



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**13.05.2009 Bulletin 2009/20**

(51) Int Cl.:  
**D21H 17/70 (2006.01) D21C 11/00 (2006.01)**  
**D21H 17/67 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **08020295.5**

(22) Date de dépôt: **13.08.1999**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE**

- **Schohn, Gilbert**  
**68590 Saint-Hyppolyte (FR)**
- **Schu, Cyrille**  
**68000 Colmar (FR)**

(62) Numéro(s) de document de la (des) demande(s) initiale(s) en application de l'article 76 CBE:  
**99402058.4 / 1 076 132**

(74) Mandataire: **Cortier, Sophie**  
**Georgia-Pacific France**  
**Service Propriété Industrielle**  
**23, Boulevard Georges Clemenceau**  
**92415 Courbevoie Cedex (FR)**

(71) Demandeur: **Georgia-Pacific France**  
**68320 Kunheim (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Richard, Christian**  
**73000 Chambéry (FR)**  
• **Joisson, Didier**  
**67127 Sainte Croix en Plaine (FR)**

Remarques:  
Cette demande a été déposée le 21-11-2008 comme demande divisionnaire de la demande mentionnée sous le code INID 62.

(54) **Procédé de fabrication d'une feuille de papier comprenant une étape de fixation d'une charge minérale sur des fibres cellulosiques**

(57) L'invention concerne un procédé de fabrication d'une feuille de papier.

Selon l'invention, ce procédé consiste à

- préparer ou fournir une composition de fabrication à base d'eau et d'une pâte de fibres papetières chimique blanchie ou écrue, d'une pâte mécanique ou thermomécanique, ou de leurs mélanges, comprenant en équilibre ionique au moins des ions de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux et des ions hydrogénocarbonates, carbonates ou silicates ;
- ajouter à ladite composition de fabrication, un hydroxyde d'une charge minérale pour fixer en ligne ladite charge minérale sur les fibres papetières ;
- injecter le dioxyde de carbone dans la composition de fabrication après fixation de la charge minérale sur les fibres pour ajuster le pH ;
- former une feuille de papier humide sur une machine à papier à partir des fibres papetières ainsi chargées en suspension et sécher ladite feuille,
- recupérer les eaux d'égouttage de l'étape d); et
- recycler les eaux ainsi traitées dans la composition de fabrication de l'étape a).

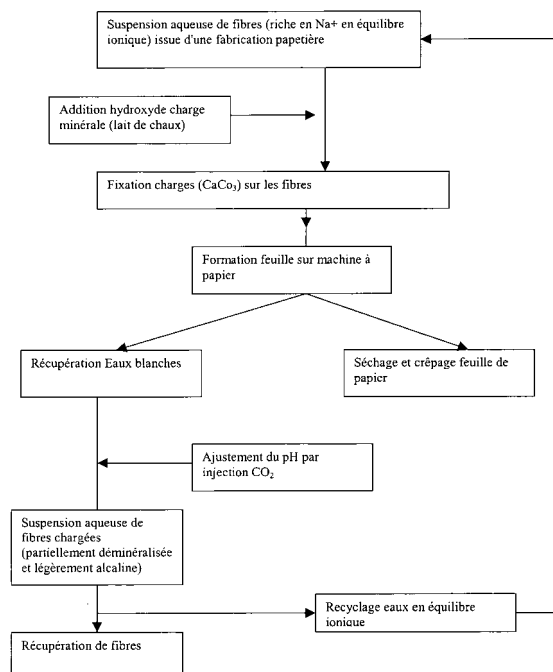


FIGURE 1

## Description

**[0001]** L'invention concerne un nouveau procédé de fabrication d'une feuille de papier comprenant une étape de fixation d'une charge minérale sur des fibres cellulosiques en suspension aqueuse. La fixation des charges minérales par exemple le calcium, sur les fibres peut se faire au moyen d'une réaction chimique entraînant la précipitation d'un composé chimique insoluble par exemple le carbonate de calcium, qui vient se fixer sur les fibres et fibrilles de cellulose. Les fibres cellulosiques sur lesquelles sont solidement fixées ces charges minérales sont utilisées pour la fabrication de papier.

**[0002]** Tout le domaine industriel papetier est concerné. L'invention peut en effet s'appliquer à la fabrication des papiers habituellement chargés en matières minérales tels que les papiers d'impression et écriture comme le papier couché, les papiers de presse comme le papier journal et le papier couché léger (destiné aux magazines), les papiers minces comme le papier à cigarettes.

**[0003]** L'invention peut également s'appliquer à la fabrication d'autres types de papiers tels que les papiers absorbants à usage sanitaire et domestique qui ne sont pas classiquement chargés en matières minérales.

**[0004]** Les fibres cellulosiques sont des fibres papetières, courtes ou longues. Les suspensions aqueuses de fibres sont préparées à partir de tout type de pâte : pâte chimique, blanchie ou écrue, pâte mécanique ou thermomécanique ou les mélanges de ces différentes pâtes. La pâte peut aussi être obtenue par un procédé de désencrage de vieux papiers ou papiers de récupération.

**[0005]** On peut directement ajouter des charges minérales dans la fabrication d'une feuille de papier.

**[0006]** Parmi les charges minérales classiquement ajoutées, les carbonates de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), naturels ou synthétiques, sont le plus souvent utilisés. On les ajoute aux fibres papetières pour améliorer les caractéristiques et propriétés des produits papetiers. Les charges minérales peuvent fournir différentes propriétés au papier. Du fait de leur structure cristalline et leur morphologie particulière, elles apportent au papier, la blancheur, l'opacité, améliore l'épaisseur etc... Elles sont d'une utilisation intéressante sur le plan économique, diminuant le coût des matières premières, étant moins chères que les fibres.

**[0007]** Mais toute la difficulté réside dans la fixation de ces charges aux fibres cellulosiques et en particulier dans la solidité de la liaison charges-fibres. Habituellement, les charges ne restent pas au contact des fibres lors du procédé de fabrication d'une feuille de papier. En effet, les particules fines minérales ont tendance à ne pas rester dans le matelas fibreux formé par la feuille et une partie de ces particules se retrouve dans les eaux du procédé, récupérées et/ou rejetées.

**[0008]** Ce phénomène est classique lors de la fabrication de papiers absorbants tels que la ouate de cellulose, qui sont des papiers de faible grammage fabriqués à grande vitesse soit par un procédé conventionnel, c'est-à-dire séchés et crêpés, soit par un procédé utilisant un séchage par soufflage traversant.

**[0009]** En outre, dans le cas où une partie des charges minérales est retenue dans le matelas fibreux, elles se répartissent de manière irrégulière dans l'épaisseur de la feuille de papier.

**[0010]** Afin de résoudre ce problème, on a ajouté des agents de rétention pour mieux retenir les charges minérales sur les fibres.

**[0011]** Depuis 1945, de nombreuses publications et brevets antérieurs décrivent des procédés de précipitation de charges minérales sur des fibres afin d'améliorer la rétention des charges et éviter l'addition d'agents de rétention. Ces procédés reposent sur des réactions chimiques telles que des réactions d'addition ou de double décomposition. Certains procédés visent plus particulièrement la précipitation de charges minérales dans la partie creuse des fibres afin de ne pas modifier les propriétés mécaniques des fibres et donc du papier, qui sont généralement diminuées par la présence des charges.

**[0012]** En règle générale, le procédé de fixation consiste à introduire dans une suspension aqueuse relativement concentrée en fibres, un premier réactif à base de l'un des cations formant le futur précipité, par exemple l'oxyde de calcium ou hydroxyde de calcium ou de la chaux éteinte.

**[0013]** Suivant les procédés décrits par les demandes de brevet JP-A-60-297382 (HOHUETSU SEISHI) et FR-B1-2 689 530 (AUSSEDT REY), après la dilution de la suspension aqueuse concentrée en fibres et en hydroxyde de calcium, on injecte du gaz carbonique pour précipiter le carbonate de calcium.

**[0014]** La demande internationale WO 92/15754 propose au contraire d'injecter le dioxyde de carbone sous pression au contact de la suspension aqueuse de fibres très concentrée pour fixer les précipités à la fois à l'intérieur des fibres, sur les parties creuses internes des fibres, et dans les parois des fibres.

**[0015]** D'autres demandes de brevet ou brevets révèlent des procédés plus complexes à base de sels de calcium. Une étape supplémentaire est prévue pour éliminer l'un des produits de la réaction de double décomposition. C'est le cas des brevets américains US 4 510 020 (GREEN) et US 2 583 548 (GRAIG).

**[0016]** Ce dernier brevet décrit un procédé consistant à d'abord imprégner les fibres de chlorure de calcium, puis faire réagir ce sel avec du carbonate de sodium et effectuer ensuite un lavage afin d'éliminer le chlorure de sodium.

**[0017]** Le brevet américain US 3 029 181 (THOMSEN) divulgue un procédé similaire utilisant du carbonate d'ammonium.

**[0018]** Un grand nombre de charges minérales, précipitables suivant un procédé utilisant une réaction du type double décomposition, sont données dans la description de la demande internationale WO 91/04138.

**[0019]** Mais tous les procédés de précipitation connus et décrits antérieurement font appel à des moyens chimiques et physiques qui nécessitent des étapes annexes de préparation, telles que la solubilisation des réactifs utilisés, la dilution ou la concentration des suspensions aqueuses de fibres, la filtration ou le lavage pour créer les conditions de précipitation.

**[0020]** Ces étapes alourdissent considérablement les procédés de fabrication du papier.

**[0021]** En effet, il est nécessaire d'ajouter des équipements industriels périphériques afin de mettre en oeuvre ces étapes : bacs de mélange, réacteurs à forte agitation fonctionnant en discontinu, filtres, etc...

**[0022]** Les temps de réactions chimiques souvent longs impliquent l'utilisation de tels équipements. De ce fait, il est généralement nécessaire de construire une unité de production pour la préparation de fibres chargées, à côté des installations classiques pour la mise en oeuvre du procédé de fabrication du papier.

**[0023]** Par conséquent, les procédés de l'art antérieur décrits précédemment ne sont pas habituellement utilisés industriellement et ne peuvent pas concurrencer les préparations "ex situ" des charges.

**[0024]** La plupart des procédés actuels de fabrication de papier continuent d'utiliser des suspensions de matières minérales déjà préparées avant leur adjonction à la suspension de fibres. Dans ce cas, des agents de rétention sont incorporés afin de retenir les charges sur les fibres au cours du procédé de fabrication du papier.

**[0025]** L'invention a pour but de proposer un procédé qui permette de résoudre les problèmes rencontrés avec les procédés de l'art antérieur.

**[0026]** L'invention a pour but de supprimer l'addition d'agents de rétention et d'éliminer toute étape annexe de préparation afin d'intégrer la fixation des charges en ligne ou "in situ" dans le procédé général de fabrication du papier.

**[0027]** Pour ce faire, l'invention a pour solution d'utiliser comme milieu réactionnel les eaux du procédé de fabrication du papier, à savoir l'eau contenue dans la suspension aqueuse de fibres, pour l'étape de fixation des charges minérales sur les fibres cellulosiques.

**[0028]** En effet, ces eaux sont un réservoir d'ions et de minéraux qui peuvent potentiellement précipiter.

**[0029]** L'invention consiste donc à utiliser ce réservoir d'ions présents en équilibre ionique dans la suspension aqueuse de fibres. On considère que l'ensemble des eaux du procédé de fabrication du papier forme un seul milieu réactionnel de précipitation.

**[0030]** Dans la description qui suit, on définira ces eaux par l'expression "une suspension aqueuse de fibres cellulosiques issue d'une fabrication papetière".

**[0031]** Ce nouveau procédé permet une intégration en ligne de l'étape de précipitation des charges minérales sur les fibres dans le procédé plus général de fabrication du papier. Il utilise toute la quantité des eaux du procédé sans les traiter particulièrement. Il est tout à fait applicable industriellement et évite l'utilisation d'agents supplémentaires de rétention.

**[0032]** L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une feuille de papier.

**[0033]** Selon une caractéristique essentielle de l'invention, ce procédé consiste à :

a) préparer ou fournir une composition de fabrication à base d'eau et d'une pâte de fibres papetières chimique blanchie ou écrue, d'une pâte mécanique ou thermomécanique, ou de leurs mélanges, comprenant en équilibre ionique au moins des ions de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux et des ions hydrogénocarbonates, carbonates ou silicates ;

b) ajouter à ladite composition de fabrication, un hydroxyde d'une charge minérale pour fixer en ligne ladite charge minérale sur les fibres papetières,

c) injecter le dioxyde de carbone dans la composition de fabrication après fixation de la charge minérale sur les fibres pour ajuster le pH ;

d) former une feuille de papier humide sur une machine à papier à partir des fibres papetières ainsi chargées en suspension et sécher ladite feuille,

e) récupérer les eaux d'égouttage de l'étape d) ; et

f) recycler les eaux ainsi traitées dans la composition de fabrication de l'étape a).

**[0034]** Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste de plus à injecter dans les eaux d'égouttage de l'étape e) un gaz comprenant du dioxyde de carbone pour neutraliser et stabiliser le pH desdites eaux.

**[0035]** Selon une autre caractéristique de l'invention, la composition de fabrication comprend en équilibre ionique des ions sodium et des ions hydrogénocarbonates

**[0036]** Selon une autre caractéristique de l'invention, la composition de fabrication comprend de plus des hydrogénocarbonates de calcium et/ou de magnésium.

**[0037]** Selon une autre caractéristique de l'invention, l'hydroxyde de la charge minérale est un hydroxyde de calcium.

**[0038]** Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, la composition de fabrication est obtenue à partir d'une

pâte issue d'un procédé de désencrage de papiers de récupération.

**[0039]** Selon encore une autre caractéristique de l'invention, le titre alcalimétrique complet de la suspension aqueuse est compris entre 2 et 30° F.

**[0040]** D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit, illustrée par le dessin annexé dans lequel :

- la figure 1 représente le schéma fonctionnel d'un procédé de fabrication d'une feuille de papier selon l'invention.

**[0041]** De manière classique, un procédé de fabrication d'une feuille de papier consiste à :

- préparer ou fournir une composition de fabrication à base d'eau et d'une pâte de fibres papetières chimique blanchie ou écrue, d'une pâte mécanique ou thermomécanique, ou de leurs mélanges, et
- former une feuille de papier en déposant les fibres sur une toile pour former une nappe de fibres qui, dans le cas du papier en ouate de cellulose, est ensuite séchée de manière conventionnelle sur un cylindre chauffé ou encore Yankee puis crêpée, ou séchée suivant un procédé dit de soufflage traversant.

**[0042]** La composition de fabrication de départ comprend en équilibre ionique au moins des ions de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux, et des ions hydrogénocarbonates, carbonates ou silicates.

**[0043]** De préférence, la composition de fabrication comprend en équilibre des ions hydrogénocarbonates et des ions sodium et alcalino-terreux.

**[0044]** Selon l'invention, le procédé de fabrication d'une feuille de papier comprend après l'étape de préparation ou de fourniture de la composition de fabrication, une étape d'addition d'un hydroxyde d'une charge minérale pour fixer la charge minérale sur les fibres papetières, avant l'étape de formation de la feuille.

**[0045]** Le procédé de fabrication d'une feuille de papier selon l'invention intègre parmi ses étapes essentielles, une étape de fixation de charges minérales sur les fibres, telle que décrite ci-après.

**[0046]** L'invention repose sur l'utilisation des eaux issues de la fabrication de la pâte ou du papier à l'intérieur du procédé de fabrication du papier, comme réservoir d'ions et même de charges minérales, potentiellement précipitables.

**[0047]** Généralement, les eaux présentes dans un procédé de fabrication de papier, telles que la composition de fabrication qui est une suspension aqueuse de fibres cellulosiques, comprennent un grand nombre d'ions en équilibre ionique. Les plus fréquents sont les suivants :  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$  (ions hydrogénocarbonates),  $CO_3^{2-}$  (ions carbonates),  $(nSiO_2)O^{2-}$  (ions silicates),  $Na^+$  (ion sodium),  $Ca^{2+}$  (ion calcium),  $Mg^{2+}$  (ion magnésium).

**[0048]** Ces eaux comprennent également du dioxyde de carbone provenant soit du dioxyde de carbone atmosphérique, soit des eaux de la nappe souterraine ou nappe phréatique qui sont utilisées dans la suspension, soit d'une neutralisation chimique par du dioxyde de carbone industriel ou récupéré.

**[0049]** Les eaux contiennent donc habituellement des carbonates ( $CO_3^{2-}$ ), des hydrogénocarbonates ( $HCO_3^-$ ), et du dioxyde de carbone dissous, selon la valeur du pH.

**[0050]** Les eaux récupérées ou recyclées dans les procédés de fabrication du papier contiennent des ions minéraux. Dans le cas particulier des eaux issues d'un procédé de désencrage, les ions sodium sont en quantités plus importantes et sont sous la forme d'hydrogénocarbonates lorsque les neutralisations inhérentes au procédé de désencrage sont effectuées à partir de dioxyde de carbone. Dans ce cas, le rapport molaire des ions sodium par rapport à d'autres ions de métaux alcalino-terreux, est souvent supérieur à deux. L'ion sodium participe de ce fait de manière très active aux équilibres ioniques.

**[0051]** D'une manière générale, la suspension aqueuse de fibres cellulosiques issue d'une fabrication papetière comprend :

- entre 20 et 1000 ppm (parties par million) d'ions sodium,
- entre 5 et 200 ppm d'ions calcium, et
- entre 5 et 200 ppm d'ions magnésium.

**[0052]** Les cations sont équilibrés en majorité par la présence des ions hydrogénocarbonates. Celle-ci est mesurée par le titre alcalimétrique complet (ou TAC). Ce titre est compris entre 2 et 30° F. Les eaux issues d'un procédé de désencrage de vieux papiers, se caractérisent par un TAC relativement élevé, du fait de la présence d'une quantité importante d'ions sodium en équilibre avec les ions hydrogénocarbonates.

**[0053]** Des exemples de composition de suspension aqueuse de fibres cellulosiques pouvant être utilisées dans l'invention, sont donnés ci-après.

**[0054]** Une suspension aqueuse de fibres obtenue à partir de pâte vierge et d'eaux provenant de nappe souterraine, a la composition suivante :

- 20 à 100 ppm ou plus d'ions sodium
- 8 à 20 ppm ou plus d'ions magnésium
- 20 à 80 ppm ou plus d'ions calcium
- 100 à 400 ppm ou plus de dioxyde de carbone sous la forme de dioxyde de carbone dissous, ions carbonates et ions hydrogénocarbonates.

**[0055]** Une suspension aqueuse de fibres obtenue à partir des eaux issues d'un procédé de désencrage, a la composition suivante :

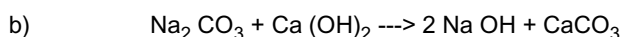
- 150 à 250 ppm ou plus d'ions sodium
- 20 à 80 ppm ou plus d'ions calcium
- 8 à 20 ppm ou plus d'ions magnésium
- 200 à 800 ppm ou plus de dioxyde de carbone sous la forme de dioxyde de carbone dissous, ions carbonates et ions hydrogénocarbonates.

L'invention propose d'utiliser les équilibres ioniques de la suspension aqueuse à base de fibres cellulosiques pour fixer des charges minérales sur les fibres par insolubilisation ou précipitation.

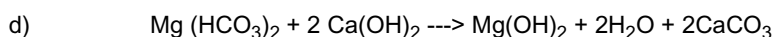
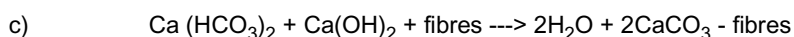
Elle vise plus particulièrement l'utilisation des propriétés des ions hydrogénocarbonates de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux qui, en présence d'un hydroxyde de calcium (l'unique réactif), réagissent pour former un précipité de carbonate de calcium qui vient se fixer sur les fibres et fibrilles de cellulose.

Plus précisément, l'invention consiste à utiliser les ions hydrogénocarbonates en équilibre avec les ions sodium, et à un degré moindre avec les ions calcium et magnésium comme source d'ions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), afin de précipiter un complexe à base essentiellement de carbonate de calcium par addition d'hydroxyde de calcium.

Entre autres, les réactions suivantes se réalisent après addition d'hydroxyde de calcium, au contact des fibres cellulosiques :



Les réactions secondaires suivantes peuvent également apparaître :



**[0056]** D'autres composés peuvent également précipiter sous la forme de silicates ou de carbonates métalliques selon la composition des eaux utilisées, et venir se fixer sur les fibres.

**[0057]** L'hydroxyde de calcium est ajouté sous forme soluble ou de préférence sous forme de lait (lait de chaux) très concentré. Le lait comprend des particules d'hydroxyde de calcium d'un diamètre moyen inférieur à 6  $\mu\text{m}$ .

**[0058]** Le volume d'hydroxyde de calcium ajouté sous forme de lait, peut être très faible, dans un rapport pouvant aller jusqu'à 1 pour 1000. Cette concentration facilite l'intégration de cette étape en ligne, dans le procédé de fabrication du papier et a surtout un effet bénéfique sur la répartition des cristaux sur l'ensemble des fibres. En effet, grâce à la réaction quasi instantanée de ce faible volume avec la suspension des fibres, on a une forte basicité temporaire concentrée au contact des fibres, qui favorise l'accrochage chimique du précipité sur les fibres.

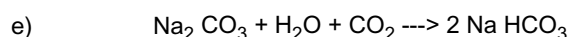
**[0059]** Une fois la réaction de précipitation terminée, le pH de la suspension aqueuse de fibres est généralement modifié ainsi que les conditions ioniques propres à la formation de la feuille. Il est donc éventuellement nécessaire d'ajuster le pH en le neutralisant et le stabilisant.

**[0060]** Pour ce faire, on ajoute un acide tel que du dioxyde de carbone pour amener le pH à la valeur souhaitée. Ceci n'a pas d'influence notable sur les composés précipités.

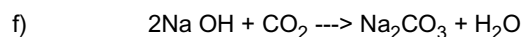
**[0061]** Cette addition de dioxyde de carbone permet en outre de régénérer des hydrogénocarbonates alcalins. La suspension aqueuse retrouve ainsi un équilibre ionique.

**[0062]** Industriellement, on peut injecter des gaz contenant du dioxyde de carbone récupéré des gaz de combustion de chaudière par exemple, éventuellement enrichi de dioxyde de carbone pur. En effet, en milieu alcalin, le dioxyde de carbone dilué réagit instantanément.

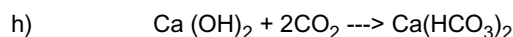
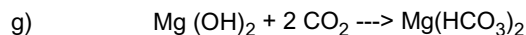
**[0063]** Les réactions suivantes s'effectuent :



[0064]



[0065] Et si le gaz est ajouté en excès, les réactions suivantes se produisent :



[0066] L'ensemble de ces réactions permet donc de stabiliser le pH aux valeurs souhaitées.

[0067] Cet ajustement du pH peut avoir lieu dans la suspension aqueuse de fibres où les charges minérales sont fixées sur les fibres, avant la formation de la feuille.

[0068] Mais industriellement, cet ajustement a lieu de préférence après la formation de la feuille, dans les eaux blanches ou eaux d'égouttage récupérées lors de l'étape de formation de la feuille. Ces eaux d'égouttage contiennent des fibres fines et des charges minérales.

[0069] On injecte alors le gaz contenant le dioxyde de carbone dans le silo des eaux d'égouttage. Les fibres sont ensuite récupérées à raison d'environ 5 % et les eaux régénérées sur le plan ionique comportant à nouveau des ions hydrogénocarbonates sont recyclées à raison de 95 % dans la composition de fabrication de départ.

[0070] Il est à noter que les ions sodium, recyclés avec les eaux issues d'une fabrication papetière, ont une fonction essentielle. Ils fournissent d'abord des ions hydrogénocarbonates pour la précipitation instantanée du carbonate de calcium (réaction a)), puis captent de manière instantanée les ions hydrogénocarbonates provenant du dioxyde de carbone injecté (réaction e)) afin de stabiliser le pH et régénérer les équilibres ioniques.

[0071] Au moyen du procédé selon l'invention, on peut fixer beaucoup de minéraux au contact des fibres et participer à une amélioration du recyclage des eaux issues des procédés de fabrication du papier. Les étapes relatives au procédé de fixation des charges minérales sur les fibres sont donc intégrées dans le procédé "in situ" de fabrication d'une feuille de papier sans modification de l'équipement ni installations supplémentaires.

[0072] De ce fait, ce procédé est très avantageux et permet de fixer des charges minérales sur les fibres directement au cours du procédé de fabrication d'une feuille de papier.

[0073] Les exemples qui suivent résultent d'essais en laboratoire et illustrent l'étape de fixation d'une charge minérale sur des fibres papetières à partir de suspensions aqueuses de différentes origines et la fabrication de formettes de papier.

#### Exemple 1

[0074] On prépare une suspension aqueuse de fibres cellulosiques à partir de fibres vierges mises en suspension dans une eau de nappe phréatique.

[0075] Dans un réacteur de 100 litres, on introduit 100 litres de la suspension aqueuse de fibres ayant la composition chimique suivante : (ppm = parties par million)

- Fibres : 2300 ppm
- Hydrogénocarbonates : 210 ppm
- Calcium : 60 ppm
- Sodium : 25 ppm
- Magnésium : 8 ppm
- Dioxyde de carbone dissous : 5 ppm

[0076] Le pH est voisin de 8.

[0077] Puis sous agitation moyenne, on ajoute 100 grammes d'un lait de chaux concentré à 20 %, soit 20 g de Ca (HO)<sub>2</sub> ou 10,8 g de calcium. Les particules d'hydroxyde de calcium ont un diamètre moyen inférieur à 6 microns. En moins de 60 secondes, le pH se stabilise vers 10,7.

[0078] Après précipitation, la suspension aqueuse (sans tenir compte de la très faible dilution) a la composition suivante :

- Fibres : 2300 ppm
- Carbonates de calcium : 305 ppm (fixé sur les fibres et fibrilles de cellulose)
- Hydrogénocarbonates/carbonates : 25 ppm
- Calcium : 45 ppm

## EP 2 058 434 A1

- Sodium : 25 ppm
- Magnésium : 5 ppm
- Dioxyde de carbone dissous : traces

5 **[0079]** On prélève un échantillon pour fabriquer une formette de papier selon la méthode classique (Formette Franck). A partir de cette suspension, on peut fabriquer des formettes riches en carbonate de calcium fixé. On trouve un taux de rétention proche de 90 %, à partir d'un grammage de 25 g/m<sup>2</sup>, ceci sans ajouter d'agent de rétention. Au-delà de 80 g/m<sup>2</sup>, le taux de rétention devient proche de 100 %. La formette contient environ 11,7 % de carbonate de calcium.

10 **[0080]** On peut ramener le pH vers des valeurs plus faibles en injectant dans la suspension un gaz contenant 10 % de dioxyde de carbone ou plus, en neutralisant la soude, l'hydroxyde de magnésium et l'hydroxyde de calcium soluble.

**[0081]** Après injection du dioxyde de carbone pour obtenir un pH voisin de 8, la suspension aqueuse a la composition suivante :

- Fibres : 2300 ppm
- 15 - Carbonates de calcium : 325 ppm (fixé sur les fibres et fibrilles de cellulose)
- Hydrogénocarbonates/carbonates : 120 ppm
- Calcium : 40 ppm
- Sodium : 25 ppm
- Magnésium : 8 ppm
- 20 - Dioxyde de carbone dissous : 30 ppm

**[0082]** De la même manière que précédemment, on peut fabriquer des formettes contenant un peu plus de charges, environ 12,5 %, car le calcium neutralisé s'est déposé sur les fibres. Une injection supplémentaire de dioxyde de carbone permet de retrouver les principales qualités initiales de l'eau, en particulier la composition en calcium et hydrogénocarbonates.

### Exemple 2 :

30 **[0083]** On prépare une suspension aqueuse de fibres cellulosiques à partir d'une suspension de fibres issues d'un procédé de recyclage ou désencrage de vieux papiers.

**[0084]** Dans un réacteur de 100 litres, on introduit 100 litres de la suspension ayant la composition suivante : (ppm = parties par million) :

- Fibres : 2300 ppm
- 35 - Hydrogénocarbonates : 450 ppm
- Calcium : 60 ppm
- Sodium : 160 ppm
- Magnésium : 8 ppm
- Dioxyde de carbone dissous : 20 ppm

40 **[0085]** Le pH est voisin de 8.

**[0086]** Puis sous agitation moyenne, on ajoute 100 grammes d'un lait de chaux concentré à 20 %, soit 20 g de Ca (OH)<sub>2</sub> ou 10,8 g de calcium. Les particules d'hydroxyde de calcium dans le lait de chaux ont un diamètre moyen inférieur à 6 microns.

45 **[0087]** En moins de 60 secondes, le pH se stabilise vers 9,8.

**[0088]** Après précipitation, la suspension aqueuse (sans tenir compte de la très faible dilution) a la composition suivante :

- Fibres : 2300 ppm
- 50 - Carbonates de calcium : 370 ppm (fixé sur les fibres et fibrilles de cellulose)
- Hydrogénocarbonates/carbonates : 250 ppm
- Calcium : 20 ppm
- Sodium : 160 ppm
- Magnésium : 5 ppm
- 55 - Dioxyde de carbone dissous : traces

**[0089]** On prélève un échantillon pour fabriquer une formette de papier selon la méthode classique (Formette Franck). A partir de cette suspension, on peut fabriquer des formettes, riches en carbonate de calcium fixé. On trouve un taux

de rétention proche de 90 %, à partir d'un grammage de 25 g/m<sup>2</sup>, ceci sans ajouter d'agent de rétention. Au-delà de 80 g/m<sup>2</sup>, le taux de rétention devient proche de 100 %. La formette contient environ 13,5 % de carbonate de calcium.

[0090] On peut ramener le pH vers des valeurs plus faibles en injectant dans la suspension un gaz contenant 10 % de dioxyde de carbone ou plus, en neutralisant les éléments alcalins, essentiellement la soude.

### Exemple 3 :

[0091] On prépare une suspension aqueuse de fibres cellulosiques à partir d'une composition de fabrication contenant de l'hydrogénocarbonate de sodium.

[0092] Dans un réacteur de 100 litres, on introduit 100 litres de la suspension ayant la composition chimiques suivante : (ppm = parties par million).

- Fibres : 2280 ppm
- Hydrogénocarbonates : 950 ppm
- Calcium : 65 ppm
- Sodium : 300 ppm
- Dioxyde de carbone dissous : 5 ppm

[0093] Le pH est voisin de 8,4.

[0094] Puis sous agitation moyenne, on ajoute 100 grammes d'un lait de chaux concentré à 20 %, soit 20 g de Ca (HO)<sub>2</sub> ou 10,8 g de calcium.

[0095] Le pH se stabilise rapidement vers 8,8.

[0096] Après précipitation, la suspension aqueuse (sans tenir compte de la très faible dilution) a la composition suivante :

- Fibres : 2300 ppm
- Carbonates de calcium : 420 ppm (fixé sur les fibres et fibrilles de cellulose)
- Hydrogénocarbonates/carbonates : 700 ppm
- Calcium : 3 ppm
- Sodium : 300 ppm
- Dioxyde de carbone dissous : traces

[0097] On prélève un échantillon pour fabriquer une formette de papier selon la méthode classique (Formette Franck). A partir de cette suspension, on peut fabriquer des formettes, et selon le taux de rétention des particules fines de cellulose riches en carbonate de calcium fixé, on trouve un taux de rétention des charges minérales proche de 90 %, à partir d'un grammage de 25 g/m<sup>2</sup>, ceci sans ajouter d'agent de rétention. Au-delà de 80 g/m<sup>2</sup>, le taux de rétention devient proche de 100 %. La formette contient environ 15 % de carbonate de calcium.

[0098] Si l'on souhaite obtenir un pH inférieur à 8, on injecte du dioxyde de carbone dilué dans l'air jusqu'à 10 %. On récupère le dioxyde de carbone des fumées de combustion de chaudière. Le dioxyde de carbone reforme essentiellement de l'hydrogénocarbonate de sodium.

### Revendications

1. Procédé de fabrication d'une feuille de papier, **caractérisé en ce qu'il** consiste à :

- a) préparer ou fournir une composition de fabrication à base d'eau et d'une pâte de fibres papetières chimique blanchie ou écrue, d'une pâte mécanique ou thermomécanique, ou de leurs mélanges, comprenant en équilibre ionique au moins des ions de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux et des ions hydrogénocarbonates, carbonates ou silicates ;
- b) ajouter à ladite composition de fabrication, un hydroxyde d'une charge minérale pour fixer en ligne ladite charge minérale sur les fibres papetières ;
- c) injecter le dioxyde de carbone dans la composition de fabrication après fixation de la charge minérale sur les fibres pour ajuster le pH ;
- d) former une feuille de papier humide sur une machine à papier à partir des fibres papetières ainsi chargées en suspension et sécher ladite feuille,
- e) récupérer les eaux d'égouttage de l'étape d) ; et
- f) recycler les eaux ainsi traitées dans la composition de fabrication de l'étape a).

## EP 2 058 434 A1

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** consiste de plus à injecter dans les eaux d'égouttage de l'étape e) un gaz comprenant du dioxyde de carbone pour neutraliser et stabiliser le pH desdites eaux.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition de fabrication comprend en équilibre ionique des ions sodium et des ions hydrogénocarbonates.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition de fabrication est obtenue à partir d'une pâte issue d'un procédé de désencrage de papiers de récupération.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit hydroxyde de la charge minérale est un hydroxyde de calcium.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** l'hydroxyde de calcium est ajouté sous forme de lait concentré ou sous forme soluble.
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** ledit lait comprend des particules d'hydroxyde de calcium d'un diamètre moyen inférieur à 6  $\mu\text{m}$ .
8. Procédé selon la revendication 2 en combinaison avec l'une des revendications 5 à 7, **caractérisé en ce que** la composition de fabrication comprend de plus des hydrogénocarbonates de calcium et/ou de magnésium.
9. Procédé selon l'une des revendications 5 à 8, **caractérisé en ce que** le titre alcalimétrique complet de la suspension aqueuse est compris entre 2 et 30 ° F.
10. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la composition de fabrication comprend entre 20 et 1000 ppm d'ions sodium ( $\text{Na}^+$ ).
11. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la composition de fabrication comprend entre 5 et 200 ppm d'ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et/ou entre 5 et 200 ppm d'ions magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ )

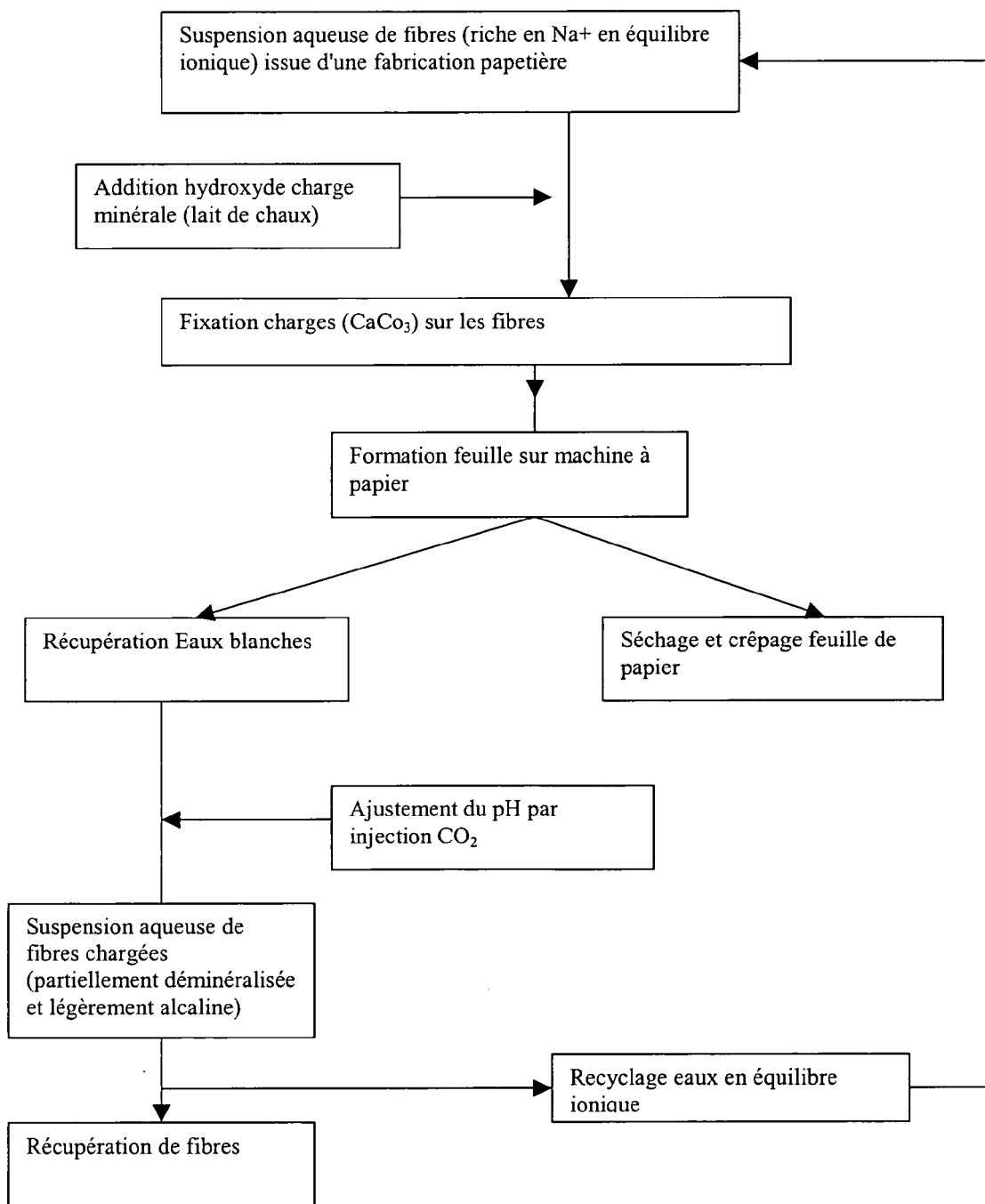


FIGURE 1



## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 08 02 0295

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                   |                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes                                                                                                                                                                  | Revendication concernée                           | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)              |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | US 5 679 220 A (MATTHEW M C ET AL)<br>21 octobre 1997 (1997-10-21)<br>* colonne 4, ligne 31 - ligne 36 *<br>* colonne 7, ligne 5 - ligne 23 *<br>* colonne 3, ligne 51 - colonne 4, ligne 30; revendications 1-10 *<br>* le document en entier * | 1,3-11                                            | INV.<br>D21H17/70<br>D21C11/00<br>D21H17/67 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | -----<br>US 5 665 205 A (SRIVATSA NARENDRA R [US] ET AL) 9 septembre 1997 (1997-09-09)<br>* colonne 2, ligne 43 - colonne 5, ligne 25 *<br>* revendications 1-10 *                                                                               | 2                                                 |                                             |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | -----<br>WO 90/09483 A (MO OCH DOMSJÖE AB)<br>23 août 1990 (1990-08-23)<br>* page 4 - page 5 *<br>* page 6, ligne 26 - page 7, ligne 25 *                                                                                                        | 1,3-11                                            |                                             |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | -----                                                                                                                                                                                                                                            | 2                                                 |                                             |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | -----                                                                                                                                                                                                                                            | 1-11                                              |                                             |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                   | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)        |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                   | D21H<br>D21C                                |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                   |                                             |
| Lieu de la recherche<br>Munich                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                  | Date d'achèvement de la recherche<br>2 avril 2009 | Examineur<br>Okunowski, Joachim             |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES<br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire<br>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                   |                                             |

 3  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 08 02 0295

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

02-04-2009

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| US 5679220 A                                    | 21-10-1997             | AUCUN                                   |                        |
| US 5665205 A                                    | 09-09-1997             | AUCUN                                   |                        |
| WO 9009483 A                                    | 23-08-1990             | AT 135769 T                             | 15-04-1996             |
|                                                 |                        | AU 637082 B2                            | 20-05-1993             |
|                                                 |                        | AU 5084490 A                            | 05-09-1990             |
|                                                 |                        | CA 2046285 A1                           | 14-08-1990             |
|                                                 |                        | DE 69026078 D1                          | 25-04-1996             |
|                                                 |                        | DE 69026078 T2                          | 05-09-1996             |
|                                                 |                        | EP 0457822 A1                           | 27-11-1991             |
|                                                 |                        | ES 2084690 T3                           | 16-05-1996             |
|                                                 |                        | FI 96336 B                              | 29-02-1996             |
|                                                 |                        | JP 2840982 B2                           | 24-12-1998             |
|                                                 |                        | NO 913113 A                             | 09-08-1991             |
|                                                 |                        | SE 461860 B                             | 02-04-1990             |
|                                                 |                        | US 5262006 A                            | 16-11-1993             |

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- JP 60297382 A, HOHUETSU SEISHI [0013]
- FR 2689530 B1, AUSSDAT REY [0013]
- WO 9215754 A [0014]
- US 4510020 A, GREEN [0015]
- US 2583548 A, GRAIG [0015]
- US 3029181 A, THOMSEN [0017]
- WO 9104138 A [0018]