis le début du traitement jusqu'à la fin du raffinage après blanchiment.

Le classage peut être ainsi réalisé sur de la pâte blanchie et raffinée. Diluer à l'aide d'eau claire industrielle et recycler les refus de classage au raffineur de pâte blanchie se fait alors sans inconvénient.

Le procédé de l'invention, dans lequel il n'y a pas à réchauffer la pâte, permet de se dispenser d'un apport de calories provenant d'une source extérieure au système pourvu que la conservation des calories du système soit suffisamment bien assurée.

Le procédé de l'invention, par rapport aux techniques connues, économise donc de l'énergie mécanique aussi bien que thermique.

L'invention s'applique aux bois tendres ou bois de résineux, comme aux bois durs ou bois de feuillus.

Les différentes opérations s'enchaînant selon l'invention sont réalisées chacune dans des équipements conventionnels quant à leur structure et à leur fonction respectives.

La figure 1 est un schéma d'une suite de telles opérations selon un mode qu'on peut tenir pour préféré.

La figure 2 est un schéma qui illustre un exemple de la technique connue telle qu'elle est communément adoptée.

En se référant à la figure 1 : les copeaux de bois, habituellement lavés, sont convoyés de la trémie d'alimentation 101 à 102, chambre de préchauffage des copeaux à la vapeur d'eau introduite par 103, d'où ils sortent pour passer avec la solution des réactifs introduite par 104, dans le raffineur 105 puis dans le cyclone 106 d'où de la vapeur d'eau est séparée par 107. A la sortie de 106 la pâte passe par la zone de latence 108 avant d'être intimement mélangée avec les réactifs de blanchiment amenés par 109, pour être blanchie dans la tour de blanchiment 110. La pâte blanchie sortant de 110 est directement amenée dans le raffineur à pression atmosphérique 111 d'où elle sort pour être classée en 112 après dilution par de l'eau claire industrielle introduite par 113. Les refus de classage, suffisamment reconcentrés, sont raffinés séparément (circuit non schématisé)

ou recyclés par 114 à l'entrée du raffineur 111. Après 112 la pâte est acidifiée de manière connue et envoyée dans le stockage 115 et/ou à la fabrication du papier par 116.

5 En se référant à la figure 2, les moyens indicés avec 2 en centaine correspondent en structure et en fonction à ceux de la figure 1 indicés avec 1 en centaine. Le moyen supplémentaire 217 est un équipement d'épaississement, de reconcentration de la pâte entre son clas- 10 sage en 212 et son blanchiment dans 210. L'effluent aqueux recueilli de 217 par 218 contribue à former l'eau claire industrielle qui est introduite par 213 pour servir d'agent de lavage de la pâte.

15 Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif mais non limitatif pour illustrer l'invention et juger de son intérêt.

Dans ces exemple :

- les quantités, comme cela a déjà été signalé, sont exprimées en % en poids par rapport à la matière lignocellulosique prise à l'état sec, sauf précision,
- par DTPA est désignée une solution aqueuse à 40 % en poids de sel de sodium de l'acide diéthylène-triaminepentaacétique et la quantité de DTPA est celle de cette solution,
- par lavage est désignée l'opération combinant dilution et pressage de la pâte,
- le borohydrure de sodium est appliqué sous forme de BOROL® et la quantité indiquée est celle de cette présentation,
- par silicate est désignée une solution aqueuse de silicate de sodium de densité égale à 1,33,
- le degré de blanc est mesuré à la longueur d'onde de 457 nm avec l'oxyde de magnésium comme standard de référence à l'aide d'un spectrophotomètre de type ELREPHO fabriqué par KARL ZEISS.

Exemple 1 :

40 Des copeaux de bois de résineux sont raffinés sous pression de vapeur d'eau saturée, à 120°C avec 2,75 % de Na₂SO₃ pour conduire à une pâte dont le degré de blanc est égal à 57°.

45 Cette pâte est blanchie, sans qu'il en soit éliminé de matière liquide ou solide, à l'aide de H₂O₂ : 5 %, NaOH : 2 %, silicate : 4 %, DTPA : 0,5 %, pendant 2 heures à 90°C à une consistance de 15 %.

50 La pâte blanchie obtenue a un degré de blanc de 77,9°.

Si, avant d'être blanchie dans les conditions ci-dessus la pâte est lavée par dilution à une consistance de 1,25 % à l'aide d'une eau blanche industrielle prélevée dans une installation industrielle à reconcentration par pressage jusqu'à une consistance de 20% de sorte que 55 95% du sulfite soit éliminé avant ajout des réactifs de blanchiment en solution aqueuse, son degré de blanc après blanchiment est de 77,4°. Il est donc inférieur à

celui atteint en se conformant à l'invention.

Lorsque le lavage ci-dessus est réalisé à l'aide d'eau pure déminéralisée à la place d'eau blanche industrielle, le degré de blanc de la pâte blanchie, admis pour être le plus élevé possible dans les conditions de blanchiment adoptées, est supérieur seulement de 1,5° à celui atteint en procédant selon l'invention.

Exemple 2 :

Une pâte mécanique de meule de bois de résineux, dont le degré de blanc est égal à 53,7° subit un traitement sous pression de vapeur d'eau saturée à 120°C avec 2,75 % de Na₂SO₃ et 0,5 % de DTPA pendant 30 minutes à une consistance de 20 %, avant d'être blanchie directement, sans élimination de matière solide ou liquide, comme dans l'exemple 1.

La pâte blanchie obtenue a un degré de blanc égal à 78,7°

Si la pâte est blanchie après lavage au moyen d'eau blanche industrielle comme dans l'exemple 1 son degré de blanc est de 78,6° et est encore inférieur, au plus égal à celui atteint en opérant selon l'invention.

Exemple 3 :

L'exemple 2 et la comparaison qu'il inclut, est répété à la différence près que 1 % de BOROL® est présent avec le sulfite.

En procédant selon l'invention, le degré de blanc de la pâte blanchie est égal à 82,2° tandis qu'il n'est que de 80,9° dans la comparaison.

Lorsque, dans cette dernière, de l'eau pure déminéralisée est employée à la place de l'eau blanche industrielle, le degré de blanc de la pâte blanchie n'est supérieur que de 1° à celui atteint en procédant selon l'invention.

Revendications

1. Procédé de fabrication de pâtes chimiothermomécaniques (CTMP) blanchies à partir d'une matière lignocellulosique, généralement du bois sous forme de copeaux, cette matière étant soumise à un défibrage et à un traitement chimique pour donner une pâte CTMP, ledit traitement pouvant avoir lieu avant, pendant ou après le défibrage et consistant en l'action d'un sulfite choisi parmi le sulfite de sodium, le bisulfite de sodium, un mélange de dioxyde de soufre et l'hydroxyde de sodium, à une température égale ou supérieure à 100°C, sous pression de vapeur d'eau saturée, la pâte CTMP ainsi obtenue étant ensuite blanchie à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, caractérisé en ce qu'aucune matière solide ni aucune matière liquide ne sont éliminées depuis le début dudit traitement jusqu'à la fin dudit blanchiment.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de sulfite exprimée en dioxyde de soufre en poids par rapport au poids de la matière lignocellulosique considérée à l'état sec, est comprise entre 0,5% et 3 %.
3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'un agent plus électronégatif que l'ion sulfite est présent dans le traitement en même temps que le sulfite.
4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'agent est choisi parmi le dioxyde de thiourée, le borohydrure de sodium et le dithionite de sodium.
5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la quantité de dioxyde de thiourée ou de dithionite de sodium est comprise entre 0,1% et 5% au poids par rapport au poids de la matière lignocellulosique considérée à l'état sec.
6. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la quantité de borohydrure de sodium est comprise entre 0,01% et 0,5% en poids par rapport au poids de la matière lignocellulosique considérée à l'état sec.
7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que dans le traitement le pH initial est compris entre 6 et 12,5.
8. Procédé suivant la revendication 1 à 7, caractérisé en ce que la quantité de peroxyde d'hydrogène dans le blanchiment est comprise entre 3% et 10% en poids par rapport au poids de la matière lignocellulosique considérée à l'état sec.
9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que la quantité de peroxyde d'hydrogène est comprise à 4 % et 6% en poids par rapport au poids de la matière lignocellulosique considérée à l'état sec.
10. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la pâte CTMP blanchie est raffinée directement après le blanchiment sans qu'aucune matière solide, ni aucune matière liquide ne soient éliminées depuis le début dudit traitement jusqu'à la fin du raffinage après blanchiment.

Claims

1. Process for the manufacture of bleached chemithermomechanical pulps (CTMP) from a lignocellulose material, generally wood in the form of chips, this material being subjected to a defibering and to

a chemical treatment in order to give a CTMP pulp, the said treatment, which can take place before, during or after the defibering, consisting of the action of a sulphite chosen from sodium sulphite, sodium bisulphite or a mixture of sulphur dioxide and sodium hydroxide, at a temperature equal to or greater than 100°C, under saturated vapour pressure of water, the CTMP pulp thus obtained subsequently being bleached using hydrogen peroxide in alkaline medium, characterized in that no solid material or liquid material is discharged from the beginning of the said treatment to the end of the said bleaching.

2. Process according to Claim 1, characterized in that the amount of sulphite, expressed as sulphur dioxide, by weight with respect to the weight of the lignocellulose material, taken in the dry state, is between 0.5% and 3%.
3. Process according to Claim 1 or 2, characterized in that a more electronegative agent than the sulphite ion is present in the treatment at the same time as the sulphite.
4. Process according to Claim 3, characterized in that the agent is chosen from thiourea dioxide, sodium borohydride and sodium dithionite.
5. Process according to Claim 4, characterized in that the amount of thiourea dioxide or of sodium dithionite is between 0.1% and 5% by weight with respect to the weight of the lignocellulose material taken in the dry state.
6. Process according to Claim 4, characterized in that the amount of sodium borohydride is between 0.01% and 0.5% by weight with respect to the weight of the lignocellulose material taken in the dry state.
7. Process according to one of Claims 1 to 6, characterized in that, in the treatment, the initial pH is between 6 and 12.5.
8. Process according to Claim 1 to 7, characterized in that the amount of hydrogen peroxide in the bleaching is between 3% and 10% by weight with respect to the weight of the lignocellulose material taken in the dry state.
9. Process according to Claim 8, characterized in that the amount of hydrogen peroxide is between 4% and 6% by weight with respect to the weight of the lignocellulose material taken in the dry state.
10. Process according to one of Claims 1 to 9, characterized in that the bleached CTMP pulp is refined

directly after the bleaching, without any solid material or liquid material being discharged from the beginning of the said treatment to the end of the post-bleaching refining.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von chemi-thermomechanisch gebleichten Papierbreis aus Holzcellulose, im allgemeinen Holzspänen, die einer Zerkleinerung und einer chemischen Behandlung zwecks Erhalt eines chemi-thermomechanisch gebleichten Papierbreis unterworfen wurden, wobei die Behandlung vor, während oder nach der Zerkleinerung erfolgen kann, und aus der Einwirkung eines Sulfit aus der Gruppe von Natriumsulfit, Natriumbisulfit und einem Gemisch von Schwefeldioxid und Natriumhydroxid bei einer Temperatur gleich oder größer 100 °C unter Sattedampfdruck besteht und der so erhaltene Papierbrei anschließend mit Wasserstoffperoxid in alkalischem Milieu gebleicht wird, dadurch gekennzeichnet, daß weder feste noch flüssige Bestandteile vom Beginn der beschriebenen Behandlung bis zum Ende des genannten Bleichvorgangs entfernt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfitmenge ausgedrückt als Gewicht von Schwefeldioxid, bezogen auf das Gewicht der trockenen Holzcellulose, zwischen 0,5 % und 3 % liegt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein elektronegativeres Agens als das Sulfit gleichzeitig mit ihm während der Behandlung vorhanden ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das elektronegativeres Agens als das Sulfit unter Thioharnstoffdioxid, Natriumborhydrid oder Natriumdithionit ausgewählt ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Thioharnstoffdioxid- oder die Natriumdithionitmenge zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der trockenen Holzcellulose, liegt.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Natriumborhydridmenge zwischen 0,01 und 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der trockenen Holzcellulose, liegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Behandlung der Ausgangs-pH-Wert zwischen 6 und 12,5 liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffperoxidmenge des Bleichvorgangs zwischen 3 und 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der trockenen Holzcellulose, liegt. 5
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffperoxidmenge zwischen 4 und 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der trockenen Holzcellulose, liegt. 10
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Holzzellstoff direkt nach dem Bleichvorgang ohne die Entfernung von festen oder flüssigen Bestandteilen des Zellstoffbreis vom Ende des Bleichvorgangs an bis zum Ende der Behandlung aufbereitet wird. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

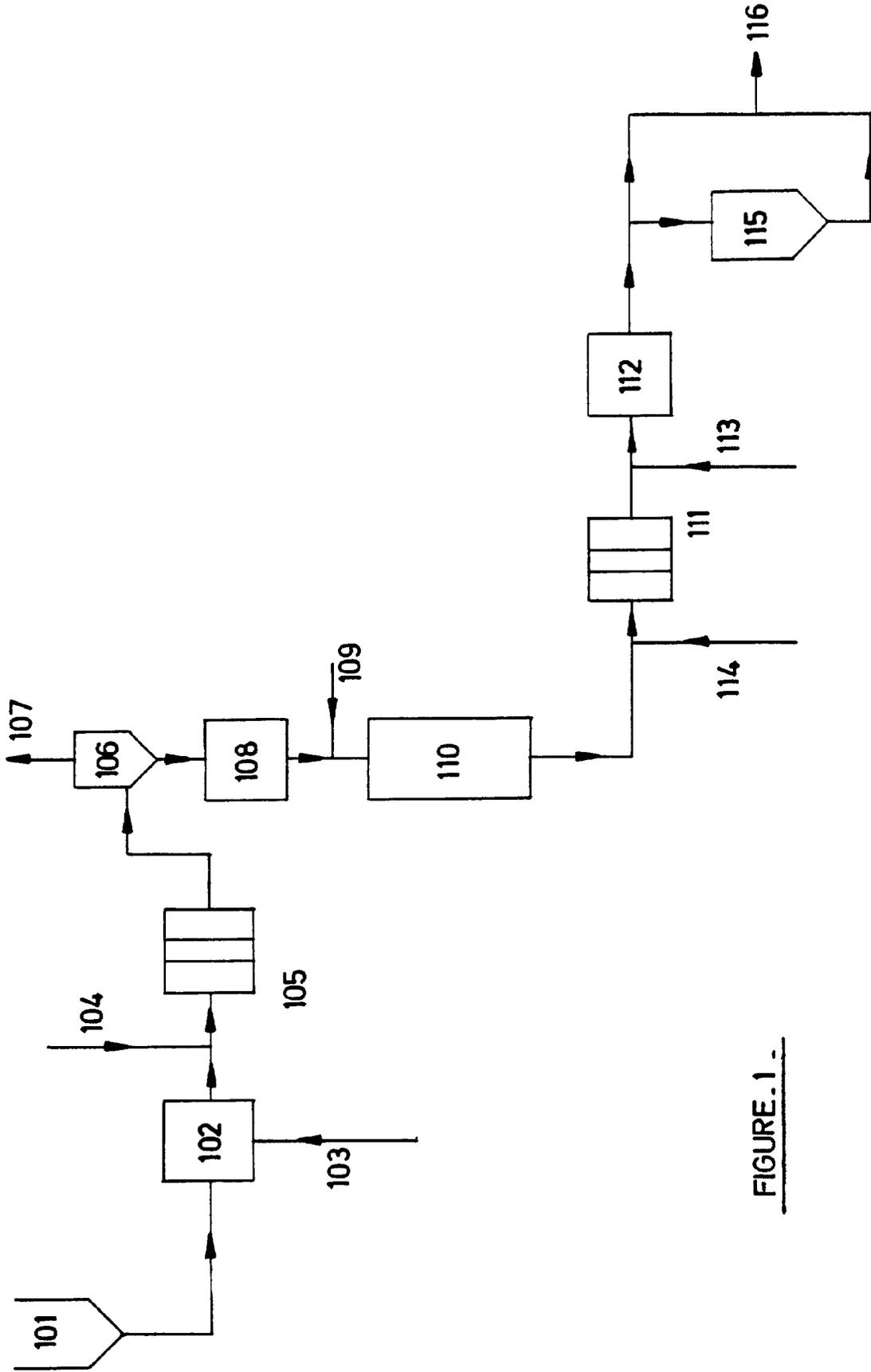


FIGURE.1 -

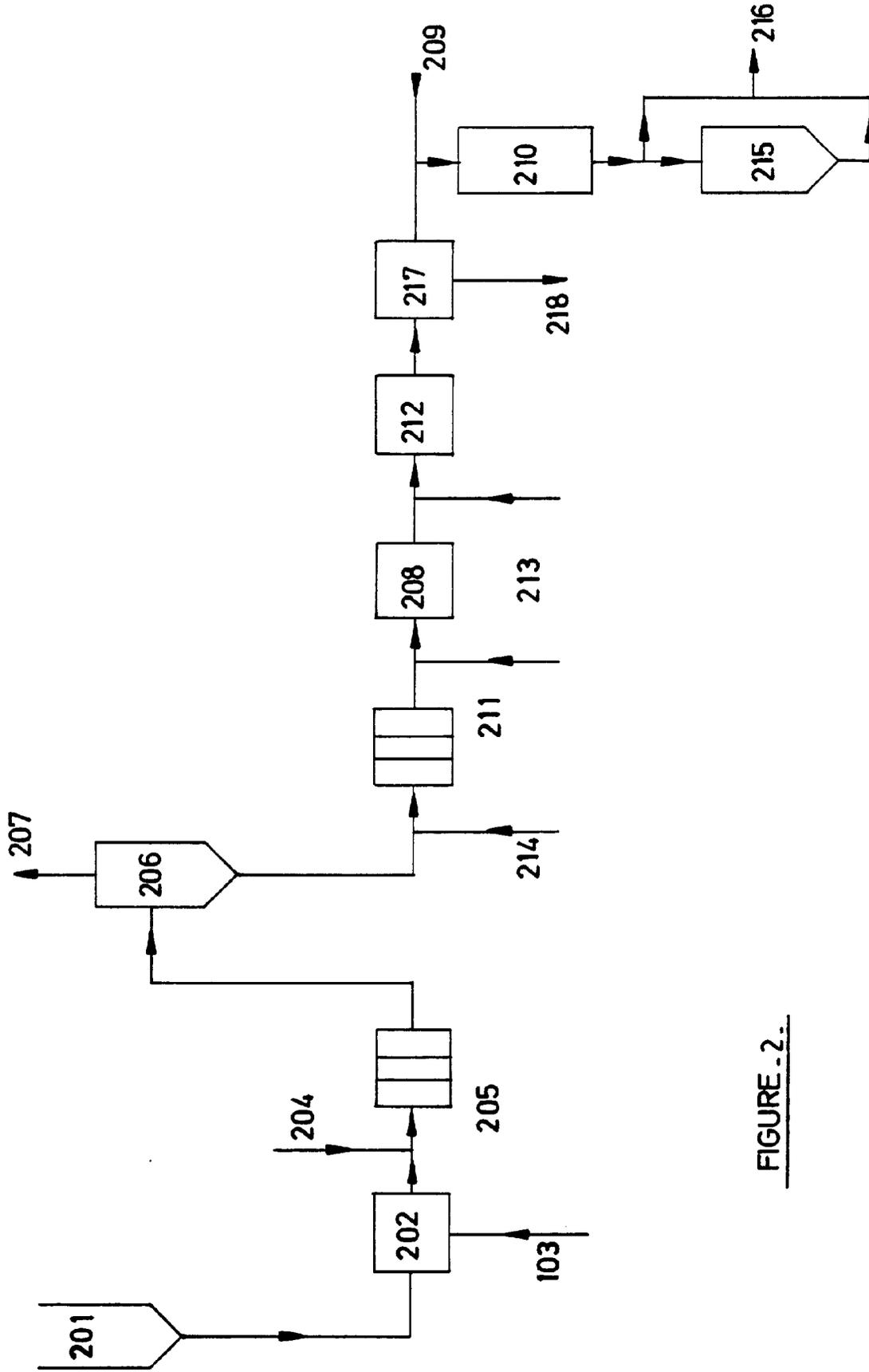


FIGURE .2.