



⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑰ Numéro de dépôt : **92401044.0**

⑸ Int. Cl.⁵ : **D21C 9/16, D21B 1/02,
D21C 9/10**

⑱ Date de dépôt : **14.04.92**

⑳ Priorité : **17.04.91 FR 9104737**

⑺ Inventeur : **Devic, Michel**
27, chemin des Fonds
F-69110 Ste Foy Les Lyon (FR)

㉓ Date de publication de la demande :
21.10.92 Bulletin 92/43

⑺ Mandataire : **Kaplan, Jean-Pierre et al**
Elf Atochem S.A., Département Propriété
Industrielle, La Défense 10, Cédex 42
F-92091 Paris La Défense (FR)

㉔ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT
SE

㉕ Demandeur : **ELF ATOCHEM S.A.**
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10
F-92800 Puteaux (FR)

⑤④ **Procédé de préparation de pâte à papier à haut rendement et blanchie.**

⑤⑦ L'invention concerne la fabrication de pâte à papier à haut rendement à partir de copeaux de bois.
Le procédé consiste à traiter successivement les copeaux, avant défibrage, par une solution contenant au moins un agent réducteur, puis par une solution alcaline de peroxyde d'hydrogène.
Application à la fabrication de pâte à papier ayant un degré élevé de blancheur et de bonnes caractéristiques mécaniques.

La présente invention concerne un procédé de fabrication de pâtes à papier à haut rendement et blanchies et présentant de bonnes caractéristiques mécaniques, particulièrement des pâtes chimicomécaniques et chimicothermomécaniques.

5 Pour obtenir une pâte, les copeaux de bois sont soumis à des actions séparées ou associées d'origine mécanique, chimique ou thermique.

Les pâtes chimiques sont obtenues par défibrage chimique du bois. Leur rendement est, en général, inférieur à 50 %.

Par rendement, on entend le poids de pâte à l'état sec rapporté au poids de matière de départ à l'état sec.

10 Les pâtes de type mécanique ou pâtes à haut rendement, sont fabriquées par défibrage mécanique des copeaux de bois, par exemple dans un défibreux à meule ou un défibreux ou raffineur à disques. Le rendement est généralement supérieur à 85 %. Cependant, les caractéristiques mécaniques, notamment les résistance à la rupture, à la déchirure et à l'éclatement, sont médiocres.

Pour améliorer ces caractéristiques mécaniques, on a fait subir aux copeaux de bois, avant défibrage, un traitement thermique par de la vapeur d'eau à une température de 100°C à 140°C. On appelle ces pâtes des 15 pâtes thermomécaniques (TMP). Elles présentent cependant une blancheur médiocre.

On a aussi traité les copeaux de bois par une solution de sulfite de sodium à pH acide ou basique selon la nature du bois. Les pâtes obtenues, appelées aussi pâtes chimicomécaniques, présentent de bonnes caractéristiques mécaniques.

20 On a pu aussi considérablement augmenter la résistance des pâtes mécaniques, en faisant subir, aux copeaux de bois, un traitement à l'aide d'un ou plusieurs agents chimiques combiné à des opérations de chauffage et de défibrage mécanique. Ces pâtes sont appelées pâtes chimicothermomécaniques (CTMP). Ce traitement consiste en une cuisson non destructrice de la matière, réalisée à une température égale ou supérieure à 100°C, sous pression de vapeur d'eau saturée, en présence de sulfite, en particulier le sulfite de sodium Na_2SO_3 , ou de bi-sulfite de sodium NaHSO_3 .

25 L'intérêt de ces pâtes CTMP est que leur résistance mécanique est améliorée et que le rendement reste généralement supérieur à 85 % et, le plus souvent, au moins égal à 90 % environ et donc semblable à celui des pâtes d'origine purement mécanique.

30 Si les pâtes ainsi traitées, particulièrement les pâtes chimicomécaniques (CMP) et les pâtes chimicothermomécaniques (CTMP), présentent des résistances mécaniques améliorées, leur blanchiment, rendu nécessaire par la qualité demandée pour le papier, reste un problème.

Pour obtenir un meilleur blanchiment de ces pâtes, il a été proposé, dans les brevets FR 1 389 308 et EP-A-293309, de traiter des copeaux de bois par des solutions combinées de sulfite et de borohydrure de métal alcalin, à des pH acide ou alcalin.

35 Ces traitements permettent d'obtenir, après défibrage, des pâtes qui présentent de bonnes propriétés mécaniques et une blancheur améliorée. La blancheur obtenue est cependant encore insuffisante et les pâtes raffinées doivent subir un traitement de blanchiment par du peroxyde d'hydrogène. Ce problème de blanchiment insuffisant est dû notamment au traitement par le sulfite qui, s'il améliore les propriétés mécaniques des pâtes raffinées obtenues, entraîne pour ces pâtes une mauvaise réponse au blanchiment par le peroxyde d'hydrogène.

40 Il apparaît donc qu'il existe un problème pour obtenir des pâtes qui, à la fois, présentent de bonnes propriétés mécaniques et une blancheur suffisante pour être utilisable pour la fabrication de papier à haut niveau de blancheur.

Pour résoudre ce problème, le brevet EP-A-239 583 décrit un procédé dans lequel les copeaux de bois, avant défibrage, subissent trois traitements successifs, un traitement par une solution d'agent complexant des 45 ions métalliques, un traitement par une solution d'un agent stabilisant du peroxyde d'hydrogène, comme le silicate de sodium et les sels de magnésium, et un traitement par une solution alcaline de peroxyde.

On obtient ainsi, après défibrage, des pâtes d'une blancheur améliorée. Cependant, cette blancheur qui reste inférieure à 80° ISO, pour les bois de résineux notamment, n'est pas encore suffisante pour convenir à tous les usages.

50 Il est donc généralement nécessaire de prévoir une étape de blanchiment classique de la pâte raffinée par du peroxyde d'hydrogène, ce qui augmente les coûts de fabrication.

En outre, le traitement, avant défibrage, par du peroxyde d'hydrogène, sans traitement par des sulfites, permet aussi d'améliorer les résistances mécaniques, mais les propriétés ne sont pas encore assez élevées, notamment dans le cas du bois de résineux.

55 La présente invention a donc pour objet un procédé permettant d'obtenir, après défibrage, des pâtes à haut rendement présentant à la fois des propriétés mécaniques élevées (résistances à la rupture, à la déchirure, à l'éclatement), et un haut degré de blancheur, particulièrement supérieur à 80° ISO pour les bois de résineux, les rendant aptes à être utilisées pour la fabrication du papier à haut niveau de blancheur.

Le procédé selon l'invention est un procédé de fabrication de pâtes à papier à haut rendement à partir de copeaux de bois. Il consiste à traiter successivement les copeaux, avant défibrage, par une solution d'au moins un agent réducteur, puis par une solution alcaline de peroxyde d'hydrogène.

Plus particulièrement, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- 5 (a) imprégnation des copeaux de bois avec la solution d'agent(s) réducteur(s),
- (b) chauffage des copeaux imprégnés à l'étape (a) à une température comprise entre 60 et 160°C,
- (c) pressage des copeaux de façon à extraire au moins 20 % de la solution d'agent(s) réducteur(s),
- (d) imprégnation des copeaux, obtenus à l'étape (c), avec la solution alcaline contenant du peroxyde d'hydrogène,
- 10 (e) chauffage des copeaux imprégnés à l'étape (d) à une température comprise entre 50 et 120°C, et
- (f) à raffiner les copeaux ainsi traités.

Eventuellement, une étape supplémentaire d'imprégnation des copeaux par une solution contenant un agent complexant ou séquestrant des ions métalliques, peut être prévue avant l'étape (d), par exemple en utilisant une solution aqueuse à 40 % de DTPA (sel de sodium de l'acide diéthylènetriamine pentaacétique).

15 Les matières lignocellulosiques que l'on peut traiter par le procédé selon l'invention, comprennent les bois de résineux, comme le sapin, le pin, l'épicéa, etc, les bois de feuillus, comme le peuplier, le bois de l'eucalyptus, etc... sous forme de copeaux, tels qu'ils sont utilisés habituellement dans l'industrie de la pâte à papier. On peut aussi traiter des plantes annuelles, comme la bagasse, la paille, etc... coupées en morceaux de quelque centimètres.

20 Ces copeaux subissent les traitements préparatoires habituellement utilisés dans l'industrie de la pâte à papier, par exemple, lavage, triage, préchauffage par de la vapeur d'eau, etc...

Selon le procédé de l'invention, on traite d'abord ces copeaux par une solution d'un ou plusieurs agents réducteurs (étape a). Ce traitement se fait par imprégnation des copeaux par la solution. Pour cette imprégnation, on peut utiliser les moyens habituels de l'industrie papetière. Avant l'imprégnation proprement dite des copeaux, ceux-ci, préalablement ramollis par mouillage et/ou étuvage à la vapeur d'eau, sont comprimés au moyen d'une presse à vis, pour éliminer une partie des gaz et/ou de liquide présents dans les copeaux. Lors de l'expansion des copeaux, après la compression, les copeaux sont imprégnés de la solution réductrice.

25 Comme appareil convenant particulièrement bien à l'imprégnation industrielle en continu des copeaux, on peut citer le système PREX de SUNDS-DEFIBRATOR, le système IMPRES-SAFINER de BAUER, la presse à vis conique HYMAC, ainsi que tous les appareils permettant d'obtenir une ou plusieurs compressions et expansions des copeaux, en présence de la solution d'imprégnation avec, d'une manière préférée, un rapport de compression le plus élevé possible.

Selon l'invention, l'expansion des copeaux doit être réalisée en présence d'une quantité la plus faible possible de solution dont les copeaux doivent être imprégnés.

35 La solution réductrice, utilisée dans le procédé selon l'invention, contient un ou plusieurs agents réducteurs qui peuvent être choisis parmi le sulfite ou le bisulfite de métal alcalin ou un mélange de dioxyde de soufre et d'un agent alcalin comme l'hydroxyde de sodium. On peut aussi utiliser le borohydrure de sodium (NaBH_4) pur ou en solution alcaline. Est aussi utilisable de l'hydrosulfite de zinc ou de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) pur ou obtenu par réaction de la solution alcaline de borohydrure de sodium sur du sulfite de sodium (Na_2SO_3) ou du bisulfite de sodium (NaHSO_3). Il est aussi possible d'utiliser comme agent réducteur, du dioxyde de thiourée ou acide formamidine sulfonique.

D'une manière préférée et pour des raisons économiques, l'agent réducteur est choisi parmi les sulfites alcalins, comme le sulfite de sodium, le borohydrure de sodium en solution alcaline, comme le produit BOROL^R, commercialisé par la Société MORTON International et comprenant 12 % en poids de borohydrure de sodium et 40 % en poids d'hydroxyde de sodium, l'hydrosulfite de sodium ou dithionite de sodium et les mélanges de sulfite de sodium et de solution alcaline de borohydrure de sodium BOROL^R.

L'agent réducteur est utilisé à raison de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids des copeaux à l'état sec et, plus particulièrement, à raison de 0,5 à 6 % pour le sulfite de sodium, de 0,5 à 1,5 % pour la solution alcaline de borohydrure de sodium BOROL^R et de 0,5 à 2,5 % pour l'hydrosulfite de sodium.

50 Selon l'invention, le pH de la solution réductrice est compris entre une valeur supérieure à 7 et 13 selon la nature de la matière lignocellulosique des copeaux et, d'une manière préférée, le pH est compris entre 11 et 12,8 pour le bois de feuillu et entre 9,5 et 11 pour le bois de résineux.

Un agent alcalin comme NaOH, KOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , MgO, CaO peut être ajouté, si nécessaire, pour amener le pH de la solution réductrice à la valeur souhaitée.

55 Selon l'invention, un agent complexant ou chélatant des ions métalliques peut être ajouté à la solution réductrice. Cet agent peut être, par exemple, le tripolyphosphate de sodium, le tétrapropylphosphate de sodium, les sels de sodium des acides nitrilotriacétique, éthylènediaminetétraacétique, diéthylènetriamine pentaacétique. On utilise de préférence le sel de sodium de l'acide diéthylènetriamine pentaacétique (DTPA) sous forme

de solution aqueuse à 40 %, de préférence en quantité de 0,2 à 0,5 % de cette solution.

La température de la solution réductrice pendant l'imprégnation peut être comprise entre 10 et 100°C selon la stabilité de l'agent réducteur, une température élevée favorisant la vitesse d'imprégnation et une température basse favorisant la bonne conservation des propriétés réductrices de la solution.

5 Dans la plupart des cas, une température de 20 à 60°C est préférée et, particulièrement, une température de 20 à 40°C pour les solutions réductrices obtenues par mélange de Na₂SO₃ et de solution alcaline de borohydrure de sodium BOROL[®].

Les copeaux, aussitôt après imprégnation par la solution réductrice, sont chauffés à une température de 60 à 160°C et de préférence de 75 à 120°C (étape b).

10 La durée du chauffage dépend de la température et de la nature du bois et varie de 1 mn à 3 heures. La durée préférée est 15 à 60 mn à 90°C et de 5 à 30 mn à 120°C.

De préférence, les copeaux imprégnés sont transportés et chauffés à l'abri de l'oxygène de l'air, en utilisant par exemple, une atmosphère de vapeur d'eau ou d'un gaz inerte comme l'azote ou de l'anhydride carbonique.

15 Les copeaux ayant été imprégnés par la solution réductrice, puis chauffés, sont pressés au moyen d'une presse à vis ou d'un autre moyen, afin d'extraire une partie de la solution réductrice après réaction. Les copeaux sont soumis à ce pressage car l'efficacité du procédé augmente avec l'élimination de cette solution. Il est en particulier souhaitable qu'au moins 20 % de la solution réductrice soit éliminée.

On peut éliminer la solution réductrice en une ou plusieurs étapes de pressage. On peut aussi, après le pressage, rincer les copeaux avec de l'eau.

20 Le pressage peut se faire à une température comprise entre 20 et 160°C.

Il est possible de recycler tout ou partie de la solution réductrice extraite au cours de l'étape de pressage pour préparer la solution réductrice utile à l'étape (a).

Les copeaux, après imprégnation par la solution d'agent(s) réducteur(s) et après pressage, sont traités par imprégnation (étape d) par une solution alcaline de peroxyde d'hydrogène.

25 L'agent oxydant, le peroxyde d'hydrogène, est utilisé à raison de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids de copeaux à l'état sec à traiter, en fonction du degré de blancheur recherché ; en général, la quantité de peroxyde d'hydrogène est comprise entre 1 et 5 % en poids. Une quantité supérieure à 5 % en poids n'est pas utilisée en général pour des raisons économiques.

30 Un ou plusieurs agents alcalins, tels que NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, MgO, CaO etc.. sont ajoutés à la solution d'H₂O₂ de manière que le pH initial de cette solution soit compris entre 8 et 12, 5. L'agent préféré est NaOH. La quantité optimum d'agent alcalin dépend de la nature du bois et est proportionnelle à la quantité d'H₂O₂. Cette quantité, exprimée en NaOH, peut varier de 0,5 % à 10 % et de préférence de 0,5 à 6 %, en poids par rapport au poids de copeaux à l'état sec à traiter.

35 Un ou plusieurs agents stabilisants du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin peuvent être ajoutés à la solution alcaline d'H₂O₂ pour diminuer la décomposition de cette solution et accroître ainsi l'efficacité du traitement. On peut citer comme agent stabilisant, le silicate de sodium, généralement sous forme de solution à 40 % et utilisé à raison de 0,5 à 5 %, en poids par rapport au poids de copeaux sec, les sels de magnésium comme le chlorure, le nitrate, le carbonate et les sels mixtes à raison de 0,01 à 1 % de magnésium, et les polylactones de l'acide poly(alpha-hydroxy acrylique) et utilisées à raison de 0,02 à 2 % en poids.

40 On peut aussi ajouter à la solution de peroxyde d'hydrogène un ou plusieurs agents complexants ou séquestrants des ions métalliques comme, par exemple, les acides diéthylènetriaminepentaacétique et éthylènediaminetétraacétique sous forme de sels de sodium. On les utilise à raison de 0,1 à 1 % en poids par rapport au poids de copeaux à l'état sec à traiter.

45 La température de la solution alcaline de peroxyde d'hydrogène pendant l'imprégnation est comprise entre 10 et 80°C et, de préférence, à une température n'excédant pas 40°C pour diminuer la décomposition du peroxyde.

50 Après l'étape d'imprégnation des copeaux par la solution alcaline de peroxyde d'hydrogène, on chauffe les copeaux, lors d'une étape (e), à une température comprise entre 50°C et 120°C et de préférence comprise entre 60 et 80°C pendant une durée de 10 mn à 5 heures selon la nature du bois, la température et la quantité de peroxyde d'hydrogène. En général, la durée peut atteindre 5 heures à 60°C, elle est de 2 à 3 heures à 70°C et de 1 à 2 heures à 90°C. Le chauffage est, généralement, assuré par de la vapeur en atmosphère saturée.

A l'issue des deux traitements par les solutions réductrice et oxydante, les copeaux sont défibrés ou raffinés, par passage dans un ou plusieurs raffineurs à pression atmosphérique ou sous pression de quelques bars de vapeur d'eau.

55 Généralement, le raffinage s'effectue avec deux stades de raffinage, le premier stade étant sous pression et le second atmosphérique. Les conditions de raffinage dépendent des caractéristiques requises pour la pâte à papier.

La pâte raffinée est généralement neutralisée par un acide pour éliminer l'alcalinité résultant du traitement

par la solution alcaline de peroxyde d'hydrogène. Cette neutralisation est, de manière préférentielle, effectuée jusqu'à un pH de 5,5 à 6 au moyen d'acide sulfurique dilué ou bien de SO₂ gazeux.

La pâte est ensuite traitée de manière habituelle (épuration, classage, recyclage des refus, etc.).

Les exemples suivants, donnés à titre indicatif, mais non limitatif, permettent de juger de l'invention et de ses avantages. Dans ces exemples, les quantités de réactifs sont exprimées en pourcentage en poids par rapport aux copeaux de bois à l'état sec. On utilise dans les exemples des copeaux de bois de résineux (sapin) ou de feuillu (peuplier). Les copeaux ont été prélevés sur une installation industrielle de fabrication de pâte à papier mécanique et sont conformes aux standards de cette industrie.

Les exemples ont été réalisés sur une installation pilote de fabrication de pâte mécanique à haut rendement.

Ce pilote, d'une capacité d'environ 200 kg/h, fonctionne en continu et comprend :

Une chaîne de préparation des copeaux : stockage, lavage à l'eau et étuvage à la vapeur d'eau à une température de 90°C,

Un premier imprégnateur à vis comprenant une zone de compression avec filtration et une zone d'expansion où le réactif est injecté par une pompe doseuse,

Une capacité tampon permettant d'assurer une durée de séjour de 5 à 60 mm à une température de 40 à 100°C,

Un deuxième imprégnateur à vis comprenant une zone de compression munie d'un filtre et d'un dispositif d'injection d'eau de lavage et une zone d'imprégnation où le deuxième réactif est injecté au moyen d'une pompe doseuse,

Une capacité tampon permettant d'assurer une durée de séjour de 15 à 120 mn à une température de 40 à 100°C,

Un raffineur à double disque (40 pouces),

Un classeur HOOPER à fentes et un cuvier de stockage et de neutralisation de la pâte par du SO₂ gazeux.

Après fabrication de la pâte, des feuilles de papier sont réalisées avec cette pâte pour mesurer la blancheur et les caractéristiques mécaniques, selon les normes ISO de l'industrie papetière.

La solution commerciale de borohydrure de sodium utilisée provient de la Société MORTON International et contient 12 % de NaBH₄ et 40 % de NaOH ; elle est désignée sous le nom de BOROL^R.

L'agent complexant des ions métalliques, utilisé dans les exemples, est du DTPA (sel de sodium de l'acide diéthylènetriamine pentaacétique) sous forme de solution aqueuse à 40 %.

EXEMPLE 1

Des copeaux de résineux (sapin, épicéa) sont lavés et étuvés à la vapeur d'eau. On imprègne ces copeaux, en continu, avec une solution réductrice à 20°C comprenant 5,9 % de sulfite de sodium, 0,5 % de solution de DTPA à 40 % et 1,5 % de solution de borohydrure de sodium BOROL^R, la solution ayant un pH de 10,5.

On chauffe les copeaux à 60°C pendant 30 mn. On presse les copeaux à 60°C pour éliminer environ 0,5 l de solution réductrice par kg de copeaux (secs) (soit environ 50 % d'élimination). On rince avec 2 l d'eau par kg de copeaux secs.

Puis on imprègne les copeaux, en continu, avec une solution oxydante à 20°C, comprenant 5 % de peroxyde d'hydrogène, 2 % d'hydroxyde de sodium, 4 % de solution à 40 % de silicate de sodium et 0,5 % de solution à 40 % de DTPA. La solution oxydante a un pH de 11,5.

On chauffe alors les copeaux imprégnés à 90°C pendant 1 heure, puis on les raffine dans un raffineur double disque. La pâte est alors classée et les refus sont renvoyés au raffineur.

La pâte raffinée a un indice d'égouttage de 70°SR.

Après neutralisation de la pâte à pH 6 par du SO₂, les caractéristiques suivantes sont obtenues :

Blancheur ISO	82°
Résistance à la rupture :	
Longueur de rupture	4500 m
Résistance à l'éclatement	2,3 KPa m ² /g
Résistance à la déchirure	5,1 mN m ² /g.

On peut noter que le procédé selon l'invention, qui comprend un traitement par une solution réductrice

contenant du sulfite de sodium et du borohydrure de sodium et un traitement par du peroxyde d'hydrogène permet d'obtenir une pâte à partir de bois de résineux qui, après défibrage, présente un degré de blancheur élevé, supérieur à 80° ISO.

5 EXEMPLE 2

On procède comme pour l'exemple 1, mais la durée du chauffage à 90°C après imprégnation par la solution oxydante, est de 2 heures au lieu d'1 heure.

On obtient une pâte ayant les mêmes caractéristiques mécaniques et une blancheur de 83° ISO.

10

EXEMPLE 3

On procède comme pour l'exemple 1, à l'exception que la solution réductrice est composée de 5,9 % de Na₂SO₃ et de 0,5 % de solution à 40 % de DTPA et a un pH de 9,6. On obtient une pâte ayant les caractéristiques suivantes :

15

Blancheur ISO	80° ISO
Résistance à la rupture :	
Longueur de rupture	4400 m
Résistance à l'éclatement	2,2 KPa m ² /g
Résistance à la déchirure	5,4 mN m ² /g.

20

25

EXEMPLE 4 (comparatif)

On procède comme à l'exemple 1, mais on ne traite pas les copeaux par une solution réductrice. Le premier traitement consiste en une imprégnation des copeaux par une solution contenant uniquement 0,5 % de solution à 40 % de DTPA.

30

On obtient une pâte ayant les caractéristiques suivantes :

Blancheur ISO	78° ISO
Résistance à la rupture :	
Longueur de rupture	3200 m
Résistance à l'éclatement	1,6 KPa m ² /g
Résistance à la déchirure	5,2 mN m ² /g.

35

40

On peut constater que le traitement des copeaux, avant défibrage, par une solution de peroxyde d'hydrogène, comme décrit dans le brevet EP-A-239 583, et donc sans traitement réducteur, ne permet pas d'obtenir une pâte ayant un degré de blancheur et des résistances mécaniques, analogues à celles obtenues avec le procédé selon l'invention.

45

EXEMPLE 5

Des copeaux de feuillu (peuplier, tremble) lavés et étuvés, sont imprégnés en continu avec une solution réductrice à 20°C, constituée de 5 % de Na₂SO₃, de 1,5 % de solution de borohydrure de sodium (BOROL^R) et 0,5 % de solution à 40 % de DTPA et ayant un pH de 11,5.

50

On chauffe les copeaux imprégnés à 100°C pendant 30 mn sous atmosphère de vapeur d'eau. On presse alors les copeaux à 60°C pour éliminer plus de 50 % de solution réductrice. On rince avec 2 l d'eau par kg de copeaux secs.

55

On imprègne alors les copeaux avec une solution oxydante à 20 ° C comprenant 5, 2 % de peroxyde d'hydrogène, 4 % d'hydroxyde de sodium, 4 % de solution à 40 % de silicate de sodium et 0, 5 % de solution à 40 % de DTPA, et ayant un pH de 11,4.

Les copeaux sont alors chauffés à 90°C pendant 2 heures et raffinés dans un raffineur double disque à

pression atmosphérique.

Après classage, la pâte raffinée présente un indice d'égouttage de 56° SR. Les caractéristiques de cette pâte sont les suivantes :

5	Blancheur ISO	87° ISO
	Résistance à la rupture :	
	Longueur de rupture	3300 m
10	Résistance à l'éclatement	1,3 KPa m²/g
	Résistance à la déchirure	3,5 mN m²/g.

15 On traite dans cet exemple des copeaux de feuillu qui sont relativement blancs. Le procédé selon l'invention permet d'obtenir une pâte, après défibrage, dont le degré de blanc est très élevé.

EXEMPLE 6

20 On procède comme pour l'exemple 5, mais la solution réductrice est composée de 5 % de Na₂SO₃ et 0,5 % de solution à 40 % de DTPA et a un pH de 11.

La pâte obtenue présente les caractéristiques suivantes :

25	Blancheur ISO	85,2° ISO
	Résistance à la rupture :	
	Longueur de rupture	2900 m
	Résistance à l'éclatement	1,20 KPa m²/g
30	Résistance à la déchirure	3,1 mN m²/g.

EXEMPLE 7 (comparatif)

35 On procède comme à l'exemple 5, mais on n'ajoute pas d'agent réducteur au premier traitement : la première imprégnation est effectuée avec une solution contenant uniquement 0,5 % de solution à 40 % de DTPA.

La pâte obtenue présente les caractéristiques suivantes :

40	Blancheur ISO	84° ISO
	Résistance à la rupture :	
	Longueur de rupture	2300 m
	Résistance à l'éclatement	0,9 KPa m²/g
45	Résistance à la déchirure	2,9 mN m²/g.

50 On peut constater que des copeaux de bois de feuillu traités dans cet exemple comparatif donnent, après défibrage, une pâte de blancheur nettement inférieure à celle obtenue avec les mêmes copeaux, à l'exemple 5 utilisant le procédé selon l'invention.

EXEMPLE 8

55 On lave et on étuve à 90°C des copeaux de feuillu (peupliers). On les imprègne, en continu, avec une solution réductrice à 20°C constituée de 1 % de solution de borohydrure de sodium (BOROL^R) et de 0,5 % de solution à 40 % de DTPA. La solution a un pH de 12,7.

On chauffe les copeaux à 90°C pendant 15 mn.

On presse les copeaux, à une température de 60°C, pour éliminer environ 0,5 l de solution réductrice par kg de copeaux secs (soit environ 20 % de solution réductrice éliminée).

On imprègne alors les copeaux avec une solution oxydante à 20°C comprenant 4,25 % de peroxyde d'hydrogène et 3,8 % d'hydroxyde de sodium. La solution a un pH de 10,5.

On chauffe les copeaux imprégnés de solution oxydante à 85°C pendant 1 h. On raffine dans un premier raffineur double disque à pression atmosphérique, puis dans un deuxième raffineur simple disque aussi à pression atmosphérique.

La pâte raffinée, après neutralisation à pH 6 par SO₂, a un indice d'égouttage de 62°SR et présente les caractéristiques suivantes :

Blancheur ISO	80,9° ISO
Résistance à la rupture :	
Longueur de rupture	2800 m
Résistance à l'éclatement	1,25 KPa m ² /g

EXEMPLE 9

On procède exactement comme pour l'exemple 8, mais on utilise une solution réductrice composée de 1 % de Na₂SO₃, 1 % de solution de borohydrure de sodium (BOROL^R) et 0,5 % de solution à 40 % de DTPA.

La pâte obtenue a un indice d'égouttage de 68 ° SR et présente les caractéristiques suivantes :

Blancheur ISO	81,1° ISO
Résistance à la rupture :	
Longueur de rupture	3100 m
Résistance à l'éclatement	1,36 KPa m ² /g

EXEMPLE 10

On procède exactement comme pour l'exemple 8, mais on utilise une solution réductrice composée de 2 % de Na₂SO₃, 1 % de solution de borohydrure de sodium (BOROL^R) et 0,5 % de solution à 40 % de DTPA.

La pâte obtenue a un indice d'égouttage de 65°SR et présente les caractéristiques suivantes :

Blancheur ISO	81,7° ISO
Résistance à la rupture :	
Longueur de rupture	3320 m
Résistance à l'éclatement	1,38 KPa m ² /g

EXEMPLE 11 (comparatif)

On procède comme pour l'exemple 8, mais sans ajouter d'agent réducteur au premier traitement : la première imprégnation est réalisée avec une solution composée uniquement de 0,5 % de solution à 40 % de DTPA.

La pâte obtenue a un indice d'égouttage de 66 ° SR et présente les caractéristiques suivantes :

Blancheur ISO	79,8° ISO
Résistance à la rupture :	
Longueur de rupture	2900 m
Résistance à l'éclatement	1,21 KPa m ² /g

Dans les exemples 8 à 11, on utilise des copeaux de bois de feuillu (peuplier) d'une blancheur initiale moindre que dans les exemples 5 à 7. La blancheur de la pâte finale est donc plus faible que celle obtenue aux exemples 5 à 7, mais on constate, là encore, que le traitement des copeaux de bois par un traitement réducteur,

puis par un traitement oxydant, permet d'obtenir, après défibrage du bois, une pâte de très haut niveau de blancheur et présentant des caractéristiques mécaniques renforcées.

5 **Revendications**

1. Procédé de fabrication de pâte à papier à haut rendement blanchie à partir de copeaux de bois, selon lequel on traite les copeaux par une solution alcaline de peroxyde d'hydrogène avant défibrage, caractérisé en ce que, avant le traitement par la solution alcaline de peroxyde d'hydrogène, les copeaux sont traités par une solution d'au moins un agent réducteur.
2. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste :
 - (a) à imprégner les copeaux avec la solution d'agent(s) réducteur(s),
 - (b) à chauffer les copeaux imprégnés à une température comprise entre 60 et 160°C,
 - (c) à presser les copeaux de façon à extraire au moins 20 % de la solution d'agent(s) réducteur(s),
 - (d) à imprégner les copeaux avec la solution alcaline contenant le peroxyde d'hydrogène,
 - (e) à chauffer les copeaux imprégnés à l'étape (d) à une température comprise entre 50 et 120°C, et
 - (f) à raffiner les copeaux ainsi traités.
3. Procédé conforme à l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le (ou les) agent(s) réducteur(s) sont choisis dans le groupe formé par du sulfite de sodium, du bisulfite de sodium, du borohydrure de sodium, d'hydrosulfite de zinc ou de sodium, du dioxyde de thiourée et d'un mélange de dioxyde de soufre et d'hydroxyde de sodium.
4. Procédé conforme à la revendication 3, caractérisé en ce que la solution réductrice est préparée par mélange de sulfite de sodium et de borohydrure de sodium.
5. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on utilise le (ou les) agent(s) réducteur(s) à raison de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids de copeaux secs.
6. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le pH de la solution réductrice est compris entre une valeur supérieure à 7 et 13.
7. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la solution réductrice contient un agent complexant ou séquestrant des ions métalliques.
8. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la température de la solution réductrice est comprise entre 10 et 100°C.
9. Procédé conforme à l'une des revendications 2 à 8, caractérisé en ce que, après imprégnation par la solution réductrice, les copeaux sont chauffés à une température comprise entre 60 et 160°C pendant 1 mn à 3 heures.
10. Procédé conforme à l'une des revendications 2 à 9, caractérisé en ce qu'on presse les copeaux, imprégnés de solution réductrice et chauffés, pour éliminer au moins 20 % de la solution réductrice.
11. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on imprègne les copeaux par la solution alcaline de peroxyde d'hydrogène à raison de 0,1 à 10 % en poids de peroxyde d'hydrogène par rapport au poids de copeaux secs.
12. Procédé conforme à la revendication 11, caractérisé en ce que la solution de peroxyde d'hydrogène a un pH compris entre 8 et 12,5.
13. Procédé conforme à l'une des revendications 11 et 12, caractérisé en ce que la solution de peroxyde d'hydrogène contient un ou plusieurs agents stabilisants du peroxyde.
14. Procédé conforme à l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que la température de la solution de peroxyde est comprise entre 10 et 80°C.
15. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que les copeaux imprégnés de la

solution de peroxyde d'hydrogène sont chauffés à une température comprise entre 50 et 120°C pendant 10 mn à 5 heures.

- 5 **16.** Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que les copeaux de bois sont imprégnés de solution d'un agent complexant des ions métalliques, puis pressés avant le traitement par la solution contenant du peroxyde d'hydrogène.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 1044

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)
Y	FR-A-2 389 712 (MO OCH DOMSJO AKTIEBOLAG) * page 2, ligne 8 - page 3, ligne 30 * * page 4, ligne 1 - page 4, ligne 9 *	1-3, 5-9, 11, 13, 16	D21C9/16 D21B1/02 D21C9/10
A	---	10	
Y	EP-A-0 351 330 (ATOCEM) * colonne 4, ligne 53 - colonne 4, ligne 55; revendications; exemple 3 *	1-3, 5-9, 11, 13, 16	
A	---	4, 12, 14, 15	
A	US-A-4 486 267 (MEAD CORPORATION) * colonne 5, ligne 30 - colonne 7, ligne 18 *	1, 3, 5-11, 14	
P,X	EP-A-0 446 110 (ATOCEM) * colonne 2, ligne 25 - colonne 2, ligne 27; revendications *	1, 3-9, 11-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D21C D21B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 20 JUILLET 1992	Examineur BERNARDO NORIEGA F.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03.92 (P0602)