

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Numéro de publication: **0 634 520 A1**

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **94202003.3**

51 Int. Cl.⁶: **D21C 9/10, D21C 9/147,
D21C 9/153, C12S 3/08**

22 Date de dépôt: **11.07.94**

30 Priorité: **15.07.93 BE 9300745**

43 Date de publication de la demande:
18.01.95 Bulletin 95/03

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT SE

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

72 Inventeur: **Ledoux, Pierre**
avenue des Dix Arpents, 100
B-1200 Bruxelles (BE)
Inventeur: **De Buyl, Eric**
Vieux Chemin, 5
B-1630 Linkebeek (BE)
Inventeur: **Detroz, René**
chaussée de Louvain, 534
B-1328 Ohain (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.**

57 Procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier au moyen de séquences d'étapes de traitement exempte de réactifs chlorés ou de chlore de type TCF ou ECF comprenant une étape de traitement supplémentaire avec au moins une enzyme.

EP 0 634 520 A1

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

Il est connu de traiter les pâtes à papier chimiques écrues obtenues par cuisson de matières cellulosiques en présence de réactifs chimiques au moyen d'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 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.

On a déjà proposé de traiter une pâte kraft par une première étape de traitement avec une enzyme suivie d'une étape à l'ozone et une étape avec du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin et d'une autre étape à l'ozone suivie d'une autre étape au peroxyde d'hydrogène de manière à réaliser la séquence X Z P Z P (demande de brevet européen EP-A1-0512978). Les blancheurs obtenues n'atteignent cependant jamais les valeurs de 89 - 90 °ISO requises pour que la pâte soit directement commercialisable comme pâte kraft blanchie de haute qualité.

L'obtention de blancheurs élevées de l'ordre de 89 °ISO et plus nécessite, lorsque l'on met en oeuvre ce procédé connu, l'utilisation de quantités élevées d'ozone, au détriment de la qualité intrinsèque de la pâte, en particulier du degré de polymérisation des chaînes de cellulose.

L'invention vise à remédier aux inconvénients des procédés connus en fournissant un procédé qui permette l'obtention de nouvelles séquences de blanchiment qui engendrent de hauts niveaux de blancheur tout en préservant les qualités intrinsèques de la pâte.

A cet effet, l'invention concerne un premier procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier au moyen d'une séquence d'étapes de traitement dans lequel la séquence comprend au moins les 3 étapes O X Z dans un ordre quelconque (O : étape à l'oxygène; X : étape avec une enzyme; Z : étape à l'ozone). Le procédé convient particulièrement bien pour le traitement de pâte à papier au moyen d'une séquence d'étapes de traitement sans chlore (Cl₂) (ECF) et de préférence exempte de réactifs chlorés de type TCF (total chlorine free).

Outre les trois étapes décrites ci-avant ce procédé comporte avantageusement au moins une autre étape choisie parmi les étapes Q et P (Q : traitement avec un séquestrant; P : étape au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin). Ces étapes supplémentaires peuvent se situer en des points divers de la séquence. Elles peuvent par exemple s'intercaler entre les étapes ou se situer en fin de séquence. Dans ces séquences les étapes O et X (dans un ordre quelconque mais de préférence O suivi de X avec éventuellement une étape intercalaire) sont réalisées en début de séquence.

De préférence l'étape Q est réalisée avant la première étape P.

Une séquence ayant donné de bons résultats dans les traitements exempts de réactifs chlorés de type TCF est la séquence O Q P Z P comportant une étape X. Cette étape X peut précéder la séquence de façon à réaliser la séquence complète X O Q P Z P. Elle peut aussi s'intercaler entre deux étapes quelconques de la séquence, comme, par exemple les séquences complètes O X Q P Z P et O Q P X Z P.

L'invention concerne également un deuxième procédé qui s'adresse au blanchiment de pâtes à papier au moyen d'une séquence d'étapes exemptes de chlore de type TCF ou ECF (elemental chlorine free) dans lequel la séquence comprend au moins les étapes X O ou O X suivies d'une étape P et comprenant une étape Q en un point quelconque de la séquence avant l'étape P et dans lesquelles X, O, P et Q ont les mêmes significations que ci-dessus.

Parmi les séquences ayant donné de bons résultats dans le blanchiment de pâtes à papier de type ECF et de préférence de type TCF on peut signaler les quatre séquences suivantes : O X Q P, O X/Q P, X O Q P et X/Q O P.

Dans toutes les séquences mentionnées ci-dessus le sigle / signifie que l'étape précédant immédiatement le sigle et celle suivant le sigle peuvent éventuellement être confondues en une seule étape.

Sont préférées dans des traitements de type ECF ou de préférence TCF les séquences dans lesquelles l'étape Q précède immédiatement l'étape P.

Un autre ensemble d'étapes préférées dans les traitements de type ECF ou de préférence TCF sont celles dans lesquelles l'étape Q suit immédiatement l'étape X.

Enfin, tout particulièrement préférées sont les séquences dans lesquelles, simultanément, les étapes X sont suivies d'une étape Q et les étapes P sont précédées d'une étape Q. Le procédé convient particulièrement bien pour le traitement de pâtes à papier chimiques.

Par pâte à papier chimique on entend désigner les pâtes ayant 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). Les 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) peuvent aussi être

5 blanchies par le procédé selon l'invention, de même que les pâtes obtenues par des procédés utilisant des solvants, telles que les pâtes ORGANOSOLV, ALCELL^(R), ORGANOCELL^(R) et ASAM décrites dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol A18, 1991, pages 568 et 569.

10 L'invention s'adresse particulièrement aux pâtes ayant subi une cuisson kraft ou une cuisson au sulfite. 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 et au sulfite, 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, l'étape à l'oxygène s'effectue par mise en contact de la pâte avec de l'oxygène gazeux sous une pression comprise entre 20 et 1000 kPa en présence d'un composé alcalin en quantité telle que le poids de composé alcalin par rapport au poids de pâte sèche soit compris entre 0,5 et 5,0 %. La température de l'étape à l'oxygène doit généralement être supérieure à 70 °C et, de préférence, à 80 °C. Il convient aussi que cette température soit habituellement inférieure à 130 °C et, de préférence, à 120 °C. La durée du traitement par l'oxygène doit être suffisante pour que la réaction de l'oxygène avec la

15 lignine contenue dans la pâte soit complète. Elle ne peut cependant pas excéder trop fortement ce temps de réaction sous peine d'induire des dégradations dans la structure des chaînes celluloses de la pâte. En pratique, elle sera supérieure à 30 minutes et, de préférence, à 40 minutes. Habituellement, elle sera aussi inférieure à 120 minutes et, de préférence, à 80 minutes. Le traitement de la pâte par l'oxygène peut aussi se faire en présence d'un agent protecteur de la cellulose tel que les sels solubles de magnésium, les

20 agents séquestrants organiques comme les acides polycarboxyliques ou phosphoniques. Les sels de magnésium sont préférés, en particulier, le sulfate de magnésium employé à raison de 0,02 à 1 % en poids par rapport à la pâte sèche.

La consistance en pâte lors de l'étape O n'est généralement pas inférieure à 8 % en poids de matières sèches et, de préférence, pas inférieure à 10 %. Cette consistance ne dépasse habituellement pas 30 % en

30 poids de matières sèches et, de préférence, 25 %.

En variante, l'étape O peut aussi être effectuée en présence de peroxyde d'hydrogène (étape Op). La quantité de peroxyde d'hydrogène que l'on peut incorporer à l'étape O n'est généralement pas inférieure à 0,2 g H₂O₂ pour 100 g de pâte sèche et, le plus souvent, pas inférieure à 0,5 g. De même on ne dépassera habituellement pas 2,5 g H₂O₂ pour 100 g de pâte sèche et, le plus souvent, pas 2 g.

35 Selon l'invention, l'étape Q consiste à traiter la pâte 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, diéthylènetriaminepentaacétique, cyclohexanediaminotétraacétique et leurs sels, l'acide poly- α -hydroxyacrylique et ses sels et un polyphosphonate organique

40 que comme l'acide éthylènediamine(tétraméthylène)phosphonique), diéthylènetriaminepenta(méthylène)phosphonique), cyclohexanediaminotétra(méthylène)phosphonique) et leurs sels. L'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) a donné d'excellents résultats.

L'étape Q peut aussi, en variante, consister en un traitement par un acide exempt d'un séquestrant. Par acide, on entend désigner les anhydrides ou les acides inorganiques tels que l'anhydride sulfureux et les

45 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(HSO₃)_n, dans laquelle Me symbolise un atome de métal de valence n, n étant un nombre entier valant 1 ou 2.

50 Lorsqu'un séquestrant est présent, on peut aussi ajouter une faible quantité d'acide à l'étape Q.

La quantité d'acide à mettre en oeuvre dans l'étape Q selon l'invention dépend du type de bois et de la quantité d'impuretés métalliques qu'il contient. En général, on mettra en oeuvre une quantité d'acide telle que le pH de la pâte soit supérieur à environ 5 et, de préférence, environ 5,5. De même, on ajustera souvent la quantité d'acide pour que le pH ne dépasse pas 7 et, de préférence, pas 6,5. Lorsque l'étape Q

55 est exempte de séquestrant, le pH sera réglé de manière à rendre le milieu sensiblement plus acide, c'est-à-dire, inférieur à pH 5 et, de préférence à 4,0. Généralement, on évitera, afin de ne pas dégrader la pâte, de descendre en dessous de pH 1,0 et, de préférence, en dessous de pH 1,5.

Lorsqu'il est présent, le séquestrant est généralement mis en oeuvre à l'étape Q en quantité inférieure à 1,5 g de séquestrant pour 100 g de pâte sèche. Le plus souvent, cette quantité est inférieure à 1,0 g de séquestrant pour 100 g de pâte sèche.

L'étape Q s'effectue généralement à une pression voisine de la pression atmosphérique et à une température suffisante pour assurer une consommation efficace de l'acide et/ou du séquestrant et, dans le même temps pas trop élevée pour ne pas dégrader la cellulose et ne pas grever le coût énergétique des moyens de chauffage mis en oeuvre dans ladite étape. En pratique, une température d'au moins 40 °C et, de préférence, d'au moins 50 °C convient bien. De même, il est avantageux que la température ne dépasse pas 100 °C et, de préférence pas 90 °C. Les meilleurs résultats ont été obtenus à environ 50 °C.

La durée de l'étape Q doit être suffisante pour assurer une réaction complète. Bien que des durées plus longues soient sans influence sur le taux de délignification de la pâte ainsi que sur ses qualités de résistance intrinsèques, il n'est pas conseillé de prolonger la durée de la réaction au-delà de celle nécessaire à l'achèvement de la réaction de façon à limiter les coûts d'investissement et les coûts énergétiques de chauffage de la pâte. En pratique, 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. Des durées d'au moins 10 minutes et, de préférence, d'au moins 15 minutes sont en général suffisantes. De même, il importe que les durées de prétraitement ne dépassent pas 60 minutes et, de préférence pas 40 minutes. La durée d'environ 30 minutes a donné d'excellents résultats.

L'étape Q s'effectue généralement à une consistance en pâte d'au moins 2 % de matières sèches et, de préférence, d'au moins 2,5 % de matières sèches. Le plus souvent, cette consistance ne dépasse pas 15 % et, de préférence pas 10 %. La consistance d'environ 5 % de matières sèches a donné d'excellents résultats.

Selon l'invention, l'étape P de traitement est une étape au peroxyde d'hydrogène alcalin. La nature de l'alcali doit être telle que celui-ci présente une bonne efficacité d'extraction de la lignine oxydée en même temps qu'une bonne solubilité. Un exemple d'un tel alcali est l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse. La quantité d'alcali à mettre en oeuvre doit être suffisante pour maintenir le pH au-dessus de 10 et, de préférence au-dessus de 11. La quantité d'alcali doit aussi être ajustée pour assurer une consommation suffisante du peroxyde à la fin de la réaction. En pratique, des quantités d'alcali comprises entre 1 et 3 g d'alcali pour 100 g de pâte sèche conviennent bien. En plus de ces quantités d'alcali, on utilisera, une quantité de peroxyde d'hydrogène supérieure à 0,3 g H₂O₂/100 g de pâte sèche et, de préférence, supérieure à 0,5 g/100 g de pâte sèche. Il convient aussi que les quantités de peroxyde d'hydrogène soient généralement inférieures à 5,0 g H₂O₂/100 g de pâte sèche et, de préférence, inférieures à 4,0 g/100 g de pâte sèche.

La température de l'étape P doit être ajustée de façon à rester au moins égale à 50 °C et, de préférence à 60 °C. Elle doit aussi ne pas dépasser 100 °C et, de préférence, ne pas dépasser 95 °C. Une température de 70 °C a donné d'excellents résultats.

La durée de l'étape P doit être suffisante pour que la réaction de blanchiment soit complète. Elle ne peut cependant pas excéder trop fortement ce temps de réaction sous peine d'induire une rétrogradation de la blancheur de la pâte. En pratique, elle sera fixée à une valeur d'au moins 60 minutes et, de préférence, d'au moins 90 minutes. Elle devra aussi le plus souvent ne pas dépasser 300 et, de préférence, 200 minutes. Une combinaison des conditions de température et de durée d'environ 70 °C et d'environ 120 minutes a donné de bons résultats.

La consistance de l'étape P est généralement choisie inférieure ou égale à 40 % de matières sèches et, de préférence, à 30 % de matières sèches. Elle ne sera souvent pas inférieure à 5 % et, de préférence, pas inférieure à 8 %. Une consistance de 12 % a donné de bons résultats.

Selon l'invention, l'étape Z de la séquence de traitement est une étape à l'ozone. Elle consiste à soumettre la pâte à un courant gazeux constitué d'un mélange d'ozone et d'oxygène provenant d'un générateur électrique d'ozone alimenté en oxygène gazeux sec. En laboratoire, on utilise avantageusement un générateur dont le débit est compris entre 50 et 100 l/heure et, de préférence, entre 70 et 90 l/heure. La quantité d'ozone mise en oeuvre peut facilement être ajustée en faisant varier la durée de balayage du courant de mélange ozone/oxygène sur la pâte. Généralement, des durées de 1 minute à 10 minutes suffisent pour mettre en oeuvre une quantité d'ozone comprise entre 0,2 et 1 g pour 100 g de pâte sèche. A l'échelle industrielle, on s'arrangera pour régler le débit des générateurs d'ozone et la durée du traitement pour fixer la quantité d'ozone mise en oeuvre sur la pâte à des valeurs semblables à celles que l'on réalise en laboratoire.

Le traitement à l'ozone se réalise de préférence en milieu acide. Des pH de 0,5 à 5 conviennent bien et, de préférence, de 1,5 à 4. Un pH de 3 a donné de très bons résultats.

La consistance de l'étape de traitement à l'ozone sera choisie à une valeur d'au moins 2 % en matières sèches et, de préférence, d'au moins 10 %. Elle ne dépassera généralement pas 50 % de matières sèches et, de préférence, pas 45 %. Une consistance de 40 % a donné d'excellents résultats.

La température de l'étape de traitement à l'ozone doit rester peu élevée sous peine de conduire à des dégradations importantes des propriétés de résistance mécanique de la pâte traitée. Cette température ne dépasse généralement pas 50 °C et, de préférence, pas 35 °C. Elle sera néanmoins d'au moins 2 °C et, le plus souvent, d'au moins 10 °C. La température ambiante de 22 °C a donné de bons résultats.

Une variante intéressante du procédé selon l'invention consiste à faire précéder le traitement à l'ozone d'un traitement mécanique d'ouverture de la pâte (appelé "fluffing" dans la littérature anglo-saxonne) destiné à accroître la surface de contact de la pâte avec l'ozone. Cette opération est particulièrement utile lorsque la consistance de la pâte lors du traitement à l'ozone est d'au moins 15 % de matières sèches.

Par étape P on entend désigner des étapes au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin telles que décrites ci-dessus, mais aussi des étapes d'extraction alcaline renforcées d'une petite quantité de peroxyde d'hydrogène (étapes Ep) et des étapes impliquant la mise en oeuvre d'oxygène en mélange avec le peroxyde d'hydrogène (étapes Eop).

Selon l'invention, l'étape X de traitement avec au moins une enzyme consiste à traiter la pâte avec une composition contenant au moins une enzyme.

Par enzyme, on entend désigner toute enzyme capable de faciliter la délignification, par les étapes de traitement ultérieures à l'étape de traitement avec l'enzyme, d'une pâte à papier chimique écrue provenant de l'opération de cuisson ou d'une pâte à papier chimique ayant déjà été soumise à une ou plusieurs étapes de blanchiment par des réactifs oxydants tels que l'oxygène, le peroxyde d'hydrogène et l'ozone.

De préférence, on utilisera une enzyme alcalophile, c'est-à-dire une enzyme dont l'efficacité maximale se situe dans la zone de pH alcalins, et tout particulièrement à un pH de 7.5 et plus.

Une catégorie d'enzymes bien adaptées au procédé selon l'invention sont les hémicellulases. Ces enzymes sont aptes à réagir avec les hémicelluloses sur lesquelles est fixée la lignine présente dans la pâte.

De préférence, les hémicellulases mises en oeuvre dans le procédé selon l'invention sont des xylanases, c'est-à-dire des enzymes hémicellulolytiques capables de couper les liens xylane qui constituent une partie majeure de l'interface entre la lignine et le reste des carbohydrates. Un exemple de xylanase conforme au procédé selon l'invention est la 1,4- β -D-xylane xylanohydrolase, EC 3.2.1.8.

Les xylanases préférées dans les procédés selon l'invention peuvent être d'origines diverses. Elles peuvent en particulier avoir été secrétées par une large gamme de bactéries et de champignons.

Les xylanases d'origine bactérienne sont particulièrement intéressantes. Parmi les xylanases d'origine bactérienne, les xylanases secrétées par les bactéries du genre *Bacillus* ont donné de bons résultats.

Les xylanases provenant de bactéries du genre *Bacillus* et de l'espèce *pumilus* ont donné d'excellents résultats. Parmi celles-ci, les xylanases provenant de *Bacillus pumilus* PRL B12 sont tout particulièrement intéressantes.

Les xylanases de *Bacillus pumilus* PRL B12 conformes à l'invention peuvent provenir directement d'une souche de *Bacillus pumilus* PRL B12 ou encore d'une souche hôte d'un microorganisme différent qui a préalablement été manipulé génétiquement pour exprimer les gènes codant pour la dégradation des xylanes du *Bacillus pumilus* PRL B12.

De préférence, on utilisera une xylanase purifiée qui ne contient pas d'autres enzymes. En particulier, il est important que la xylanase conforme au procédé selon l'invention ne contienne pas de cellulase afin de ne pas détruire les chaînes polymériques de cellulose de la pâte.

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

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)

Un échantillon de pâte de feuillus ayant subi une cuisson kraft (blancheur initiale 33,4 °ISO mesurée selon la norme 150 2470-1977(F), indice kappa 12,3 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 traité suivant une séquence de 5 étapes O Q P Z P dans les conditions suivantes :

EP 0 634 520 A1

1e étape : étape à l'oxygène (étape O) :

pression, bar :	6
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	2,5
teneur en $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, g/100g pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	120
durée, min :	90
consistance, % en poids de matière sèche :	15

2e étape : étape au DTPA (étape Q) :

teneur en DTPA, g/100g pâte sèche :	0,2
température, degrés C :	50
durée, min :	30
consistance, % en poids de matière sèche :	5

3e étape : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :

teneur en H_2O_2 , g/100g pâte sèche :	1,5
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	1,8
teneur en silicate de Na 38 ° Bé, g/100g de pâte sèche :	2,5
teneur en $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, g/100g pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	70
durée, min :	120
consistance, % en poids de matière sèche :	12

4e étape : étape à l'ozone (étape Z) :

	Exemple 1R	Exemple 2R
teneur en O_3 , g/100g pâte sèche :	0,35	0,52
pH :	3,0	3,0
température, degrés C :	22	22
durée, min :	2,25	3,5
consistance, % en poids de matière sèche :	40	40

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

teneur en H_2O_2 , g/100g pâte sèche :	2,0
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	1,6
teneur en silicate de Na 38 ° Bé, g/100g de pâte sèche :	3,0
teneur en $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, g/100g pâte sèche :	1,0
température, degrés C :	80
durée, min :	240
consistance, % en poids de matière sèche :	30

A l'issue de la première étape P, on a mesuré l'indice kappa de la pâte avant de la soumettre à l'étape Z. En fin de séquence, après traitement, on a déterminé son degré de polymérisation et sa blancheur.

EP 0 634 520 A1

Exemple No	Blancheur finale ° ISO	Indice kappa avant Z	DP final
1R	88,8	6,4	830
2R	91,0	6,4	810

5

Exemples 3 et 4 : (conformes à l'invention)

10

Le même échantillon de pâte qu'aux exemples 1R et 2R a été blanchi selon la séquence O X Q P Z P en mettant en oeuvre à l'étape X, une quantité de xylanase provenant de *Bacillus pumilus* PRL B12 correspondant à 10 XU/g de pâte sèche. L'unité XU (Xylanase Unit) est définie comme étant la quantité de xylanase qui, dans les conditions de l'essai, catalyse la libération de sucres réducteurs équivalant, en pouvoir réducteur, à 1 micromole de glucose par minute.

15

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

20

1e étape : étape à l'oxygène (étape O) :	
pression, bar :	6
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	2,5
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	120
durée, min :	90
consistance, % en poids de matière sèche :	15

25

30

2e étape : étape à l'enzyme xylanase (étape X) :	
teneur en xylanase, XU/g pâte sèche :	10
température, degrés C :	50
durée, min :	90
consistance, % en poids de matière sèche :	5

35

40

3e étape : étape au DTPA (étape Q) :	
teneur en DTPA, g/100g pâte sèche :	0,2
température, degrés C :	50
durée, min :	30
consistance, % en poids de matière sèche :	5

45

50

4e étape : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :	
teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche :	1,5
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	1,8
teneur en silicate de Na 38 ° Bé, g/100g de pâte sèche :	2,5
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	70
durée, min :	120
consistance, % en poids de matière sèche :	12

55

EP 0 634 520 A1

5e étape : étape à l'ozone (étape Z) :		
	Exemple 3	Exemple 4
teneur en O ₃ , g/100g pâte sèche :	0,28	0,43
pH :	3,0	3,0
température, degrés C :	22	22
durée, min :	2,25	3,0
consistance, % en poids de matière sèche :	40	40

6e étape : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :	
teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche :	2,0
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	1,6
teneur en silicate de Na 38 ° Bé, g/100g de pâte sèche :	3,0
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	1,0
température, degrés C :	80
durée, min :	240
consistance, % en poids de matière sèche :	30

Les résultats obtenus ont été :

Exemple No	Blancheur finale ° ISO	Indice kappa avant Z	DP final
3	89,6	5,5	920
4	91,5	5,5	870

Exemples 5 et 6 : (conformes à l'invention)

Le même échantillon de pâte qu'aux exemples 1R, 2R, 3, et 4 a été blanchi au moyen de la séquence X O Q P Z P en mettant en oeuvre à l'étape X la même quantité de xylanase provenant de Bacillus pumilus PRL B12 qu'aux exemples 3 et 4.

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

1e étape : étape à l'enzyme xylanase (étape X) :	
teneur en xylanase, XU/g pâte sèche :	10
température, degrés C :	50
durée, min :	90
consistance, % en poids de matière sèche :	5

2e étape : étape à l'oxygène (étape O) :	
pression, bar :	6
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	2,5
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	120
durée, min :	90
consistance, % en poids de matière sèche :	15

EP 0 634 520 A1

3e étape : étape au DTPA (étape Q) :

teneur en DTPA, g/100g pâte sèche :	0,2
température, degrés C :	50
durée, min :	30
consistance, % en poids de matière sèche :	5

4e étape : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :

teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche :	1,5
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	1,8
teneur en silicate de Na 38 ° Bé, g/100g de pâte sèche :	2,5
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	70
durée, min :	120
consistance, % en poids de matière sèche :	12

5e étape : étape à l'ozone (étape Z) :

	Exemple 5	Exemple 6
teneur en O ₃ , g/100g pâte sèche :	0,31	0,43
pH :	3,0	3,0
température, degrés C :	22	22
durée, min :	2,08	3,0
consistance, % en poids de matière sèche :	40	40

6e étape : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :

teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche :	2,0
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	1,6
teneur en silicate de Na 38 ° Bé, g/100g de pâte sèche :	3,0
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	1,0
température, degrés C :	80
durée, min :	240
consistance, % en poids de matière sèche :	30

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Exemple No	Blancheur finale ° ISO	Indice kappa avant Z	DP final
5	89,3	5,6	900
6	91,2	5,6	860

Exemples 7 et 8 : (conformes à l'invention)

Le même échantillon de pâte qu'aux exemples 1R, 2R, et 3 à 6 a été blanchi au moyen de la séquence O Q P X Z P en mettant en oeuvre à l'étape X la même quantité de xylanase provenant de Bacillus pumilus PRL B12 qu'aux exemples 3 à 6.

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

EP 0 634 520 A1

1e étape : étape à l'oxygène (étape O) :

pression, bar :	6
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	2,5
teneur en $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, g/100g pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	120
durée, min :	90
consistance, % en poids de matière sèche :	15

2e étape : étape au DTPA (étape Q) :

teneur en DTPA, g/100g pâte sèche :	0,2
température, degrés C :	50
durée, min :	30
consistance, % en poids de matière sèche :	5

3e étape : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :

teneur en H_2O_2 , g/100g pâte sèche :	1,5
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	1,8
teneur en silicate de Na 38 ° Bé, g/100g de pâte sèche :	2,5
teneur en $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, g/100g pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	70
durée, min :	120
consistance, % en poids de matière sèche :	12

4e étape : étape à l'enzyme xylanase (étape X) :

teneur en xylanase, XU/g pâte sèche :	10
température, degrés C :	50
durée, min :	90
consistance, % en poids de matière sèche :	5

5e étape : étape à l'ozone (étape Z) :

	Exemple 7	Exemple 8
teneur en O_3 , g/100g pâte sèche :	0,25	0,38
pH :	3,0	3,0
température, degrés C :	22	22
durée, min :	2,16	3,0
consistance, % en poids de matière sèche :	40	40

6e étape : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :	
teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche :	2,0
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	1,6
teneur en silicate de Na 38 ° Bé, g/100g de pâte sèche :	3,0
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	1,0
température, degrés C :	80
durée, min :	240
consistance, % en poids de matière sèche :	30

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Exemple No	Blancheur finale ° ISO	Indice kappa avant X	Indice kappa avant Z	DP final
7	88,8	6,5	3,1	870
8	91,4	6,5	2,5	860

Revendications

- Procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier au moyen d'une séquence d'étapes de traitement exempte de réactifs chlorés de type TCF (total chlorine free) caractérisé en ce que la séquence comprend au moins les 3 étapes O X Z dans un ordre quelconque (O : étape à l'oxygène; X : étape avec une enzyme; Z : étape à l'ozone).
- Procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier au moyen d'une séquence d'étapes exemptes de chlore de type TCF ou ECF (elemental chlorine free) caractérisé en ce que la séquence comprend au moins les étapes X O ou O X suivies d'une étape P et comprenant une étape Q avant l'étape P.
- Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape X comprend au moins une hémicellulase.
- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'hémicellulase est une xylanase.
- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'étape X est effectuée en l'absence de toute cellulase.
- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la xylanase provient d'une bactérie du genre Bacillus.
- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la bactérie du genre Bacillus est de l'espèce pumilus.
- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la bactérie est le Bacillus pumilus PRL B12.
- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 8, caractérisé en ce que la séquence de blanchiment est une séquence O Q P Z P comportant une étape X.
- Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 au blanchiment des pâtes kraft.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 94 20 2003

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.6)
D,X	EP-A-0 512 978 (VOEST ALPINE INDUSTRIEANLAGENBAU GMBH)	1,3-5	D21C9/10
Y	* le document en entier * ---	2,6,7,10	D21C9/147
Y	EP-A-0 447 673 (CALL) * le document en entier * ---	2	D21C9/153
Y	WO-A-92 03540 (NOVO-NORDISK A/S) * revendication 13; exemples 9,10 * ---	6,7	C12S3/08
Y	EP-A-0 386 888 (CIL INC) * le document en entier * -----	10	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		30 Septembre 1994	Songy, O
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			