

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/085088 A1

(43) Date de la publication internationale
28 juin 2012 (28.06.2012)

(51) Classification internationale des brevets :
D21C 5/00 (2006.01) *C12N 9/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2011/073596

(22) Date de dépôt international :
21 décembre 2011 (21.12.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
10196305.6 21 décembre 2010 (21.12.2010) EP

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **S.A. REALCO** [BE/BE]; Avenue Albert Einstein 15, B-1348 Louvain-la-Neuve (BE). **CELODEV SARL** [FR/FR]; Rue de l'écluse, F-51260 Anglure (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BLACK-MAN, Gordon** [BE/BE]; Rue Bois Eloi 23, B-Lasnes 1380 (BE). **BOELS, Gauthier** [BE/BE]; Rue des Pères Blancs 11, B-1040 Bruxelles (BE). **CAMILLE, Cathy** [BE/BE]; Avenue Provinciale 71, B-1341 Cérroux-Mousty (BE). **BAJUL, Gilles** [FR/FR]; Rue du pont de la cave Villevotte 17, F-51120 Villeneuve Saint Vistre (FR).

(74) Mandataires : **COULON, Ludivine** et al.; Holidaystraat 5, B-1831 Diegem (BE).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))



WO 2012/085088 A1

(54) Title : PROCESS FOR TREATING CELLULOSIC MATERIALS

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT DE MATIERES CELLULOSIQUES

(57) Abstract : Process for treating cellulosic materials comprising an addition of one or more enzymes having an activity in the aforesaid treatment of said cellulosic materials, an inhibition of said enzymatic activity which is a reversible inhibition-on-demand and a reactivation of said enzymatic activity.

(57) Abrégé : Procédé de traitement de matière cellulosiques comprenant une addition d'une ou de plusieurs enzymes ayant une activité dans le traitement susdit desdites matières cellulosiques, une inhibition de ladite activité enzymatique qui est une inhibition à la demande et réversible et une réactivation de ladite activité enzymatique.

“ PROCÉDE DE TRAITEMENT DE MATIÈRES CELLULOSIQUES ”

La présente invention se rapporte à un procédé de traitement de matières cellulosiques pour fabriquer du papier, du carton ou de la pâte à papier.

5 Dans les procédés de fabrication de papier, il existe trois grands types d'acteurs sur le marché.

Le premier type d'acteur concerne les fabricants de pâte à papier qui, à partir d'une matière cellulosique première (fibres cellulosiques végétales, à savoir le bois, les tissus, les plantes annuelles) effectuent la
10 séparation des fibres cellulosiques. Les fibres cellulosiques sont amalgamées ensemble et recouvertes de lignine. Pour obtenir ces fibres cellulosiques séparées, des copeaux de matière cellulosique première, par exemple de bois ou de fibres par exemple de plantes annuelles (tiges de lin, chanvre, coton, etc.) peuvent être broyées dans des raffineurs, de
15 préférence en présence de vapeur.

A la sortie des raffineurs, les copeaux issus du broyage sont mélangés avec de l'eau. On appelle cette étape le pulpage (thermo-mécanique). Dans d'autres cas, les copeaux sont autoclavés en présence de produits chimiques, ce qui permet de dissoudre les lignines et de libérer
20 les fibres de cellulose. On appelle également cette étape le pulpage (chimique) qui permet de former une pâte à papier chimique.

Après pulpage de la matière première cellulosique, la pulpe subit une séparation solide-liquide et la fraction solide est appelée la pâte à papier. Cette pâte à papier est alors conditionnée en ballot ou balles et
25 constitue le produit commercialisé par ce premier type d'acteurs sur le marché.

Le deuxième type d'acteur concerne les fabricants de papier ou de carton qui s'approvisionnent en ballot ou balles de pâte à papier et

effectuent la fabrication du papier ou du carton. A partir de ces balles, la pâte à papier séchée acheminée est alors pulpée en présence d'eau avant traitement mécanique et/ou chimique. Parmi ce deuxième type d'acteurs sur le marché, on trouve aussi les utilisateurs de papiers recyclés qui effectuent leur propre pâte à papier à partir de papier recyclé. Dans ce cas, les papiers et cartons recyclés sont broyés et ensuite mélangés à de l'eau. Les contaminants éventuels sont alors éliminés comme les plastiques, le verre ou encore des résidus métalliques. Comme on le comprend, le terme pulpage, tel qu'utilisé ici, dans le contexte de la présente demande de brevet, couvre toute étape d'une matière cellulosique mise en contact avec de l'eau que ce soit la matière première cellulosique (bois, fibre,...) ou la pâte à papier séchée des ballots.

Généralement, le traitement physique et/ou chimique comprend plusieurs traitements en séquence dont certains peuvent être chimiques et d'autres mécaniques. Dans la majorité des cas, une étape mécanique de raffinage est appliquée qui comprend une injection de la pâte sous pression entre des roues cannelées d'un raffineur afin de déstructurer et déchirer les fibres avant stockage dans une cuve de rétention. Ces étapes sont généralement effectuées à une température de 30 à 60°C.

Si des traitements chimiques ou autres sont nécessaires, par exemple au préalable, ils peuvent avoir lieu dans le pulpeur, ou dans d'autres installations séparées. Un exemple de tel traitement chimique est le blanchiment de la pâte à papier.

La pâte à papier stockée dans la cuve de rétention est alors mise en œuvre sur une machine à papier et projetée sur une toile filtrante en mouvement. La toile filtrante est une toile filtrante reliée à une source de dépression permettant d'éliminer une grande partie d'eau par aspiration de celle-ci. La feuille est alors formée sur la toile filtrante avant d'être pressée entre des rouleaux et ensuite séchée au contact de rouleaux

chauffés à la vapeur, à l'aide d'infrarouge, de microondes ou encore sur coussins d'air.

Selon la finition souhaitée, des étapes de finitions peuvent encore être effectuées telles que des teintures, ajout de d'argiles, de charges minérales, d'amidon ou encore d'autres substances chimiques avant le bobinage et coupage à dimension.

Le troisième type d'acteur concerne les fabricants de papier qui utilisent comme matière de départ, la matière cellulosique première (copeaux de bois et autres fibres) et produisent directement du papier ou du carton, en passant par la formation intermédiaire de pâte à papier.

Comme on peut le constater, les étapes du procédé de fabrication du papier sont très énergivores, en particulier l'étape de traitement mécanique et/ou chimique de la pâte à papier ainsi que le séchage ou encore les transports de pâte à papier en balles. De même, certaines étapes nécessitent l'utilisation de substances chimiques nocives pour l'environnement. Depuis de nombreuses années, des tentatives ont été effectuées pour réduire l'empreinte écologique de ces procédés en diminuant l'impact énergétique et la consommation de produits chimiques polluants.

Ainsi, de nombreuses substances chimiques ont été peu à peu remplacées par des enzymes. Par exemple, le désencrage est réalisé à l'aide de xylases et des amylases sont utilisées pour éliminer les résidus de colle dans la pâte à papier issue de papier et cartons recyclés.

La présente invention se rapporte donc particulièrement à un procédé de traitement de matières cellulosiques pour fabriquer du papier, du carton ou de la pâte à papier comprenant une addition d'une ou de plusieurs enzymes ayant une activité dans le traitement susdit desdites matières cellulosiques, dans une phase aqueuse comprenant ladite matière cellulosique.

Un tel procédé implique par exemple l'utilisation des enzymes (cellulase et hemicellulase) dans le traitement mécanique pour déstructurer et déchirer les fibres de la pâte à papier et est par exemple connu du document US6267841 qui divulgue l'utilisation entre une étape
5 de raffinage primaire et une étape de raffinage secondaire d'enzymes telles que des pectinases, xylanases, laccase, cellulase ou des combinaisons de celles-ci.

Ceci permet de réduire l'impact énergétique du deuxième raffinage grâce à l'action enzymatique qui contribue à la déstructuration
10 des fibres dans la pâte à papier et réduit donc par conséquent l'apport d'énergie externe qui aurait été nécessaire sans l'utilisation d'enzymes.

Toutefois, il s'avère important de pouvoir contrôler le fonctionnement de ces enzymes qui peuvent perturber les étapes ultérieures puisque ces dernières ne sont pas éliminées entre les étapes
15 du procédé.

Le document US5728263 divulgue que l'utilisation de dialdéhydes ou d'acétals permet d'inhiber la décomposition du peroxyde utilisé comme agent blanchissant par les enzymes utilisées (dans les étapes précédentes). Ceci permet donc d'obtenir une brillance appropriée
20 du papier, mais également ceci permet de contrôler les effets des microorganismes (facteur considéré jusque là comme incontrôlable).

Le document US20100126680 divulgue également que l'utilisation d'aldéhydes permet d'inhiber la décomposition du peroxyde utilisé comme agent blanchissant par les enzymes utilisées mais sous
25 forme de polymère. Le polymère est introduit dans une quantité efficace pour contrôler les enzymes décomposant le peroxyde qui sont présentes dans la pulpe à blanchir.

Le document WO2009079634 divulgue quant à lui l'utilisation de diverses enzymes telles que les amylases, cellulases, hémicellulases, protéases, lignocellulose en présence d'un co-facteur pour augmenter la
30 conversion du substrat par l'enzyme. Le co-facteur utilisé peut être de

diverse nature comme par exemple un acide nucléique, un oligo ou polynucléotide, un acide aminé, un peptide, une protéine, un anticopr, un sucre, un hydrate de carbone, un monomère, un polymère, une petite molécule, une vitamine, un ion, un co-enzyme ou des combinaisons de ceux-ci. Ce document divulgue donc des polymères, en particulier un polyacrylate cationique permettant d'augmenter la catalyse enzymatique et donc la conversion du substrat, en l'occurrence, un polysaccharide pour former un biocarburant, par l'enzyme utilisée. Ce document ne divulgue donc aucun moyen d'inhiber l'activité enzymatique lorsque c'est nécessaire.

D'autres types d'état de la techniques divulguent des procédés d'inhibition d'enzyme de manière temporaire, comme par exemple les documents US 5,281,523 et US 5,314,815. Ces documents divulguent l'utilisation de phosphonates de nitrophényle phénacyliques qui permettent l'ajout, lorsqu'ils sont incubés avec des sérines hydrolases, d'un groupement phénacyl méthylphosphonyle sur l'enzyme. Cette phosphorylation de l'enzyme permet donc son inactivation temporaire. Ultérieurement, une déphosphorylation catalysée de manière intramoléculaire permet la libération de l'enzyme d'une part, et d'autre part un méthylphosphonate de phénacyle.

Malheureusement, ce type de procédé apparait difficilement adaptable à des procédés dans lesquels les réactifs ajoutés sont scrupuleusement triés pour être compatibles avec les procédés papetiers dans lesquels les substances ne peuvent en aucun cas réduire les qualités du papier produit. En outre, ce type de procédé, qui permet d'inhiber les sérines hydrolases, est dépendant de la nature même des interactions entre les enzymes et le produit d'addition phosphonate qui a été ajouté. Ces interactions gouvernent la libération des produits d'addition phosphonates et donc la réactivation enzymatique. Ce temps de réactivation est donc défini par la nature du produit d'addition sous forme de phosphonates de nitrophényle phénacyliques et par la nature de

l'enzyme. Ce procédé ne permet pas de réactiver les enzymes à la demande et n'est applicable qu'à ce groupe très précis d'enzymes qui ne sont pas appliquées dans les procédés papetiers. Les sérines hydrolases ne sont en outre généralement pas utilisées dans les procédés papetiers.

5 En effet, dans les procédés papetiers, de nombreux paramètres sont contrôlés en permanence et les contraintes dictées par la nature du produit fini sont très strictes, laissant peu de marge de manœuvre à la transformation des procédés existants pour les rendre moins énergivores. Ceci signifie que si aujourd'hui, il existe de
10 nombreuses publications incitant à l'utilisation d'enzymes, par exemple dans le pulpeur, aucun procédé n'a pu être mis en œuvre de manière efficace car l'activité enzymatique peut être trop importante au niveau du pulpeur ou persister dans les étapes ultérieures, ce qui nuit à la qualité du produit fini.

15 En outre, si certains composés sont imaginables pour inhiber l'activité enzymatique, ils sont incompatibles avec les procédés papetiers car ils perturbent les caractéristiques du papier, du carton ou de la pâte à papier produite. C'est par exemple le cas de l'enseignement du document WO2006/104448 qui inhibe l'activité des enzymes xylanase par l'utilisation
20 de Mn^{2+} ou partiellement en présence de Cu^{2+} et d'EDTA. Malheureusement, ces inhibitions ne sont pas réversibles.

Il existe donc toujours un besoin de pouvoir contrôler l'activité enzymatique lorsque c'est nécessaire, de manière relativement immédiate. Un exemple typique réside dans le fait que lorsque la pulpe est préparée
25 dans le pulpeur, les enzymes peuvent être ajoutées à cet endroit. Comme elles ne sont pas inhibées actuellement, leur activité est maintenue en cas de temps de séjour prolongé dans ce pulpeur et elles persistent dans les étapes ultérieures de traitement et nuisent à la qualité du produit fini. En outre, si la machinerie doit être immédiatement arrêtée à cause d'un
30 problème technique quelconque, il se peut que le temps de séjour dans le pulpeur ou dans la ou les cuves de rétention soit fortement augmenté,

passant par exemple d'une trentaine de minutes à plusieurs heures. Ceci signifie que les enzymes présentes dégradent le substrat dans une mesure plus importante qu'attendu et que le contenu du pulpeur et de la cuve de rétention doivent être jeté. Le contenu de ces deux cuves
5 ensembles est généralement de 50 à 200 m³ de pâte à papier ou de pulpe.

Il existe donc un besoin de pouvoir contrôler l'activité enzymatique en l'inhibant de manière très rapide tout en pouvant la réactiver rapidement et à la demande. Il faut donc que l'inhibition ne soit pas irréversible, mais bien contrôlable.

10 L'invention a pour but de pallier les inconvénients de l'état de la technique en procurant un procédé permettant d'inhiber à la demande l'activité enzymatique et de la réactiver de manière rapide.

Pour résoudre ce problème, il est prévu suivant l'invention, un procédé tel qu'indiqué au début comprenant en outre les étapes de

15 - d'inhibition contrôlable et réversible par l'addition d'un composé inhibiteur de ladite activité enzymatique, en particulier lorsque la fabrication du papier, du carton ou de la pâte à papier doit être interrompue, ledit composé inhibiteur comprenant un phosphonate choisi dans le groupe constitué de l'acide 1-hydroxy éthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP), de l'acide diéthylènetriamine penta. méthylène phosphonique (DTPMP), du
20 diméthyl methylphosphonate (DMMP) et de l'acide ethylènediamine tetra(méthylène phosphonique (EDTMP), ou leurs esters et

- de réactivation enzymatique par un apport d'ions, en particulier par dilution par de l'eau ou par addition de chlore.

25 En effet, il a été observé que la grande majorité des enzymes trouvant une utilité dans les procédés papetiers ont des cations comme co-facteur. Leur activité est donc médiée par des ions cationiques qui sont présents dans la phase aqueuse, comme par exemple dans l'eau de pulpage (voire éventuellement complétés dans l'eau de pulpage). Les
30 composés phosphonates sont des composés séquestrants ou complexant qui complexent ces cations de la phase aqueuse, les rendant donc

indisponibles pour médier l'activité enzymatique. Ceci signifie que l'ajout d'une quantité efficace de composé choisi dans le groupe constitué de l'acide 1-hydroxy éthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP), de l'acide diéthylènetriamine penta. méthylène phosphonique (DTPMP), du diméthyl methylphosphonate (DMMP) et de l'acide ethylènediamine tetra(méthylène phosphonique (EDTMP) ou leurs esters permet de rendre inaccessible les ions (cations) nécessaires au bon fonctionnement des enzymes et inhibe dès lors leur activité. Comme on peut le constater, le procédé selon l'invention agit sur la phase aqueuse et non sur l'activité enzymatique elle-même, permettant dès lors de réactiver l'activité enzymatique par l'apport d'ions simplement dans la phase aqueuse, par dilution ou apport d'exogène d'ions ou plus particulièrement de cations. Le chlore permet également de réactiver l'activité enzymatique puisque l'ajout de chlore aura pour effet de détruire le phosphonate sensible au chlore qui perd alors son activité séquestrante des cations (co-facteurs enzymatiques) de la phase aqueuse. La quantité de chlore ajoutée est telle qu'elle inhibe l'activité séquestrant du phosphonate mais ne perturbe pas l'activité enzymatique. Rappelons à toutes fins utiles que le phosphonate peut être ajouté en quantité sous stœchiométrique.

Lorsque le procédé doit être stoppé, ledit phosphonate inhibiteur est ajouté et complexe quasi immédiatement les cations présents dans le milieu. De cette façon, les co-facteurs des enzymes ne sont plus accessibles, ce qui empêche ainsi l'activité enzymatique. De cette façon, lorsque le système est stoppé et que le phosphonate est ajouté, l'activité enzymatique est inhibée quasi immédiatement par manque de disponibilité de cations agissant comme co-facteur. Le phosphonate choisi dans le groupe constitué de l'acide 1-hydroxy éthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP), de l'acide diéthylènetriamine penta. méthylène phosphonique (DTPMP), du diméthyl methylphosphonate (DMMP) et de l'acide ethylènediamine tetra(méthylène phosphonique (EDTMP) est un des rares composés inhibiteurs d'enzymes

dont la présence ne perturbe pas la qualité du papier produit ou du carton ou encore de la pâte à papier.

Comme mentionné précédemment, le procédé selon l'invention comprend en outre, après ladite inhibition, une étape de réactivation enzymatique. De préférence, ladite réactivation enzymatique a lieu par un apport d'ions, en particulier par dilution par de l'eau, fournissant dès lors, à nouveau des cations agissant comme co-facteurs pour les enzymes, tandis que les phosphonates présents sont déjà à l'état complexé et amalgamés à la phase solide cellulosique.

Si ledit phosphonate est un phosphonate sensible au chlore, ladite réactivation enzymatique peut également être réalisée par l'action de chlore qui réagit avec les phosphonates et les inactives, empêchant ainsi leur action séquestrant des co-facteurs enzymatiques dans la phase aqueuse.

En effet, l'usage de chlore qui est un composé autorisé dans les traitements papetiers, qui bien que susceptible d'avoir un impact environnemental, a l'énorme avantage de ne pas nuire aux qualités attendues du papier. Ces qualités attendues du papiers sont mesurées fréquemment pendant la production et doivent répondre à des normes très strictes de la part du fabricant. Quelques exemples de ces qualités attendues du papier formé sont la douceur, le grain, l'épaisseur, la résistance à l'étirement, la résistance à la déchirure, la transparence, teneur en eau.

Avantageusement, ledit composé phosphonate est ajouté en une quantité comprise dans la plage allant de 0,005 à 1 %, de préférence, dans la plage allant de 0,01 à 0,5 %, de manière plus préférentielle de 0,05 à 0,2 % en poids, par rapport au poids de la matière cellulosique sèche.

La quantité efficace sera donc fonction de nombreux paramètres comme la présence des ions dans l'eau de pulpage, la quantité de substrat à pulper, la quantité d'enzyme nécessaire, la nature

de celui-ci et les différents additifs ou substances chimiques lorsqu'ils sont utilisés ainsi que de la nature du phosphonate utilisé.

Dans la plage de concentration selon la présente invention, le phosphonate est utilisé efficacement en quantité sous stoechiométrique, ce qui permet d'optimiser son dosage et de limiter les quantités injectées dans le procédé.

Dans une forme de réalisation préférentielle du procédé selon l'invention, ledit traitement de matières cellulosiques comprend une étape de pulpage de ladite matière cellulosique, avec obtention d'une pulpe et une étape de traitement mécanique et/ou chimique de ladite pulpe pour obtenir une pâte à papier, et dans lequel ladite addition d'une ou de plusieurs enzymes a lieu lors de l'étape de pulpage. Cette partie du procédé concerne donc le deuxième type d'acteurs sur le marché ainsi que le troisième qui sont les deux types d'acteurs effectuant réellement du papier ou du carton. La matière cellulosique pulpée est donc soit la pâte à papier en ballot que les acteurs peuvent se procurer sur le marché, soit des papiers, journaux et cartons broyés ou déchiquetés issus du recyclage.

Cette étape de pulpage de ces matières cellulosique est en effet une des étapes de choix pour l'utilisation d'enzyme dans un procédé de fabrication de papier puisque cette étape permet de pré-traiter la pâte à papier avant l'étape de raffinage qui est particulièrement énergivore. Dans ce cas, les enzymes sont ajoutées de telles façons qu'elles soient actives lors du pulpage et favorisent le traitement mécanique et/ou chimique, par exemple lors de l'injection de la pâte à haute pression entre des roues cannelées d'un raffineur afin de déstructurer et déchirer les fibres ou encore lors d'une étape de blanchiment dans laquelle d'autres enzymes pourraient s'avérer utiles.

Dans une variante selon l'invention, ledit traitement de matières cellulosiques comprend une étape de pulpage de ladite matière cellulosique, avec obtention d'une pulpe et une étape de traitement

mécanique et/ou chimique de ladite pulpe pour obtenir une pâte à papier, et dans lequel ladite addition d'une ou de plusieurs enzymes a lieu lors de l'étape de traitement mécanique et/ou chimique. Comme précédemment, cette partie du procédé selon l'invention concerne donc le deuxième type
5 d'acteurs sur le marché ainsi que le troisième qui sont les deux types d'acteurs effectuant réellement du papier ou du carton. En effet, dans certains cas, l'addition de la ou des enzymes peut être avantageusement effectuée lors de l'étape de traitement mécanique et/ou chimique, par exemple lors du désencrage ou lors du blanchiment. Notons au passage
10 que dans certaines formes de réalisation, le traitement mécanique et/ou chimique a lieu pendant le pulpage.

Avantageusement, ladite étape de traitement mécanique et/ou chimique comprend une ou plusieurs étapes, en séquence ou conjointes, choisies parmi le raffinage mécanique, le broyage, le
15 désencrage, le blanchiment, l'hydrolyse chimique, l'autoclavage, la séparation mécanique ou chimique, le déchiquetage, le lavage.

Comme on l'a mentionné ci-avant, généralement, le procédé selon l'invention comprend, après ledit traitement mécanique et/ou chimique, une étape de rétention.

20 Dans une forme de réalisation particulière, le procédé selon l'invention comprend, avant ledit traitement de matières cellulosiques, une étape de pulpage de matière cellulosique première, avec obtention d'une pulpe suivie d'une étape de séparation solide liquide pour obtenir une pâte à papier, et éventuellement d'une étape de mise en balles, dans lequel
25 ladite addition d'une ou de plusieurs enzymes a lieu lors de l'étape de pulpage de ladite matière cellulosique première.

Cette partie du procédé concerne donc le traitement de la matière cellulosique première, c'est-à-dire par exemple des fibres et des copeaux de bois. Ce sont donc le premier et le troisième type d'acteurs qui
30 sont concernés par cette partie du procédé selon l'invention. Il est en effet bien connu que le pulpage de la matière cellulosique première avec la

raffinage sont des étapes également énergivores où les enzymes présentent une utilité reconnue. Toutefois, il existe également à ce stade un besoin de pouvoir contrôler l'activité enzymatique pour pouvoir limiter l'action des enzymes dans le temps si c'était nécessaire, par exemple
5 dans le cas où un blocage ou un dysfonctionnement mécanique se produit.

Dans une autre forme de réalisation du procédé selon l'invention qui concerne le premier et le troisième type d'acteurs sur le marché, le procédé comprend, avant ledit traitement de matières cellulosiques, une étape de pulpage de matière cellulosique première,
10 avec obtention d'une pulpe suivie d'une étape de séparation solide liquide, pour obtenir une pâte à papier, et éventuellement d'une étape de mise en balles, dans lequel ladite addition d'une ou de plusieurs enzymes a lieu lors de l'étape de séparation solide liquide. En effet, certaines enzymes peuvent améliorer les caractéristiques de la séparation solide liquide en
15 ayant un effet sur l'agglomération des particules solides.

Avantageusement, ledit traitement de matière cellulosique comprend une étape de filtration d'une pâte à papier à l'aide d'une toile filtrante pour fabriquer une feuille de papier ou carton, de séchage de la dite feuille de papier ou carton avant bobinage de celle-ci.

20 De manière plus préférentielle, le phosphonate est un HEDP.

De préférence, ladite une ou plusieurs enzymes est/sont choisies dans le groupe constitué des laccases, des catalases, des pectinolyases, des hydrolases dont des endocellulases, des exocellulases, des hemicellulases, des xylanases, des endoglucanases, des beta-
25 glucanases, des arabanases, des mananases, des lipases, des amylases, des protéases, des polygalacturonases, des pectinesterases.

Dans une forme de réalisation avantageuse, le composé phosphonate inhibiteur comprend en outre de l'EDTA, ou bien dans une variante, de l'EDTA est ajouté après ladite phosphonate inhibiteur.

30 De préférence, l'EDTA est présent en une quantité telle que comprise 0,000585 et 0,117%, plus particulièrement entre 0,00585 et

0,0234% en poids par rapport au poids de matière cellulosique. La proportion phosphonate/EDTA est d'environ 70/30 en poids. Avantageusement, ledit EDTA est présent en une quantité.

5 D'autres formes de réalisation du procédé suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

L'invention a aussi pour objet une trousse pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention, comprenant une ou plusieurs enzymes et un phosphonate, choisi dans le groupe constitué de l'acide 1-hydroxy éthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP), de l'acide diéthylènetriamine penta méthylène phosphonique (DTPMP), du diméthyl methylphosphonate (DMMP) et de l'acide ethylènediamine tetra(méthylène phosphonique (EDTMP).

10

Avantageusement, ladite trousse comprend aussi de l'EDTA.

D'autres formes de réalisation de la trousse sont mentionnées dans les revendications annexées.

15

L'invention a aussi pour objet une utilisation d'un phosphonate sensible au chlore choisi dans le groupe constitué de l'acide 1-hydroxy éthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP), de l'acide diéthylènetriamine penta(méthylène phosphonique (DTPMP), du diméthyl methylphosphonate (DMMP) et de l'acide ethylènediamine tetra(méthylène phosphonique (EDTMP) pour inhiber l'activité enzymatique d'une ou de plusieurs enzymes dans un procédé de fabrication de papier, de carton ou de pâte à papier.

20

Dans une variante selon l'invention, ledit phosphonate est utilisé en présence d'EDTA.

25

D'autres formes de réalisation de l'utilisation suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre non limitatif et en faisant référence aux exemples.

30

Exemple 1**Essai pilote**

Une pâte à papier composée de : 50% de fibres courtes de feuillus et de 50% de fibres longues de résineux a été pulpée en présence
5 d'eau dans une cuve, en présence de 0,06% (en poids par rapport au poids de la pâte sèche) d'enzymes composés d'exo-cellulases et endo-cellulase.

Le mélange a été agité pendant 45 minutes avant d'être raffiné dans une pile VALLEY pour obtenir un degré d'égouttage de 48°SR
10 (degré SHOPPER RIEGLER).

Ensuite, on a ajouté 0,1% d'inhibiteur à base de phosphonate HEDP ; Le pourcentage est un pourcentage en poids par rapport au poids de pâte sèche.

La préparation fibreuse a ensuite été encore agitée pendant
15 1 heure et le degré de raffinage de la pâte a été mesuré à 48°SR.

L'introduction de l'inhibiteur a permis de conserver des caractéristiques identiques de la pâte malgré la présence d'enzymes.

Exemple 2**Essai industriel**

20 Une pâte à papier composée de 75 % de fibres courtes de feuillus et de 25 % de fibres longues de feuillus a été pulpée en présence d'eau dans une cuve de rétention, en présence de 0,021% d'enzymes (en poids par rapport au poids de pâte sèche)

25 La puissance de raffinage nécessaire pour raffiner cette pâte à papier a été réduite de 35% par rapport à la puissance nécessaire pour une pâte à papier identique mais sans enzyme.

Les caractéristiques mécaniques du papier ont été obtenues selon le cahier des charges du papetier.

Lors d'un arrêt imprévu, 0,05% d'inhibiteur à base de HEDP a été introduit, le pourcentage est en poids par rapport au poids de pâte sèche dans les cuiviers de pâte concentrée (à 3,5% de concentration).

Le procédé a été arrêté pendant 6 heures.

5 La production de papier a été redémarrée avec les caractéristiques mécaniques du papier identiques à celles d'avant l'arrêt.

Les caractéristiques de la pâte stockée dans les cuiviers pendant l'arrêt n'ont pas eu d'incidence sur la qualité au papier qui était toujours conforme au cahier des charges imposé par le papetier.

10 Ensuite, les enzymes ont été réactivées lors de la production et on a observé qu'il n'ya pas eu d'augmentation de puissance de raffinage de la pâte neuve pendant la production avec enzymes.

Comme on peut donc le constater, le procédé selon l'invention permet d'arrêter et de reprendre à la demande l'activité des enzymes.

Exemple 3

Essai industriel

20 Une pâte à papier composée de 75 % de fibres courtes de feuillus et de 25 % de fibres longues de feuillus a été pulpée comme dans l'exemple 2 en présence d'eau dans une cuve de rétention, en présence de 0,021% d'enzymes (en poids par rapport au poids de pâte sèche)

La puissance de raffinage nécessaire pour raffiner cette pâte à papier a été réduite de 35% par rapport à la puissance nécessaire pour une pâte à papier identique mais sans enzyme.

25 Les caractéristiques mécaniques du papier ont été obtenues selon le cahier des charges du papetier.

Lors d'un arrêt imprévu, 0,05% d'inhibiteur à base de HEDP et d'EDTA à raison d'une proportion HEDP/EDTA de 70/30 a été introduit, le pourcentage est en poids par rapport au poids de pâte sèche dans les cuiviers de pâte concentrée.

Le procédé a été arrêté pendant environ 6 heures.

La production de papier a été redémarrée avec les caractéristiques mécaniques du papier identiques à celles d'avant l'arrêt.

Les caractéristiques de la pâte stockée dans les cuviers pendant l'arrêt n'ont pas eu d'incidence sur la qualité au papier qui était
5 toujours conforme au cahier des charges imposé par le papetier.

Ensuite, les enzymes ont été réactivées lors de la production et on a observé qu'il n'ya pas eu d'augmentation de puissance de raffinage de la pâte neuve pendant la production avec enzymes.

Comme on peut donc le constater, le procédé selon
10 l'invention permet d'arrêter et de reprendre à la demande l'activité des enzymes.

Il est bien entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisations décrites ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des
15 revendications annexées.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement de matières cellulosiques pour fabriquer du papier, du carton ou de la pâte à papier comprenant une étape de :

- 5 - addition d'une ou de plusieurs enzymes ayant une activité dans le traitement susdit desdites matières cellulosiques, dans une phase aqueuse comprenant ladite matière cellulosique,

caractérisé en ce que ledit procédé comprend en outre les étapes de :

- 10 - d'inhibition contrôlable et réversible par l'addition d'un composé inhibiteur de ladite activité enzymatique, en particulier lorsque la fabrication du papier, du carton ou de la pâte à papier doit être interrompue, ledit composé inhibiteur comprenant un phosphonate choisi dans le groupe constitué de l'acide 1-hydroxy éthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP), de l'acide diéthylènetriamine penta. méthylène phosphonique (DTPMP), du
15 diméthyl methylphosphonate (DMMP) et de l'acide éthylènediamine tetra(méthylène phosphonique (EDTMP), et
- de réactivation enzymatique par un apport d'ions, en particulier par dilution par de l'eau, ou par addition de chlore

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit
20 composé phosphonate est ajouté en une quantité comprise dans la plage allant de 0,005 à 1 %, de préférence, dans la plage allant de 0,01 à 0,5 %, de manière plus préférentielle de 0,05 à 0,2 % en poids, par rapport au poids de la matière cellulosique sèche.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2,
25 dans lequel ledit traitement de matières cellulosiques comprend une étape de pulpage de ladite matière cellulosique, avec obtention d'une pulpe et une étape de traitement mécanique et/ou chimique de ladite pulpe pour obtenir une pâte à papier, et dans lequel ladite addition d'une ou de plusieurs enzymes a lieu lors de l'étape de pulpage.

30 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel ledit traitement de matières cellulosiques comprend une étape

de pulpage de ladite matière cellulosique, avec obtention d'une pulpe et une étape de traitement mécanique et/ou chimique de ladite pulpe pour obtenir une pâte à papier, et dans lequel ladite addition d'une ou de plusieurs enzymes a lieu lors de l'étape de traitement mécanique et/ou chimique.

5 Procédé selon la revendication 3 ou 4, dans lequel ladite étape de traitement mécanique et/ou chimique comprend une ou plusieurs étapes, en séquence ou conjointes, choisies parmi le raffinage mécanique, le broyage, le désencrage, le blanchiment, l'hydrolyse chimique, l'autoclavage, la séparation mécanique ou chimique, le déchiquetage, le lavage.

10 Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, comprenant, après ledit traitement mécanique et/ou chimique, une étape de rétention.

15 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant, avant ledit traitement de matières cellulosiques, une étape de pulpage de matière cellulosique première, avec obtention d'une pulpe suivie d'une étape de séparation solide liquide pour obtenir une pâte à papier, et éventuellement d'une étape de mise en balles, dans lequel ladite addition d'une ou de plusieurs enzymes a lieu lors de l'étape de pulpage de ladite matière cellulosique première.

20 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 comprenant, avant ledit traitement de matières cellulosiques, une étape de pulpage de matière cellulosique première, avec obtention d'une pulpe suivie d'une étape de séparation solide liquide, pour obtenir une pâte à papier, et éventuellement d'une étape de mise en balles, dans lequel ladite addition d'une ou de plusieurs enzymes a lieu lors de l'étape de séparation solide liquide.

25 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit traitement de matière cellulosique comprend une étape de filtration d'une pâte à papier à l'aide d'une toile filtrante pour fabriquer

une feuille de papier ou carton, de séchage de la dite feuille de papier ou carton avant bobinage de celle-ci.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite une ou plusieurs enzymes est/sont
5 choisies dans le groupe constitué des laccases, des catalases, des pectinelyases, des hydrolases dont des endocellulases, des exocellulases, des hemicellulases, des xylanases, des endoglucanases, des beta-glucanases, des arabanases, des mananases, des lipases, des amylases, des protéases, des polygalacturonases, des
10 pectinestérases.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit composé phosphonate inhibiteur comprend en outre de l'EDTA.

12. Trousse pour mettre en œuvre le procédé selon l'une
15 quelconque des revendications précédentes, comprenant une ou plusieurs enzymes et un phosphonate, choisi dans le groupe constitué de l'acide 1-hydroxy éthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP), de l'acide diéthylènetriamine penta méthylène phosphonique (DTPMP), du diméthyl methylphosphonate (DMMP) et de l'acide ethylènediamine
20 tetra(méthylène phosphonique (EDTMP).

13. Trousse selon la revendication 12, comprenant en outre de l'EDTA.

14. Utilisation d'un phosphonate sensible au chlore choisi dans le groupe constitué de l'acide 1-hydroxy éthylidène-1,1-
25 diphosphonique (HEDP), de l'acide diéthylènetriamine penta(méthylène phosphonique (DTPMP), du diméthyl methylphosphonate (DMMP) et de l'acide ethylènediamine tetra(méthylène phosphonique (EDTMP).pour inhiber l'activité enzymatique d'une ou de plusieurs enzymes dans un procédé de fabrication de papier, de carton ou de pâte à papier.

15. Utilisation selon la revendication 14, dans la quelle ledit phosphonate est utilisé en présence d'EDTA.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/073596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. D21C5/00 C12N9/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 267 841 B1 (BURTON STEVEN W [US]) 31 July 2001 (2001-07-31) cited in the application claims 1-10	1-15
A	US 5 281 523 A (KOVACH ILDIKO M [US]) 25 January 1994 (1994-01-25) claims 1-18	1-15
A	US 5 314 815 A (KOVACH ILDIKO M [US]) 24 May 1994 (1994-05-24) claims 1-14	1-15
A	WO 92/03529 A1 (NOVO NORDISK AS [DK]) 5 March 1992 (1992-03-05) claims 1-16	1-15
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 24 January 2012	Date of mailing of the international search report 08/02/2012
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Ponsaud, Philippe
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/073596

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 538 155 A2 (NOVOZYMES AS [DK]) 8 June 2005 (2005-06-08) paragraphs [0145], [0146], [0174] -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2011/073596

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6267841	B1	31-07-2001	NONE

US 5281523	A	25-01-1994	NONE

US 5314815	A	24-05-1994	NONE

WO 9203529	A1	05-03-1992	AT 103632 T 15-04-1994
		DE 69101557 D1	05-05-1994
		DE 69101557 T2	14-07-1994
		DK 0544777 T3	22-08-1994
		EP 0544777 A1	09-06-1993
		ES 2062812 T3	16-12-1994
		JP H06500142 A	06-01-1994
		WO 9203529 A1	05-03-1992

EP 1538155	A2	08-06-2005	EP 1538155 A2 08-06-2005
			EP 1752525 A1 14-02-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2011/073596

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. D21C5/00 C12N9/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) D21C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 267 841 B1 (BURTON STEVEN W [US]) 31 juillet 2001 (2001-07-31) cité dans la demande revendications 1-10 -----	1-15
A	US 5 281 523 A (KOVACH ILDIKO M [US]) 25 janvier 1994 (1994-01-25) revendications 1-18 -----	1-15
A	US 5 314 815 A (KOVACH ILDIKO M [US]) 24 mai 1994 (1994-05-24) revendications 1-14 -----	1-15
A	WO 92/03529 A1 (NOVO NORDISK AS [DK]) 5 mars 1992 (1992-03-05) revendications 1-16 -----	1-15
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 24 janvier 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 08/02/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Ponsaud, Philippe

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 538 155 A2 (NOVOZYMES AS [DK]) 8 juin 2005 (2005-06-08) alinéas [0145], [0146], [0174] -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2011/073596

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6267841	B1	31-07-2001	AUCUN
US 5281523	A	25-01-1994	AUCUN
US 5314815	A	24-05-1994	AUCUN
WO 9203529	A1	05-03-1992	AT 103632 T 15-04-1994 DE 69101557 D1 05-05-1994 DE 69101557 T2 14-07-1994 DK 0544777 T3 22-08-1994 EP 0544777 A1 09-06-1993 ES 2062812 T3 16-12-1994 JP H06500142 A 06-01-1994 WO 9203529 A1 05-03-1992
EP 1538155	A2	08-06-2005	EP 1538155 A2 08-06-2005 EP 1752525 A1 14-02-2007