



**HAL**  
open science

## Procédé de délignification et de blanchiment de pâte à papier au moyen de peroxyde d'hydrogène active

Jérôme Blanc, Christophe Calais, Nicoleta-Ioanna Vladut, Vanessa Durrieu

► **To cite this version:**

Jérôme Blanc, Christophe Calais, Nicoleta-Ioanna Vladut, Vanessa Durrieu. Procédé de délignification et de blanchiment de pâte à papier au moyen de peroxyde d'hydrogène active. N° de brevet: WO2012028800; FR2964394. 2010, 16 p. hal-02811217

**HAL Id: hal-02811217**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02811217v1>**

Submitted on 6 Jun 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 964 394

②1 N° d'enregistrement national : 10 57015

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : D 21 C 9/16 (2006.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 03.09.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 09.03.12 Bulletin 12/10.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme  
— FR.

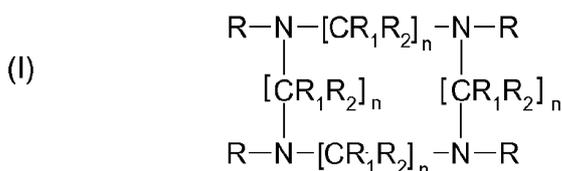
⑦2 Inventeur(s) : BLANC JEROME, CALAIS  
CHRISTOPHE, VLADUT NICOLETA IOANA et DUR-  
RIEU VANESSA.

⑦3 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

⑤4 PROCÉDE DE DELIGNIFICATION ET DE BLANCHIMENT DE PÂTE À PAPIER AU MOYEN DE PEROXYDE  
D'HYDROGENE ACTIVE.

⑤7 L'invention a trait à un procédé de délignification et  
blanchiment de pâte à papier, comprenant une étape de  
mise en contact de la pâte à papier avec du peroxyde d'hy-  
drogène et avec un complexe cuivre-ligand cyclique, le li-  
gand cyclique ayant la formule (I):



dans laquelle chaque groupement R est indépendam-  
ment choisi parmi l'hydrogène, un groupement alkyle en C1-  
C6 linéaire ou ramifié, le groupement pyridin-2-ylméthyle et  
le groupement CH<sub>2</sub>COOH; chaque groupement R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>  
est indépendamment choisi parmi l'hydrogène, un groupe-  
ment alkyle en C1-C4 linéaire ou ramifié et un groupement  
alkylhydroxy en C1-C4 linéaire ou ramifié; et chaque n vaut  
indépendamment 2 ou 3.

FR 2 964 394 - A1



**PROCEDE DE DELIGNIFICATION ET DE BLANCHIMENT DE PATE A  
PAPIER AU MOYEN DE PEROXYDE D'HYDROGENE ACTIVE**

5

**DOMAINE DE L'INVENTION**

La présente invention concerne un procédé de délignification et de blanchiment de pâte à papier, au moyen de peroxyde d'hydrogène activé.

10 

**ARRIERE-PLAN TECHNIQUE**

La fabrication de pâte à papier utilise le bois comme matériau de départ. Le bois contient notamment des fibres de cellulose, de couleur blanche, et de la lignine colorée.

15 

Par conséquent, la fabrication de papier suppose généralement la délignification (élimination de la lignine) et / ou le blanchiment de la pâte à papier. Afin de conserver les propriétés mécaniques nécessaires à la fabrication et à l'utilisation du papier, il est souhaitable que la cellulose soit aussi peu dégradée que possible lors de ce processus.

20 

Par exemple, il est connu d'utiliser des composés chlorés (chlore, dioxyde de chlore, hypochlorite) pour la délignification et le blanchiment de la pâte. En raison du coût de ces composés et de la génération de dérivés chlorés dans les effluents, on cherche à réduire leur mise en œuvre.

25 

Il est également connu d'utiliser l'oxygène, l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène en tant qu'agents de délignification et de blanchiment. Toutefois, l'utilisation de ces agents n'est pas réellement satisfaisante. Ces agents ont un pouvoir de blanchiment et / ou une spécificité inférieurs aux produits chlorés. En particulier, ces agents peuvent entraîner une dégradation de la cellulose et une teneur en lignine plus élevée. Une teneur élevée en lignine limite le degré de blancheur de la pâte et conduit au jaunissement et au vieillissement prématuré du papier. La dépolymérisation de la cellulose affaiblit les fibres et par la suite la résistance du papier obtenu.

3035 

L'activation du peroxyde d'hydrogène par une température élevée conduit également à une dégradation importante de la cellulose. Aussi, des techniques d'activation catalytique du peroxyde d'hydrogène ont été suggérées.

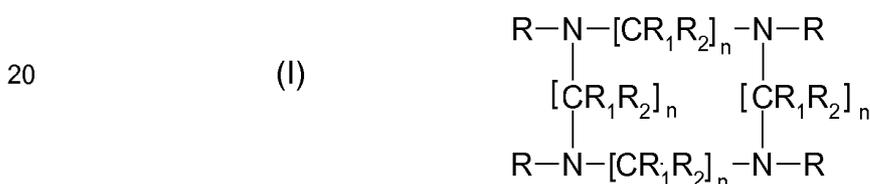
Par exemple, le document WO 03/080925 décrit un procédé de blanchiment et délignification de pâte à papier reposant sur l'utilisation de peroxyde d'hydrogène activé par un complexe cuivre-phénanthroline.

Il reste cependant difficile de trouver un compromis satisfaisant entre l'abaissement de la teneur en lignine et la préservation de la cellulose dans la pâte à papier.

Il existe donc encore un besoin de mettre au point un procédé de délignification et blanchiment de pâte à papier amélioré, permettant d'obtenir une délignification plus efficace et / ou de réduire la dégradation de la cellulose et / ou de réduire la consommation en composés chimiques (chlorés en particulier).

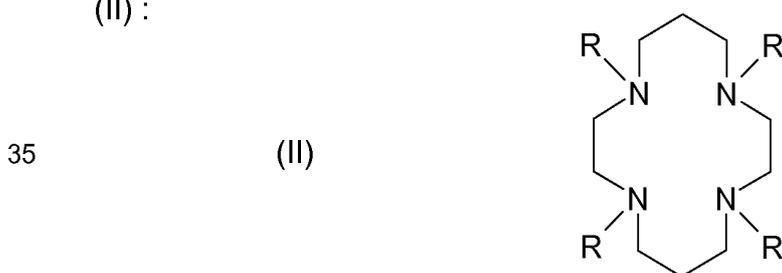
### RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne en premier lieu un procédé de délignification et blanchiment de pâte à papier, comprenant au moins une étape de mise en contact de la pâte à papier avec du peroxyde d'hydrogène et avec un complexe cuivre-ligand cyclique, le ligand cyclique ayant la formule (I) :



dans laquelle chaque groupement R est indépendamment choisi parmi l'hydrogène, un groupement alkyle en C1-C6 linéaire ou ramifié, le groupement pyridin-2-ylméthyle et le groupement CH<sub>2</sub>COOH ; chaque groupement R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> est indépendamment choisi parmi l'hydrogène, un groupement alkyle en C1-C4 linéaire ou ramifié et un groupement alkyhydroxy en C1-C4 linéaire ou ramifié ; et chaque n vaut indépendamment 2 ou 3.

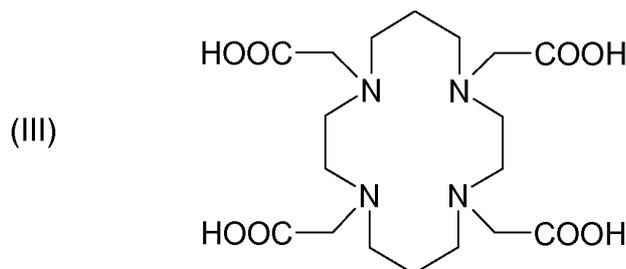
Selon un mode de réalisation, le ligand cyclique présente la formule (II) :



dans laquelle chaque groupement R est

indépendamment choisi parmi l'hydrogène, un groupement alkyle en C1-C6 linéaire ou ramifié, le groupement pyridin-2-ylméthyle et le groupement CH<sub>2</sub>COOH.

5 (III) : Selon un mode de réalisation, le ligand cyclique présente la formule



15 Selon un mode de réalisation, la mise en contact de la pâte à papier avec le peroxyde d'hydrogène et le complexe cuivre-ligand cyclique est effectuée à une température de 10 à 120°C, de préférence de 20 à 100°C, plus particulièrement de 30 à 80°C.

20 Selon un mode de réalisation, l'étape de mise en contact de la pâte à papier avec le peroxyde d'hydrogène et le complexe cuivre-ligand cyclique a une durée de 1 minute à 4 heures, de préférence de 30 minutes à 3 heures.

25 Selon un mode de réalisation, la consistance (teneur en matière sèche de pâte à papier) de la pâte à papier lors de l'étape de mise en contact de la pâte à papier avec le peroxyde d'hydrogène et le complexe cuivre-ligand cyclique est de 1 à 40 %, de préférence de 5 à 30 %.

30 Selon un mode de réalisation, la teneur initiale en peroxyde d'hydrogène lors de l'étape de mise en contact de la pâte à papier avec le peroxyde d'hydrogène et le complexe cuivre-ligand cyclique est inférieure ou égale à 10 % de la pâte à papier sèche (sans aucune présence d'eau), de préférence inférieure ou égale à 4 % de la pâte à papier sèche, et plus particulièrement est de 0,1 à 2 % de la pâte à papier sèche.

35 Selon un mode de réalisation, le pH de la pâte à papier est ajusté à une valeur de 7 à 12, de préférence de 7 à 11, lors de l'étape de mise en contact de la pâte à papier avec le peroxyde d'hydrogène et le complexe cuivre-ligand cyclique, de préférence par ajout d'hydroxyde de sodium.

40 Selon un mode de réalisation, la teneur en complexe cuivre-ligand cyclique lors de l'étape de mise en contact de la pâte à papier avec le peroxyde d'hydrogène et le complexe cuivre-ligand cyclique est de 0,001 à

1 % de la pâte à papier sèche (sans aucune présence d'eau), de préférence de 0,01 à 0,2 % de la pâte à papier sèche.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend :

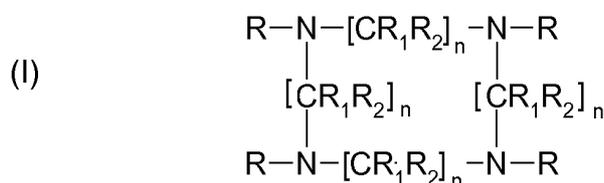
- 5 – la préparation d'une solution aqueuse de complexe cuivre-ligand cyclique en ajoutant le ligand cyclique à une solution aqueuse de sulfate de cuivre, puis l'ajout de la solution aqueuse de complexe cuivre-ligand cyclique à la pâte à papier ; ou
- 10 – l'ajout à la pâte à papier du ligand cyclique sous forme solide et de sulfate de cuivre sous forme solide ou sous forme de solution aqueuse.

L'invention concerne également un procédé de fabrication et de traitement de pâte à papier comprenant successivement :

- 15 – une étape de cuisson de bois, de préférence en présence d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium, de sorte à obtenir une pâte à papier ;
- optionnellement, une étape préliminaire de délignification et blanchiment de la pâte à papier à l'oxygène ;
- la délignification et le blanchiment de la pâte à papier selon le procédé décrit ci-dessus ;
- 20 – optionnellement, une étape complémentaire de délignification et blanchiment de la pâte à papier par extraction alcaline et / ou par traitement à l'ozone et / ou par traitement à l'acide peracétique et / ou par mise en contact avec du peroxyde d'hydrogène et / ou un composé chloré, tel que le dioxyde de chlore. Cette étape
- 25 complémentaire de délignification et blanchiment peut si situer indifféremment avant ou après la ou les étapes de délignification et de blanchiment selon notre procédé.

L'invention concerne également un procédé de fabrication de papier comprenant la fabrication et le traitement de pâte à papier selon le procédé précédent, puis un façonnage en feuilles et un séchage.

Enfin, l'invention se rapporte à une pâte à papier, obtenu selon le procédé de fabrication susmentionné, comprenant de la cellulose ainsi qu'une quantité comprise entre 0,001 et 1% en masse d'un complexe cuivre-ligand cyclique et/ou du ligand cyclique seul (considéré par rapport à la masse de la pâte sèche, c'est-à-dire sans aucune trace d'eau), le ligand cyclique ayant le formule :



5 dans laquelle chaque groupement R est indépendamment choisi parmi l'hydrogène, un groupement alkyle en C1-C6 linéaire ou ramifié, le groupement pyridin-2-ylméthyle et le groupement CH<sub>2</sub>COOH ; chaque groupement R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> est indépendamment choisi parmi l'hydrogène, un groupement alkyle en C1-C4 linéaire ou ramifié et un groupement alkyhydroxy en C1-C4 linéaire ou ramifié ; et chaque n vaut 10 indépendamment 2 ou 3.

Il est bien entendu qu'une pâte à papier fabriquée selon le procédé de l'invention pourra ne présenter aucune trace de complexe cuivre-ligand et/ou du ligand susvisé, en raison notamment d'opérations de lavage, de dilution et autres procédés visant en particulier à enlever les impuretés.

15 La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement un procédé de délignification et blanchiment de pâte à papier permettant d'obtenir une délignification plus efficace et / ou de réduire la dégradation de la cellulose et / ou de réduire la consommation en composés chimiques, par rapport aux 20 procédés de l'état de la technique.

Cela est accompli grâce à l'utilisation de peroxyde d'hydrogène activé par un complexe cuivre-ligand cyclique de formule (I).

25 Selon certains modes de réalisation particuliers, l'invention présente également une ou de préférence plusieurs des caractéristiques avantageuses énumérées ci-dessous.

- Par rapport à l'utilisation de peroxyde d'hydrogène seul, l'invention permet d'obtenir une délignification supérieure et entraîne une dégradation équivalente ou moindre des fibres de cellulose.
- Par rapport à l'utilisation de peroxyde d'hydrogène activé 30 catalytiquement selon l'état de la technique (avec de la phénanthroline), l'invention permet de moins dégrader les fibres de cellulose et d'obtenir une délignification plus efficace (ou alternativement de moins consommer de peroxyde d'hydrogène).
- Le complexe cuivre-ligand cyclique de formule (I) présente des 35 performances améliorées par rapport aux complexes fer-ligand cyclique de formule (I) ou manganèse-ligand cyclique de formule (I) en ce qui concerne la préservation des fibres de cellulose et le

taux de délignification (ou alternativement la consommation de peroxyde d'hydrogène).

- Le complexe cuivre-ligand cyclique de formule (III) permet une délignification particulièrement efficace.

5

#### DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

10 Sauf mention contraire, l'ensemble des pourcentages sont donnés en valeurs massiques.

La fabrication de pâte à papier selon l'invention comprend une étape de cuisson de bois, de préférence en présence d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium de sorte à obtenir une pâte à papier (pâte chimique). L'étape de cuisson peut être effectuée pendant une durée typique de 8 à 12  
15 heures, à une température typique d'environ 160°C.

La pâte à papier ainsi obtenue est délignifiée et blanchie, soit uniquement en utilisant le peroxyde d'hydrogène activé par le complexe cuivre-ligand cyclique, soit en utilisant également un ou plusieurs traitements additionnels, avant ou après le traitement impliquant le complexe cuivre-  
20 ligand cyclique. Les traitements additionnels peuvent être un traitement au peroxyde d'hydrogène (activé ou non), un traitement à l'oxygène, un traitement à l'ozone, ou un traitement avec des composés chlorés et notamment du dioxyde de chlore ou un traitement avec tout autre agent de blanchiment (acide peracétique...). Ces traitements peuvent aussi être toute  
25 étape classique des procédés de blanchiment (extraction, lavage, chélation...)

L'utilisation du traitement avec le peroxyde d'hydrogène activé par le complexe cuivre-ligand cyclique permet en tout état de cause de réduire la durée ou la consommation en réactifs de ces traitements additionnels, pour  
30 un résultat équivalent ou amélioré en termes de délignification et de blanchiment, par rapport à l'état de la technique.

Il faut noter que l'étape de traitement par le peroxyde d'hydrogène activé par le complexe cuivre-ligand cyclique peut être effectuée une seule fois ou bien de manière répétée (par exemple en deux fois).

35 Entre deux étapes de traitement successives, la pâte à papier peut être pressée et lavée. Elle est séchée sur un presse-pâte lorsque l'ensemble des étapes de traitement sont achevées ou envoyée vers une machine à papier.

Le ligand cyclique utilisé dans le cadre de l'invention présente la formule (I). Un exemple particulier de ligand cyclique possible est celui de formule (II), dans laquelle chaque groupement R est un hydrogène. Ce composé est le 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane (ou cyclam). Le ligand cyclique préféré dans l'invention est celui de formule (III). Il s'agit de l'acide 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane-1,4,8,11-tétraacétique (ou TETAA).

Des ligands de la formule générale (I) (et en particulier le cyclam) ont été décrits dans le document EP 2103735, dans des applications de blanchiment (principalement le blanchiment du coton). Toutefois, dans ce document, les ligands cycliques forment des complexes avec le fer ou le manganèse mais pas avec le cuivre.

Des ligands cycliques de ce type ont également été décrits dans le document US 2005/0209120, en association avec le fer ou le manganèse, dans des applications de nettoyage de vaisselle ou de linge. D'autres agents de blanchiment utilisant des ligands cycliques sont décrits dans le document US 2003/0226999.

Le composé de formule (III) est disponible dans le commerce auprès de Sigma-Aldrich. Il a été décrit en association avec le cuivre dans le document *Novel chelating agents for potential clinical applications of copper* Dangshe et al., *Nuclear Medicine & Biology*, 29:91-105 (2002), pour une utilisation dans le domaine médical.

L'étape de traitement avec le peroxyde d'hydrogène activé par le complexe cuivre-ligand cyclique suppose d'ajouter à la pâte à papier d'une part du peroxyde d'hydrogène, et d'autre part le complexe cuivre-ligand cyclique.

Il est possible de préparer au préalable le complexe cuivre-ligand cyclique. La méthode préférée consiste à dissoudre le ligand cyclique sous forme solide dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre (à une concentration typique de 1 g/L). Le ligand cyclique peut être par exemple dissous en proportion stœchiométrique par rapport au cuivre.

On peut également mélanger la solution de complexe cuivre-ligand cyclique ainsi obtenue avec le peroxyde d'hydrogène et ajouter de la sorte les deux espèces simultanément à la pâte à papier, ou bien ajouter séparément à la pâte à papier le peroxyde d'hydrogène d'une part et la solution de complexe cuivre-ligand cyclique d'autre part.

Sinon, il est également possible d'ajouter séparément à la pâte à papier le sulfate de cuivre (sous forme solide ou sous forme de solution

aqueuse), le ligand cyclique et le peroxyde d'hydrogène. Dans ce cas, le complexe cuivre-ligand cyclique se forme *in situ* dans la pâte à papier.

Les conditions opératoires de l'étape de traitement avec le peroxyde d'hydrogène et le complexe cuivre-ligand cyclique sont précisées ci-dessus.

5 La quantité de lignine dans la pâte à papier peut être mesurée par l'indice kappa, selon la norme ISO 302.

La plus ou moins bonne préservation de la cellulose dans la pâte à papier peut être caractérisée par le degré de polymérisation. Celui-ci est déterminé à partir d'une mesure de la viscosité de la pâte à papier par la  
10 méthode du viscosimètre capillaire (TAPPI test method T 230 om-08).

La consistance (ou siccité) de la pâte correspond à la teneur en matières sèches de la pâte.

La proportion de peroxyde d'hydrogène restant à l'issue du traitement peut être déterminée par dosage iodométrique. S'il reste du peroxyde  
15 d'hydrogène à l'issue du traitement, cela signifie qu'il est possible de prolonger le traitement pour accroître la délignification et le blanchiment, ou bien qu'il est possible de réduire la dose initiale de peroxyde d'hydrogène.

## EXEMPLES

20 Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

### Exemple 1 – comparaison de l'invention avec des procédés de blanchiment de l'état de la technique

On utilise une pâte à papier chimique préalablement délignifiée à  
25 l'oxygène, présentant un indice kappa de 11,3 et un degré de polymérisation de 1540. On compare les performances d'un blanchiment :

- avec du peroxyde d'hydrogène seul (traitement avec 2 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et 2 % de NaOH) ;
- avec du peroxyde d'hydrogène et le complexe cuivre-phénanthroline du document WO 03/080925 (traitement avec 2 %  
30 de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 % de NaOH et 0,05 % de complexe cuivre-phénanthroline) ;
- avec du peroxyde d'hydrogène et le complexe cuivre-TETAA selon l'invention (traitement avec 2 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 % de NaOH et 0,05 %  
35 de complexe cuivre-TETAA).

Dans les trois cas, le traitement est effectué pendant 3 heures à 50°C sur une pâte de 10 % de consistance. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

	Indice kappa	Degré de polymérisation	Proportion de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> restant
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> seul	9,1	1390	55 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Cu-phénanthroline	6,4	980	1 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Cu-TETAA	7,6	1400	40 %

Exemple 2 – comparaison de l'invention avec des complexes utilisant d'autres cations

On utilise une pâte à papier chimique préalablement délignifiée à l'oxygène, présentant un indice kappa de 10,4 et un degré de polymérisation de 1440. On compare les performances d'un blanchiment :

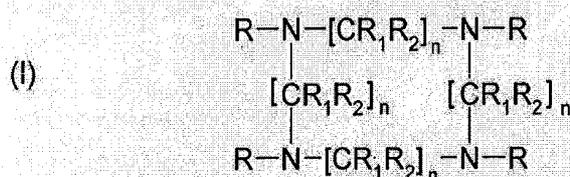
- avec du peroxyde d'hydrogène et le complexe cuivre-TETAA selon l'invention (traitement avec 2 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 % de NaOH et 0,05 % de complexe cuivre-TETAA) ;
- avec du peroxyde d'hydrogène et un complexe fer-TETAA (traitement avec 2 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 % de NaOH et 0,05 % de complexe fer-TETAA) ;
- avec du peroxyde d'hydrogène et un complexe manganèse-TETAA (traitement avec 2 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 % de NaOH et 0,05 % de complexe manganèse-TETAA) ;
- avec du peroxyde d'hydrogène et le complexe cuivre-cyclam selon l'invention (traitement avec 2 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 % de NaOH et 0,05 % de complexe cuivre-cyclam) ;

Dans ces quatre cas, le traitement est effectué pendant 2 heures à 50°C sur une pâte de 10 % de consistance. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

	Indice kappa	Degré de polymérisation	Proportion de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> restant
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Cu-TETAA	8,1	1340	40 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe-TETAA	8,1	1220	20 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Mn-TETAA	8,0	850	0 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Cu-cyclam	8,6	1350	45 %

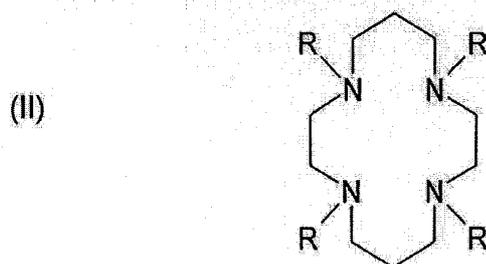
**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de délignification et blanchiment de pâte à papier, comprenant au moins une étape de mise en contact de la pâte à papier avec du peroxyde d'hydrogène et avec un complexe cuivre-ligand cyclique, le ligand cyclique ayant la formule (I) :



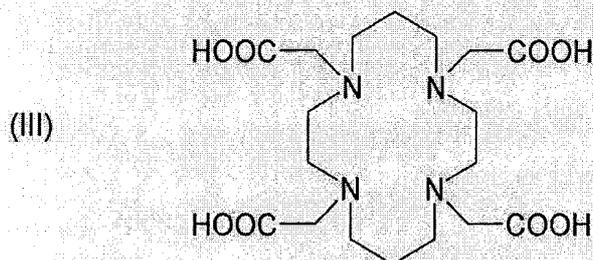
dans laquelle chaque groupement R est indépendamment choisi parmi l'hydrogène, un groupement alkyle en C1-C6 linéaire ou ramifié, le groupement pyridin-2-ylméthyle et le groupement CH<sub>2</sub>COOH ; chaque groupement R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> est indépendamment choisi parmi l'hydrogène, un groupement alkyle en C1-C4 linéaire ou ramifié et un groupement alkylhydroxy en C1-C4 linéaire ou ramifié ; et chaque n vaut indépendamment 2 ou 3.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le ligand cyclique présente la formule (II) :



dans laquelle chaque groupement R est indépendamment choisi parmi l'hydrogène, un groupement alkyle en C1-C6 linéaire ou ramifié, le groupement pyridin-2-ylméthyle et le groupement CH<sub>2</sub>COOH.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le ligand cyclique présente la formule (III) :



5

10

15

20

25

30

35

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la mise en contact de la pâte à papier avec le peroxyde d'hydrogène et le complexe cuivre-ligand cyclique est effectuée à une température de 10 à 120°C, de préférence de 20 à 100°C, plus particulièrement de 30 à 80°C.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel l'étape de mise en contact de la pâte à papier avec le peroxyde d'hydrogène et le complexe cuivre-ligand cyclique a une durée de 1 minute à 4 heures, de préférence de 30 minutes à 3 heures.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la consistance de la pâte à papier lors de l'étape de mise en contact de la pâte à papier avec le peroxyde d'hydrogène et le complexe cuivre-ligand cyclique est de 1 à 40 %, de préférence de 5 à 30 %.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la teneur initiale en peroxyde d'hydrogène lors de l'étape de mise en contact de la pâte à papier avec le peroxyde d'hydrogène et le complexe cuivre-ligand cyclique est inférieure ou égale à 10 % de la pâte à papier sèche, de préférence inférieure ou égale à 4 % de la pâte à papier sèche, et plus particulièrement est de 0,1 à 2 % de la pâte à papier sèche.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le pH de la pâte à papier est ajusté à une valeur de 7 à 12, de préférence de 7 à 11, lors de l'étape de mise en contact de la pâte à papier avec le peroxyde d'hydrogène et le complexe

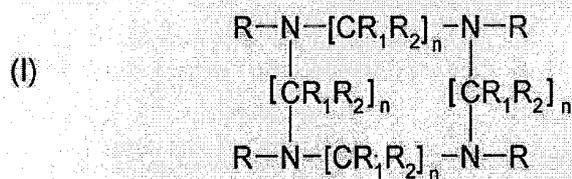
cuivre-ligand cyclique, de préférence par ajout d'hydroxyde de sodium.

- 5
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel la teneur en complexe cuivre-ligand cyclique lors de l'étape de mise en contact de la pâte à papier avec le peroxyde d'hydrogène et le complexe cuivre-ligand cyclique est de 0,001 à 1 % de la pâte à papier sèche, de préférence de 0,01 à 0,2 % de la pâte à papier sèche.
- 10
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, comprenant :
- la préparation d'une solution aqueuse de complexe cuivre-ligand cyclique en ajoutant le ligand cyclique à une solution aqueuse de sulfate de cuivre, puis l'ajout de la solution aqueuse de complexe cuivre-ligand cyclique à la pâte à papier ; ou
  - l'ajout à la pâte à papier de ligand cyclique sous forme solide et de sulfate de cuivre sous forme solide ou sous forme de solution aqueuse.
- 15
- 20
11. Procédé de fabrication et de traitement de pâte à papier comprenant successivement :
- une étape de cuisson de bois, de préférence en présence d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium, de sorte à obtenir une pâte à papier ;
  - optionnellement, une étape préliminaire de délignification et blanchiment de la pâte à papier à l'oxygène ;
  - la délignification et le blanchiment de la pâte à papier selon le procédé de l'une des revendications 1 à 10 ;
  - optionnellement, une étape complémentaire de délignification et blanchiment de la pâte à papier par extraction alcaline et / ou par traitement à l'ozone et / ou par traitement à l'acide peracétique et / ou par mise en contact avec du peroxyde d'hydrogène et / ou un composé chloré, tel que le dioxyde de chlore.
- 25
- 30
- 35

12. Procédé de fabrication de papier comprenant la fabrication et le traitement de pâte à papier selon le procédé de la revendication 11, puis un façonnage en feuilles et un séchage.

5 13. Pâte à papier, obtenu selon le procédé de fabrication de la revendication 11, comprenant de la cellulose ainsi qu'une quantité comprise entre 0,001 et 1% en masse d'un complexe cuivre-ligand cyclique et/ou du ligand cyclique seul, le ligand cyclique ayant la formule :

10



15

dans laquelle chaque groupement R est indépendamment choisi parmi l'hydrogène, un groupement alkyle en C1-C6 linéaire ou ramifié, le groupement pyridin-2-ylméthyle et le groupement CH<sub>2</sub>COOH ; chaque groupement R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> est indépendamment choisi parmi l'hydrogène, un groupement alkyle en C1-C4 linéaire ou ramifié et un groupement alkylhydroxy en C1-C4 linéaire ou ramifié ; et chaque n vaut indépendamment 2 ou 3.

20


**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**
N° d'enregistrement  
national
 établi sur la base des dernières revendications  
dépôtées avant le commencement de la recherche

 FA 740091  
FR 1057015

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 2005/209120 A1 (REINHARDT GERD [DE] ET AL) 22 septembre 2005 (2005-09-22) * alinéas [0030] - [0032]; revendications 1-9 *	1-13	D21C9/16  DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  D21C
Y	EP 2 103 735 A1 (UNILEVER PLC [GB]) 23 septembre 2009 (2009-09-23) * alinéas [0052] - [0057]; revendications 1-13 *	1-13	
Y	US 2003/226999 A1 (HAGE RONALD [NL]) 11 décembre 2003 (2003-12-11) * alinéas [0002], [0063], [0064], [0129]; revendications 21,22 *	1-13	
A	WO 03/080925 A2 (ATOFINA [FR]; CABANNE LAURENCE [FR]; LARNICOL PIERRE [FR]; COUCHARRIER) 2 octobre 2003 (2003-10-02) * revendications 1-20; exemple 11 *	1-13	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 avril 2011		Ponsaud, Philippe	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		.....	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1057015 FA 740091**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **01-04-2011**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2005209120	A1	22-09-2005	DE 102004003710 A1	11-08-2005
			EP 1557457 A1	27-07-2005
			ES 2295983 T3	16-04-2008
			JP 2005232450 A	02-09-2005
-----				
EP 2103735	A1	23-09-2009	AUCUN	
-----				
US 2003226999	A1	11-12-2003	AUCUN	
-----				
WO 03080925	A2	02-10-2003	AU 2003232298 A1	08-10-2003
			FR 2837848 A1	03-10-2003
-----				