

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 759 105 B2

(12)

NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la
décision concernant l'opposition:

10.10.2001 Bulletin 2001/41

(45) Mention de la délivrance du brevet:

02.12.1998 Bulletin 1998/49

(21) Numéro de dépôt: **95917403.8**

(22) Date de dépôt: **14.04.1995**

(51) Int Cl.7: **D21C 9/16**, D21C 9/10

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/FR95/00494

(87) Numéro de publication internationale:

WO 95/31599 (23.11.1995 Gazette 1995/50)

(54) **PROCEDE DE PREPARATION DE PATES A PAPIER CHIMIQUES DELIGNIFIEES ET BLANCHIES**

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DELIGNIFIZIERTEN UND GEBLEICHTEN CHEMISCHEN
ZELLSTOFFEN

METHOD FOR PREPARING DELIGNIFIED AND BLEACHED CHEMICAL PAPER PULPS

(84) Etats contractants désignés:

ES FR SE

(30) Priorité: **11.05.1994 FR 9405815**

(43) Date de publication de la demande:

26.02.1997 Bulletin 1997/09

(73) Titulaire: **Atofina**

92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:

• **DEVIC, Michel**

F-69110 Sainte-Foy-les-Lyon (FR)

• **SCHIRMANN, Jean-Pierre**

F-75011 Paris (FR)

(56) Documents cités:

EP-A- 0 087 553

EP-A- 0 402 335

EP-A- 0 578 304

WO-A-79/00861

WO-A-93/14262

• **D.H. Andrews et R.P. Singh, "Peroxide Bleaching" in "The Bleaching of Pulp", 3ème édition, TAPPI PRESS (1979), pages 211, 212, 240, 252, 253**

EP 0 759 105 B2

Description

[0001] L'invention concerne un procédé de préparation de pâte à papier chimique délignifiée et blanchie.

[0002] Les pâtes à papier chimiques ou pâtes chimiques sont celles obtenues par cuisson de matières lignocellulosiques notamment du bois. C'est ainsi que parmi les pâtes chimiques on distingue :

- les pâtes Kraft ou au sulfate,
- les pâtes au sulfite ou au bisulfite,
- les pâtes semi-chimiques ou au sulfite neutre,
- les pâtes après cuisson avec un solvant comme, celles obtenues par le procédé ORGANOSOLV,

[0003] (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA of Industrial Chemistry, 5th Edition, vol.A.18, 1991, pages 568 et 569).

- les pâtes sulfites-Anthraquinone
- les pâtes "Superbatch"

[0004] Tous les types de bois conviennent :

- les bois de résineux comme les diverses espèces de pins et sapins,
- les bois de feuillus comme par exemple le bouleau, le peuplier, le hêtre et l'eucalyptus.

[0005] D'une manière classique les pâtes chimiques obtenues par cuisson sont soumises à plusieurs étapes de traitement délignifiant et/ou de blanchiment.

[0006] Les premières étapes consistent à parfaire la délignification résultant de la cuisson. Les étapes suivantes sont des étapes de blanchiment.

[0007] A l'issue de ces traitements délignifiants et de blanchiment, les pâtes doivent présenter habituellement une blancheur d'au moins 88-90°ISO et un indice kappa très faible tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques, c'est à dire sans dégradation importante de la cellulose. Cette dégradation est décelable par la mesure de la viscosité de la pâte ou bien de son degré de polymérisation (DP). Le DP doit rester aussi élevé que possible.

[0008] Les définitions des termes utilisés ci-dessus et par la suite, répondent aux normes supplantes :

Blancheur : norme ISO 2470

Indice kappa : norme SCAN C1-59

Degré de polymérisation (DP) : norme SCAN C 15-12

[0009] Les premières étapes délignifiantes sont habituellement effectuées par des traitements avec du Chlore gazeux ou du Dioxyde de chlore.

[0010] Pour la préparation de pâtes sans chlore il a été proposé de remplacer les réactifs chlorés par d'autres agents oxydants. L'article de C.L Forber "Chlorine and chlorine dioxide replacements in kraft pulp bleaching : Emerging technologies or Laboratory curiosities ? , TAPPI PRESS, Atlanta, Georgia 1993", conclue qu'il existe plusieurs composés ayant une capacité de blanchiment suffisante pour remplacer le chlore pour la délignification mais que le remplacement du dioxyde de chlore pour le blanchiment ne semble pas réalisable, car aucun réactif ne présente l'efficacité et le coût du dioxyde de chlore.

[0011] Cet article montre en particulier les pouvoirs de délignification et de blanchiment comparés d'une série de réactifs comme le chlore, le dioxyde de chlore, l'oxygène, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et indique également les résultats obtenus généralement en terme d'indice kappa, de blancheur et de viscosité,

[0012] Ainsi l'oxygène seul a une capacité de délignification et pas sensiblement de blanchiment. Son facteur de remplacement du chlore (CRF) est de 5 et son utilisation entraîne une diminution d'environ de moitié de l'indice kappa (17 à partir de 35), la viscosité obtenue étant de 980 dm³/kg (environ 37 cps) et la blancheur de 34° ISO.

[0013] En comparaison l'utilisation du peroxyde d'hydrogène est connue à la fois dans la délignification et le blanchiment.

[0014] En délignification l'indice kappa diminue d'un peu moins de la moitié (20 à partir de 35), la viscosité obtenue étant de 900 et plus dm³/kg (environ 30 cps, et la blancheur de 45° ISO; on obtient 91° ISO pour une viscosité d'environ 600 et plus dm³/kg.

[0015] Pour abaisser l'indice kappa en dessous d'une valeur habituellement comprise entre 7 et 14, il est nécessaire de recourir à une deuxième étape de délignification pouvant être effectuée par de l'ozone (C. Chirat and Lachenal, Proceedings TAPPI, Pulping Conférence 1993, p. 717) ou bien par de l'acide peracétique, ou encore par de l'acide de Caro (F. Desprez, S. Devenyns, N Troughton. Proceedings TAPPI, Pulping Conference 1993, p. 443).

[0016] Un traitement par le peroxyde d'hydrogène, tel que décrit dans la demande de brevet EP 0578304 A1, ne permet de blanchir fortement que des pâtes dont l'indice kappa est inférieure à 5 dont la teneur en manganèse est inférieure ou égale à 3 p.p.m et dont la consistance est d'au moins 25 % en poids de matière sèche par rapport au poids total de la pâte. Ce traitement par H₂O₂ est effectué à une température revendiquée entre 50 et 140°C.

[0017] Cette teneur en manganèse inférieure ou égale à 3 p.p.m. est obtenue par un prétraitement par un acide ou un agent complexant ou séquestrant en milieu acide.

[0018] Les températures exemplifiées sont de 80, 90 et 120°C. A cette température de 120°C ne correspond aucune indication sur la pression régnant dans le milieu réactionnel.

[0019] Cette pression pourrait être la pression de vapeur d'eau saturante à la température indiquée.

[0020] L'ouvrage : "American Institute of Physics Handbook, Third Edition, Mc Graw-Hill Book Company, page 4-309 indique les pressions de vapeur d'eau saturante pour des températures comprises entre 100°C et 374,15°C, notamment environ 2 bars absolu pour 120°C et 3,6 bars absolu pour 140°C.

[0021] Par ailleurs, les exemples 18 à 21 de EP0578304A1 mettant en oeuvre une pâte chimique d'une consistance de 30 %, montrent que le DP décroît de 1180 à 1030 lorsque la blancheur finale augmente de 89,8 à 92,6° ISO.

[0022] La demande de brevet EP0577157A2 décrit un procédé de blanchiment d'une pâte ayant une consistance de 5 à 20 %, par du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, à une pression inférieure à 25 bars et de préférence inférieure à 14 bars.

[0023] Ce procédé nécessite cependant un prétraitement par l'ozone sous pression.

[0024] La description et les figures ne font pas état des moyens de chauffage et l'on peut supposer que le traitement par

[0025] H₂O₂ est effectué à la même température ambiante que le prétraitement par l'ozone.

[0026] L'article de P. Tibbling et B. Dillner, présenté à la 25ème conférence EUCEPA à Venne en 1993, montre que le blanchiment par H₂O₂ en milieu alcalin, à une température de 90 à 110°C et sous une pression de 5 bars, permet de blanchir des pâtes d'indice kappa 12 jusqu'à 85-86° ISO de blancheur et des pâtes d'indice kappa 7 jusqu'à 90° ISO de blancheur.

[0027] Cependant, les gains de blancheurs entraînent une diminution notable de la viscosité (dm³/kg) de ces pâtes. La figure 2 montre que la viscosité décroît de 890 à 760 lorsque la blancheur ISO augmente de environ 78,3 à environ 84,7. De plus, une augmentation de la température de 100 à 110°C ne semble produire aucune effet significatif.

[0028] Le document DUOPLAN OY, KVAERNER de B. Dillner, "Chemicals dry solids and solid waste in a low effluent bleach mill, Study review meeting, Helsinki, February 16, 1994", montre que des blanchiments PO effectués à 105°C sous une pression de 5 à 10 bars ne conduisent pas à des effets significatifs de la pression. Cependant la viscosité décroît de 970 à 800 lorsque la blancheur augmente de 73 à 87° ISO.

[0029] Le traitement de pâtes à papier par le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin et en présence d'un silicate a fait l'objet de nombreuses publications.

[0030] Ainsi la demande de brevet WO-A-93/14262 décrit un procédé de blanchiment d'une pâte selon lequel la pâte préalablement délignifiée, jusqu'à un indice de Kappa inférieur à 9,5, est prétraitée par un agent complexant en milieu acide, puis soumise à une étape de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en présence d'un silicate et à une température inférieure à 100°C. La pression à laquelle est effectuée le blanchiment n'est pas indiquée.

[0031] Le procédé de blanchiment par le peroxyde d'hydrogène, en milieu alcalin, en présence du silicate de sodium à une température de 50 à 100°C et sous une pression d'oxygène de 1 à 10 bars, divulgué dans la demande de brevet EP-A-0087553, ne permet d'obtenir qu'une pâte semi-blanchie et ayant une teneur élevée en lignine.

[0032] La demande de brevet WO-A-79/00861 décrit un procédé de blanchiment de pâte à papier selon lequel la pâte préalablement imprégnée de produits chimiques subit un traitement par le peroxyde d'hydrogène à une température comprise entre 100 et 150°C et à une pression différentielle de 5 à 400 KPa de vapeur contenant moins de 1 % d'oxygène. Ce document ne fait pas état de l'indice de Kappa de la pâte avant et après traitement.

[0033] Le but de la présente invention est de fournir un procédé de préparation de pâtes à papier chimiques délignifiées et blanchies ayant un DP élevé, en utilisant de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène comme agents oxydants et en effectuant toutes les étapes. de traitement du procédé dans des milieux réactionnels à pH basique. Ce procédé a également comme but d'éviter toute étape mettant en oeuvre un dérivé chloré comme par exemple le chlore ou le dioxyde de chlore et d'éviter également toute étape de traitement avec d'autres agents oxydants notamment l'ozone ou les peracides.

[0034] Ce but est atteint selon la présente invention par un procédé de préparation de pâte à papier chimique délignifiée et blanchie suivant lequel on soumet une pâte lignocellulosique obtenue par une cuisson à la séquence des traitements suivants :

- a) un traitement délignifiant par l'oxygène, suivi
- b) d'un traitement par un agent complexant ou séquestrant des métaux de transition suivi d'un lavage, puis
- c) d'un traitement par le peroxyde d'hydrogène, en présence de silicate de métal alcalin, caractérisé en ce que le

traitement par le peroxyde d'hydrogène est effectué à une température t supérieure à 100°C et à une pression p supérieure à 1,5 fois la pression de la vapeur d'eau saturante à la température t , et que toutes les étapes de traitement du procédé sont effectuées dans des milieux réactionnels à pH basique.

- 5 **[0035]** Ce procédé permet de préparer des pâtes ECF et TCF sans avoir recours à d'autres agents oxydants que l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène.
- [0036]** Le traitement à l'oxygène (a) ou délignification à l'oxygène est maintenant largement employé, dans l'industrie papetière et en particulier pour l'élaboration des pâtes TCF et ECF comme l'indique par exemple, l'article de "Van Lierop, B, Oxygen delignification, Workshop on Emerging Pulping and Chlorine-free Technology, RALEIGH N.C., March 10 1-4, 1993)".
- [0037]** La délignification est limitée généralement à 50% (telle que mesurée par l'indice kappa) car au delà de cette limite la sélectivité de l'oxygène en milieu de pH alcalin chute fortement et la cellulose est attaquée entraînant une diminution préjudiciable du degré de polymérisation (DP). Les conditions de l'étape (a) du procédé selon l'invention sont celles connues et utilisées dans l'industrie papetière.
- 15 **[0038]** Une ou plusieurs étapes de lavage de la pâte peuvent être ajoutées à la fin du traitement à l'oxygène en milieu de pH alcalin.
- [0039]** Le traitement à l'oxygène peut aussi être effectué en plusieurs étapes successives à l'oxygène, séparées par des étapes de lavage.
- [0040]** Le traitement complexant ou séquestrant (b) selon la présente invention est effectué au moyen d'un agent complexant ou séquestrant des métaux de transition, comme par exemple le DTPA, (Diéthylènetriaminépentaacétate de sodium), l'EDTA (éthylènediaminetétraacétate de sodium), les sels des acides phosphoniques.
- 20 **[0041]** Plusieurs agents peuvent être combinés pour augmenter l'efficacité du traitement vis à vis d'un plus grand nombre de métaux.
- [0042]** Avantagusement, la quantité d'agent complexant ou séquestrant est de 0,1 % à 1 % en poids par rapport à la matière sèche contenue dans la pâte. De préférence cette quantité est de 0,25 à 0,5%.
- 25 **[0043]** Les quantités des produits et réactifs, sauf si précisé autrement, sont toujours exprimées en pour cent en poids par rapport au poids de la matière sèche de la pâte ou de la pâte considérée à l'état sec.
- [0044]** La consistance de la pâte est exprimée en pour cent en poids de matière sèche par rapport au poids total de la pâte.
- 30 **[0045]** Le traitement b) est effectué en un milieu ayant un pH alcalin.
- [0046]** Avantagusement, le pH de la pâte pendant le traitement b) est inférieur ou égal à 12,5.
- [0047]** De préférence, le pH en b) est de 8,5 à 9,5. Le pH alcalin pendant le traitement en b) est obtenu soit par l'alcalinité résiduelle de la pâte à l'issue du traitement à l'oxygène, soit par l'alcalinité de l'agent complexant ou séquestrant, soit encore par l'addition d'une base par exemple NaOH.
- 35 **[0048]** Pour la plupart des pâtes, l'alcalinité résiduelle de la pâte combinée à celle du DTPA permet d'obtenir un pH voisin de 9 sans addition de soude.
- [0049]** De préférence, la teneur en manganèse de la pâte avant le traitement au peroxyde d'hydrogène c) ne dépasse pas 5 p.p.m. en poids par rapport au poids de matière sèche de cette même pâte.
- [0050]** La température du traitement b) est généralement de 20 à 100°C et la température préférée de 60 à 90°C .
- 40 **[0051]** La durée du traitement b) est généralement de 1 à 30 minutes et de préférence de 5 à 15 minutes.
- [0052]** La consistance de la pâte pendant le traitement b) est généralement de 2 à 25 % et la consistance préférée est de 4 à 12%.
- [0053]** A l'issue du traitement complexant, la pâte est lavée à l'eau. Le lavage est effectuée selon les techniques connues de l'industrie papetière avec de l'eau chaude ou froide.
- 45 **[0054]** D'une manière surprenante, le fait d'opérer le traitement c) sous pression permet de minimiser l'attaque de la matière cellulosique de la pâte, et de conserver un DP élevé, à la différence des résultats obtenus dans l'art antérieur.
- [0055]** Avantagusement, l'indice kappa de la pâte avant traitement au peroxyde d'hydrogène ne dépasse pas 17. En effet, le procédé permet alors, en une étape finale P, d'obtenir une pâte délignifiée et de forte blancheur utilisable directement pour la fabrication du papier.
- 50 **[0056]** Avantagusement, la pression p est de 5 à 200 bars absolus. Cette gamme de pression permet d'observer un avantage sur le maintien d'un DP élevé lors de la réalisation du procédé selon l'invention.
- [0057]** De préférence, pour des raisons pratiques de mise en oeuvre la pression p est de 25 à 50 bars absolus.
- [0058]** Avantagusement, le silicate de métal alcalin est du silicate de sodium.
- 55 **[0059]** Lorsque on utilise du silicate de sodium, on préfère pour des raisons de commodités, utiliser de 0,5 à 10 % en poids d'une solution commerciale à 38° Bé par rapport au poids de la matière sèche, et mieux encore de 4 à 8 % en poids de cette solution.
- [0060]** Avantagusement, la température réactionnelle t est de 110°C à 180°C . La gamme préférée de t est de 130°C à 160°C .

[0061] Avantageusement, la pâte, lors du traitement au peroxyde d'hydrogène, a une consistance de 4 à 35 % en poids de matière sèche par rapport au poids total de la pâte humide. Le procédé peut être réalisé efficacement à de faibles consistances environ de 4 à environ 10 % et le milieu réactionnel très fluide, peut être aisément déplacé par pompage en évitant tout colmatage.

[0062] De préférence, la consistance est de 10 à 20 %. Cette gamme de consistance permet d'optimiser le rendement du procédé.

[0063] Avantageusement, le traitement au peroxyde d'hydrogène a une durée de 1 minute à 3 heures. La durée varie en sens inverse de l'augmentation de la température.

[0064] De préférence la durée est de 15 minutes à 1 heure. Ces durées relativement courtes permettent l'augmentation du rendement horaire de la fabrication de la pâte délignifiée et blanchie.

[0065] Avantageusement, selon la pâte initiale utilisée et la température du procédé le peroxyde d'hydrogène est engagé à raison de 0,5 à 10 % en poids par rapport au poids de la matière sèche de la pâte.

[0066] La mise en oeuvre de l'étape c) de délignification et de blanchiment selon l'invention s'effectue d'une manière continue ou discontinue (batch) au moyen des appareils généralement employés dans l'industrie papetière pour la cuisson des pâtes et permettant de maintenir la pâte imprégnée de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène et de silicate de sodium, à une pression et à une température élevée pendant la durée choisie. Après ce traitement c) la pâte est décomprimée, refroidie et lavée avec de l'eau.

[0067] Par exemple, le blanchiment en batch de la pâte à haute consistance (20 à 30 %) peut être effectué de la manière suivante :

[0068] La pâte est mélangée à froid avec le peroxyde d'hydrogène et le silicate de sodium et de l'eau de manière à obtenir la consistance choisie, puis introduite dans un autoclave en acier inoxydable de manière à le remplir le plus complètement possible. Après fermeture de l'autoclave, une petite quantité d'eau est pompée jusqu'à ce que l'on obtienne une pression d'une dizaine de bars puis la température est portée à la température choisie pendant le temps choisi. Pendant la phase de montée en température la dilatation des liquides provoque une augmentation de pression. Cette augmentation peut être contrôlée par l'écoulement d'un peu de la phase liquide pendant le chauffage.

[0069] Par exemple, le blanchiment en continu de la pâte à basse consistance (8-10%) peut être effectué de la manière suivante :

[0070] La pâte prétraitée DTPA est lavée et mélangée avec le peroxyde d'hydrogène le silicate et de l'eau pour avoir une consistance de 8 à 10 % permettant à la pâte d'être pompable.

[0071] Le mélange est alors introduit sous pression, par une pompe haute pression dans le réacteur par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur qui porte le mélange à la température choisie. A la sortie du réacteur tubulaire dont la longueur est calculée de manière à assurer la durée du blanchiment choisie, la pâte blanchie est décomprimée et refroidie par dilution avec de l'eau puis est lavée.

[0072] Des dispositifs annexes comme des échangeurs de chaleur et des cyclones récupérateurs de vapeur peuvent être ajoutés pour récupérer et valoriser la chaleur et la pression de la pâte à l'issue du blanchiment.

[0073] La présente invention fournit une nouvelle séquence O-Q_{basique}-P, l'étape P étant nouvelle en soit.

[0074] Cette séquence présente des avantages techniques car dans les techniques de l'art antérieur il est nécessaire d'effectuer une complexation ou séquestration des métaux en milieu acide pour pouvoir effectuer un blanchiment à des degrés élevés, au peroxyde d'hydrogène.

[0075] La demande de brevet EP578304A, déjà citée ci-dessus, montre qu'un traitement en milieu acide à pH contrôlé est nécessaire avant de pouvoir effectuer l'étape finale au peroxyde d'hydrogène. Tous les exemples de EP578304 font état d'un traitement complexant à pH acide ou bien d'un lavage acide à pH 5 avant le blanchiment final.

[0076] Par ailleurs, D. Lachenal et al., "Optimization of bleaching sequences using peroxide as first stage, 1982, International Pulp Bleaching Conference, TAPPI Proceedings p 145-150, montrant (table 4, p. 147) qu'un prétraitement acide permet aussi d'améliorer la délignification de la pâte pendant le blanchiment au peroxyde.

[0077] La présente invention permet d'obtenir d'excellent résultat en matière de blanchiment sans nécessiter un milieu acide à l'étape b) contrairement à l'enseignement général de l'art antérieur.

[0078] Le fait de pouvoir effectuer le traitement b) en milieu basique est d'un grand intérêt industriel car cela évite deux changements de pH pendant la séquence. En effet, à l'issue du traitement alcalin à l'oxygène, le pH de la pâte est basique même après plusieurs lavages à l'eau, et cela permet d'éviter une deuxième neutralisation de l'acidité du traitement complexant par de la soude.

[0079] Enfin, cette séquence permet de supprimer les problèmes de corrosion en milieu acide des appareillages en acier et réduit les problèmes concernant le traitement des acides et sels résiduels pour le respect de l'environnement.

[0080] L'étape c) pratiquée selon les caractéristiques de l'invention permet grâce à la mise en oeuvre d'une pression p supérieure à la pression de vapeur d'eau saturante d'éviter toute évaporation notable des réactifs liquides.

[0081] Dans les procédés classiques, pour les températures dépassant 100°C, la pression résulte d'un équilibre liquide-vapeur qui s'établit après la vaporisation d'une partie de la phase liquide pendant le chauffage. La combinaison silicate/ haute température/pression p, permet d'obtenir d'une manière inattendue une délignification importante tout

en conservant un bon DP pour la pâte. On obtient donc ainsi une attaque de la lignine avec une sélectivité comparable à celle du chlore gazeux ou du dioxyde de chlore.

[0082] Le procédé selon la présente invention permet donc d'obtenir la délignification et le blanchiment quasiment complet de pâtes chimiques après cuisson en seulement 3 étapes et en n'utilisant que des agents oxydants peu coûteux à savoir l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène.

[0083] L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples, des tableaux I à X, et des figures 1 à 8 sur les planches 1/8 à 8/8 suivants.

Exemples

[0084] Les exemples 1 à 46 qui figurent dans les tableaux I à X, ont été effectués à partir de trois pâtes chimiques d'origine industrielle obtenues par cuisson kraft et traitement à l'oxygène.

[0085] Le traitement à l'oxygène des pâtes a été effectué selon les conditions classiques à 10 % de consistance, sous une pression d'oxygène de 3,5 bars, à une température de 95°C et pendant une durée de 60 à 90 minutes selon la nature du bois.

[0086] Les caractéristiques de ces pâtes sont rapportées ci-dessous dans le tableau A:

Tableau A

Nature de la pâte après cuisson et traitement à l'oxygène	pH de la Pâte	Consistance en %	Indice Kappa	DP	Blancheur °ISO
Kraft Résineux (KR)	9,4	27	13,1	1010	34,5
Kraft feuillus (KFI)	8,7	31	9,2	1160	53,7
Kraft feuillus (KFII)	9,6	28	7,4	1170	44,9

[0087] Mode opératoire général de tous les exemples (sauf mention contraire):

a) Traitement complexant

[0088] La pâte choisie du tableau A est mise en suspension à 10 % de consistance avec 0,5 % de DTPA (solution commerciale à 40 % en poids de DTPA de sodium dans l'eau) et chauffée 15 minutes (0,25 heure) à 90°C.

[0089] Le pH final est de 9 à 9,6 selon la pâte choisie.

[0090] La pâte choisie est alors filtrée et lavée à l'eau déminéralisée

b) Blanchiment sous pression

[0091] La pâte recueillie en a) est mélangée à température ambiante avec la charge de peroxyde d'hydrogène, de silicate de sodium et d'eau déminéralisée nécessaire pour obtenir la consistance choisie pour l'essai, puis le milieu réactionnel ainsi obtenu est placé dans un autoclave en acier inox qui est complètement rempli par la pâte en réduisant le plus possible l'espace mort. Quelques cm³ d'eau déminéralisée sont pompés dans l'autoclave pour atteindre la pression choisie. L'autoclave est alors chauffé à la température t pendant la durée choisie.

[0092] Le chauffage a pour effet d'augmenter la pression interne. Afin de maintenir la pression à la valeur réactionnelle choisie, on ouvre par intermittence la vanne de fermeture de l'autoclave pour laisser s'échapper quelques cm³ de liquide. Après réaction, l'autoclave est refroidi et ouvert, la pâte est recueillie sur un filtre et lavée avec de l'eau déminéralisée. On effectue alors les mesures de la blancheur, de l'indice kappa et du DP selon les normes ISO de l'industrie papetière, rappelées ci-dessus.

[0093] Discussion des résultats obtenus: dont certains sont comparatifs

1) Influence de la quantité de silicate de sodium sur la blancheur obtenue et le DP

[0094] Le tableau I montre les essais 1, 2, 3, 4 et 5 effectués sur la pâte KFI.

[0095] Le tableau II montre les essais 6, 7, 8, 9, 11, 10, 12 et 13 effectués sur la pâte KFII.

[0096] Les figures 1, 2, 3 basées sur les essais ci-dessous, montrent bien l'effet bénéfique très important du silicate de sodium et cet effet est d'autant plus important que la température de blanchiment est élevée.

[0097] La courbe 2 par exemple montre que pour une température de 150°C et à 25 bars l'addition de 2 % de silicate permet de gagner 10 points de blancheur ISO.

[0098] La comparaison de l'essai 1 (comparatif 0% de silicate) et de l'essai 4 (8 % de silicate) montre qu'en plus du

gain en blancheur très élevé (73,5 à 89,2° ISO) le degré de polymérisation de la pâte est pratiquement conservé avec le silicate (DP = 1100) tandis que dans les mêmes conditions mais sans silicate, le DP de la pâte chute à 148. L'addition de 2 % de silicate (essai 2) permet de relever beaucoup la blancheur (85,4° ISO) mais le DP reste faible (DP = 372). Avec 4 % de silicate le DP chute un peu moins (essai 3, DP = 720).

2) Influence de la pression et de la température sur la blancheur

[0099] Le tableau III montre les essais 14, 15, 16, 17, 18, 19, 4, 20, 21, effectués sur la pâte KFI.

[0100] Les tableaux IV et X montrent les essais 13, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 45 et 46 effectués sur la pâte KFII.

[0101] Les figures 4, 5 et 6 basées sur les essais ci-dessous montrent bien l'effet bénéfique de la pression.

[0102] On constate que c'est surtout de 5 à 50 bars que l'effet est le plus important. Il est donc préférable de dépasser 5 bars de pression. Cet effet est reconnaissable de 110°C à 150°C.

[0103] Les courbes 5 et 6 montrent également que pour une même pâte et pour des conditions par ailleurs identiques, une augmentation de la température augmente la blancheur.

[0104] La mise en oeuvre de très hautes températures de blanchiment comme 170°C permet d'obtenir de très hauts degrés de blancheur ISO. Ce résultat contraste avec les constatations du blanchiment des pâtes mécaniques pour lesquelles les meilleures blancheurs sont obtenues à des températures comprises entre 60 et 90°C.

3) Influence de la quantité de peroxyde d'hydrogène

[0105] Le Tableau V montre les essais 28, 4, 29, 30 effectués sur la pâte KFI.

[0106] La figure 7 basée sur les essais ci-dessus montre un effet notable jusqu'à 8 % en poids de H₂O₂ engagé dans le milieu réactionnel.

4) Relation entre la blancheur et le DP

[0107] Les essais du Tableau I permettront de tracer la courbe DP en fonction de la blancheur ° ISO. On remarque que les viscosités augmentent lorsque la blancheur augmente, pour une température de 130°C et une pression de 100 bars absolus. Ce résultat est nouveau et inattendu par rapport à l'enseignement de l'art antérieur cité précédemment. En effet, il n'était pas prévisible qu'en présence de silicate, le silicate de sodium permettrait de conserver un bon DP dans les conditions de température élevée et de forte pression.

[0108] Le tableau VI montre les essais effectués sur la pâte KFII (essais 31, 32, 33, 34, 35).

[0109] Le tableau VII montre des essais effectués sur la pâte KFI (essais 36, 37, 20, 38).

[0110] Le tableau VIII montre des essais effectués sur la pâte KFI (essais 39, 21, 40, 2, 41, 45, 46).

[0111] Le tableau IX montre des essais effectués sur la pâte KR (essais 42, 43, 44).

- Les essais 34 et 35 du tableau VI montrent que l'addition de magnésium (1 % de sulfate de magnésium) a un effet néfaste sur le tableau.

- Les essais 31 et 32 du tableau VI montrent que l'addition de soude (1 % de NaOH) a un effet néfaste de blancheur.

- L'essai 36 du tableau VII et l'essai 46 du tableau X montrent que l'addition d'une quantité supplémentaire de DTPA pendant l'étape b) de l'action de H₂O₂, améliore très faiblement la blancheur.

[0112] L'essai comparatif 39 du tableau VIII, effectué à pression atmosphérique et à basse température (90°C) conduit à une blancheur bien inférieure (79,2° ISO) à celle obtenue avec les mêmes quantités de réactifs de l'essai 31 (88,6° ISO).

[0113] L'essai 38 du tableau VII effectué à basse température mais à haute pression donne pour les mêmes quantités de réactifs une blancheur meilleure (81,9° ISO) mais bien inférieure à celle obtenue par les conditions de la présente invention (essai 31 du tableau VI, 150°C, 100 bars, 88,6° ISO).

[0114] L'essai 41 du tableau VIII effectué dans les mêmes conditions expérimentales que l'essai 4 du tableau I, mais à une consistance de 9,5 % au lieu de 20 %, montre que même à faible consistance (pâte pompable) le blanchiment demeure efficace, ce qui n'est pas le cas pour l'action de H₂O₂ à pression atmosphérique.

[0115] Le tableau IX montre les essais effectués sur la pâte kraft de résineux KR à très faible blancheur initiale 34,5° ISO. L'essai 44 montre que les conditions de l'invention (température de 150°C, pression de 100 bars, et 8 % de silicate) permettent d'obtenir une forte blancheur (89,0° ISO) soit un gain de 54,5° ISO et une délignification presque complète (indice kappa égal à 1,2). L'essai 43 montre qu'avec 4 % de H₂O₂ on obtient encore un gain de 43,8° ISO.

[0116] Les essais 23, 26 et 45 montrent que pour une même pâte l'efficacité du blanchiment augmente avec la température. A 170°C on obtient une blancheur de 88,3° ISO en seulement 20 minutes de chauffage.

TABLEAU I

Essai N°	Temps en heures	T en °C	Consistance en %	Agent complexant en %	H ₂ O ₂ en %	Silicate 38° Bè en %	Pression de la réaction en bars	pH final	Kappa	DIP	Blanc ISO %
1*	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,9	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	0	100	3,5	1,5	148	73,5
2*	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,8	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	2	100	4,2	1,9	372	85,4
3*	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,1	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	4	100	6,4	3,5	720	87,8
4	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,9	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	8	100	8,2	4,3	1100	89,2
5	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,8	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	12	100	8,6	4,03	1094	89,6

* Essai comparatif

TABLEAU II

Essai N°	Temps en heures	T en °C	Consistance en %	Agent complexant en %	H ₂ O ₂ en %	Silicate 38° Bé en %	Pression de la réaction en bars	pH final	Kappa	Blanc ISO %
6*	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,3	--	--
	b) 0,50	150	20	--	4	0	25	4,1	1,1	74,4
7*	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,3	--	--
	b) 0,50	150	20	--	4	2	25	5,1	1,2	84,7
8*	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,4	--	--
	b) 0,50	150	20	--	4	4	25	7	2,2	85,5
9	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,3	--	--
	b) 0,50	150	20	--	4	8	25	7,5	2,8	86,5
10*	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,4	--	--
	b) 2	110	20	--	4	0	5	4,5	1,9	72,6
11*	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,5	--	--
	b) 2	110	20	--	4	2	5	6,6	2,9	80,0
12	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,5	--	--
	b) 2	110	20	--	4	4	5	7,6	3,6	82,0
13	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,5	--	--
	b) 2	110	20	--	4	8	5	9	3,5	83,5

* Essai comparatif

TABLEAU III

Essai N°	Temps en heures	T en °C	Consistance en %	Agent complexant en %	H ₂ O ₂ en %	Silicate 38° Bé en %	Pression de la réaction en bars	pH final	Kappa	DP	Blanc ISO %
14	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	-	-	-	8,9	-	-	-
	b) 1	130	20	-	4	8	2,5-3	7,9	4,2	1170	87,1
15	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	-	-	-	8,8	-	-	-
	b) 1	130	20	-	4	8	5	8	4,4	-	86,9
16	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	-	-	-	8,9	-	-	-
	b) 1	130	20	-	4	8	12	8	4,3	-	87,3
17	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	-	-	-	8,9	-	-	-
	b) 1	130	20	-	4	8	15	7,9	4,4	-	87,6
18	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	-	-	-	8,9	-	-	-
	b) 1	130	20	-	4	8	20	7,8	4,1	-	88,6
19	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	-	-	-	8,9	-	-	-
	b) 1	130	20	-	4	8	50	7,9	4,2	-	88,9
4	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	-	-	-	8,9	-	-	-
	b) 1	130	20	-	4	8	100	8,2	4,3	1100	89,2
20*	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	-	-	-	9,1	-	-	-
	b) 1	130	20	-	4	4	10	7	4,1	936	85,6
21*	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	-	-	-	9	-	-	-
	b) 1	130	20	-	4	4	200	6,2	3,05	710	87,5

* comparatif

TABLEAU IV

Essai N°	Temps en heures	t en °C	Consistance en %	Agent complexant en %	Il ₂ O ₃ en %	Silicate 38° Bx en %	Pression de la réaction en bars	pH final	Kappa	Blanc ISO %
13	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	—	—	—	9,5	—	—
	b) 2	110	20	—	4	8	5	9	3,5	83,5
22	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	—	—	—	9,6	—	—
	b) 2	110	20	—	4	8	25	8,9	3,5	85,1
23	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	—	—	—	9,5	—	—
	b) 2	110	20	—	4	8	50	9,2	3,3	86,0
24	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	—	—	—	9,6	—	—
	b) 1	150	20	—	4	8	5	7,6	2,9	85,6
25	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	—	—	—	9,6	—	—
	b) 0,5	150	20	—	4	8	15	7,8	2,8	87,1
26	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	—	—	—	9,6	—	—
	b) 0,5	150	20	—	4	8	35	7,7	2,7	88,0
27	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	—	—	—	9,6	—	—
	b) 0,5	150	20	—	4	8	50	7,5	2,7	87,9

TABLEAU V

Essai N°	Temps en heures	t en °C	Consistance en %	Agent complexant en %	H ₂ O ₂ en %	Silicate 38° Lié en %	Pression de la réaction en bars	pH final	Kappa	DP	Blanc ISO %
28	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,8	--	--	--
	b) 1	130	20	--	2	8	100	8,1	4,4	1256	86,4
29	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,9	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	8	100	8,2	4,3	1100	89,2
29	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,1	--	--	--
	b) 1	130	20	--	8	8	100	7,4	3,3	830	91,2
30	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,8	--	--	--
	b) 1	130	20	--	12	8	100	7,1	3,1	792	91,2

TABLEAU VI

Essai N°	Temps en heures	t en °C	Consistance en %	Agent complexant en %	H ₂ O ₂ en %	NaOH en %	Silicate 38° B %	Pression de la réaction en bars	Autres Produits en %	pH final	Kappa	DP	Blanc ISO %
31*	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	--	--	9	--	--	--
	b) 0,5	150	20	--	4	--	4	100	--	6,2	2,6	610	88,6
32	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	--	--	8,9	--	--	--
	b) 0,5	150	20	--	4	1	4	100	--	9	--	--	85,6
33*	a) 0,50	90	3,7	DTPA 0,5	--	--	--	--	acide acétique	6-7,2	--	--	--
	b) 0,50	150	20	--	4	--	4	100	--	6,1	2,3	--	88,8
34*	a) 0,50	90	15	DTPA 0,5	--	--	--	--	H ₂ SO ₄	6-7,3	--	--	--
	b) 0,50	150	20	--	--	2	4	100	--	5,4	1,7	--	89,2
35*	a) 0,50	90	3	DTPA 0,5	--	--	--	--	H ₂ SO ₄	6-7,2	--	--	--
	b) 0,50	150	20	--	--	--	4	100	MgSO ₄	5,4	--	--	82,1

* comparatif

TABLEAU VII

Essai N°	Temps en heures	t en °C	Consistance en %	Agent complexant %	H ₂ O ₂ en %	Silicate 38° B %	Pression de la réaction en bars	pH final	Kappa	DP	Blanc ISO %
36	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9	--	--	--
	b) 0,5	150	20	0,2	4	4	100	7,2	2,8	--	88,7
37	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,1	--	--	--
	b) 0,5	130	20	--	4	4	100	7,2	5	1090	85,3
* 20	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,1	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	4	10	7	4,1	926	85,6
38*	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9	--	--	--
	b) 2	90	20	--	4	4	100	8,5	5,4	--	81,9

* Essai comparatif

TABLEAU VIII

Essai N°	Temps en heures	t en °C	Consistance en %	Agent complexant en %	H ₂ O ₂ en %	Silicate 38° Bé en %	Pression de la réaction en bars	pH final	Kappa	DP	Blanc ISO %
39*	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9	--	--	--
	b) 2	90	20	--	4	4	1	8,7	5,3	--	79,2
* 21	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	4	200	6,2	3,05	710	87,5
40	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9	--	--	--
	b) 0,5	150	20	--	4	8	10	7,6	3,7	1010	89,0
* 2	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,8	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	2	100	4,2	1,9	372	85,4
41	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,8	--	--	--
	b) 1	130	9,5	--	4	8	100	8,6	4,15	--	87,2

* Essai comparatif

TABLEAU IX

Essai N°	Temps en heures	t en °C	Consistance en %	Agent complexant en %	H ₂ O ₂ en %	Silicate 38° Bé en %	Pression de la réaction en bars	pH final	Kappa	Blanc ISO %
42*	a) 0,25	90	10	0,5	--	--	--	9,4	--	--
	b) 1	130	20	--	8	8	100	6,6	2	87,3
43	a) 0,25	90	10	0,5	--	--	--	9,4	--	--
	b) 0,5	150	20	--	4	8	10	7,1	2,6	78,3
44*	a) 0,25	90	10	0,5	--	--	--	9,6	--	--
	b) 0,5	150	20	--	8	8	100	6,4	1,2	89,0

* comparatif

TABLEAU X

Essai N°	Temps en heures	t en °C	Consistance en %	Agent complexant en %	H ₂ O ₂ en %	Silicate 38° Bé en %	Pression de la réaction en bars	pH final	Kappa	Blanc ISO %
45*	a) 0,25	90	10	0,5	--	--	--	9,5	--	--
	b) 0,5	170	20	--	4	8	35	7	--	88,3
46	a) 0,25	90	10	0,5	--	--	--	9,5	--	--
	b) 0,5	150	20	0,5	4	8	35	7,7	--	87,8

* comparatif

Revendications

- Procédé de préparation de pâte à papier chimique délignifiée et blanchie suivant lequel on soumet une pâte lignocellulosique obtenue par une cuisson à la séquence des traitements suivants :
 - un traitement délignifiant par l'oxygène, suivi
 - d'un traitement par un agent complexant ou séquestrant des métaux de transition suivi d'un lavage, puis
 - d'un traitement par le peroxyde d'hydrogène, en présence de silicate de métal alcalin **caractérisé en ce que** le traitement par le peroxyde d'hydrogène est effectué, à une température t supérieure à 100°C et à une pression p supérieure à 1,5 fois la pression de la vapeur d'eau saturante à la température t, et que toutes les étapes de traitement du procédé sont effectuées dans des milieux réactionnels à pH basique.
- Procédé suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que** le pH alcalin de la pâte pendant le traitement b) est inférieur ou égal à 12,5.
- Procédé suivant la revendication 2, **caractérisé en ce que** le pH alcalin du traitement b) est de 8,5 à 9,5.

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'agent complexant ou séquestrant est le DTPA.
5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'agent complexant ou séquestrant est engagé dans le traitement b) en une quantité de 0,1 à 1 % en poids par rapport au poids de matière sèche de la pâte ainsi traitée.
6. Procédé suivant la revendication 5, **caractérisé en ce que** ladite quantité est de 0,25 à 0,5 %.
7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la teneur en manganèse de la pâte avant traitement au peroxyde d'hydrogène ne dépasse pas 5 p.p.m. en poids par rapport au poids de matière sèche.
8. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la pression p est de 5 à 200 bars absolus.
9. Procédé suivant la revendication 8, **caractérisé en ce que** la pression p est de 25 à 50 bars absolus.
10. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le silicate de métal alcalin est du silicate de sodium.
11. Procédé suivant la revendications 10, **caractérisé en ce que** le silicate de sodium est ajouté sous la forme de 0,5 à 10% en poids d'une solution aqueuse à 38° Bé par rapport au poids de la matière sèche.
12. Procédé suivant la revendication 11, **caractérisé en ce que** le poids de la solution aqueuse à 38° Bé est de 4 à 8% en poids par rapport au poids de la matière sèche.
13. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** la température t est de 110°C à 180°C.
14. Procédé suivant la revendication 13, **caractérisé en ce que** la température t est de 130°C à 160°C.
15. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que** la pâte, lors du traitement au peroxyde d'hydrogène, a une consistance de 4 à 35% en poids de matière sèche.
16. Procédé suivant la revendication 15, **caractérisé en ce que** la consistance est de 10 à 20% en poids de matière sèche.
17. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce que** le traitement au peroxyde d'hydrogène à une durée de 1 minute à 3 heures.
18. Procédé suivant la revendication 17, **caractérisé en ce que** la durée est de 15 minutes à 1 heure.
19. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce que** le peroxyde d'hydrogène est engagé à raison de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids de la matière sèche.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer delignifizierten und gebleichten chemischen Papiermasse (Zellstoffmasse), dem zufolge man eine durch Kochen erhaltene Holzzellulosemasse der folgenden Behandlungsabfolge unterwirft:
 - a) Behandlung zur Entfernung des Lignins (Delignifizierungsbehandlung) mittels Sauerstoff, dann
 - b) Behandlung mit einem Komplexbildungsreagenz oder Chelatbildner (Maskierungsreagenz) für Übergangsmetalle mit nachfolgendem Waschschriff; anschließend
 - c) Behandlung mittels Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Alkalimetallsilikats;
- dadurch gekennzeichnet, daß** die Wasserstoffperoxidbehandlung bei einer Temperatur t von mehr als 100 °C und bei einem Druck p von mehr als dem 1,5fachen des Sättigungsdampfdrucks von Wasser bei der Temperatur t durchgeführt wird, und daß alle Behandlungsschritte des Verfahrens in einem Reaktionsmilieu mit basischem pH-Wert durchgeführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der alkalische pH-Wert der Zellstoffmasse während des Behandlungsschrittes b) weniger oder gleich 12,5 beträgt.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der alkalische pH-Wert der Zellstoffmasse während des Behandlungsschrittes b) 8,5 bis 9,5 beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Komplex- oder Chelatbildner DTPA ist.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Komplex- oder Chelatbildner bei der Behandlung b) in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-% eingesetzt wird, bezogen auf das Trockengewicht der auf diese Weise behandelten Papiermasse.
- 15 6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Menge 0,25 bis 0,5 Gew.-% beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Mangengehalt der Zellstoffmasse vor der Wasserstoffperoxidbehandlung nicht 5 ppm (gewichtsbezogen) übersteigt, bezogen auf das Trockengewicht.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Druck p 5 bis 200 bar absolut beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Druck p 25 bis 50 bar absolut beträgt.
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Alkalimetallsilikat Natriumsilikat ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Natriumsilikat in Form einer 0,5- bis 10gew.-%igen wäßrigen Lösung mit 38° Baumé hinzugegeben wird, bezogen auf das Trockengewicht.
- 30 12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gewichtsgehalt der wäßrigen Lösung mit 38 Baumé-Grad 4 bis 8 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Trockengewicht.
- 35 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Temperatur t 110 ° bis 180 °C beträgt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Temperatur t 130 °C bis 160 °C beträgt.
- 40 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Zellstoffmasse bei der Wasserstoffperoxidbehandlung eine Konsistenz von 4 bis 35 Gew.-% aufweist, bezogen auf das Trockengewicht.
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Konsistenz 10 bis 20 Gew.-% Trockenmaterial beträgt.
- 45 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wasserstoffperoxidbehandlung 1 Minute bis 3 Stunden dauert.
18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Dauer 15 Minuten bis 1 Stunde beträgt.
- 50 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Wasserstoffperoxid in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% eingesetzt wird, bezogen auf das Trockengewicht.

Claims

- 55 1. Process for the preparation of a delignified and bleached chemical paper pulp according to which a lignocellulose pulp obtained by cooking is subjected to the following series of treatments:

a) a delignifying treatment with oxygen, followed
 b) by a treatment with a complexing or sequestering agent for transition metals, followed by washing, then
 c) by a treatment with hydrogen peroxide, in the presence of alkali metal silicate, **characterized in that** the
 treatment with hydrogen peroxide is carried out at a temperature t greater than 100°C and at a pressure p
 greater than 1.5 times the saturated vapour pressure of water at the temperature t and **in that** all the treatment
 stages of the process are carried out in reaction media at basic pH.

2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the alkaline pH of the pulp during the treatment b) is less
 than or equal to 12.5.

3. Process according to Claim 2, **characterized in that** the alkaline pH of the treatment b) is from 8.5 to 9.5.

4. Process according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the complexing or sequestering agent is DTPA.

5. Process according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the complexing or sequestering agent is used
 in the treatment b) in an amount from 0.1 to 1 % by weight with respect to the weight of dry matter of the pulp thus
 treated.

6. Process according to Claim 5, **characterized in that** the said amount is from 0.25 to 0.5 %.

7. Process according to one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the manganese content of the pulp before
 treatment with hydrogen peroxide does not exceed 5 ppm by weight with respect to the weight of dry matter.

8. Process according to one of Claims 1 to 7, **characterized in that** the pressure p is from 5 to 200 bar absolute.

9. Process according to Claim 8, **characterized in that** the pressure p is from 25 to 50 bar absolute.

10. Process according to one of Claims 1 to 9, **characterized in that** the alkali metal silicate is sodium silicate.

11. Process according to Claim 10, **characterized in that** the sodium silicate is added in the form of 0.5 to 10 % by
 weight of a 38° Bé aqueous solution with respect to the weight of the dry matter.

12. Process according to Claim 11, **characterized in that** the weight of the 38° Bé aqueous solution is from 4 to 8 %
 by weight with respect to the weight of the dry matter.

13. Process according to one of Claims 1 to 12, **characterized in that** the temperature t is from 110°C to 180°C .

14. Process according to Claim 13, **characterized in that** the temperature t is from 130°C to 160°C .

15. Process according to one of Claims 1 to 14, **characterized in that** the pulp, during the treatment with hydrogen
 peroxide, has a consistency of 4 to 35 % by weight of dry matter.

16. Process according to Claim 15, **characterized in that** the consistency is from 10 to 20 % by weight of dry matter.

17. Process according to one of Claims 1 to 16, **characterized in that** the treatment with hydrogen peroxide has a
 duration of 1 minute to 3 hours.

18. Process according to Claim 17, **characterized in that** the duration is from 15 minutes to 1 hour.

19. Process according to one of Claims 1 to 18, **characterized in that** hydrogen peroxide is used in an amount of 0.5
 to 10 % by weight with respect to the weight of the dry matter.

FIGURE 1

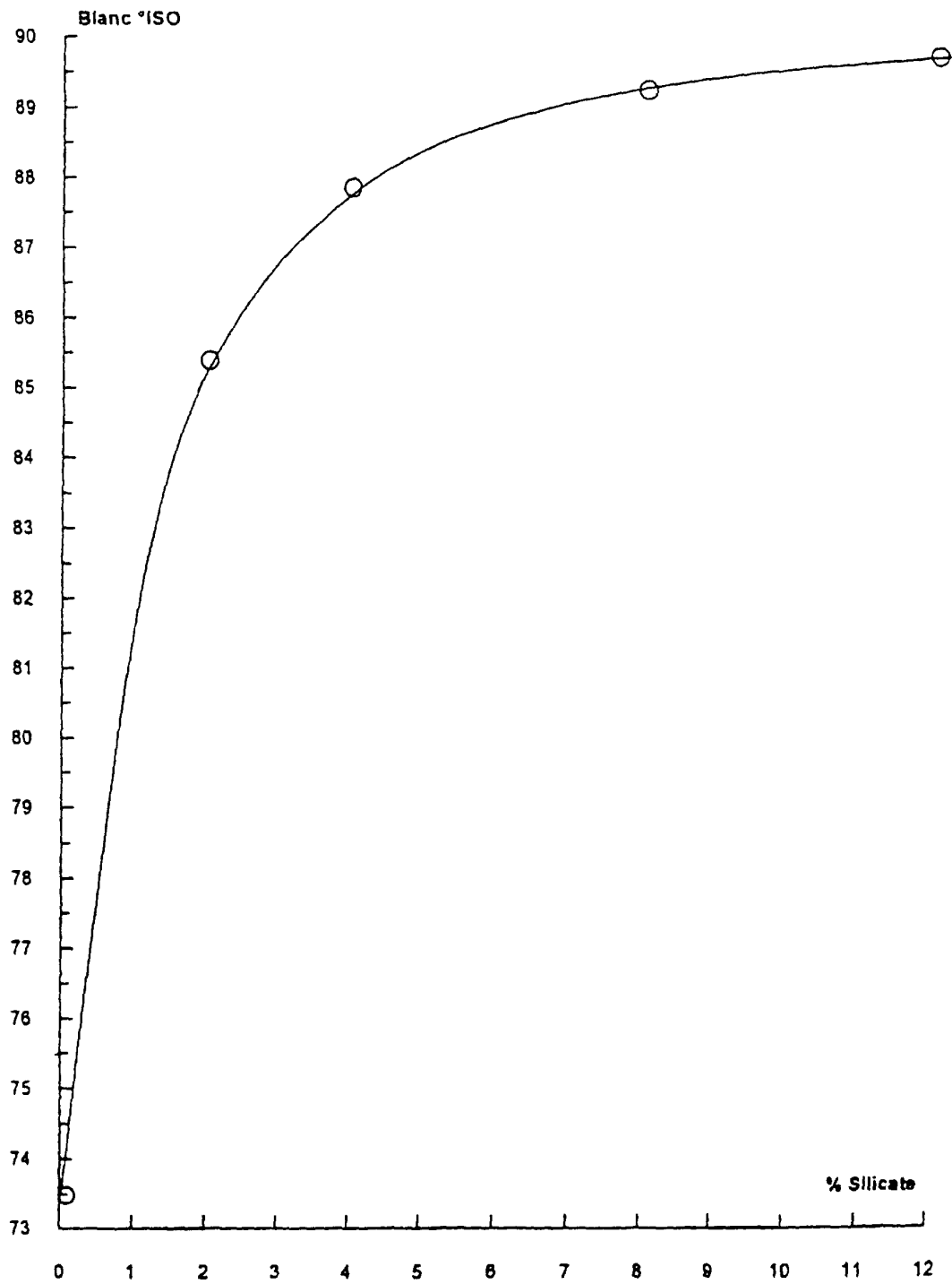


FIGURE 2

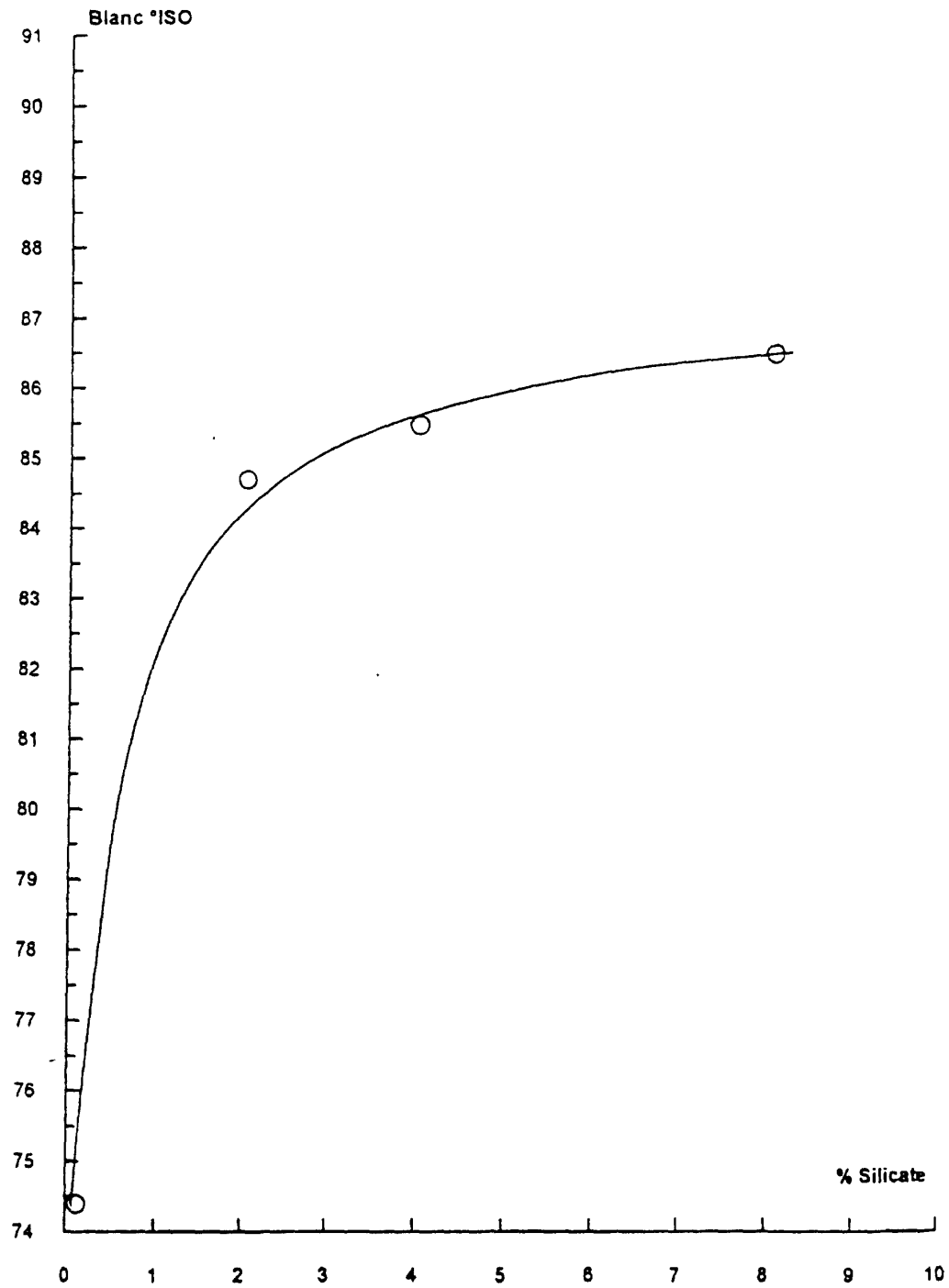


FIGURE 3

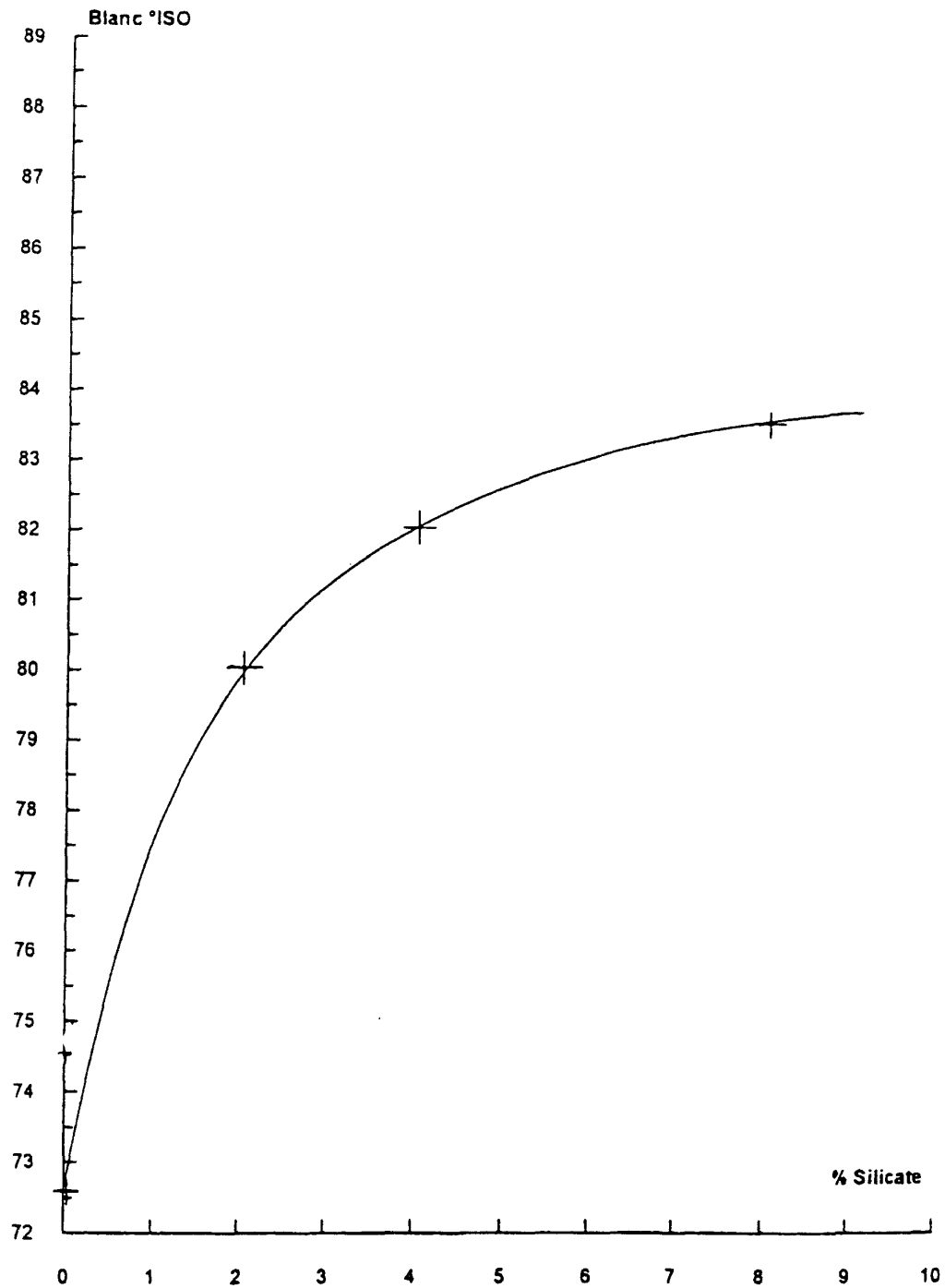


FIGURE 4

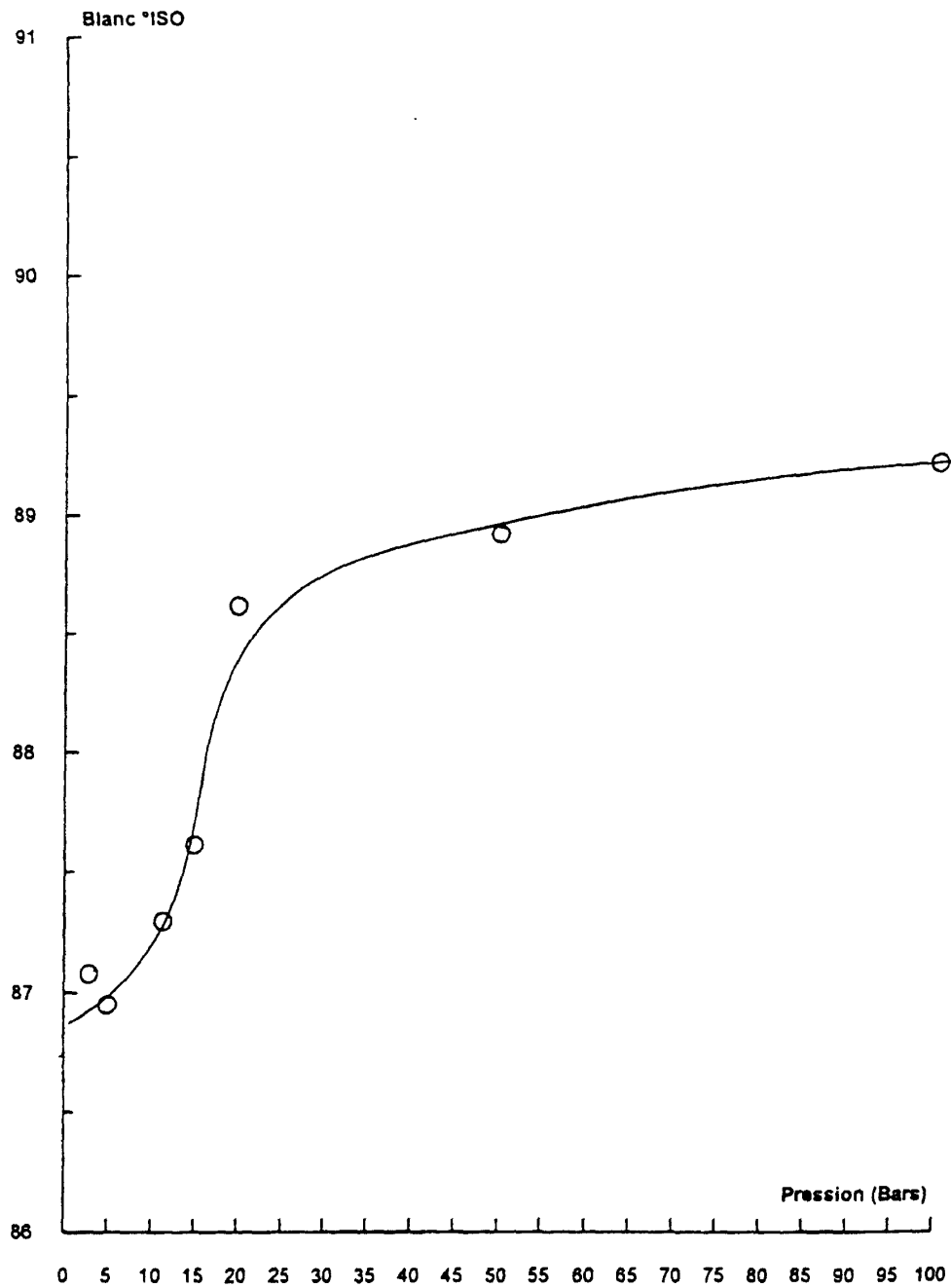


FIGURE 5

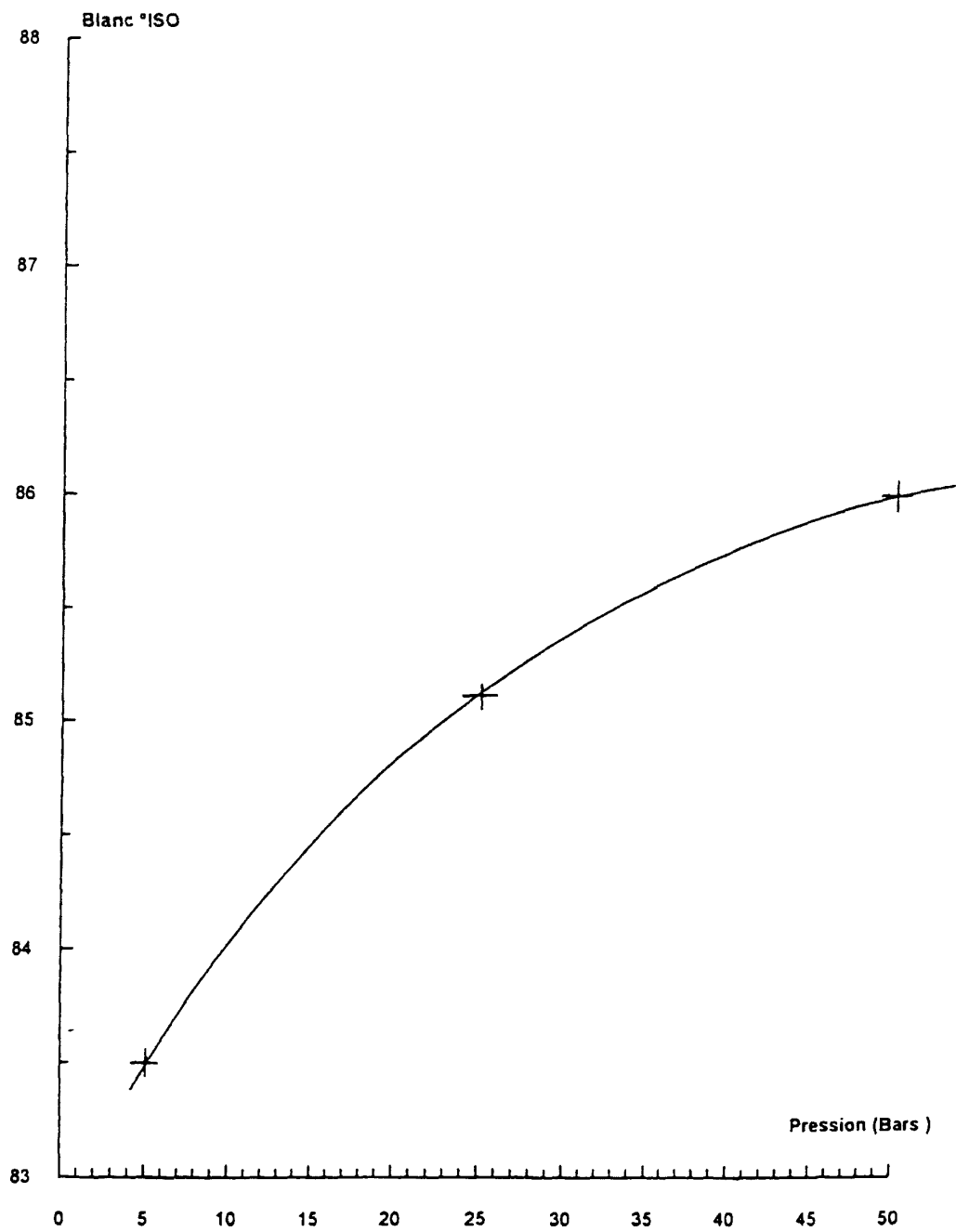


FIGURE 6

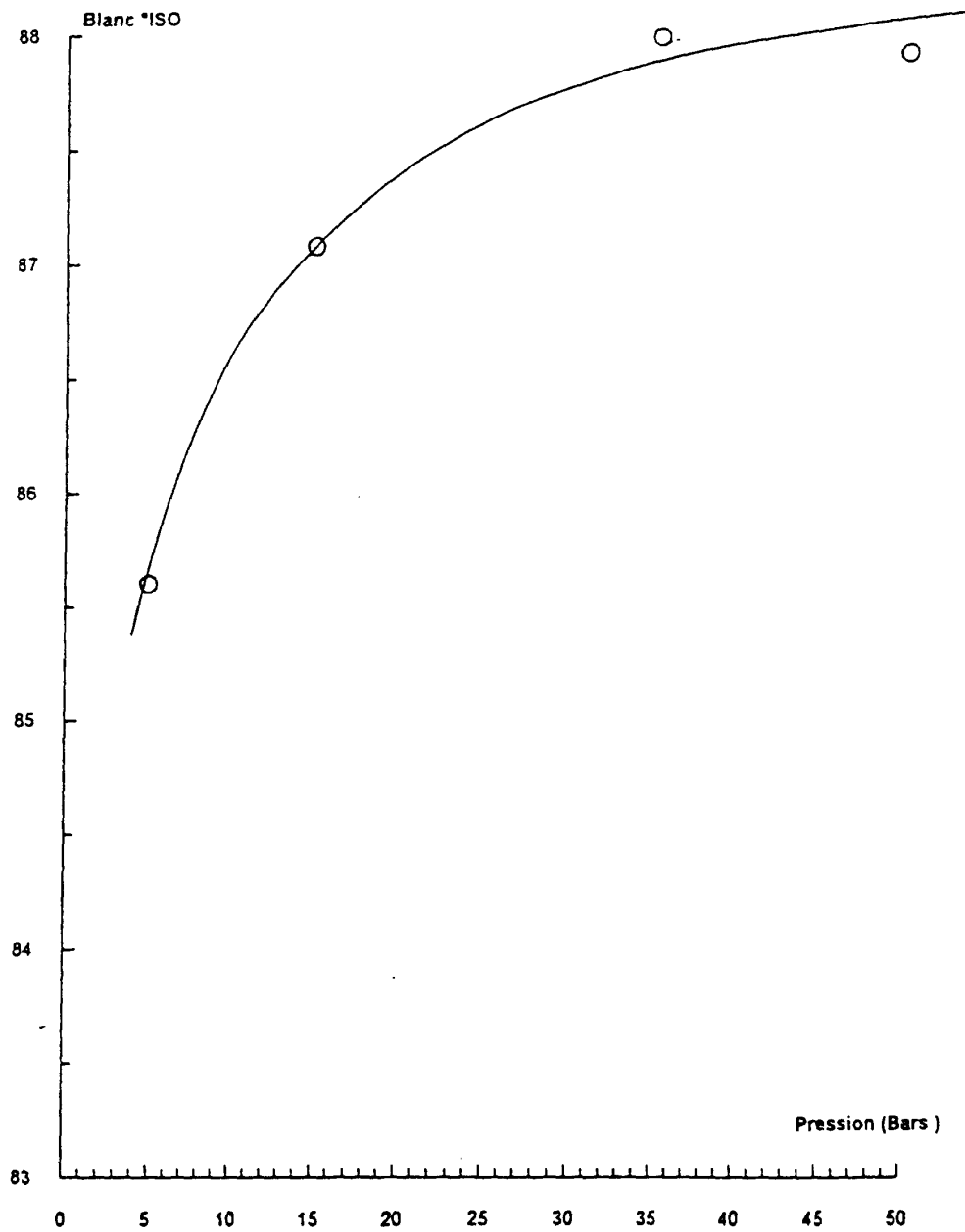


FIGURE 7

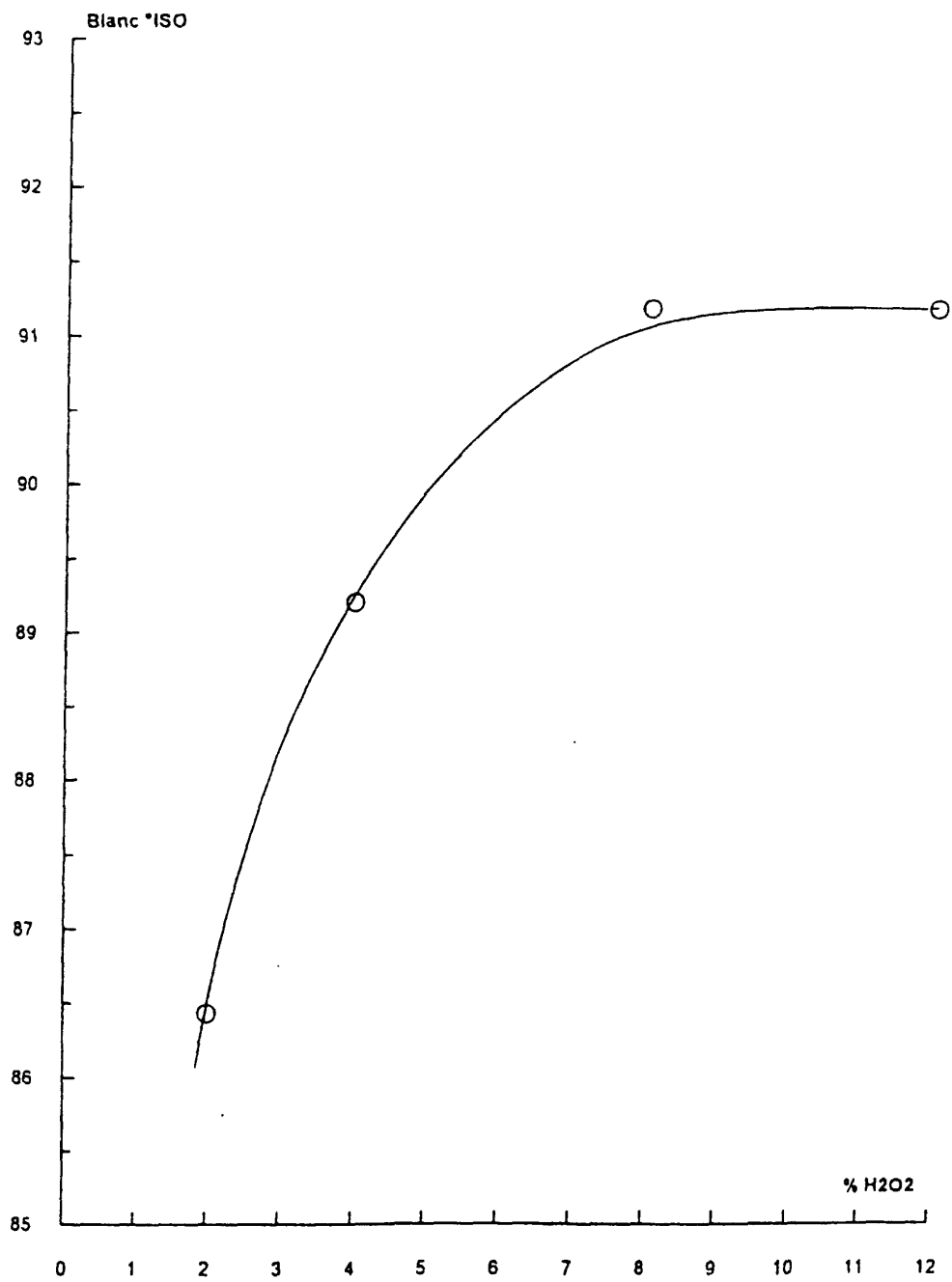


FIGURE 8

