

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Numéro de publication: **0 649 938 A1**

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **94202957.0**

51 Int. Cl.⁸: **D21C 9/16, D21C 5/00,
D21C 9/10**

22 Date de dépôt: **12.10.94**

30 Priorité: **22.10.93 BE 9301131**

43 Date de publication de la demande:
26.04.95 Bulletin 95/17

84 Etats contractants désignés:
AT BE DE ES FR IT PT SE

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

72 Inventeur: **Troughton, Nicholas A.**
boulevard Emile Bockstael, 67
B-1020 Bruxelles (BE)
Inventeur: **Desprez, François**
rue Geleytsbeek, 117
B-1180 Bruxelles (BE)
Inventeur: **Devenyns, Johan**
Pronkerwtlaan, 30
B-1020 Bruxelles (BE)
Inventeur: **Ledoux, Pierre**
avenue des Dix Arpents, 100
B-1200 Bruxelles (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 chimique.

57 Procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier chimique au moyen d'une séquence d'étapes de traitement impliquant au moins une étape avec une enzyme et au moins une étape avec un peroxyacide.

EP 0 649 938 A1

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

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.

Depuis environ une vingtaine d'années, on a proposé de faire précéder 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 dont les propriétés mécaniques ne sont pas dégradées.

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, No. 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/100g 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 ou d'améliorer le niveau de blancheur des pâtes blanchies au moyen de séquences de blanchiment connues sans cependant dégrader trop fortement la cellulose.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier chimique au moyen d'une séquence d'étapes de traitement selon lequel la séquence comprend au moins une étape avec au moins un peroxyacide (étape A) et au moins une étape avec une enzyme provenant d'une bactérie du genre *Bacillus* (étape X) effectuées dans un ordre quelconque.

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). On entend également désigner ainsi les pâtes chimico-mécaniques et les pâtes semi-chimiques, par exemple 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) qui peuvent aussi être blanchies par le procédé selon l'invention, de même que les pâtes obtenues par des procédés utilisant des solvants, comme, par exemple, les pâtes ORGANOSOLV, ALCELL^(R), ORGANOCCELL^(R) 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 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, par étape A avec un peroxyacide, on entend désigner une étape dans laquelle on met en oeuvre un acide comportant dans sa molécule au moins un groupe perhydroxyle -O-O-H ou encore un sel d'ammonium ou d'un métal quelconque de cet acide. Les peroxyacides conformes à l'invention peuvent indifféremment appartenir à la famille des peroxyacides organiques ou inorganiques.

Selon une première variante de l'invention, le peroxyacide est un peroxyacide organique. Les peroxyacides organiques conformes à l'invention sont sélectionnés parmi l'acide performique et les peroxyacides aliphatiques, cyclaniques ou aromatiques.

Lorsque le peroxyacide est un peroxyacide aliphatique, il est sélectionné parmi les peroxyacides comportant de un à trois groupes percarboxyliques.

Les peroxyacides aliphatiques comportant un seul groupe percarboxylique comprennent de préférence une chaîne alkyle saturée linéaire ou ramifiée de moins de 11 atomes de carbone et, de manière la plus préférée, moins de 6 atomes de carbone. Des exemples de tels peroxyacides sont les acides peroxyacétique, peroxypropanoïque, peroxybutanoïques et peroxypentanoïques. L'acide peroxyacétique est particuliè-

rement préféré en raison de son absence de toxicité et de la relative simplicité de ses méthodes de préparation.

Les peroxyacides aliphatiques comportant deux et trois groupes percarboxyliques conformes à l'invention sont sélectionnés parmi les di- et triperoxyacides carboxyliques comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée de moins de 16 atomes de carbone. Dans le cas des diperoxyacides, on préfère que les deux groupements percarboxyliques substituent des atomes de carbone situés en position alpha-oméga l'un par rapport à l'autre. Des exemples de tels diperoxyacides sont l'acide 1,6-diperoxyhexanedioïque, l'acide 1,8-diperoxyoctanedioïque, l'acide 1,10-diperoxydécanedioïque et l'acide 1,12-diperoxydodécanedioïque. Un exemple de triperoxyacide est l'acide triperoxycitrique.

Les peroxyacides aromatiques conformes à l'invention sont sélectionnés parmi ceux qui comportent au moins un groupement peroxy-carboxylique par noyau benzénique. De préférence, on choisira les peroxyacides aromatiques qui ne comportent qu'un seul groupement peroxy-carboxylique par noyau benzénique. Un exemple d'un tel acide est l'acide peroxybenzoïque.

Une autre variante du procédé selon l'invention consiste à choisir un peroxyacide organique substitué par tout substituant fonctionnel organique. Par substituant fonctionnel organique, on entend désigner un groupement fonctionnel tel que le groupement alcool, les groupements contenant de l'azote tels que les groupements nitrile, nitro, amine et amide et les groupements contenant du soufre tels que les groupements sulfo et mercapto.

Selon une deuxième variante de l'invention le peroxyacide est un peroxyacide inorganique. Les peroxyacides inorganiques conformes à l'invention peuvent comporter un ou plusieurs groupes perhydroxyle. Les peroxyacides inorganiques comportant un seul groupe perhydroxyle sont cependant préférés. Des exemples de tels peroxyacides inorganiques sont les peroxyacides sulfurique, sélénique, tellurique, phosphoriques, arsénique et silicique. De bons résultats ont été obtenus avec l'acide monoperoxysulfurique, encore appelé acide de Caro.

Des mélanges de différents peroxyacides organiques et/ou inorganiques sont également bien adaptés.

La consistance de la pâte dans l'étape de traitement par le peroxyacide sera généralement choisie d'au moins 3 % en poids de matières sèches et, de préférence, d'au moins 5 % de matières sèches. Le plus souvent, la consistance ne dépassera pas 50 % de matières sèches et, de préférence, pas 40 %.

Dans le procédé selon l'invention, la quantité de peroxyacide utilisée est choisie en fonction du taux de lignine résiduelle dans la pâte ainsi que de la durée moyenne du traitement. Généralement, des quantités de peroxyacide par rapport à la pâte sèche d'au moins 0,1 % et, de préférence, d'au moins 1 % en poids d'oxygène actif exprimé en équivalent H_2O_2 conviennent bien. Le plus souvent, on utilisera une quantité de peroxyacide ne dépassant pas 10 % en poids d'oxygène actif équivalent H_2O_2 par rapport à la pâte sèche et, de préférence, ne dépassant pas 5 % de ce poids.

Une autre variante du procédé selon l'invention consiste à effectuer l'étape avec un peroxyacide en présence d'un stabilisant. Les stabilisants connus des produits peroxydés conviennent bien. Des exemples de tels stabilisants sont les sels de métaux alcalino-terreux, en particulier les sels solubles de magnésium, les phosphates et polyphosphates inorganiques solubles tels que les pyrophosphates et les métaphosphates de métaux alcalins, les silicates de métaux alcalins, les polycarboxylates organiques tels que les acides tartrique, citrique, gluconique, diéthylènetriaminepentaacétique, cyclohexanediaminététraacétique et leurs sels solubles, les acides poly-(α -hydroxyacryliques) et leurs sels solubles et les polyphosphonates organiques tels que les acides éthylènediaminététraméthylèneposphonique, diéthylènetriaminepenta(méthylèneposphonique), cyclohexanediaminététraméthylèneposphonique et leurs sels solubles. Il est également possible d'associer plusieurs de ces stabilisants en mélange.

De manière préférée, le stabilisant est choisi parmi la classe des acides phosphoniques et leurs sels. De préférence, il sera sélectionné parmi l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDPA), l'acide éthylènediaminététra(méthylèneposphonique) (EDTMPA), l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylèneposphonique) (DTMPA), l'acide triéthylènetétraminehexa(méthylèneposphonique) (TTHMPA), l'acide pentaéthylènehexamineocta(méthylèneposphonique) (PHOMPA), l'acide cyclohexanediaminététra(méthylèneposphonique) (CDTMPA) et l'acide nitrilotri(méthylèneposphonique) (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 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 selon l'invention peut aussi être effectué en présence de plusieurs stabilisants utilisés en mélange.

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 du genre Bacillus.

Les xylanases dérivées 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 préféré 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.

Une variante intéressante du procédé selon l'invention consiste à effectuer l'étape X en présence d'au moins un séquestrant des ions métalliques. Les séquestrants des ions métalliques peuvent avantageusement être choisis parmi les stabilisants des peroxyacides décrits plus haut.

Selon l'invention, l'étape Å et l'étape X peuvent s'effectuer dans un ordre quelconque dans la séquence d'étapes de blanchiment. Elles peuvent être effectuées consécutivement ou être séparées par une ou plusieurs autres étapes de blanchiment connues. L'étape Å ou l'étape X peut se situer en tête de séquence, en fin de séquence ou en une position quelconque à l'intérieur de celle-ci.

Le procédé conforme à l'invention peut s'utiliser dans les séquences de blanchiment classiques débutant par une première étape au chlore en milieu acide ou au chlore en milieu acide associé à du dioxyde de chlore (mélange Cl₂ et ClO₂ ou introduction des deux réactifs de manière séquentielle). Une étape préliminaire à l'oxygène peut aussi précéder l'étape au chlore en milieu acide ou au chlore en milieu acide associé à du dioxyde de chlore. Dans ces séquences, il permet de réduire les quantités de chlore et/ou de dioxyde de chlore utilisées tout en maintenant la même blancheur finale de la pâte produite. Des exemples de telles séquences sont : C_D Ep Å P X D P, C/D Ep Å P X D P, O C_D Ep Å P X D P, O C/D Ep Å P X D P, C_D X Q P Å P, C/D X Q P Å P, O C_D X Q P Å P, O C/D X Q P Å P, C_D X E D P Å, C/D X E D P Å, O C_D X E D P Å, O C/D X E D P Å dans lesquelles les sigles utilisés ont la signification suivante :

Å : étape avec un peroxyacide conforme à l'invention
 C : étape au chlore en milieu acide
 D : étape au dioxyde de chlore
 C_D : étape avec du chlore en milieu acide associé à du dioxyde de chlore (réactifs introduits séquentiellement dans la pâte)
 C/D : étape avec du chlore et du dioxyde de chlore introduits en mélange dans la pâte
 E : étape d'extraction alcaline avec un hydroxyde de métal alcalin ou alcalino-terreux
 Ep : étape d'extraction alcaline renforcée par du peroxyde d'hydrogène
 P : étape au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin
 Q : étape avec au moins un séquestrant des ions métalliques
 X : étape avec une enzyme conforme à l'invention.

Le procédé selon l'invention est aussi particulièrement bien adapté à des séquences de blanchiment exemptes de chlore élémentaire (séquences appelées : ECF ou "elemental chlorine free") ou totalement exemptes de chlore (TCF ou "total chlorine free"). Il permet, dans ce type de séquence d'atteindre plus facilement l'objectif de réduction de la quantité de chlore mise en oeuvre en dégradant moins la pâte pour

un même niveau de blancheur finale ou pour une blancheur finale supérieure à ce qu'il est possible d'obtenir au moyen des séquences traditionnelles.

Des exemples de séquences ECF conformes à l'invention sont : X Å P D P, X Å D P D, X Å P D P D, X O P Å P, X P Å P D P, O X P Å P D P, D Ep Å P X D P, O D Ep Å P X D P, D X Q P Å P, O D X Q P Å P, D X E D P Å, O D X E D P Å.

Des exemples de séquences TCF conformes à l'invention sont : X/Q P Å P, X/Q Eo Å P, X/Q Eop Å P, O X/Q P Å P, O X/Q Eo Å P, O X/Q Eop Å P, X/Q Å Ep P, O X/Q Å Ep P, Xq P Å P, Xq Eo Å P, Xq Eop Å P, O Xq P Å P, O Xq Eo Å P, O Xq Eop Å P, X/Q Å P Å P, X/Q Å P P, O X/Q Å P P. On peut aussi, dans ces séquences, remplacer l'étape X/Q ou Xq par deux étapes distinctes X et Q, séparées éventuellement par un lavage et effectuées dans un ordre quelconque (Q X ou X Q) comme, par exemple, les séquences O Q X P Å P et O X Q P Å P.

Dans ces exemples, les sigles Xq et X/Q désignent, respectivement, d'une part une étape dans laquelle on introduit d'abord l'enzyme dans la pâte et ensuite, après un certain temps de réaction et sans effectuer de lavage de la pâte, au moins un séquestrant des ions métalliques et d'autre part une étape où l'enzyme et au moins un séquestrant des ions métalliques sont introduits simultanément dans la pâte. Le sigle Eo désigne une étape d'extraction alcaline renforcée par la présence d'oxygène et le sigle Eop, une étape semblable où, en plus de l'oxygène, on incorpore une petite quantité de peroxyde d'hydrogène.

Les séquences O X/Q P Paa P et O Xq P C_A P ont donné de bons résultats. Dans ces séquences les sigles Paa et C_A désignent, respectivement, une étape à l'acide peracétique et une étape à l'acide monoperoxysulfurique.

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 résineux ayant subi une cuisson kraft (blancheur initiale 27,9 °ISO mesurée selon la norme ISO 2470-1977(F), indice kappa 26,7 mesuré selon la norme SCAN C1-59 et degré de polymérisation 1680 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 C_A P dans les conditions suivantes :

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

pression, bar :	6
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	4
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	120
durée, min :	60
consistance, % en poids de matière sèche :	12

2e étape : étape au DTPA (étape Q) :

teneur en DTPA, g/100g pâte sèche :	0,2
température, degrés C :	50
durée, min :	105 à pH 7 suivi de 15 à pH 5,5
consistance, % en poids de matière sèche :	3

EP 0 649 938 A1

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

5	teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche :	1
	teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	1,6
	teneur en DTMPANa ₇ , g/100g de pâte sèche :	0,025
	teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	0,2
	température, degrés C :	90
10	durée, min :	120
	consistance, % en poids de matière sèche :	10

où DTMPANa₇ représente le sel heptasodique de l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylèneposphonique).

15 4e étape : étape à l'acide de Caro (étape C_A) :

20	teneur en H ₂ SO ₅ , g/100g pâte sèche :	3(ex. 1R) ou 4,5(ex. 2R)
	teneur en DTMPANa ₇ , g/100g de pâte sèche :	0,025
	teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	0,2
	pH initial :	4 à 5
	température, degrés C :	90
	durée, min :	120
25	consistance, % en poids de matière sèche :	10

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

30	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
35	teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	1,0
	température, degrés C :	90
	durée, min :	240
	consistance, % en poids de matière sèche :	30

40 En fin de séquence, après traitement, on a déterminé l'indice kappa, le degré de polymérisation et la blancheur de la pâte. L'indice kappa a aussi été mesuré après la troisième étape (P).

Exemple No	Blancheur finale ° ISO	Indice kappa après P1	Indice kappa final	DP final
45 1R	89,8	6,6	1,6	960
2R	91,4	6,6	1,2	930

où P1 symbolise la 1e étape P de la séquence (3e étape de la séquence).

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

Le même échantillon de pâte qu'aux exemples 1R et 2R a été blanchi selon la séquence O Xq P C_A P en mettant en oeuvre à l'étape X, une quantité de xylanase dérivée 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.

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

EP 0 649 938 A1

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

5

pression, bar :	6
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	4
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	120
durée, min :	60
consistance, % en poids de matière sèche :	12

10

2e étape : étape à l'enzyme xylanase et au DTPA (étape Xq) :

15

1e phase : enzyme seule	
teneur en xylanase, XU/g pâte sèche :	10
température, degrés C :	50
durée, min :	105
consistance, % en poids de matière sèche :	3
pH :	7

20

25

2e phase : DTPA (sans lavage intermédiaire)	
teneur en DTPA, g/100g pâte sèche :	0,2
température, degrés C :	50
durée, min :	15
consistance, % en poids de matière sèche :	3
pH :	5,5

30

35 3e étape : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :

40

teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche :	1
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	1,6
teneur en DTMPANa ₇ , g/100g de pâte sèche :	0,025
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	0,2
température, degrés C :	90
durée, min :	120
consistance, % en poids de matière sèche :	10

45

où DTMPANa₇ représente le sel heptasodique de l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylènephosphonique).

50

55

EP 0 649 938 A1

4e étape :
étape à l'acide de Caro (étape C_A) :

5	teneur en H ₂ SO ₅ , g/100g pâte sèche :	3(ex. 3) ou 4,5(ex. 4)
	teneur en DTMPANa ₇ , g/100g de pâte sèche :	0,025
	teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	0,2
	pH initial :	4 à 5
10	température, degrés C :	90
	durée, min :	120
	consistance, % en poids de matière sèche :	10

15 5e étape : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :

20	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 :	90
	durée, min :	240
25	consistance, % en poids de matière sèche :	30

En fin de séquence, après traitement, on a déterminé l'indice kappa, le degré de polymérisation et la blancheur de la pâte. L'indice kappa a aussi été mesuré après la troisième étape (P).

Les résultats obtenus ont été :

Exemple No	Blancheur finale ° ISO	Indice kappa après P1	Indice kappa final	DP final
3	91,7	5,6	1,2	970
4	92,9	5,6	1,0	940

où P1 symbolise la 1e étape P de la séquence (3e étape de la séquence).

40 Exemple 5R : (non conforme à l'invention)

Un autre échantillon de pâte kraft de résineux (blancheur initiale 27,9 ° ISO mesurée selon la norme ISO 2470-1977(F), indice kappa 26,7 mesuré selon la norme SCAN C1-59 et degré de polymérisation 1680 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 Paa P dans les conditions suivantes :

45 1e étape : étape à l'oxygène (étape O) :

50	pression, bar :	5,7
	teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	4
	teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	0,5
	température, degrés C :	120
	durée, min :	60
55	consistance, % en poids de matière sèche :	12

EP 0 649 938 A1

2e étape : étape au DTPA (étape Q) :

5	teneur en DTPA, g/100g pâte sèche :	0,16
	température, degrés C :	60
	durée, min :	60
	consistance, % en poids de matière sèche :	5

10

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

15	teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche :	1
	teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	1,3
	teneur en DTMPANa ₇ , g/100g de pâte sèche :	0,025
	teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	1
	température, degrés C :	90
20	durée, min :	120
	consistance, % en poids de matière sèche :	10

où DTMPANa₇ représente le sel heptasodique de l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylèneposphonique).

25 4e étape : étape à l'acide peracétique (étape Paa) :

30	teneur en CH ₃ CO ₃ H, g/100g pâte sèche :	2
	teneur en DTMPANa ₇ , g/100g de pâte sèche :	0,125
	température, degrés C :	90
	durée, min :	360
	consistance, % en poids de matière sèche :	10

35

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

40	teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche :	1
	teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	1
	teneur en silicate de Na 38 ° Bé, g/100g de pâte sèche :	3
	teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	1
	température, degrés C :	80
45	durée, min :	360
	consistance, % en poids de matière sèche :	20

En fin de séquence, après traitement, on a déterminé l'indice kappa, le degré de polymérisation et la blancheur de la pâte. L'indice kappa a aussi été mesuré après la troisième étape (P).

50 Les résultats obtenus ont été les suivants :

Exemple No	Blancheur finale ° ISO	Indice kappa après P1	Indice kappa final	DP final
5R	76,7	9,7	3,9	1050

55

où P1 symbolise la 1e étape P de la séquence (3e étape de la séquence).

EP 0 649 938 A1

Exemple 6 : (conforme à l'invention)

Le même échantillon de pâte qu'à l'exemple 5R a été blanchi au moyen de la séquence O X/Q P Paa P en mettant en oeuvre à l'étape X une quantité de xylanase dérivée de Bacillus pumilus PRL B12 correspondant à 5 XU/g de pâte sèche.

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

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

10

pression, bar :	5,7
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	4
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	120
durée, min :	60
consistance, % en poids de matière sèche :	12

15

20 2e étape : étape à l'enzyme et au DTPA (étape X/Q) :

25

teneur en xylanase, XU/g pâte sèche :	5
teneur en DTPA, g/100g pâte sèche :	0,16
température, degrés C :	60
durée, min :	60
consistance, % en poids de matière sèche :	5

30

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

35

teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche :	1
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	1,3
teneur en DTMPANa ₇ , g/100g de pâte sèche :	0,025
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	1
température, degrés C :	90
durée, min :	120
consistance, % en poids de matière sèche :	10

40

où DTMPANa₇ représente le sel heptasodique de l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylèneposphonique).

45 4e étape : étape à l'acide peracétique (étape Paa) :

50

teneur en CH ₃ CO ₃ H, g/100g pâte sèche :	2
teneur en DTMPANa ₇ , g/100g de pâte sèche :	0,125
température, degrés C :	90
durée, min :	360
consistance, % en poids de matière sèche :	10

55

EP 0 649 938 A1

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

5	teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche :	1
	teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	1
	teneur en silicate de Na 38 ° Bé, g/100g de pâte sèche :	3
	teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche :	1
	température, degrés C :	80
10	durée, min :	360
	consistance, % en poids de matière sèche :	20

En fin de séquence, après traitement, on a déterminé l'indice kappa, le degré de polymérisation et la blancheur de la pâte. L'indice kappa a aussi été mesuré après la troisième étape (P).

15 Les résultats obtenus ont été les suivants :

Exemple No	Blancheur finale ° ISO	Indice kappa après P1	Indice kappa final	DP final
20 6	79,2	8,7	3,2	1060

où P1 symbolise la 1e étape P de la séquence (3e étape de la séquence).

Revendications

25

1. Procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier chimique au moyen d'une séquence d'étapes de traitement caractérisé en ce que la séquence comprend au moins une étape avec au moins un peroxyacide (étape Å) et au moins une étape avec une enzyme provenant d'une bactérie du genre Bacillus (étape X) effectuées dans un ordre quelconque.

30

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins une étape de blanchiment exempte de peroxyacide et d'enzyme sépare l'étape Å de l'étape X.

35

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'aucune étape de blanchiment exempte de peroxyacide et d'enzyme ne sépare l'étape Å de l'étape X.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'étape X comprend au moins une xylanase.

40

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'étape X est effectuée en l'absence de toute cellulase.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la bactérie du genre Bacillus est de l'espèce pumilus.

45

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 et 4 à 6, caractérisé en ce que la séquence de blanchiment est sélectionnée parmi les séquences O Q X P Å P, O X Q P Å P, O X/Q P Å P, et O Xq P Å P.

50

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 et 4 à 6, caractérisé en ce que la séquence de blanchiment est sélectionnée parmi les séquences O X/Q P Paa P, O Xq P Paa P, O X/Q P C_A P et O Xq P C_A P.

55

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que la séquence de blanchiment est sélectionnée parmi les séquences O X/Q Paa P, O Xq Paa P, O X/Q C_A P et O Xq C_A P.

EP 0 649 938 A1

10. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 au blanchiment des pâtes kraft.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



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)
Y	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol.64, no.2, Août 1993, ATLANTA US page 224 RAGAUSKAS,A.J. ET AL. 'Effect of xylanase pretreatment procedures for nonchlorine bleaching.' * abrégé n. 2136 *	1,4,5	D21C9/16 D21C5/00 D21C9/10
Y	WO-A-92 03540 (NOVO NORDISK A/S) * page 8; exemples 9-10 *	1,4,5	
A	WO-A-92 15752 (INTEROX INTERNATIONAL S.A.) * le document en entier *	1,7	
A	TAPPI JOURNAL, vol.76, no.7, Juillet 1993, ATLANTA US pages 91 - 96 YANG, J.L. ET AL. 'Bleaching of eucalyptus kraft pulp with the EnZone process' * le document en entier *	1,4,5, 7-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			D21C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 20 Janvier 1995	Examinateur Bernardo Noriega, F
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			