



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 446 110 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **91400567.3**

(51) Int. Cl.⁵ : **D21C 9/10, D21C 9/16**

(22) Date de dépôt : **01.03.91**

(30) Priorité : **07.03.90 FR 9003128**

(43) Date de publication de la demande :
11.09.91 Bulletin 91/37

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

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

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

(74) Mandataire : **Rochet, Michel et al**
ATOCHEM Département Propriété Industrielle
La Défense 10 Cédex 42
F-92091 Paris La Défense (FR)

(54) **Procédé de préparation de pâtes à haut rendement blanchies.**

(57) Procédé de fabrication de pâtes à haut rendement blanchies à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin qui consiste à soumettre la pâte à blanchir successivement :
 . à un prétraitement à l'aide d'un agent sequestrant des ions métalliques suivi d'un lavage,
 . à un traitement par le sulfite et un agent réducteur plus électronégatif que l'ion sulfite qui agissent conjointement et en milieu de pH initial compris entre 7 et 12,5, suivi d'un lavage pour éliminer les ions sulfite et l'agent réducteur,
 . à un traitement de blanchiment à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin en présence d'une quantité de silicate comprise entre 0 % et 1 %.

EP 0 446 110 A1

PROCEDE DE PREPARATION DE PATES A HAUT RENDEMENT BLANCHIES

La présente invention concerne un procédé de fabrication de pâtes à haut rendement blanchies.

Les pâtes à haut rendement sont fabriquées en soumettant la matière lignocellulosique de départ, comme le bois sous forme de copeaux, à une action de type mécanique, combinée ou non à des actions de type chimique et thermique.

Les pâtes à haut rendement sont d'un intérêt certain pour l'industrie car elles réalisent un compromis valable entre les pâtes mécaniques et les pâtes chimiques proprement dites.

Par haut rendement on entend un rendement, poids de pâte à l'état sec rapporté au poids de matière initiale à l'état sec, généralement égal au moins à 85 % et souvent même à 90 %.

Le blanchiment des pâtes à haut rendement, que nécessite la qualité demandée en ce domaine au papier et produits similaires, est réalisé à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin. Un tel blanchiment pose encore problème sur le plan technique comme sur le plan économique.

En effet, pour réduire la perte d'efficacité du peroxyde d'hydrogène due à son instabilité en milieu alcalin, du silicate de sodium est mis en jeu en quantité telle qu'elle est la cause d'inconvénients multiples et sérieux au cours de l'élaboration de la pâte et de celle du papier, comme par exemple la formation de dépôts solides sur les équipements et sur la fibre lignocellulosique, ou la production d'un papier de toucher rêche. On se reportera à ce propos par exemple à C.W. KUTNEY, Pulp & Paper Canada, 86:12, (1985), 182-189.

Par ailleurs la quantité de silicate de sodium ne peut pas être réduite sans qu'en conséquence le résultat du blanchiment n'en soit affecté de manière inacceptable.

Pour que ce résultat reste suffisamment élevé on peut encore soumettre la matière à blanchir par exemple à deux étapes de blanchiment par H_2O_2 au lieu d'une ou cherche à substituer au silicate un agent d'efficacité analogue, comme l'acide diéthylènetriaminépentaméthylène phosphonique (DTMPA) dont l'équivalence avec le silicate de sodium ne se vérifierait qu'en des cas particuliers selon Robert W. ALLISON, Appita, Vol.36, N°5, Mars 1983, 362-370. De telles solutions ne sont en tous cas pas satisfaisantes sur le plan économique.

Le procédé de la présente invention permet de ne conserver qu'une étape de blanchiment à l'aide du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, de supprimer les inconvénients dus au silicate de sodium, de ne pas grever l'économie de l'opération, tout en assurant à la pâte blanchie un degré de blanc et des qualités mécaniques élevées.

La présente invention consiste en un procédé de

fabrication de pâtes à haut rendement blanchies à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin qui consiste à soumettre la pâte à blanchir successivement :

- . à un prétraitement à l'aide d'un agent sequestrant des ions métalliques suivi d'un lavage,
- . à un traitement par le sulfite et un agent réducteur plus électronégatif que l'ion sulfite qui agissent conjointement et en milieu de pH initial compris entre 7 et 12,5, suivi d'un lavage pour éliminer les ions sulfite et l'agent réducteur,
- . à un traitement de blanchiment à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin en présence d'une quantité de silicate comprise entre 0 % et 1 %.

Dans la définition du procédé de l'invention donnée ci-dessus, comme dans tout ce qui suit, la quantité d'un composé est, sauf précision ou évidence, exprimée en % en poids par rapport au poids de pâte à l'état sec.

Dans la définition du procédé de l'invention donnée ci-dessus comme dans tout ce qui suit, on entend :

- par pâtes : les pâtes telles que définies en début de ce texte et aussi la matière lignocellulosique sous forme de copeaux de bois. Une machine de type imprégneur mécanique, comme celle décrite par exemple dans le brevet français n°2319737, le certificat d'addition français à ce brevet, n°2436844, les brevets français n°2418295 et 2451963, ou comme celle de type Impressafiner® décrite par exemple dans l'ouvrage Pulp & Paper Manufacture 3ème Edition, vol.2, Mechanical pulping, pages 98, 99, peut être utilisée pour réaliser en totalité ou en partie le procédé de l'invention à partir de toute pâte tel qu'il est entendu ici. Autrement le procédé de l'invention peut être réalisé dans tout équipement combinant des appareils connus dans l'industrie papetière pour convenir aux opérations de prétraitement, de lavage, de traitement de blanchiment, tels qu'entre autres malaxeurs, filtres, presses, tours de blanchiment.
- par prétraitement de la pâte au moyen d'un agent sequestrant des ions métalliques : l'opération qui consiste à soumettre ladite pâte à l'action d'un composé comme par exemple le tripolyphosphate de sodium, le tétraprophosphate de sodium, les sels de sodium des acides acétique, nitrilotriacétique, éthylènediaminetétraacétique, diéthylènetriaminépentaacétique (DTPA).

L'agent sequestrant est mis en oeuvre à raison d'environ 0,1 % à 1%.

Le prétraitement par l'agent sequestrant est le plus souvent réalisé à une température comprise

entre environ 20°C et 100°C, de préférence entre 50°C et 95°C pour ne pas avoir à travailler sous pression. La consistance, teneur de la pâte en matière lignocellulosique à l'état sec, peut être ici choisie entre d'assez larges limites, par exemple entre environ 5 % et 50 %.

– par lavage : l'opération permettant d'éliminer de la pâte, de façon plus ou moins complète, la phase liquide présente en elle, par exemple en concentrant la pâte par pressage sur filtre, ou grâce à une séquence répétée ou non, de dilution de la pâte le plus souvent par de l'eau puis de concentration de la pâte par exemple par pressage sur filtre ; l'efficacité du lavage est traduite par le degré d'élimination, exprimé en %, de la phase liquide présente avant lavage.

Le lavage qui suit le prétraitement par un agent sequestrant, comme le lavage pour éliminer les ions sulfite et l'agent réducteur, sont le plus souvent réalisés grâce à la séquence dilution-concentration, à une température généralement comprise entre environ 20°C et 90°C, souvent entre 20°C et 60°C pour des raisons économiques. L'efficacité de tels lavages est de préférence supérieure à 90 %.

– par sulfite : le sulfite de sodium, Na_2SO_3 , ou le bisulfite de sodium, NaHSO_3 , ou plus généralement un mélange de dioxyde de soufre SO_2 et d'hydroxyde de sodium ; la quantité de sulfite engagée est celle habituellement mise en oeuvre dans les procédés qui n'incorporent pas l'invention mais qui sont connus pour convenir à l'élaboration de pâte chimicothermomécaniques (pâtes CTMP), cette quantité, exprimée en SO_2 , est comprise en conséquence le plus souvent entre environ 0,5 % et 6 %.

– par agent réducteur plus électro-négatif que l'ion sulfite SO_3H : un composé, désigné dans tout ce qui suit par agent réducteur, choisi le plus souvent parmi le dioxyde de thiourée ou acide formamidesulfonique, le borohydrure de sodium, l'hydrosulfite de sodium ou dithionite de sodium.

La quantité d'agent réducteur mis en oeuvre peut varier selon la nature de celui-ci. Elle est en général comprise entre 0,1 et 5 % dans le cas du dioxyde de thiourée ou de dithionite. Le borohydrure de sodium est employé à raison d'environ 0,01 % à 0,5 %. Ce réducteur est commodément utilisé sous forme d'une solution aqueuse comme par exemple la solution renfermant 12 % en poids de borohydrure de sodium commercialisée sous le nom de BOROL® par la Société VENTRON Corporation.

L'action conjointe du sulfite et de l'agent réducteur sur la pâte, le sulfite et l'agent réducteur étant présents ensemble au contact de la pâte, s'exerce à une température comprise entre environ 20°C et 200°C. Elle est de préférence choisie comprise entre 60°C et 140°C. Lorsque la température est égale ou supérieure à 100°C, l'action conjointe du sulfite et de

l'agent réducteur s'exerce sous pression de vapeur d'eau saturée.

Un agent sequestrant, de nature et en quantité comme dans le prétraitement, peut être parfois avantageusement présent avec le sulfite et l'agent réducteur.

La consistance au cours de l'action conjointe du sulfite et de l'agent réducteur est comprise normalement entre environ 5 % et 50 % selon le mode de réalisation de l'opération, et généralement entre 10 % et 30 %. La durée de l'opération dépend des autres paramètres d'exécution, y compris le type d'équipement utilisé. Elle n'excède normalement pas 1 heure et est généralement comprise entre quelques dizaines de secondes et 30 minutes. Une très courte durée correspond à la réalisation de l'opération dans une machine de traitement de copeaux de bois à laquelle il a été fait référence plus haut.

– par traitement de blanchiment à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin : l'opération réalisée en engageant une quantité de peroxyde d'hydrogène comprise entre environ 0,5 % et 10 %, de préférence entre 2 % et 6 %, en présence d'environ 0 % à 1 % et de préférence moins de 1 % de silicate, à pH compris entre environ 9 et 11, à une température comprise entre 40°C et 100°C durant environ 0,5 heure à 6 heures, avec une consistance comprise entre 10 % et 30 %. La solution de blanchiment peut contenir des additifs comme essentiellement un ou plusieurs agents sequestrants tels que par exemple les acides diéthylènetriaminepentaacétique et éthylènediaminetétraacétique sous forme de sels de sodium en quantité généralement comprise entre environ 0,1 % et 1 %.

La quantité d'hydroxyde de sodium présente avec le peroxyde d'hydrogène dans le traitement de blanchiment est généralement comprise entre 1 % et 6 % et le plus souvent entre 2 % et 3 %. La quantité optimale dépend essentiellement de la nature du bois.

– par silicate : une solution aqueuse de silicate de sodium de densité égale à 1,33.

Les exemples suivants, donnés à titre indicatif mais non limitatif illustrent l'invention. Des exemples sont donnés à titre de comparaison du procédé de l'invention avec des procédés connus.

Dans tous les exemples :

– la pâte de haut rendement blanchie à l'aide de peroxyde d'hydrogène a été obtenue en soumettant au procédé de l'invention ou à un procédé connu, une même pâte mécanique de meule. Cette pâte d'origine contient en mélange du bois de résineux et du bois de feuillus dans la proportion 75/25 et son degré de blanc, mesuré par réflectométrie à 457 nm selon la norme ISO, est égal à 60,6° ISO.

– les quantités de matière sont exprimées,

comme auparavant, sauf précision ou évidence, en % en poids par rapport au poids de pâte à l'état sec,

- le DTPA est utilisé sous forme de sel de sodium en solution aqueuse à 40 % en poids et la quantité indiquée est celle de cette solution,
- le borohydrure de sodium est appliqué sous forme de BOROL® et la quantité indiquée est celle de cette présentation,
- le silicate de sodium est engagé comme il a été dit sous forme d'une solution aqueuse de silicate de sodium de densité 1,33 et la quantité indiquée est celle de cette solution,
- le magnésium est mis en oeuvre sous forme de sulfate de magnésium, et sa quantité est exprimée en Mg,
- le peroxyde d'hydrogène est compté en 100 %, comme d'ailleurs auparavant,
- l'efficacité des lavages après le prétraitement par un agent sequestrant et après l'action du sulfite avec l'agent réducteur, est supérieure à 90 %,
- la quantité d'hydroxyde de sodium présente dans le traitement de blanchiment par H₂O₂ en milieu alcalin est celle qui, compte-tenu des autres paramètres, conduit au degré de blanc le plus élevé,
- le degré de blanc est mesuré sur la pâte blanchie amenée à pH 6 à l'aide de SO₂, par réfractométrie à 457 nm selon la norme ISO et il est exprimé en degré ISO (°ISO).

Exemple 1

La pâte d'origine est soumise d'abord à un traitement à l'aide de 0,5 % de DTPA pendant 15 minutes à 90°C à une consistance égale à 10 % puis est lavée et ensuite soumise à l'action conjointe de 5 % de Na₂SO₃ et de 1 % de BOROL® pendant 0,5 heure à 90°C à une consistance égale à 20%.

La pâte résultant ainsi de la succession des opérations de prétraitement à l'aide de l'agent sequestrant des ions métalliques, de lavage et de traitement par le sulfite de l'agent réducteur conjointement, est lavée et enfin soumise à un traitement de blanchiment à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin pendant 5 heures à 60°C à une consistance égale à 20 % avec 4 % de H₂O₂, 4 % de NaOH, 0,5 % de DTPA en l'absence donc de silicate.

La pâte blanchie ainsi obtenue a un degré de blanc égal à 83,9°ISO.

Exemple 2

L'exemple 1 est répété sauf que le traitement de blanchiment à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin est réalisé en présence de 1 % de silicate.

La pâte blanchie obtenue a un degré de blanc

égal à 84,7 %.

Exemples 3 et 4 (comparatifs) :

L'exemple 1 est répété sauf que le traitement de blanchiment à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin est réalisé en présence de 2 % de silicate dans l'exemple 3, de 4 % de silicate dans l'exemple 4.

Il est constaté que la pâte blanchie résultant de ces deux essais a degré de blanc égal à 84,9 % et donc pratiquement celui atteint dans l'exemple 2.

Exemples 5, 6, 7, 8 (comparatifs)

L'exemple 1 est répété en supprimant le traitement de la pâte par le sulfite et l'agent réducteur ensemble et en ne gardant que le prétraitement par l'agent séquestrant, le lavage après ledit prétraitement et le traitement de blanchiment par le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.

Dans ce dernier, le silicate est absent dans l'exemple 5 et est présent à raison de 1 %, dans l'exemple 6, 2 % dans l'exemple 7, 4 % dans l'exemple 8.

La pâte a un degré de blanc égal, pour l'exemple 5, à 76 %, pour l'exemple 6, à 78,2 %, pour l'exemple 7, à 80,3 % et pour l'exemple 8 à 82,5 %.

Exemple 9 (comparatif)

Après le prétraitement par l'agent sequestrant et le lavage qui lui fait suite réalisés comme dans l'exemple 1, la pâte lavée est soumise à un premier traitement de blanchiment par H₂O₂ en milieu alcalin en l'absence de silicate, à 60°C et à une consistance de 20 % comme dans l'exemple 1 mais durant 1,5 heures avec 1,44 % de H₂O₂ et 1,3 % de NaOH puis à un lavage et enfin à un deuxième traitement de blanchiment par H₂O₂ en milieu alcalin dans les mêmes conditions de température et de consistance que le premier mais avec 2,56 % de H₂O₂, 3,1 % de NaOH et 0,05 % de Mg.

La pâte blanchie obtenue a un degré de blanc égal à 82,5°ISO.

Les exemples ci-dessus font ressortir l'avantage du procédé de l'invention par rapport à un traitement de blanchiment unique par le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin réalisé pourtant avec une quantité de silicate correspondant au taux optimal de silicate (4%), et par rapport à deux traitements successifs de blanchiment par le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin sans silicate.

Revendications

1. Procédé de fabrication de pâtes à haut rende-

ment blanchies à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin qui consiste à soumettre la pâte à blanchir successivement:

- . à un prétraitement à l'aide d'un agent sequestrant des ions métalliques suivi d'un lavage,
- . à un traitement par le sulfite et un agent réducteur plus électronégatif que l'ion sulfite qui agissent conjointement et en milieu de pH initial compris entre 7 et 12,5, suivi d'un lavage pour éliminer les ions sulfite et l'agent réducteur,
- . à un traitement de blanchiment à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin en présence d'une quantité de silicate comprise entre 0 % et 1 %.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'agent sequestrant est choisi parmi le tripolyphosphate de sodium, le tétraprophosphate de sodium, les sels de sodium des acides acétique, nitrilotriacétique, éthylènediaminetétraacétique, diéthylènetriaminepentaacétique. 20
3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel le prétraitement est réalisé à une température comprise entre 20°C et 100°C, à une consistance comprise entre 5 % et 50 % à l'aide d'une quantité d'agent sequestrant comprise entre 0,1 % et 1 %. 25
30
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le sulfite et l'agent réducteur plus électronégatif que l'ion sulfite agissent conjointement à une température comprise entre 20°C et 200°C. 35
5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel la température à laquelle le sulfite et l'agent réducteur agissent conjointement est comprise entre 60°C et 140°C. 40
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la quantité de sulfite, exprimée en dioxyde de soufre SO₂ est comprise entre 0,5 % et 6 %. 45
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel l'agent réducteur plus électronégatif que l'ion sulfite est choisi par le dioxyde de thiourée, l'hydrosulfite de sodium et le borohydrure de sodium. 50
8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel la quantité de dioxyde de thiourée ou l'hydrosulfite présente avec le sulfite est comprise entre 0,1 % et 5 %. 55
9. Procédé selon la revendication 7 dans lequel la

quantité de borohydrure de sodium présente dans le sulfite est comprise entre 0,01 % et 0,5 %.

- 5 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel le blanchiment à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin est réalisé avec une quantité dudit peroxyde comprise entre 0,5 % et 10 %, à pH compris entre 9 et 11, à une température comprise entre 40°C et 100°C, à une consistance comprise entre 10 % et 30 %.
- 10 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la quantité de silicate est inférieure à 1 %. 15



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 0567

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	EP-A-293309 (ATOCHEM) * le document en entier *	1-11	D21C9/10 D21C9/16
A	EP-A-311356 (FMC CORPORATION) * le document en entier *	1-5, 7-11	
A	EP-A-263040 (ATOCHEM) * le document en entier *	1-5, 7-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D21C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14 JUIN 1991	Examineur BERNARDO NORIEGA F.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)