



⑪ Numéro de publication: **0 578 305 A1**

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt: **93201887.2**

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

㉒ Date de dépôt: **29.06.93**

③① Priorité: **06.07.92 BE 9200627**

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: **Devenyns, Johan**  
**Pronkerwtlaan 30**  
**B-1020 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 la délignification d'une pâte à papier chimique.**

⑤⑦ Procédé pour l'amélioration de la sélectivité de la délignification d'une pâte à papier chimique au moyen d'un peroxyacide selon lequel on traite la pâte écrue provenant de l'opération de cuisson par une solution aqueuse de ce peroxyacide organique en présence d'au moins un stabilisant sélectionné parmi les acides phosphoniques et leurs sels.

**EP 0 578 305 A1**

L'invention concerne un procédé de délignification d'une pâte à papier chimique.

Il est connu d'appliquer aux pâtes à papier chimiques écruées obtenues par cuisson de matières cellulosiques en présence de réactifs chimiques une séquence d'étapes de traitement délignifiant et 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 5 écruée telle qu'elle se présente après l'opération de cuisson. Cette première étape délignifiante est traditionnellement réalisée en traitant la pâte écruée par du chlore en milieu acide ou par une association chlore - dioxyde de chlore, en mélange ou en séquence, de façon à provoquer une réaction avec la lignine résiduelle de la pâte et donner naissance à des chlorolignines qui pourront être extraites de la pâte par 10 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.

On a déjà proposé de traiter une pâte kraft par une première étape à l'oxygène suivie d'une étape à l'acide peracétique à 70 °C en présence d'acide diéthylènetriaminépentaacétique (DTPA) (demande de 15 brevet JP-55/94811 au nom de MITSUBISHI GAS CHEMICAL). Dans ce procédé connu, la présence du stabilisant DTPA évite une dégradation importante des chaînes de cellulose. Cependant, l'effet protecteur du stabilisant n'atteint pas encore le niveau suffisant requis pour la production de pâtes de haute qualité.

L'invention vise à remédier aux inconvénients des procédés connus en fournissant un procédé qui réalise une délignification efficace de la pâte chimique écruée qui permette l'obtention de pâtes présentant 20 de hautes qualités intrinsèques dans une large gamme de température.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour l'amélioration de la sélectivité de la délignification d'une pâte à papier chimique au moyen d'un peroxyacide organique selon lequel on traite la pâte écruée provenant de l'opération de cuisson par une solution aqueuse de ce peroxyacide organique en présence 25 d'un stabilisant dudit peroxyacide comprenant au moins un composé sélectionné parmi la classe des acides phosphoniques et leurs sels.

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 30 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<sup>(R)</sup>, ORGANOCELL<sup>(R)</sup> et ASAM décrites dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol A18, 1991, pages 568 et 569.

L'invention s'adresse particulièrement aux pâtes ayant subi une cuisson kraft. Tous les types de bois 35 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 une première variante de l'invention, le peroxyacide organique est habituellement sélectionné 40 parmi l'acide performique et les peroxyacides aliphatiques carboxyliques comportant un seul groupement percarboxylique et une chaîne alkyle saturée linéaire ou ramifiée de moins de 11 atomes de carbone. Les peroxyacides carboxyliques aliphatiques à chaîne alkyle saturée linéaire comportant moins de 6 atomes de carbone sont préférés. Des exemples de tels peroxyacides sont l'acide peracétique, l'acide perpropanoïque, 45 l'acide n-perbutanoïque et l'acide n-perpentanoïque. L'acide peracétique est particulièrement préféré en raison de son efficacité et de la relative simplicité de ses méthodes de préparation.

Dans une variante au procédé selon l'invention, le peroxyacide organique est sélectionné parmi les diperoxyacides carboxyliques comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée de moins de 16 atomes de carbone et deux groupements percarboxyliques substitués sur des atomes de carbone situés en position 50 alpha-omega l'un par rapport à l'autre. Des exemples de tels peroxyacides sont l'acide 1,6-diperoxyhexanedioïque, l'acide 1,8-diperoxyoctanedioïque et l'acide 1,10-diperoxydécanedioïque, et l'acide 1,12-diperoxydodécanedioïque.

Dans une autre variante au procédé selon l'invention, le peroxyacide organique est sélectionné parmi les peroxyacides aromatiques comportant au moins un groupement percarboxylique par noyau benzénique. 55 De préférence, on choisira les peroxyacides aromatiques qui ne comportent qu'un seul groupement percarboxylique par noyau benzénique. Un exemple d'un tel acide est l'acide peroxybenzoïque.

Une autre variante au procédé selon l'invention consiste à choisir un peroxyacide organique substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène ou par tout autre substituant fonctionnel organique. Par tout autre

substituant fonctionnel organique, on entend désigner un groupement fonctionnel tel que le groupement carbonyle (cétone, aldéhyde ou acide carboxylique), le groupement alcool, les groupements contenant de l'azote tels que les groupements nitrile, nitro, amine et amide, les groupements contenant du soufre tels que les groupements sulfo et mercapto.

5 Le peroxyacide utilisé peut être une solution aqueuse commerciale comprenant au moins 10 % en poids de peroxyacide, à l'équilibre avec au moins 12 % en poids de l'acide organique correspondant et au moins 1,5 % en poids de peroxyde d'hydrogène en présence le plus souvent, d'une petite quantité de catalyseur sous la forme d'au moins 0,3 % en poids d'un acide fort, généralement un acide inorganique. Un exemple de composition commerciale de peroxyacide organique qui convient bien est une solution aqueuse  
10 concentrée d'acide peracétique comprenant environ 34 % en poids d'acide peracétique, environ 44 % en poids d'acide acétique, environ 5 % en poids de peroxyde d'hydrogène et environ 1 % en poids d'acide sulfurique. Il est aussi possible de préparer le peroxyacide immédiatement avant son utilisation par réaction dans les conditions appropriées d'acide acétique à 50 à 100 % en poids avec une solution aqueuse concentrée de peroxyde d'hydrogène de 30 à 85 % en poids, en présence d'une petite quantité d'un acide  
15 inorganique comme catalyseur.

Le peroxyacide peut indifféremment être mis en oeuvre à l'état d'une solution aqueuse de peroxyacide ou encore sous forme d'un sel d'ammonium, de métal alcalin ou de métal alcalinoterreux de ce peroxyacide.

Le traitement au peroxyacide selon l'invention peut s'effectuer dans une large gamme de températures.  
20 En général, on effectuera le traitement au peroxyacide à une température d'au moins 2 °C et, de préférence d'au moins 20 °C. De même, cette température ne dépasse généralement pas 98 °C et, de préférence, pas 95 °C. Le procédé selon l'invention est particulièrement bien adapté à l'utilisation de températures élevées, c'est-à-dire d'au moins 50 °C et, de préférence, d'au moins 75 °C.

Généralement, on effectue le traitement avec le peroxyacide organique à pression atmosphérique. La  
25 durée de ce traitement dépend de la température et de l'essence du bois ayant servi à préparer la pâte, ainsi que de l'efficacité de la cuisson qui a précédé. Des durées comprises entre environ 120 minutes et environ 360 minutes conviennent bien.

Le pH de l'étape du traitement avec le peroxyacide peut se situer aussi bien dans la gamme des pH acides que des pH alcalins. On préfère cependant les pH modérément acides. En pratique, on préfère fixer  
30 le pH à une valeur d'au moins 3,5. Il conviendra aussi le plus souvent de ne pas dépasser une valeur de pH de 6,5.

Le traitement selon l'invention peut se faire dans tout type d'appareillage approprié pour le traitement de pâte à papier au moyen de réactifs acides. La cuve de rétention de la pâte écrue présente dans toutes les installations de blanchiment et jouant le rôle de réservoir tampon entre l'unité de cuisson du bois et  
35 l'unité de blanchiment de la pâte convient particulièrement bien pour la réalisation du procédé selon l'invention. La pâte peut ainsi y être traitée pendant son stockage sans nécessiter l'investissement d'un appareil spécifique onéreux.

La consistance de la pâte dans l'étape de traitement par le peroxyacide organique sera généralement choisie d'au moins 5 % de matières sèches et, de préférence, d'au moins 10 % de matières sèches. Le  
40 plus souvent, la consistance ne dépassera pas 40 % de matières sèches et, de préférence, pas 30 %.

Dans le procédé selon l'invention, la quantité de peroxyacide organique utilisée est choisie en fonction du taux de lignine résiduelle dans la pâte ainsi que de la durée moyenne du traitement. Généralement, des quantités d'au moins 0,1 % et, de préférence d'au moins 1 % en poids de peroxyacide par rapport à la pâte sèche conviennent bien. Le plus souvent, on utilisera une quantité de peroxyacide ne dépassant pas  
45 10 % en poids par rapport à la pâte sèche et, de préférence, ne dépassant pas 5 % de ce poids.

Selon l'invention, le stabilisant mis en oeuvre appartient à la classe des acides phosphoniques et leurs sels. De préférence, il sera sélectionné parmi l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDPA), l'acide éthylènediaminetétra(méthylènegphosphonique) (EDTMPA), l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylènegphosphonique) (DTMPA), l'acide triéthylènetétraminehexa(méthylènegphosphonique) (TTHMPA),  
50 l'acide pentaéthylènehexamineocta(méthylènegphosphonique) (PHOMPA), l'acide cyclohexanediaminetétra(méthylènegphosphonique) (CDTMPA) et l'acide nitrilotri(méthylènegphosphonique) (NTMPA). Le DTMPA et ses sels ont donné d'excellents résultats.

Les quantités totales de stabilisant à mettre en oeuvre dépendent du type de bois et du processus de cuisson utilisé. En règle générale, il est recommandé de mettre en oeuvre une quantité de stabilisant d'au  
55 moins 0,05 % en poids par rapport à la matière sèche et, de préférence, d'au moins 0,2 % en poids. Des quantités de stabilisant ne dépassant pas 3 % en poids par rapport à la matière sèche et, de préférence ne dépassant pas 2 % en poids sont généralement suffisantes.

Le traitement au peroxyacide organique selon l'invention peut aussi être effectué en présence de plusieurs stabilisants comprenant au moins un acide phosphonique ou l'un de ses sels et/ou du silicate de sodium. Il peut aussi s'avérer intéressant d'associer à au moins un acide phosphonique et/ou au silicate de sodium un sel hydrosoluble de magnésium tel que le sulfate de magnésium.

Il peut être intéressant, en variante, de faire précéder le traitement par le peroxyacide organique par au moins un lavage ou une étape de prétraitement décontaminant au moyen d'une solution aqueuse acide. Ce lavage ou cette étape a pour but d'extraire de la pâte les impuretés présentes sous forme d'ions métalliques qui sont nuisibles au bon déroulement des opérations de blanchiment et/ou de délignification. Tous les acides inorganiques ou organiques utilisés en solution aqueuse, seuls ou en mélange conviennent. Les acides forts inorganiques tels que, par exemple, l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique conviennent bien.

Il est avantageux que le lavage ou le prétraitement décontaminant acide soit en outre réalisé en présence d'un agent complexant des ions métalliques. A cette fin, des mélanges des acides forts inorganiques cités plus haut avec des acides organiques de la classe des acides aminopolycarboxyliques ou aminopolyphosphoniques ou leurs sels de métaux alcalins conviennent particulièrement bien. Des exemples d'acides aminopolycarboxyliques adéquats sont l'acide diéthylènetriaminepentaacétique, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'acide cyclohexanediaminetétraacétique (CDTA) et l'acide nitrilotriacétique (NTA). L'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) est préféré. Des exemples d'acides aminopolyphosphoniques sont l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylènegphosphonique) (DTMPA), l'acide éthylènediaminetétra(méthylènegphosphonique) (EDTMPA), l'acide cyclohexanediaminetétra(méthylènegphosphonique) (CDTMPA) et l'acide nitrilotri(méthylènegphosphonique). Le DTMPA est préféré. Les quantités d'agent complexant à mettre en oeuvre dépendent de l'efficacité de l'agent complexant sélectionné et de la teneur en métaux de la pâte à traiter. En pratique, on met généralement en oeuvre au moins 0,01 % en poids d'agent complexant par rapport à la pâte sèche et, le plus souvent, au moins 0,05 %. De même, on ne dépasse généralement pas 1 % en poids d'agent complexant par rapport à la pâte sèche et, le plus souvent, pas 0,25 %.

Les conditions opératoires du prétraitement décontaminant acide ne sont pas critiques. Elles doivent être déterminées dans chaque cas particulier en fonction du type de pâte à papier et de l'appareillage dans lequel s'effectue le traitement. D'une manière générale, il convient de fixer le choix de l'acide et la quantité mise en oeuvre pour imposer au milieu un pH inférieur à 7, par exemple compris entre environ 1 et environ 6,5. Des pH spécialement avantageux sont ceux compris entre environ 3,0 et environ 6,0. La température et la pression ne sont pas critiques, la température ambiante et la pression atmosphérique convenant généralement bien. La durée du prétraitement peut varier dans de larges proportions selon le type d'équipement utilisé, le choix de l'acide, la température et la pression, par exemple de 15 minutes environ à plusieurs heures.

Il peut aussi être intéressant, dans certaines circonstances particulières dépendant de l'essence du bois utilisé et du type de cuisson mis en oeuvre pour préparer la pâte, d'intercaler entre l'opération de cuisson et le traitement au peroxyacide une ou plusieurs étapes supplémentaires de délignification de la pâte au moyen de réactifs chimiques. Par délignification au moyen de réactifs chimiques, on entend désigner aussi bien des réactifs non oxydants tels qu'un réactif alcalin comme l'hydroxyde ou le carbonate de sodium, de magnésium ou de calcium que des réactifs oxydants en milieu acide tels que le chlore, le dioxyde de chlore, l'ozone, un peroxyacide inorganique tel que l'acide peroxymonosulfurique, le peroxyde d'hydrogène en milieu acide, et des réactifs oxydants en milieu alcalin tels que le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, l'hypochlorite de sodium ou de calcium, l'oxygène moléculaire ou l'ozone. Il est aussi possible de combiner dans une seule étape de traitement deux ou plusieurs de ces réactifs.

Dans une variante au procédé selon l'invention, on peut, si l'on désire obtenir de hauts niveaux de blancheur, faire suivre le traitement avec un peroxyacide par une séquence d'étapes de blanchiment traditionnelles au moyen de réactifs chimiques impliquant ou non des réactifs chlorés. Des exemples de telles étapes sont les suivantes : étapes à l'oxygène gazeux ou à l'ozone, étapes au peroxyde d'hydrogène alcalin en présence ou non d'oxygène gazeux, étapes au dioxyde de chlore ou à l'hypochlorite de sodium, extractions alcalines à la soude caustique.

Selon une variante préférée au procédé selon l'invention, on fait suivre le traitement au peroxyacide par une étape de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin. Cette étape au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin peut avantageusement s'effectuer en utilisant le peroxyde d'hydrogène qui accompagne généralement le peroxyacide : à l'issue du traitement avec le peroxyacide, on additionne un alcali à la pâte et on procède ensuite au blanchiment au peroxyde d'hydrogène, sans effectuer de lavage intermédiaire entre les étapes au peroxyacide et au peroxyde d'hydrogène alcalin. Si nécessaire, on fera l'appoint d'une quantité supplémentaire de peroxyde d'hydrogène de façon à atteindre la quantité totale requise pour

réaliser un blanchiment efficace.

Le procédé conforme à l'invention s'applique à la délignification et au blanchiment de toute espèce de pâte chimique. Il convient bien pour délignifier et blanchir les pâtes kraft et les pâtes au sulfite. Il est particulièrement bien adapté au traitement des pâtes kraft.

5 Les exemples qui suivent sont donnés dans le but d'illustrer l'invention, sans pour autant en limiter sa portée.

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

10 Un échantillon de pâte de feuillus ayant subi une cuisson kraft (blancheur initiale 33,7 °ISO mesurée selon la norme ISO 2470, indice kappa 12,4 mesuré selon la norme SCAN C1-59 et degré de polymérisation 1370 exprimé en nombre d'unités glucosiques et mesuré selon la norme SCAN C15-62) a été délignifiée au moyen d'une séquence en deux étapes comportant une première étape à l'acide peracétique (Paa) et une deuxième étape d'extraction alcaline avec de l'hydroxyde de sodium. La pâte a été lavée à 15 l'eau déminéralisée entre les deux étapes.

L'acide peracétique utilisé était une solution aqueuse à l'équilibre contenant 240 g/l de  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ , 420 g/l de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 100 g/l de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et 7 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

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

20 Les conditions opératoires ont été les suivantes :

1e étape : étape à l'acide peracétique (étape Paa) :	
teneur en $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ , g/100g pâte sèche :	1,0
teneur en DTPA 40 % ou en EDTA 100 %, g/100g pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	90
durée, min :	240
consistance, % en poids de matière sèche :	10

30

2e étape : étape à l'hydroxyde de Na (étape E) :	
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	2,0
température, degrés C :	90
durée, min :	45
consistance, % en poids de matière sèche :	10

35

Les résultats obtenus sont donnés au tableau qui suit :

40

Exemple No	Nature du stabilisant	pH étape init.	Paa fin.	Blancheur finale °ISO	Indice kappa final	DP final
1R	DTPA	4,35	4,20	48,0	7,73	750
2R	EDTA	4,35	4,30	48,9	7,46	740

45

#### Exemple 3 : (conforme à l'invention)

50

On a reproduit les exemple 1R et 2R, en remplaçant le stabilisant DTPA ou EDTA par 0,5 g du sel heptasodique de l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylènephosphonique) ( $\text{DTMPNa}_7$ ) pour 100 g de pâte sèche.

Les résultats obtenus ont été :

55

# EP 0 578 305 A1

Exemple No	Nature du stabilisant	pH étape init.	Paa fin.	Blancheur finale ° ISO	Indice kappa final	DP final
3	DTMPNa <sub>7</sub>	4,35	4,40	48,2	7,63	1250

## Exemple 4 : (conforme à l'invention)

Une pâte de résineux ayant subi une cuisson kraft de blancheur 30,5 ° ISO, d'indice kappa 26,7 et de degré de polymérisation de 1510 a été blanchie au moyen d'une séquence totalement exempte de réactifs chlorés en 4 étapes 0 Q P Paa dans les conditions opératoires suivantes :

### 1e étape : étape à l'oxygène ( 0 )

pression, bar :	5,5
teneur en NaOH, g/100 g pâte sèche :	4,0
teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/100 g 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

teneur en DTPA 40 %, g/100 g de pâte sèche:	0,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pour pH initial de :	5,00
température, degrés C :	55
durée, min :	30
consistance, % en poids de matière sèche :	4,0

### 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'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:	0,5
température, degrés C :	90
durée, min :	240
consistance, % en poids de matière sèche :	10

Les résultats obtenus ont été les suivants :

# EP 0 578 305 A1

Exemple No	Nature du stabilisant	pH étape Paa		Blancheur finale ° ISO	Indice kappa final	DP final
		init.	fin.			
4	DTMPNa <sub>7</sub>	3,6	3,4	68,8	4,61	1070

Exemples 5R, 6R et 7R (non conformes à l'invention) et 8, 9 et 10 (conformes à l'invention)

Un échantillon de pâte kraft de résineux (blancheur initiale 30,5 ° ISO mesurée selon la norme ISO 2470, indice kappa 26,7 mesuré selon la norme SCAN C1-59 et degré de polymérisation 1510 exprimé en nombre d'unités glucosiques et mesuré selon la norme SCAN C15-62) a été délignifiée au moyen d'une séquence en deux étapes comportant une première étape à l'acide peracétique (Paa) et une deuxième étape d'extraction alcaline avec de l'hydroxyde de sodium. La pâte a été lavée à l'eau déminéralisée entre les deux étapes.

L'acide peracétique utilisé était une solution aqueuse à l'équilibre contenant 240 g/l de CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H, 420 g/l de CH<sub>3</sub>COOH, 100 g/l de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et 7 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

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

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

Réactifs :					
Exemple No.	Etape 1				Etape 2
	teneur en CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H g/100g p.s.	teneur en DTMPNa <sub>7</sub> g/100g p.s.	teneur en silicate 36° Bé g/100g p.s.	teneur en MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O g/100g p.s.	teneur en NaOH g/100g p.s.
5R	3	0	3	0	2
6R	3	0	0	1	2
7R	3	0	3	1	2
8	3	0,5	3	0	2
9	3	0,5	0	1	2
10	3	0,5	3	1	2

où DTMPNa<sub>7</sub> symbolise le sel heptasodique de l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylènephosphonique). Dans tous les exemples 5R, 6R et 7R et 8, 9 et 10, on a réalisé les mêmes conditions opératoires qui suivent :

	Etape 1	Etape 2
- température, ° C :	90	90
- durée, min :	240	45
- consistance, % en poids de matière sèche :	10	10

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

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Exemple No.	Blancheur finale, ° ISO	Indice kappa final	DP final
5R	38,1	13,8	820
6R	38,1	13,3	870
7R	37,9	13,4	630
8	40,7	14,4	1350
9	40,5	14,6	1380
10	41,4	14,4	1360

## Revendications

1. Procédé pour l'amélioration de la sélectivité de la délignification d'une pâte à papier chimique au moyen d'un peroxyacide organique selon lequel on traite la pâte écrue provenant de l'opération de cuisson par une solution aqueuse de ce peroxyacide organique en présence d'un stabilisant dudit peroxyacide, caractérisé en ce que le stabilisant comprend au moins un composé sélectionné parmi la classe des acides phosphoniques et leurs sels.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le peroxyacide organique est de l'acide peracétique.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le traitement au peroxyacide organique est effectué à une température comprise entre 50 et 98 ° C.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'acide phosphonique est l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylèneposphonique).
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le stabilisant comprend en outre du silicate de sodium.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le stabilisant du peroxyacide est une association d'un acide phosphonique ou l'un de ses sels avec un sel hydrosoluble de magnésium.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on réalise avant le traitement au peroxyacide organique au moins une opération de lavage ou une étape de traitement avec une solution aqueuse acide.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on intercale entre l'opération de cuisson et le traitement au peroxyacide une ou plusieurs étapes de délignification de la pâte au moyen de réactifs chimiques.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on fait suivre le traitement au peroxyacide par une étape de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.
10. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 à la délignification et au blanchiment des pâtes kraft, des pâtes au sulfite et des pâtes obtenues par des procédés de cuisson utilisant des solvants.





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 20 1887

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	FR-A-1 014 536 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) * page 4 - page 5 * ---	1-3,8,10	D21C9/16 D21C9/10
A	TAPPI JOURNAL vol. 71, no. 6, Juin 1988, ATLANTA US pages 171 - 174 KUCZYNSKI, K. ET AL. 'DTPMPA: polyamino polyphosphonic acid and its use in paper processes.' * page 172 * ---	1,3-5	
D,A	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY vol. 53, no. 4, Octobre 1982, APPLETON US page 499 YOTSUYA, M. ET AL. 'Bleaching of pulp with peroxide.' * abrégé no. 4578 * & JP-A-57 021 591 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO.) 4 Février 1982 -----	1-3,7,9	
			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	Examinateur 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			