

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 578 304 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **93201886.4**

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

(22) Date de dépôt: **29.06.93**

(30) Priorité: **06.07.92 BE 9200626**

(43) Date de publication de la demande:  
**12.01.94 Bulletin 94/02**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE ES FR LI NL PT SE**

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

(72) Inventeur: **Desprez, François**  
**Rue Geleytsbeek 117**  
**B-1180 Bruxelles(BE)**  
Inventeur: **Devenyns, Johan**  
**Pronkerwtlaan 30**  
**B-1020 Bruxelles(BE)**  
Inventeur: **Troughton, Nicholas A.**  
**Boulevard Emile Bockstael 67**  
**B.1020 Bruxelles(BE)**  
Inventeur: **Essemaeker, Paul**  
**Rue Saint Alphonse 12**  
**B-1030 Bruxelles(BE)**

(74) Mandataire: **Decamps, Alain René François et al**  
**SOLVAY & Cie S.A.**  
**Département de la Propriété Industrielle**  
**Rue de Ransbeek, 310**  
**B-1120 Bruxelles (BE)**

(54) **Procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier chimique.**

(57) Procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier chimique jusqu'à une blancheur d'au moins 89 °ISO, consistant à soumettre la pâte à une séquence de traitement en plusieurs étapes comportant une étape finale de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin effectuée en présence d'au moins un agent stabilisant et à une consistance en pâte d'au moins 25 % en poids de matière sèche, les étapes précédant cette étape finale ayant épuré la pâte de manière telle que sa teneur en manganèse ne dépasse pas 3 ppm en poids par rapport à la matière sèche et que la pâte ait été au préalable délignifiée jusqu'à un indice kappa ne dépassant pas 5.

EP 0 578 304 A1

L'invention concerne un procédé pour le blanchiment de pâtes à papier cellulosiques appartenant à la catégorie des pâtes chimiques.

Il est connu de traiter les pâtes à papier chimiques écrues obtenues par cuisson de matières lignocellulosiques au moyen d'une séquence d'étapes de traitement délignifiant et/ou blanchissant impliquant la mise en oeuvre de produits chimiques oxydants. La première étape d'une séquence classique de blanchiment de pâte chimique a pour objectif de parfaire la délignification de la pâte écrue telle qu'elle se présente après l'opération de cuisson. Cette première étape délignifiante est traditionnellement réalisée en traitant la pâte écrue par du chlore en milieu acide ou par une association chlore - dioxyde de chlore, en mélange ou en séquence, de façon à réagir avec la lignine résiduelle de la pâte et donner naissance à des chlorolignines qui pourront être extraites de la pâte par solubilisation de ces chlorolignines en milieu alcalin dans une étape de traitement ultérieure.

Pour des raisons diverses, il s'avère utile, dans certaines situations, de pouvoir remplacer cette première étape délignifiante par un traitement qui ne fasse plus appel à un réactif chloré ou qui mette en oeuvre une quantité réduite de réactifs chlorés.

Depuis environ une dizaine d'années, on a proposé le remplacement, tout au moins partiel, de la première étape de traitement au moyen de chlore ou de l'association chlore - dioxyde de chlore par une étape à l'oxygène gazeux en milieu alcalin (KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology Third Edition Vol. 19, New-York 1982, page 415, 3e paragraphe et page 416, 1er et 2e paragraphes). Le taux de délignification que l'on obtient par ce traitement à l'oxygène n'est cependant pas suffisant si l'on vise à produire des pâtes chimiques de haute blancheur.

Il a été proposé de blanchir des pâtes au sulfite ou au sulfate au moyen de peroxyde d'hydrogène à haute consistance en présence de silicate de sodium (J. KAPPEL, HC-Peroxidbleiche für Zellstoff, Wochenblatt für Papierfabrikation, 120, Mai 1992, n° 9, pages 328-334). Il est cependant difficile avec ce procédé d'obtenir une blancheur finale supérieure à 85 °ISO, même au prix de quantités importantes de peroxyde d'hydrogène supérieures à 3 g/100 g de pâte sèche.

L'invention remédie à ces inconvénients des procédés connus, en fournissant un procédé nouveau de délignification et/ou de blanchiment de pâtes à papier chimiques qui permette d'atteindre des niveaux élevés de blancheur sans dégrader trop fortement la cellulose.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier chimique permettant l'obtention de niveaux de blancheur élevés d'au moins 89 °ISO selon lequel on soumet la pâte à une séquence d'étapes de traitement comportant une étape finale au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, l'étape finale au peroxyde d'hydrogène étant effectuée en présence d'au moins un agent stabilisant et à une consistance en pâte d'au moins 25 %, la pâte soumise à l'étape finale au peroxyde d'hydrogène ayant été épurée dans les étapes précédentes de manière telle que sa teneur en manganèse ne dépasse pas 3 ppm en poids par rapport à la matière sèche et ayant été délignifiée jusqu'à un indice kappa (mesuré selon la norme SCAN C1-59) ne dépassant pas 5.

Selon l'invention, par pâte à papier chimique, on entend désigner les pâtes ayant déjà subi un traitement délignifiant en présence de réactifs chimiques tels que le sulfure de sodium en milieu alcalin (cuisson kraft ou au sulfate), l'anhydride sulfureux ou un sel métallique de l'acide sulfureux en milieu acide (cuisson au sulfite ou au bisulfite). Selon l'invention, on entend également désigner par pâte à papier chimique, les pâtes appelées dans la littérature "pâtes semi-chimiques" telles que celles où la cuisson a été réalisée à l'aide d'un sel de l'acide sulfureux en milieu neutre (cuisson au sulfite neutre encore appelée cuisson NSSC), de même que les pâtes obtenues par des procédés utilisant des solvants, telles que les pâtes ORGANOSOLV, ALCELL®, ORGANOCELL® et ASAM décrites dans ULLMANN's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, 1991, pages 568 et 569.

Celle-ci s'adresse particulièrement aux pâtes ayant subi une cuisson kraft. Tous les types de bois utilisés pour la production de pâtes chimiques conviennent pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention et, en particulier ceux utilisés pour les pâtes kraft, à savoir les bois résineux comme, par exemple, les diverses espèces de pins et de sapins et les bois feuillus comme, par exemple, le hêtre, le chêne, l'eucalyptus et le charme.

Selon l'invention, le procédé de blanchiment comporte une étape finale de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin qui est réalisée à la fin de la séquence de blanchiment. De préférence, l'étape finale de blanchiment au peroxyde d'hydrogène termine cette séquence.

Cette étape finale au peroxyde d'hydrogène est effectuée, conformément à l'invention, en présence d'au moins un agent stabilisant. Les agents stabilisants connus des produits peroxygénés conviennent bien. Des exemples de tels agents stabilisants sont les sels de métaux alcalino-terreux, en particulier les sels solubles de magnésium, les silicates, les phosphates et polyphosphates inorganiques tels que les silicates, les pyrophosphates et les métaphosphates de métaux alcalins, les polycarboxylates et les aminopolycar-

boxylates organiques tels que les acides tartrique, citrique, gluconique, éthylènediaminetétraacétique diéthylènetriaminepentaacétique, cyclohexanediaminetétraacétique et leurs sels, les acides poly- $\alpha$ -hydroxyacryliques et leurs sels et les acides phosphoniques tels que les acides éthylènediaminetétra-(méthylènegphosphonique), diéthylènetriaminepenta(méthylènegphosphonique), cyclohexanediaminetétra-(méthylènegphosphonique) et leurs sels. Il est également possible d'associer plusieurs de ces agents stabilisants en mélange. En règle générale, les silicates, les polycarboxylates ou les acides phosphoniques conviennent bien, en particulier lorsqu'ils sont associés à au moins un sel de magnésium. Le silicate de sodium a donné de bons résultats.

La quantité d'agent stabilisant à mettre en oeuvre dans l'étape finale au peroxyde d'hydrogène varie suivant le type de bois utilisé pour la fabrication de la pâte ainsi que des conditions opératoires de la cuisson ayant prévalu lors de la mise en pâte du type de bois utilisé et de l'efficacité des étapes de blanchiment qui ont précédé l'étape finale au peroxyde d'hydrogène. Dans certains cas, il est possible de ne mettre en oeuvre qu'une quantité réduite d'agent stabilisant. De préférence cependant, la quantité d'agent stabilisant sera au moins de 0,1 % en poids exprimé par rapport à la pâte sèche. Le plus souvent, elle ne dépassera pas 5 % et, de préférence pas 4 % du poids de la pâte sèche.

Conformément à l'invention, l'étape finale au peroxyde d'hydrogène s'effectue à une consistance en pâte d'au moins 25 % en matières sèches. Par consistance en pâte, on entend désigner le pourcentage pondéral des matières sèches par rapport au poids total des matières sèches et de la solution aqueuse de réactifs. De préférence, l'étape finale au peroxyde d'hydrogène sera effectuée à une consistance d'au moins 30 % en matières sèches.

Généralement, la consistance de l'étape finale au peroxyde d'hydrogène ne dépasse pas 45 %. Une consistance de 30 % a donné de très bons résultats.

Selon l'invention, la pâte soumise à l'étape finale au peroxyde d'hydrogène est sélectionnée parmi les pâtes ayant été délignifiées, dans les étapes qui ont précédé l'étape finale, jusqu'à un haut niveau de délignification correspondant à un indice kappa ne dépassant pas 5. De préférence, la pâte soumise à l'étape finale présentera un indice kappa ne dépassant pas 3. Généralement, la pâte soumise à l'étape finale a un indice kappa d'au moins 0,1. Toute séquence de traitement permettant de délignifier la pâte jusqu'à une telle valeur de l'indice kappa est conforme à l'invention. Des exemples de telles séquences comprennent des séquences faisant appel à des étapes mettant en oeuvre au moins un réactif chloré tel que le chlore en milieu acide, le dioxyde de chlore, l'association de chlore et de dioxyde de chlore en mélange ou en séquence, l'hypochlorite d'un métal alcalin ou alcalino-terreux ou encore, et de manière préférée, des séquences exemptes de réactifs chlorés comprenant au moins une étape à l'oxygène, à l'ozone, ou avec un peroxyacide inorganique tel que, par exemple, l'acide peroxymonosulfurique ou acide de Caro, ou encore avec un peroxyacide organique tel que l'acide peroxyformique, peroxyacétique, peroxypropionique ou peroxybutyrique.

Selon l'invention, la pâte soumise à l'étape finale au peroxyde d'hydrogène a été épurée dans les étapes précédentes de manière telle que sa teneur en manganèse ne dépasse pas 3 ppm en poids par rapport à la matière sèche. Toute séquence de traitement apte à épurer la pâte en manganèse est conforme à l'invention. Des exemples de telles séquences comprennent des séquences faisant appel à des étapes mettant en oeuvre au moins un réactif acide tel que l'acide sulfurique, l'acide sulfureux ou le chlore, ou un agent séquestrant en milieu acide à pH contrôlé. Ces différents réactifs peuvent également être mis en oeuvre en milieu acide à pH contrôlé au cours des lavages de la pâte qui sont effectués entre les étapes de délignification et/ou de blanchiment.

De préférence, la teneur en manganèse de la pâte soumise à l'étape finale au peroxyde d'hydrogène ne dépassera pas 2 ppm en poids par rapport à la matière sèche.

Conformément à l'invention, toute séquence de traitement de la pâte précédant l'étape finale au peroxyde d'hydrogène, et capable de réduire l'indice kappa à 5 ou moins et la teneur en manganèse à 3 ppm ou moins, peut être mise en oeuvre pour préparer la pâte à l'opération de blanchiment par l'étape finale au peroxyde d'hydrogène. En particulier, on pourra utiliser des séquences faisant appel à des réactifs chlorés tels que le chlore en milieu acide, le dioxyde de chlore en milieu acide ou l'association de chlore et de dioxyde de chlore en milieu acide en mélange ou en séquence, ou encore les hypochlorites de métaux alcalins ou alcalino-terreux en milieu alcalin. De manière préférée, on s'adressera cependant à des séquences ne faisant pas appel à des réactifs chlorés ou, tout au moins, limitant la quantité de réactifs chlorés, telles que les séquences comprenant au moins une étape mettant en oeuvre de l'oxygène gazeux, de l'ozone, un réactif acide, un réactif alcalin ou un composé peroxygéné en milieu acide ou alcalin. Par composé peroxygéné, on entend désigner tout composé chimique inorganique ou organique comprenant le groupement -O-O- dans sa molécule. Des exemples de tels composés sont le peroxyde d'hydrogène, les peroxyacides inorganiques tels que l'acide peroxymonosulfurique ou acide de Caro et les persels inorgani-

ques comme les perborates, les percarbonates et les perphosphates de métaux alcalins ou alcalino-terreux. D'autres exemples de tels composés peroxygénés sont les peroxyacides organiques carboxyliques comme les peracides formique, acétique et propionique ainsi que les hydroperoxydes organiques comme l'hydroperoxyde de tert-butyle. Les peroxyacides organiques carboxyliques sont préférés. Parmi ces derniers, l'acide peracétique a donné d'excellents résultats. Il est également possible de concevoir des séquences de traitement qui combinent des étapes mettant en oeuvre des réactifs chlorés avec des étapes exemptes de tels réactifs.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, on réalise le blanchiment de la pâte au moyen d'une séquence de traitement en au moins 4 étapes comprenant la séquence O C/D Ep P, O D Ep P, Q Paa Ep P et Q C<sub>A</sub> Ep P. Cette notation est conforme à celle de la littérature technique du domaine du blanchiment des pâtes à papier. Les symboles employés ont les significations suivantes :

- O : étape à l'oxygène gazeux sous pression,
- D : étape au dioxyde de chlore,
- C/D : étape au chlore et au dioxyde de chlore appliqués en mélange,
- Ep : étape d'extraction alcaline en présence de peroxyde d'hydrogène,
- P : étape au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin,
- C<sub>A</sub> : étape à l'acide peroxymonosulfurique (acide de Caro) ou l'un de ses sels,
- Paa : étape à l'acide peracétique,
- Q : étape de traitement par un acide ou un acide séquestrant.

De manière préférée, ce premier mode de réalisation du procédé selon l'invention est effectué en réalisant l'étape Ep de la séquence de blanchiment en présence d'un agent séquestrant des ions métalliques. Tous les agents séquestrants des ions métalliques conviennent bien. Les agents séquestrants ayant une affinité particulière pour les ions fer et manganèse conviennent particulièrement bien. Des exemples de ces agents sont les silicates, les phosphates et polyphosphates inorganiques tels que les silicates, les pyrophosphates et les métaphosphates de métaux alcalins, les polycarboxylates et les aminopolycarboxylates organiques tels que les acides tartrique, citrique, gluconique, éthylènediaminetétraacétique, diéthylènetriaminepentaacétique, cyclohexanediaminetétraacétique et leurs sels, les acides poly- $\alpha$ -hydroxyacryliques et leurs sels et les acides phosphoniques tels que les acides éthylènediaminetétra(méthylènegphosphonique), diéthylènetriaminepenta(méthylènegphosphonique), cyclohexanediaminetétra(méthylènegphosphonique) et leurs sels.

Les acides phosphoniques et leurs sels ont donné les meilleurs résultats pour séquestrer les ions métalliques dans l'étape Ep.

L'étape Q de traitement par un acide ou par un acide séquestrant comprend le traitement par les anhydrides ou les acides inorganiques tels que l'anhydride sulfureux et les acides sulfurique, sulfureux, chlorhydrique, et nitrique ou leurs sels acides, ainsi que les acides organiques tels que les acides carboxyliques ou phosphoniques ou leurs sels acides. L'anhydride sulfureux ou les bisulfites de métal alcalin ou alcalino-terreux conviennent bien. Par bisulfite on entend désigner les sels acides de l'acide sulfureux répondant à la formule  $\text{Me}(\text{HSO}_3)_n$ , dans laquelle Me symbolise un atome de métal de valence n, n étant un nombre entier valant 1 ou 2. Il comprend aussi le traitement par au moins un agent séquestrant en milieu acide tel qu'un phosphate ou polyphosphate inorganique en milieu acide, comme, par exemple, un pyrophosphate ou un métaphosphate de métal alcalin, un polycarboxylate ou un aminopolycarboxylate organique comme, par exemple, l'acide tartrique, citrique, gluconique, éthylènediaminetétraacétique, diéthylènetriaminepentaacétique, cyclohexanediaminetétraacétique et leurs sels, l'acide poly- $\alpha$ -hydroxyacrylique et ses sels et un acide phosphonique comme l'acide éthylènediaminetétra(méthylènegphosphonique), diéthylènetriaminepenta(méthylènegphosphonique), cyclohexanediaminetétra(méthylènegphosphonique) et leurs sels.

De manière préférée, l'étape Paa est effectuée en présence d'un agent séquestrant des ions métalliques. Les agents séquestrants connus des ions métalliques tels que le fer et le manganèse conviennent bien. Des exemples de tels agents séquestrants sont les sels de métaux alcalino-terreux, en particulier les sels solubles de magnésium, les silicates, les phosphates et polyphosphates inorganiques tels que les silicates, les pyrophosphates et les métaphosphates de métaux alcalins, les polycarboxylates et les aminopolycarboxylates organiques tels que les acides tartrique, citrique, gluconique, diéthylènetriaminepentaacétique, cyclohexanediaminetétraacétique et leurs sels, les acides poly- $\alpha$ -hydroxyacryliques et leurs sels et les acides phosphoniques tels que les acides éthylènediaminetétra(méthylènegphosphonique), diéthylènetriaminepenta(méthylènegphosphonique), cyclohexanediaminetétra(méthylènegphosphonique) et leurs sels. Il est également possible d'associer plusieurs de ces agents séquestrants en mélange. En règle générale, les polycarboxylates ou les acides phosphoniques donnent de bons résultats, en particulier lorsqu'ils comprennent au moins un sel de magnésium. Les acides phosphoniques et leurs sels ont donné

les meilleurs résultats.

L'étape C<sub>A</sub> de traitement par l'acide peroxymonosulfurique (acide de Caro) ou l'un de ses sels consiste à traiter la pâte avec H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> ou l'un de ses sels de métaux alcalins, alcalinoterreux ou d'ammonium, ou encore avec un mélange de plusieurs de ces sels ou d'H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> avec un ou plusieurs de ces sels.

L'acide peroxymonosulfurique ou les sels mis en oeuvre peuvent, en variante, avoir été préparés immédiatement avant leur emploi par réaction d'une solution aqueuse concentrée d'acide sulfurique ou de ses sels avec une solution aqueuse concentrée d'un composé peroxygéné, par exemple, le peroxyde de l'hydrogène. Par solutions concentrées, on entend désigner, respectivement, des solutions d'H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> de concentration d'au moins environ 10 moles par litre et d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de concentration d'au moins environ 20 % en poids.

De manière préférée, l'étape C<sub>A</sub> est aussi effectuée en présence d'un agent séquestrant des ions métalliques. On utilisera avantageusement les mêmes agents séquestrants que ceux qui sont adaptés pour l'étape Paa et qui ont été décrits plus haut. Il est également possible d'associer plusieurs de ces agents séquestrants en mélange.

On ajustera le pH initial de l'étape C<sub>A</sub> de façon telle que, en fin de réaction, le pH reste supérieur ou égal à 2 et, de préférence, 2,5. De même, il conviendra que le pH en fin de réaction ne dépasse pas 7 et, de préférence, pas 6.

Dans le cas de séquences en 4 étapes O C/D Ep P ou O D Ep P, on préfère généralement intercaler entre l'étape Ep et l'étape P un lavage de la pâte au moyen d'une solution aqueuse acide. Par acide on entend désigner les anhydrides ou les acides inorganiques tels que l'anhydride sulfureux et les acides sulfurique, sulfureux, chlorhydrique, et nitrique ou leurs sels acides, ainsi que les acides organiques tels que les acides carboxyliques ou phosphoniques ou leurs sels acides. L'anhydride sulfureux ou les bisulfites de métal alcalin ou alcalino-terreux conviennent bien. Par bisulfite on entend désigner les sels acides de l'acide sulfureux répondant à la formule Me(HSO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, dans laquelle Me symbolise un atome de métal de valence n, n étant un nombre entier valant 1 ou 2.

La quantité d'acide à mettre en oeuvre dans l'étape de lavage selon l'invention dépend du type de bois et de l'efficacité des étapes qui ont précédé. En général, on mettra en oeuvre la quantité d'acide requise pour fixer le pH de la pâte à environ au moins 4 et, de préférence, environ au moins 4,5. De même, on ajustera souvent la quantité d'acide pour que le pH ne dépasse pas 7 et, de préférence, pas 6,5.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, on réalise le blanchiment de la pâte au moyen d'une séquence de traitement exempte de réactif chloré en au moins 5 étapes comprenant la séquence O Q P D P, O Q P Paa P, O Q P C<sub>A</sub> P et O Q P Z P. Dans cette séquence, les symboles utilisés pour désigner les étapes de traitement ont la même signification que dans le premier mode de réalisation de l'invention en ce qui concerne les symboles O, Q, Paa et P. Pour le symbole Z, on entend lui donner la signification suivante : Z : traitement par l'ozone.

Selon ce deuxième mode de réalisation de l'invention, les étapes Q et Paa sont effectuées dans des conditions comparables à celles décrites plus haut pour le premier mode de réalisation de l'invention.

L'étape de traitement par l'ozone consiste à mettre la pâte en contact avec une phase gazeuse contenant de l'ozone.

Le plus souvent, la phase gazeuse contient un mélange d'ozone et d'oxygène provenant d'un générateur électrique d'ozone que l'on alimente en oxygène gazeux sec.

Le traitement de la pâte par l'ozone se réalise de préférence en milieu acide. Des pH d'au moins 0,5 et de préférence 1,5 et ne dépassant pas 5 et, de préférence 4 conviennent bien.

La quantité de peroxyde d'hydrogène à mettre en oeuvre dans l'étape finale est généralement d'au moins 0,5 % en poids par rapport au poids de pâte sèche et, de préférence, d'au moins 0,8 % de ce poids. De même, il conviendra que la quantité de peroxyde d'hydrogène dans cette étape de traitement ne dépasse pas 6 % en poids par rapport au poids de pâte sèche et, de préférence, pas 5 % de ce poids.

La température de l'étape finale au peroxyde d'hydrogène doit être ajustée de façon à rester au moins égale à 50 °C et, de préférence à 70 °C. Elle doit aussi ne pas dépasser 140 °C et, de préférence, ne pas dépasser 130 °C.

La durée du traitement par le peroxyde d'hydrogène dans l'étape finale doit être suffisante pour que la réaction de blanchiment soit complète. En pratique, elle sera fixée à une valeur d'au moins 15 minutes et, de préférence, 30 minutes. Elle devra aussi le plus souvent ne pas dépasser 100 heures et, de préférence, 50 heures. Une combinaison des conditions de température et de durée d'environ 80 °C et d'environ 240 minutes a donné de bons résultats.

Le pH de l'étape finale au peroxyde d'hydrogène est réglé au moyen de l'addition au mélange réactionnel d'un composé alcalin, par exemple de l'hydroxyde de sodium, à une valeur initiale d'au moins 10 et, de préférence, d'au moins 11. De même, le pH initial de l'étape finale au peroxyde d'hydrogène est

généralement réglé à une valeur qui ne dépasse pas 13 et, de préférence, pas 12.

Après l'étape finale au peroxyde d'hydrogène, il est possible et généralement avantageux de laver la pâte blanchie avec une solution aqueuse acide afin de ramener son pH à une valeur ne dépassant pas 6,5 et, de préférence, pas 6. Les acides inorganiques tels que l'acide sulfurique, l'acide sulfureux, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique conviennent bien. L'acide sulfureux obtenu par l'absorption d'anhydride sulfureux gazeux dans l'eau convient particulièrement bien.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de réaliser un gain de blancheur important. En particulier, ce gain peut atteindre 20 à 25 °ISO dans le cas de pâtes dont la blancheur avant l'étape finale au peroxyde d'hydrogène est relativement basse, par exemple les pâtes kraft de résineux ou de feuillus de blancheur voisine de 65 à 70 °ISO.

Le procédé selon l'invention trouve une application pour la délignification et le blanchiment de pâtes chimiques de type kraft ou au sulfite, ou semi-chimiques de haute qualité, notamment celles qui sont destinées aux emballages alimentaires. Il convient indifféremment pour les pâtes provenant de bois résineux ou de bois feuillus.

Les exemples suivants sont donnés pour illustrer l'invention, sans pour autant en limiter la portée. Les exemples 1R, 2R, 4R à 7R, 10R, 14R à 17R et 22R ne sont pas conformes à l'invention et ont été donnés à titre de référence. Les exemples 3, 8, 9, 11 à 13, 18 à 21 et 23 sont conformes à l'invention.

Dans tous les exemples, on a utilisé les normes qui suivent pour les déterminations expérimentales :

- blancheur : norme ISO 2470,
- indice kappa : norme SCAN C1-59,
- degré de polymérisation : norme SCAN C15-62,
- indice de déchirement : norme SCAN P11-64,
- indice de résistance à la traction : norme SCAN P38-80,
- degré de raffinage : norme SCAN C21-65.

#### Exemples 1R et 2R (non conformes à l'invention)

Un échantillon de pâte de résineux ayant subi une cuisson kraft (blancheur initiale 26,3 °ISO, indice kappa 31,2 et degré de polymérisation 1630) a été blanchi suivant une séquence de 4 étapes de traitement commençant par une étape à l'oxygène gazeux sous pression, suivie d'une étape comportant du chlore et du dioxyde de chlore en milieu acide et appliqués en mélange, d'une étape d'extraction alcaline en présence de peroxyde d'hydrogène et d'une étape finale au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin (séquence symbolisée par les sigles O C/D Ep P).

Après blanchiment, on a effectué sur la pâte traitée les déterminations de blancheur, d'indice kappa et de degré de polymérisation.

Les conditions opératoires des trois premières étapes ont été les suivantes :

1re étape : étape à l'oxygène (étape 0) :	
pression, bar :	6
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche:	2,5
teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/100 g de pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	125
durée, min :	40
consistance, % en poids de matière sèche :	10

2e étape : étape au chlore - dioxyde de chlore (étape C/D) :	
teneur en chlore actif, g/100 g de pâte sèche :	4,0
rapport Cl <sub>2</sub> /ClO <sub>2</sub> (exprimés en Cl actif) :	60/40
température, degrés C :	50
durée, min :	45
consistance, % en poids de matière sèche :	10

3e étape : étape d'extraction alcaline (étape Ep) :

teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	3,2
teneur en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , g/100 g de pâte sèche :	0,5
teneur en DTMPNa <sub>7</sub> , g/100 g de pâte sèche :	0,0 (Exemple 1R)
teneur en DTMPNa <sub>7</sub> , g/100 g de pâte sèche :	0,1 (Exemple 2R)
température, degrés C :	65
durée, min :	60
consistance, % en poids de matière sèche :	10

Avant de soumettre la pâte à l'étape finale au peroxyde d'hydrogène, on a procédé à son lavage au moyen d'une solution aqueuse contenant 1 g d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 100 g de pâte sèche (ce qui a amené la pâte à un pH de 5) à 20 °C pendant 10 minutes et à 2,5 % de consistance.

La teneur en Mn de la pâte après l'étape Ep était de 2,9 ppm en poids par rapport à la matière sèche dans l'exemple 1R et de 1,1 ppm dans l'exemple 2R.

L'étape finale au peroxyde d'hydrogène a ensuite été réalisée en l'absence de stabilisants à 80 °C, à 30 % de consistance et pendant 240 minutes en mettant en oeuvre 2,0 g de peroxyde d'hydrogène et 2,0 g de NaOH pour 100 g de pâte sèche. Les résultats obtenus sont donnés au tableau qui suit :

N° exemple	Blancheur °ISO	Indice kappa avant P	Degré de polymérisation après P
1R	85,2	1,5	850
2R	86,4	1,6	880

Le gain de blancheur réalisé à l'étape finale au peroxyde d'hydrogène a été de 15,4 °ISO pour l'exemple 1R et de 16,4 °ISO pour l'exemple 2R. A l'issue de l'étape finale au peroxyde d'hydrogène, la totalité de celui-ci avait été consommé dans chacun des exemples 1R et 2R.

Exemple 3 : (conforme à l'invention)

On a reproduit l'exemple 2R, excepté que l'on a en outre introduit dans l'étape P 2,0 g de silicate de Na à 38 °Bé et 0,6 g de MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O pour 100 g de pâte sèche.

Après l'étape Ep, la teneur en Mn de la pâte était de 1,1 ppm en poids par rapport à la matière sèche et son indice kappa de 1,9.

Les résultats obtenus ont été :

N° exemple	Blancheur °ISO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consommé % poids	Degré de polymérisation
3	89,5	61,9	1080

Le gain de blancheur réalisé au cours de l'étape P finale a été de 23,5 °ISO.

Exemple 4R : (non conforme à l'invention)

On a reproduit l'exemple 3, excepté que l'étape finale au peroxyde d'hydrogène a été effectuée à moyenne consistance (10 % de matières sèches) et en présence de 3 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3,0 g de NaOH, 3,0 g de silicate de Na 38 °Bé et 1,0 g de MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O pour 100 g de pâte sèche.

Après l'étape Ep, la teneur en Mn de la pâte était de 1,1 ppm en poids par rapport à la matière sèche et son indice Kappa de 1,9.

Les résultats ont été les suivants :

N° exemple	Blancheur ° ISO	Degré de polymérisation
4R	86,6	1200

5

Exemples 5R à 7R : (non conformes à l'invention)

On a reproduit l'exemple 3 en remplaçant, dans la deuxième étape, le chlore par une quantité équivalente de dioxyde de chlore (exprimée en chlore actif) de façon à réaliser une séquence O D Ep P. On a par ailleurs porté la température de l'étape D à 70 °C et fait varier la quantité de NaOH dans l'étape P finale entre 1,5 et 2,3 g/100 g de pâte sèche.

La teneur en Mn déterminée avant l'étape P finale a été de 9 ppm en poids par rapport à la litière sèche et l'indice kappa de 3,0.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

15

N° exemple	Teneur en NaOH à l'étape P, %	Blancheur ° ISO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consommé %
5R	1,5	81,8	100
6R	1,9	81,3	100
7R	2,3	81,6	100

20

Exemple 8 : (conforme à l'invention)

On a tenté d'abaisser la teneur en manganèse de la pâte obtenue après l'étape Ep d'une séquence de blanchiment O D Ep P effectuée code aux exemples 5R à 7R en intercalant entre les étapes O et D d'une part et entre les étapes D et Ep d'autre part un traitement de lavage de la pâte au moyen d'une solution d'agent séquestrant. Le lavage effectué entre l'étape O et D a consisté en un lavage en présence de 0,12 % d'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) et de 2,0 % d'acide sulfurique, celui effectué entre l'étape D et l'étape Ep en un lavage en présence de 0,2 % du sel heptasodique de l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylènegphosphonique) (DTMPNa<sub>7</sub>). L'étape P finale a été réalisée avec 2,0 g d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / 100 g de pâte sèche comme dans les exemples 7R à 9R, en présence de 1,6 g NaOH, de 3,0 g de silicate de Na 38 ° Bé et de 1 g de MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O / 100 g de pâte sèche.

35

La teneur en Mn après l'étape Ep était descendue à 2,7 ppm en poids par rapport à la matière sèche et l'indice kappa était de 2,1.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

40

N° exemple	Teneur en NaOH à l'étape P, %	Blancheur ° ISO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consommé %	Degré de polymérisation
8	1,6	89,2	54,4	1130

45

Le gain de blancheur réalisé au cours de l'étape P finale a été de 13,7 °ISO.

Exemple 9 : (conforme à l'invention)

Un autre échantillon de pâte de résineux ayant subi une cuisson kraft (blancheur initiale 29,4 °ISO, indice kappa 26,0 et degré de polymérisation 1500) a été blanchie au moyen d'une séquence totalement exempte de réactifs chlorés en 5 étapes O Q P Paa P dans les conditions opératoires suivantes :

55



## EP 0 578 304 A1

### 1re étape : étape à l'oxygène ( O ) :

pression, bar :	5,5
teneur en NaOH, g/100 g pâte sèche :	4,0
teneur en $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , g/100 g pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	120
durée, min :	60
consistance, % en poids de matière sèche :	12

### 2e étape : étape avec un acide séquestrant ( Q ) :

teneur en DTPA, g/100 g de pâte sèche :	0,12
teneur en $\text{SO}_2$ , g/100 g de pâte sèche :	0,42
température, degrés C :	50
durée, min :	30
consistance, % en poids de matière sèche :	10

### 3e étape : étape à l' $\text{H}_2\text{O}_2$ ( P ) :

teneur en $\text{H}_2\text{O}_2$ , g/100 g de pâte sèche :	1,0
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	1,2
teneur en silicate de Na 38 ° Bé, g/100 g de pâte sèche :	3,0
teneur en $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , g/100 g de pâte sèche :	1,0
teneur en $\text{DTMPNa}_7$ , g/100 g de pâte sèche :	0,1
température, degrés C :	90
durée, min :	120
consistance, % en poids de matière sèche :	10

### 4e étape : étape à l'acide peracétique ( Paa ) :

teneur en Paa, g/100 g de pâte sèche :	3,0
teneur en $\text{DTMPNa}_7$ , g/100 g de pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	90
durée, min :	240
consistance, % en poids de matière sèche :	10

### 5e étape : étape finale au peroxyde d'hydrogène ( P ) :

teneur en $\text{H}_2\text{O}_2$ , g/100 g de pâte sèche :	2,0
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	1,6
teneur en silicate de Na 38 ° Bé, g/100 g de pâte sèche :	3,0
teneur en $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , g/100 g de pâte sèche :	1,0
température, degrés C :	90
durée, min :	240
consistance, % en poids de matière sèche :	30

L'indice kappa de la pâte après l'étape Paa était de 4,3 et sa teneur en Mn de 0,2 ppm en poids par rapport à la matière sèche.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

# EP 0 578 304 A1

N° exemple	Blancheur °ISO	indice kappa	Degré de polymérisation
9	90,6	1,6	970

5

Le gain de blancheur réalisé au cours de l'étape P finale a été de 22,4 °ISO.

## Exemple 10R (non conforme à l'invention)

10

Un échantillon d'une pâte d'un mélange de bois résineux provenant de Finlande et ayant subi une cuisson kraft (blancheur initiale 27,9 °ISO, indice kappa 26,7 et degré de polymérisation 1680) a été blanchi au moyen d'une séquence classique en 6 étapes O C/D E D E D dans les conditions opératoires suivantes :

15

1re étape : étape à l'oxygène ( O ) :	
pression, bar :	6,0
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	4,0
teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/100 g de pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	120
durée, min :	60
consistance, % en poids de matière sèche :	12

20

25

2e étape : étape au chlore - dioxyde de chlore (étape C/D) :	
teneur en chlore actif, g/100 g de pâte sèche :	2,0
rapport Cl <sub>2</sub> /ClO <sub>2</sub> (exprimés en Cl actif) :	50/50
température, degrés C :	50
durée, min :	30
consistance, % en poids de matière sèche :	4

30

35

3e étape : étape d'extraction alcaline (étape E) :	
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	2,0
température, degrés C :	90
durée, min :	120
consistance, % en poids de matière sèche :	10

40

45

4e étape : étape au dioxyde de chlore (étape D) :	
teneur en chlore actif, g/100 g de pâte sèche :	2,0
température, degrés C :	70
durée, min :	120
consistance, % en poids de matière sèche :	10

50

55

5e étape : étape d'extraction alcaline (étape E) :	
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	1,0
température, degrés C :	70
durée, min :	90
consistance, % en poids de matière sèche :	10

# EP 0 578 304 A1

6e étape : étape au dioxyde de chlore (étape D) :	
teneur en chlore actif, g/100 g de pâte sèche :	1,0
température, degrés C :	70
durée, min :	120
consistance, % en poids de matière sèche :	10

Les résultats obtenus ont été les suivants :

N° exemple	Blancheur finale ° ISO	Degré de polymérisation
10R	91,5	1100

On a aussi déterminé les propriétés mécaniques de la pâte blanchie (indice de déchirement et indice de résistance à la traction) après raffinage dans un raffineur de laboratoire.

Les résultats ont été les suivants :

Degré de raffinage ° SR	Indice de déchirement mN.m <sup>2</sup> /g	Indice de résistance à la traction N.m/g
15	17,7	25,5
19	15,4	71,0
24	12,7	80,4
28	12,1	74,7
30	12,8	77,5

## Exemple 11 (conforme à l'invention)

Le même échantillon de pâte de résineux qu'à l'exemple 10R a été blanchi au moyen d'une séquence exempte de chlore élémentaire en 5 étapes O Q P D P dans les conditions opératoires suivantes :

1re étape : étape à l'oxygène ( O ) :	
pression, bar :	6,0
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	4,0
teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/100 g de pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	120
durée, min :	60
consistance, % en poids de matière sèche :	12

2e étape : étape avec un acide séquestrant ( Q ) :	
teneur en DTPA, g/100 g de pâte sèche :	0,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pour un pH de :	6
température, degrés C :	50
durée, min :	30
consistance, % en poids de matière sèche :	4

## EP 0 578 304 A1

### 3e étape : étape à l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( P ) :

teneur en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , g/100 g de pâte sèche :	2,0
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	2,0
teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/100 g de pâte sèche :	0,2
teneur en DTMPNa <sub>7</sub> , g/100 g de pâte sèche :	0,1
température, degrés C :	90
durée, min :	120
consistance, % en poids de matière sèche :	10

### 4e étape : étape au dioxyde de chlore (étape D) :

teneur en chlore actif, g/100 g de pâte sèche :	1,5
température, degrés C :	70
durée, min :	120
consistance, % en poids de matière sèche :	10

### 5e étape : étape finale au peroxyde d'hydrogène ( P ) :

teneur en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , g/100 g de pâte sèche :	2,0
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	1,6
teneur en silicate de Na 38 ° Bé, g/100 g de pâte sèche :	3,0
teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/100 g de pâte sèche :	1,0
température, degrés C :	90
durée, min :	240
consistance, % en poids de matière sèche :	30

Les résultats obtenus ont été les suivants :

N° exemple	Blancheur finale °ISO	Indice kappa après D	Degré de polymérisation
11	92,7	3,6	1040

La teneur en Mn de la pâte après l'étape D était de 0,7 ppm en poids par rapport à la matière sèche.

Degré de raffinage °SR	Indice de déchirement mN.m <sup>2</sup> /g	Indice de résistance à la traction N.m/g
16	20,0	43,7
26	11,3	87,9
31	9,6	91,1
34	11,1	94,8
38	9,8	96,8

### Exemple 12 (conforme à l'invention)

Le même échantillon de pâte de résineux qu'aux exemples 10R et 11 a été blanchi au moyen d'une séquence totalement exempte de chlore en 5 étapes O Q P Paa P dans les conditions opératoires suivantes :

## EP 0 578 304 A1

1re étape : étape à l'oxygène ( O ) :	
pression, bar :	6,0
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	4,0
teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/100 g de pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	120
durée, min :	60
consistance, % en poids de matière sèche :	12

2e étape : étape avec un acide séquestrant ( Q ) :	
teneur en DTPA, g/100 g de pâte sèche :	0,2
SO <sub>2</sub> pour un pH de :	6
température, degrés C :	90
durée, min :	60
consistance, % en poids de matière sèche :	4

3e étape : étape à l'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( P ) :	
teneur en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , g/100 g de pâte sèche :	2,0
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	2,0
teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/100 g de pâte sèche :	0,2
teneur en DTMPNa <sub>7</sub> , g/100 g de pâte sèche :	0,1
température, degrés C :	90
durée, min :	120
consistance, % en poids de matière sèche :	10

4e étape : étape à l'acide peracétique ( Paa ) :	
teneur en Paa, g/100 g de pâte sèche :	3,0
teneur en DTMPNa <sub>7</sub> , g/100 g de pâte sèche :	0,1
teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/100 g de pâte sèche :	0,2
température, degrés C :	90
durée, min :	120
consistance, % en poids de matière sèche :	10

5e étape : étape finale au peroxyde d'hydrogène ( P ) :	
teneur en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , g/100 g de pâte sèche :	2,0
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	1,6
teneur en silicate de Na 38 ° Bé, g/100 g de pâte sèche :	3,0
teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/100 g de pâte sèche :	1,0
température, degrés C :	90
durée, min :	240
consistance, % en poids de matière sèche :	30

Les résultats obtenus ont été les suivants :

# EP 0 578 304 A1

N° exemple	Blancheur finale ° ISO	Indice kappa après Paa	Degré de polymérisation
12	91,4	3,3	1060

5 La teneur en Mn de la pâte après l'étape Paa était de 0,4 ppm en poids par rapport à la matière sèche.

Degré de raffinage ° SR	Indice de déchirement mN.m <sup>2</sup> /g	Indice de résistance à la traction N.m/g
16	20,7	38,2
24	11,4	80,9
33	10,4	92,3
38	10,1	100,4

## Exemple 13 (conforme à l'invention)

20 Le même échantillon de pâte de résineux qu'aux exemples 10R, 11 et 12 a été blanchi au moyen d'une séquence totalement exempte de chlore en 5 étapes O Q P C<sub>A</sub> P dans les conditions opératoires suivantes :

1re étape : étape à l'oxygène ( O ) :	
pression, bar :	6,0
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	4,0
teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/100 g de pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	120
durée, min :	60
consistance, % en poids de matière sèche :	12

2e étape : étape avec un acide séquestrant ( Q ) :	
teneur en DTPA, g/100 g de pâte sèche :	0,2
SO <sub>2</sub> pour un pH de :	6
température, degrés C :	90
durée, min :	60
consistance, % en poids de matière sèche :	4

3e étape : étape à l'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( P ) :	
teneur en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , g/100 g de pâte sèche :	2,0
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	2,0
teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/100 g de pâte sèche :	0,2
teneur en DTMPNa <sub>7</sub> , g/100 g de pâte sèche :	0,1
température, degrés C :	90
durée, min :	120
consistance, % en poids de matière sèche :	10

# EP 0 578 304 A1

4e étape : étape à l'acide de Caro ( C <sub>A</sub> ) :	
teneur en H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub> , g/100 g de pâte sèche :	4,5
teneur en DTMPNa <sub>7</sub> , g/100 g de pâte sèche :	0,1
teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/100 g de pâte sèche :	0,2
température, degrés C :	90
durée, min :	120
consistance, % en poids de matière sèche :	10

5e étape : étape finale au peroxyde d'hydrogène ( P ) :	
teneur en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , g/100 g de pâte sèche :	2,0
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	1,6
teneur en silicate de Na 38 ° Bé, g/100 g de pâte sèche :	3,0
teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/100 g de pâte sèche :	1,0
température, degrés C :	90
durée, min :	240
consistance, % en poids de matière sèche :	30

Les résultats obtenus ont été les suivants :

N ° exemple	Blancheur finale ° ISO	Indice kappa après C <sub>A</sub>	Degré de polymérisation
13	90,2	4	1020

La teneur en Mn de la pâte après l'étape C<sub>A</sub> était de 0,2 ppm en poids par rapport à la matière sèche.

Degré de raffinage ° SR	Indice de déchirement mN.m <sup>2</sup> /g	Indice de résistance à la traction N.m/g
16	20,4	40,8
24	11,5	81,6
33	11,2	90,0
39	10,5	98,6
47	9,9	101,2

Exemples 14R à 17R (non conformes à l'invention)

Un autre échantillon d'une pâte d'un mélange de bois résineux provenant de Finlande et ayant subi une cuisson kraft (blancheur initiale 30,5 ° ISO, indice kappa 26,7 et degré de polymérisation 1510) a été blanchi au moyen d'une séquence totalement exempte de réactifs chlorés en 4 étapes Q Paa Ep P dans les conditions opératoires suivantes :

1re étape : étape avec un acide séquestrant ( Q ) :	
teneur en DTPA, g/100 g de pâte sèche :	0,16
teneur en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/100 g de pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	55
durée, min :	30
consistance, % en poids de matière sèche :	3

# EP 0 578 304 A1

2e étape : étape à l'acide peracétique ( Paa ) :

teneur en Paa, g/100 g de pâte sèche :	9,0
teneur en DTMPNa <sub>7</sub> , g/100 g de pâte sèche :	0,25
température, degrés C :	90
durée, min :	240
consistance, % en poids de matière sèche :	10

3e étape : étape d'extraction alcaline (étape Ep) :

teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	3,0
teneur en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , g/100 g de pâte sèche :	0,5
teneur en DTMPNa <sub>7</sub> , g/100 g de pâte sèche :	0,1
température, degrés C :	70
durée, min :	60
consistance, % en poids de matière sèche :	10

4e étape : étape à l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( P )

	Exemple n ° 14R	15R	16R	17R
teneur en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , g/100 g de pâte sèche :	2,0	2,0	1,5	1,0
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	1,6	1,6	1,3	1,0
teneur en silicate de Na 38 ° Bé, g/100 g de pâte sèche :	3,0	3,0	3,0	3,0
teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/100 g de pâte sèche :	1,0	1,0	1,0	1,0
température, degrés C :	90	120	120	120
durée, min :	240	240	240	240
consistance, % en poids de matière sèche :	10	10	10	10

Les résultats obtenus sont donnés au tableau qui suit :

N ° exemple	Blancheur finale ° ISO	Indice kappa avant P	Degré de polymérisation après P
14R	84,0	4,2	1270
15R	88,5	4,2	1190
16R	87,2	4,2	1230
17R	84,4	4,2	1250

Exemples 18 à 21 (conformes à l'invention)

Le même échantillon de pâte de résineux qu'aux exemples 14R à 17R a été blanchi à l'aide de la même séquence de blanchiment en 4 étapes Q Paa Ep P dans les conditions suivantes :

1re étape : étape avec un acide séquestrant ( Q ) :

teneur en DTPA, g/100 g de pâte sèche :	0,16
teneur en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/100 g de pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	55
durée, min :	30
consistance, % en poids de matière sèche :	3



# EP 0 578 304 A1

2e étape : étape à l'acide peracétique ( Paa ) :

teneur en Paa, g/100 g de pâte sèche :	9,0
teneur en DTMPNa <sub>7</sub> , g/100 g de pâte sèche :	0,25
température, degrés C :	90
durée, min :	240
consistance, % en poids de matière sèche :	10

3e étape : étape d'extraction alcaline (étape Ep) :

teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	3,0
teneur en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , g/100 g de pâte sèche :	0,5
teneur en DTMPNa <sub>7</sub> , g/100 g de pâte sèche :	0,1
température, degrés C :	70
durée, min :	60
consistance, % en poids de matière sèche :	10

4e étape : étape à l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( P )

	Exemple n ° 18	19	20	21
teneur en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , g/100 g de pâte sèche :	2,0	2,0	1,5	1,0
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	1,6	1,6	1,3	1,0
teneur en silicate de Na 38 ° Bé, g/100 g de pâte sèche :	3,0	3,0	3,0	3,0
teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/100 g de pâte sèche :	1,0	1,0	1,0	1,0
température, degrés C :	90	120	120	120
durée, min :	240	240	240	240
consistance, % en poids de matière sèche :	30	30	30	30

Ces conditions opératoires sont identiques à celles des exemples 14R à 17R excepté la consistance de l'étape P finale qui a été portée à 30 % de matière sèche.

Les résultats obtenus sont donnés au tableau qui suit :

N ° exemple	Blancheur finale ° ISO	Indice kappa avant P	Degré de polymérisation après P
18	89,9	4,2	1210
19	92,6	4,2	1030
20	91,8	4,2	1110
21	89,8	4,2	1180

Exemples 22R (non conforme à l' invention) et 23 (conforme à l'invention)

Le même échantillon de pâte kraft de résineux (blancheur initiale 30,5 ° ISO, indice kappa 26,7 et degré de polymérisation 1510) que celui utilisé aux exemples 14R à 17R et 18 à 21 a été blanchi au moyen d'une séquence totalement exempte de réactifs chlorés en 5 étapes O Q P Z P dans les conditions opératoires suivantes :

# EP 0 578 304 A1

## 1re étape : étape à l'oxygène ( O ) :

pression, bar :	5,5
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	4,0
teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/100 g de pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	120
durée, min :	60
consistance, % en poids de matière sèche :	14

## 2e étape : étape avec un acide séquestrant ( Q ) :

teneur en DTPA, g/100 g de pâte sèche :	0,2
teneur en SO <sub>2</sub> , g/100 g de pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	25
durée, min :	30
consistance, % en poids de matière sèche :	4

## 3e étape : étape à l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( P ) :

teneur en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , g/100 g de pâte sèche :	2,0
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	1,5
température, degrés C :	90
durée, min :	120
consistance, % en poids de matière sèche :	10

## 4e étape : étape à l'ozone ( Z ) :

teneur en O <sub>3</sub> , g/100 g de pâte sèche :	1,25
température, degrés C :	25
durée, min :	14
consistance, % en poids de matière sèche :	40

## 5e étape : étape finale au peroxyde d'hydrogène ( P ) :

teneur en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , g/100 g de pâte sèche :	2,0
teneur en NaOH, g/100 g de pâte sèche :	1,6
teneur en silicate de Na 38 ° Bé, g/100 g de pâte sèche :	3,0
teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/100 g de pâte sèche :	1,0
température, degrés C :	90
durée, min :	240
consistance, % en poids de matière sèche :	10 (exemple 22R) 30 (exemple 23)

Les résultats obtenus ont été les suivants :

N° exemple	Blancheur finale ° ISO	Indice kappa après Z
22R	86,2	3,4
23	89,0	3,4

## Revendications

1. Procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier chimique permettant l'obtention de niveaux de blancheur élevés d'au moins 89 °ISO selon lequel on soumet la pâte à une séquence d'étapes de traitement comportant une étape finale au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, caractérisé en ce que l'étape finale au peroxyde d'hydrogène est effectuée en présence d'au moins un agent stabilisant, à une consistance en pâte d'au moins 25 % en poids de matières sèches, que la pâte soumise à l'étape finale au peroxyde d'hydrogène ait été épurée dans les étapes précédentes de manière telle que sa teneur en manganèse ne dépasse pas 3 ppm en poids par rapport à la matière sèche et qu'elle soit délignifiée jusqu'à un indice kappa (mesuré selon la norme SCAN C1-59) ne dépassant pas 5.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'indice kappa de la pâte soumise à l'étape finale au peroxyde d'hydrogène est compris entre 0,1 et 3.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la consistance en pâte de l'étape finale au peroxyde d'hydrogène est d'au moins 30 % en poids de matières sèches.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on réduit la teneur en manganèse de la pâte au cours d'une ou plusieurs opérations d'élimination des métaux au moyen d'acides ou d'agents séquestrants en solution aqueuse à un pH acide contrôlé.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent stabilisant de l'étape finale au peroxyde d'hydrogène comprend du silicate de sodium.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on réalise le blanchiment en une séquence de traitement en au moins 4 étapes comprenant les séquences O C/D Ep P, O D Ep P, Q Paa Ep P et Q C<sub>A</sub> Ep P.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'étape Ep est effectuée en présence d'au moins un agent séquestrant des ions métalliques.
8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on intercale un lavage de la pâte au moyen d'une solution aqueuse acide entre l'étape Ep et l'étape P.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on réalise le blanchiment en une séquence de traitement en au moins 5 étapes comprenant les séquences O Q P D P, O Q P Paa P, O Q P C<sub>A</sub> P et O Q P Z P.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les étapes Paa et C<sub>A</sub> sont effectuées en présence d'au moins un agent séquestrant des ions métalliques.
11. Procédé selon la revendication 7 ou 10, caractérisé en ce que l'agent séquestrant appartient à la famille des acides phosphoniques et leurs sels.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la température de l'étape finale au peroxyde d'hydrogène est comprise entre 50 et 140 °C.
13. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 au blanchiment des pâtes kraft.



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 20 1886

### 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)
A	US-A-4 938 842 (WHITING ET AL.) * colonne 2, ligne 66 - colonne 3, ligne 21; revendications *	1,3-5	D21C9/16 D21C9/10
A	EP-A-0 415 149 (DEGUSSA AG) * page 4, ligne 12 - ligne 20; revendications *	1,4, 10-13	
P,A	WO-A-9 212 289 (UNION CAMP PATENT HOLDING) * le document en entier *	1	
			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 30 SEPTEMBRE 1993	Examineur BERNARDO NORIEGA F.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	