

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年7月30日 (30.07.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/093615 A1

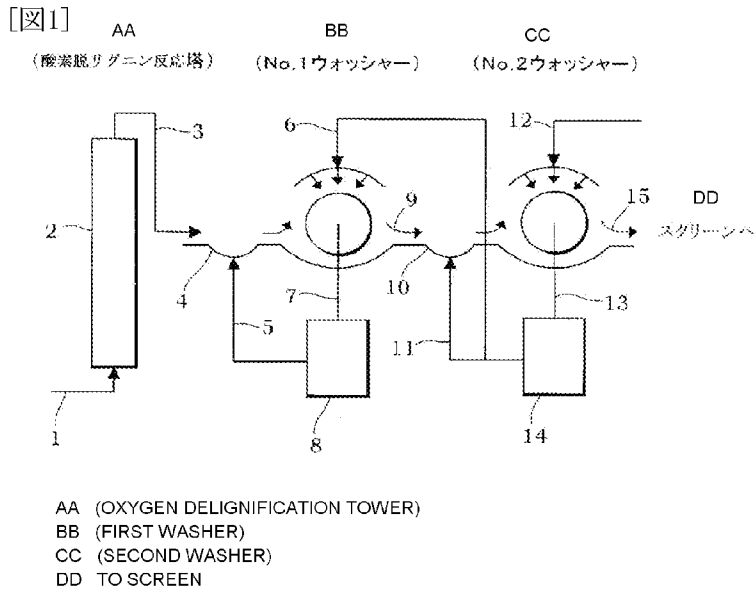
- (51) 国際特許分類:  
D21C 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/050890
- (22) 国際出願日: 2009年1月21日 (21.01.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2008-012052 2008年1月22日 (22.01.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ライオン株式会社 (LION CORPORATION) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所1丁目3番7号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山内 誠 (YAMAUCHI, Makoto) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区

本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 古屋 幸子 (FURUYA, Sachiko) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 下谷 健夫 (SHIMOYA, Takeo) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 二階堂 雅則 (NIKAIDOH, Masanori) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 野田 泰史 (NODA, Yasufumi) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 牛山 広俊 (USHIYAMA, Hirotoishi) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 小出 道子 (KOIDE, Michiko) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP).

[ 続葉有 ]

(54) Title: DETERGENT FOR KRAFT PULP AND PROCESS FOR PRODUCING KRAFT PULP WITH THE SAME

(54) 発明の名称: クラフトパルプ用洗浄剤及びそれを用いたクラフトパルプの製造方法

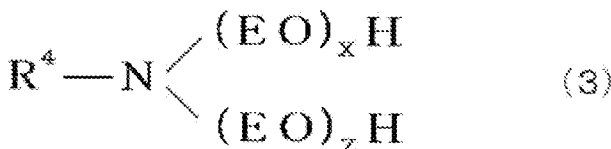


(57) Abstract: A detergent for kraft pulps which is a detergent for use in cleaning a raw pulp material obtained by decomposing with oxygen the lignin matter contained in a raw material for pulps which has been digested. The detergent is characterized by comprising at least one nonionic surfactant selected among compounds represented by the following general formulae (1), (2), and (3), the nonionic surfactant having a cloud point lower than the cleaning temperature at which the raw pulp material is to be cleaned.  

$$R^1O-(PO)_n-[(EO)_m \cdot (PO)_k]H$$
 general formula (1)  

$$R^2-CO-(AO)_y-OR^3$$
 general formula (2)

(57) 要約: 本発明のクラフトパルプ用洗浄剤は、蒸解されたパルプ原料に含まれるリグニン成分を酸素を用いて分解した後、前記パルプ原料を洗浄するのに用いられる洗浄剤であって、下記一般式(1)、(2)及び(3)で表される化合物から選択される少なくとも1種からなる非イオン性界面活性剤であって、前記パルプ原料の洗浄における洗浄温度よりも曇点が高い非イオン性界面活性剤を含



有することを特徴とする。  $R^1O-(PO)_n-[(EO)_m \cdot$

[ 続葉有 ]

WO 2009/093615 A1



(74) 代理人: 廣田 浩一, 外(HIROTA, Koichi et al.); 〒1510053 東京都渋谷区代々木2-2-13 新宿TRビル4階 山の手合同国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,

SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

## 明 細 書

クラフトパルプ用洗浄剤及びそれを用いたクラフトパルプの製造方法  
技術分野

[0001] 本発明は、クラフトパルプ用洗浄剤及び該洗浄剤を用いたクラフトパルプの製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] クラフトパルプは、一般に、木材チップを苛性ソーダ及び硫化ソーダの混合液で蒸解する蒸解工程と、該蒸解工程で生成されたパルプスラリーからリグニンを含む黒液を分離する分離工程とを経て製造される。

最新のクラフトパルプ製造設備では、排水負荷を軽減することを目的として、分離工程後に、アルカリ性、高温加圧下で酸素を作用させる酸素脱リグニン反応工程が行われる。この酸素脱リグニン反応工程の後に、パルプを洗浄することにより、未漂白パルプ(未晒クラフトパルプ)を製造して、この未漂白パルプをダンボール(板紙)などに使用したり、更に、未漂白パルプを漂白して、白色度を向上させた漂白パルプを製造して、この漂白パルプを上質紙などに使用している。

漂白は多段にわたる漂白処理(多段漂白)により実施されている。この多段漂白には、漂白剤として、二酸化塩素、過酸化水素などが一般的に使用されている。また、漂白効率を高める方法として、漂白工程に漂白助剤を添加する方法が提案されており、例えば、多価アルコール、多価フェノール、又はこれらのアルキレンオキッド付加物と脂肪族1価アルコールとのエーテル化物を漂白助剤として使用する方法(特許文献1参照)、特定の水溶性高分子及び/又は過酸化物、並びに非イオン性界面活性剤の組み合わせからなる漂白助剤を用いる方法(特許文献2参照)、などが提案されている。

しかし、漂白剤として二酸化塩素を使用した場合、漂白排水中に含まれる有機塩素化合物が環境に対する汚染源となり得るため、漂白排水を活性汚泥処理などする必要があるという問題や、二酸化塩素などの漂白剤価格の高騰に伴う、製造コストの上昇などの問題があることから、その使用量の削減が求められている。

また、パルプ洗浄方法として、パルプ製造方法の各種洗浄工程にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系界面活性剤を添加するパルプ洗浄方法(特許文献3)、蒸解工程後の洗浄工程に界面活性剤を添加するパルプ洗浄方法(特許文献4)、などが提案されている。

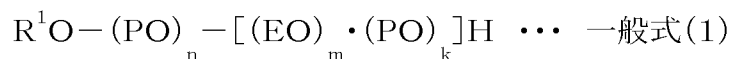
- [0003] 特許文献1:特開平5-186987号公報  
 特許文献2:特開2002-180391号公報  
 特許文献3:特開平5-302284号公報  
 特許文献4:特開2005-336620号公報

#### 発明の開示

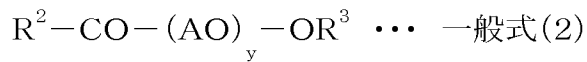
- [0004] 本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、パルプの洗浄効率及びパルプ製造におけるエネルギー効率を向上させることができ、特に、酸素脱リグニン反応工程後に漂白剤によるパルプの漂白を行う場合、酸素脱リグニン反応工程後のパルプの白色度を向上させることができ、もって、漂白剤の添加量を削減でき、発泡を防止し、消泡剤の添加量を削減することができるクラフトパルプ用洗浄剤、及び該洗浄剤を用いたクラフトパルプ製造方法を提供することを目的とする。

- [0005] 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 蒸解されたパルプ原料に含まれるリグニン成分を酸素を用いて分解した後に、前記パルプ原料を洗浄するのに用いられる洗浄剤であって、下記一般式(1)、(2)及び(3)で表される化合物から選択される少なくとも1種からなる非イオン性界面活性剤であって、前記パルプ原料の洗浄における洗浄温度よりも曇点が高い非イオン性界面活性剤を含有することを特徴とするクラフトパルプ用洗浄剤である。

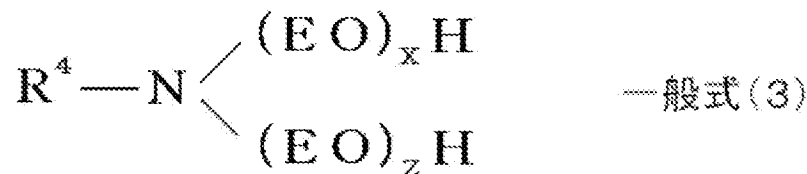


ただし、前記一般式(1)中、 $R^1$ は、炭素数10~20の直鎖又は分岐のアルキル基及びアルケニル基のいずれかを表す。 $n$ 、 $m$ 、及び $k$ は、平均付加モル数を表し、 $n$ は、0~10を表し、 $m$ 及び $k$ の和は、1~100である。 $EO$ 、及び $PO$ は、それぞれ、エチレンオキシド単位、プロピレンオキシド単位を表し、 $[(EO)_m \cdot (PO)_k]$ における $EO$ 及び $PO$ の付加形態は、ランダム及びブロックのいずれであってもよい。



ただし、前記一般式(2)中、 $R^2$ は、炭素数10～20の直鎖のアルキル基、及びアルケニル基のいずれかを表す。AOは、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、及びオキシブチレン基から選択される少なくとも1種のオキシアルキレン基を表す。 $y$ は、1～10を表す。 $R^3$ は、メチル基である。

[化1]

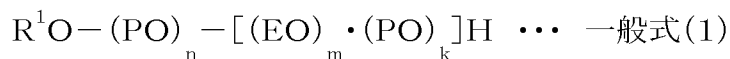


ただし、前記一般式(3)中、 $R^4$ は、炭素数10～20のアルキル基を表す。EOは、エチレンオキシド基を表す。 $x$ 及び $z$ は、いずれもエチレンオキシドの付加モル数を表し、 $x$ 及び $z$ の和は、2～10である。

該<1>に記載のクラフトパルプ用洗浄剤においては、下記一般式(1)、(2)及び(3)で表される化合物から選択される少なくとも1種からなる非イオン性界面活性剤であって、前記パルプ原料の洗浄における洗浄温度よりも曇点が高い非イオン性界面活性剤を含有するので、パルプの洗浄効率が向上される。

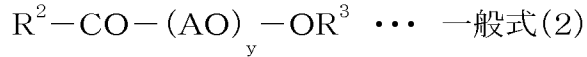
<2> 非イオン性界面活性剤は、曇点が55℃以下である前記<1>に記載のクラフトパルプ用洗浄剤である。

<3> パルプ原料を蒸解する蒸解工程と、前記蒸解されたパルプ原料に含まれるリグニン成分を酸素を用いて分解する酸素脱リグニン反応工程と、前記酸素脱リグニン反応工程に続いて前記パルプ原料を洗浄する洗浄工程と、を含むクラフトパルプ製造方法であって、前記洗浄工程において、前記一般式(1)、(2)及び(3)で表される化合物から選択される少なくとも1種からなる非イオン性界面活性剤であって、前記洗浄工程における洗浄温度よりも曇点が高い非イオン性界面活性剤を含有するクラフトパルプ用洗浄剤を添加することを特徴とするクラフトパルプの製造方法である。



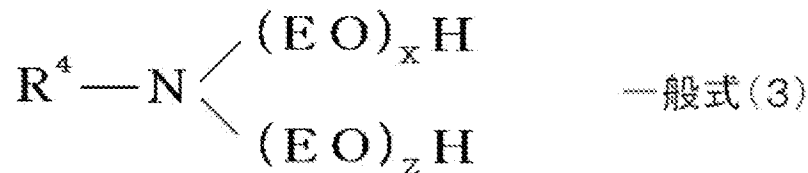
ただし、前記一般式(1)中、 $R^1$ は、炭素数10～20の直鎖又は分岐のアルキル基

及びアルケニル基のいずれかを表す。n、m、及びkは、平均付加モル数を表し、nは、0～10を表し、m及びkの和は、1～100である。EO、及びPOは、それぞれ、エチレンオキシド単位、プロピレンオキシド単位を表し、 $[(EO)_m \cdot (PO)_k]$ におけるEO及びPOの付加形態は、ランダム及びブロックのいずれであってもよい。



ただし、前記一般式(2)中、 $R^2$ は、炭素数10～20の直鎖のアルキル基、及びアルケニル基のいずれかを表す。AOは、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、及びオキシブチレン基から選択される少なくとも1種のオキシアルキレン基を表す。yは、1～10を表す。 $R^3$ は、メチル基である。

[化2]



ただし、前記一般式(3)中、 $R^4$ は、炭素数10～20のアルキル基を表す。EOは、エチレンオキサイド基を表す。x及びzは、いずれもエチレンオキサイドの付加モル数を表し、x及びzの和は、2～10である。

該<3>に記載のクラフトパルプの製造方法においては、前記蒸解工程において、パルプ原料が蒸解される。前記酸素脱リグニン反応工程において、前記蒸解されたパルプ原料に含まれるリグニン成分が酸素を用いて分解される。前記洗浄工程において、前記一般式(1)、(2)及び(3)で表される化合物から選択される少なくとも1種からなる非イオン性界面活性剤であって、前記洗浄工程における洗浄温度よりも曇点が高い非イオン性界面活性剤を含有するクラフトパルプ用洗浄剤が添加され、前記酸素脱リグニン反応工程に続いて、前記パルプ原料が洗浄される。その結果、パルプの洗浄効率が向上される。

<4> 洗浄工程後に、パルプ原料を漂白する漂白工程を更に含む前記<3>に記載のクラフトパルプの製造方法である。

<5> 非イオン性界面活性剤は、曇点が55℃以下である前記<3>から<4>の

いずれかに記載のクラフトパルプの製造方法である。

[0006] 本発明によれば、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、パルプの洗浄効率及びパルプ製造におけるエネルギー効率を向上させることができ、特に、パルプの漂白を行う場合、酸素脱リグニン反応工程後のパルプの白色度を向上させることができ、もって、漂白剤の添加量を削減でき、発泡を防止し、消泡剤の添加量を削減することができるクラフトパルプ用洗浄剤、及び該洗浄剤を用いたクラフトパルプ製造方法を提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、本発明のクラフトパルプの製造方法の一例を説明するための概略図である。

[図2]図2は、本発明のクラフトパルプの製造方法の他の一例を説明するための概略図である。

[図3]図3は、図2における洗浄機A及びBを説明するための概略図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0008] (クラフトパルプ用洗浄剤)

本発明のクラフトパルプ用洗浄剤は、蒸解されたパルプ原料に含まれるリグニン成分を酸素を用いて分解した後に、前記パルプ原料を洗浄するのに用いられ、少なくとも特定の非イオン性界面活性剤を含み、更に必要に応じてその他の成分を含んでなる。

[0009] <非イオン性界面活性剤>

本発明に用いられる前記非イオン性界面活性剤としては、前記一般式(1)、(2)及び(3)で表される化合物から選択される少なくとも1種からなる非イオン性界面活性剤であって、前記パルプ原料の洗浄における洗浄温度よりも曇点が高い非イオン性界面活性剤を含有するものである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記非イオン性界面活性剤は、十分な効果を得るためには曇点が洗浄温度より10℃以上低い温度であることが好ましく、前記洗浄温度は、通常65℃～90℃であるため、前記非イオン性界面活性剤の曇点は、55℃以下であることが好ましい。

一般的に洗浄温度が非イオン性界面活性剤の曇点以上にある場合、非イオン性界面活性剤はミセルを形成することができない。この場合、界面活性は殆ど発揮されず非イオン性界面活性剤成分は油滴状態で洗浄水中に白濁分散する。本発明は、非イオン性界面活性剤をその曇点以上で使用する、すなわち本来の界面活性剤として機能しない温度で使用することを特徴とする。

ここで、前記曇点とは、非イオン性界面活性剤に特有の性質であり、非イオン性界面活性剤水溶液の温度を高めていったときに水溶液が白濁する温度をいう。これは、非イオン性界面活性剤は、親水基と水分子との水素結合により水和するところ、曇点以上の温度では水との水素結合が切断され、水和度が減少するために起こる現象である。本発明では、以下のように測定した値とする。

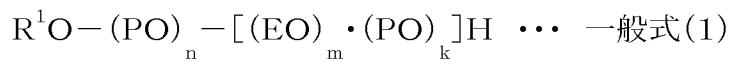
(非イオン性界面活性剤の曇点測定方法)

25°Cで2重量%の非イオン性界面活性剤水溶液を調製した後、温度計及び攪拌棒を備えた容量100mlの透明ガラス製容器に前記非イオン性界面活性剤水溶液を80g秤取り、温浴中で攪拌しながら徐々に温度を上昇させる。水溶液が濁り始めたら3~5°C高い温度で温浴から取り出して放冷し、目視で濁りの消失する温度を測定し、この温度を曇点とする。25°Cで2重量%の非イオン性界面活性剤水溶液を調製したときに既に白濁していた場合においても、前記同様に容量100mlの透明ガラス製容器にとって、25°C恒温水槽中に1時間静置した後に目視で確認し、それでも白濁が確認された場合には曇点を25°C以下とする。

前記非イオン性界面活性剤は、前記パルプ原料の洗浄における洗浄温度よりも曇点が高いこと以外にも、分子内に一定の疎水基を有することが必要であり、前記疎水基として炭素数が10~20の直鎖又は分岐の脂肪族炭化水素基を有する高級アルコールのアルキレンオキシド(EO/PO)付加体、脂肪酸アルキルエステルのアルキレンオキシド(EO/PO)付加体、脂肪族アミンのアルキレンオキシド(EO)付加体を使用することができる。

[0010] ー高級アルコールのアルキレンオキシド付加体ー

前記高級アルコールのアルキレンオキシド付加体としては、下記一般式(1)で表される化合物を使用することができる。



ただし、前記一般式(1)中、 $R^1$ は、炭素数10～20の直鎖又は分岐のアルキル基及びアルケニル基のいずれかを表す。 $n$ 、 $m$ 、及び $k$ は、平均付加モル数を表し、 $n$ は、0～10を表し、 $m$ 及び $k$ の和は、1～100である。EO、及びPOは、それぞれ、エチレンオキシド単位、プロピレンオキシド単位を表し、 $[(EO)_m \cdot (PO)_k]$ におけるEO及びPOの付加形態は、ランダム及びブロックのいずれであってもよい。

[0011] 前記一般式(1)中、 $R^1O$ で表されるアルコール残基を形成する高級アルコールにおいて、 $R^1$ の炭素数としては、10～20である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、白色度の向上効果と低温時のハンドリング性とをより両立することができる点で、12～18が好ましい。前記炭素数が10未満であると、有色成分との親和性が低下し、白色度向上効果が低下することがある。一方、前記炭素数が20を超えると、融点が高くなりすぎて、低温時のハンドリング性が損なわれることがあり、また、有色成分との親和性が低下し白色度向上効果が低下することがある。また、原料となる高級脂肪酸が自然界に殆ど存在しないことから、経済的にも不利となる。

[0012] 前記 $R^1O$ で表されるアルコール残基を形成する高級アルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、分岐を有する合成アルコールであっても、直鎖で分布を有する天然系アルコールであってもよく、例えば、デシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、などが挙げられる。中でも、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールが、白色度の向上効果と低温時のハンドリング性とを両立することができる点で、好ましい。また、高級アルコールとしては、上記アルコールの混合物を使用することもできる。

[0013] 前記高級アルコール残基 $R^1O$ に直接付加しているプロピレンオキサイドの付加モル数 $n$ としては、0～10である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、2～6が好ましい。

[0014]  $R^1$ の炭素数と高級アルコールに直接付加しているプロピレンオキサイドの炭素数の合計、即ち、一般式(1)中の $(R^1O-(PO)_n-)$ 部分の炭素数の下限値としては、10以上である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、22以上が好ましく、24以上がより好ましい。前記一般式(1)中の $(R^1O-(PO)_n-)$ 部分の炭素数が、下限値未満(10未満)であると、有色成分との親和に必要な疎水性が不足して、白色度の向上効果が低下することがある。

一方、前記一般式(1)中の $(R^1O-(PO)_n-)$ 部分の炭素数の上限としては、50以下である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、45以下が好ましく、40以下がより好ましい。前記一般式(1)中の $(R^1O-(PO)_n-)$ 部分の炭素数が、上限値(50)を超えると、融点が高くなりすぎて、低温時のハンドリングが損なわれることがある。

[0015] 一般式(1)中における $m$ と $k$ の和としては、1~100である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、白色度向上効果がより優れたものにできる点で、2~80が好ましく、5~60がより好ましい。前記 $m$ と $k$ の和が1未満であると、有色成分との相互作用が弱くなり、白色度向上効果が低下することがある。一方、前記 $m$ と $k$ の和が100を超えると、繊維内部への浸透速度が遅くなり、白色度向上効果が低下すると同時に、製造コストが高くなり経済的に不利となることがある。

[0016] 前記一般式(1)の非イオン性界面活性剤が洗浄温度よりも低い曇点を有するように、アルコール残基を形成する高級アルコールの炭素数や、 $(R^1O-(PO)_n-)$ 部分の炭素数に応じて、付加モル数を決定する。例えば、 $(R^1O-(PO)_n-)$ 部分の炭素数が同じ場合には、EOの付加モル数が少ないほど曇点を低くすることができ、同じEOの付加モル数であれば $(R^1O-(PO)_n-)$ 部分の炭素数が多いほど曇点は低くなる。また、一般式(1)中の $(R^1O-(PO)_n-)$ 部分の炭素数や $(-[(EO)_m \cdot (PO)_k]H)$ 部分のEOの付加モル数が同じであれば、 $(-[(EO)_m \cdot (PO)_k]H)$ 部分のPOの付加モル数が多いほど曇点を低くすることができる。以上のように、洗浄温度に合わせて一般式(1)中の非イオン性界面活性剤が洗浄温度よりも低い曇点を有するように、アルコール残基を形成する高級アルコールの炭素数や、 $(R^1O-(PO)_n-)$ 部分の炭素数に応じて、EO、POの付加モル数 $m$ 、 $k$ を決定する。

[0017] 前記一般式(1)で表される化合物としては、n、kが0の場合、ポリオキシエチレン(4EO)デシルエーテル、ポリオキシエチレン(5EO)デシルエーテル、ポリオキシエチレン(6EO)デシルエーテル、ポリオキシエチレン(7EO)デシルエーテル、ポリオキシエチレン(8EO)デシルエーテル、ポリオキシエチレン(5EO)第2級アルキル(C12~14)エーテル、ポリオキシエチレン(7E. O.)第2級アルキル(C12~14)エーテル、ポリオキシエチレン(8EO)第2級アルキル(C12~14)エーテル、ポリオキシエチレン(9EO)第2級アルキル(C12~14)エーテル、ポリオキシエチレン(3EO)イソトリデシルエーテル、ポリオキシエチレン(5EO)イソトリデシルエーテル、ポリオキシエチレン(7EO)イソトリデシルエーテル、ポリオキシエチレン(9EO)イソトリデシルエーテル、ポリオキシエチレン(3EO)ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン(4EO)ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン(5EO)ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン(6EO)ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン(7EO)ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン(2EO)セチルエーテル、ポリオキシエチレン(3EO)セチルエーテル、ポリオキシエチレン(5EO)セチルエーテル、ポリオキシエチレン(7EO)セチルエーテル、ポリオキシエチレン(2EO)ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン(3EO)ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン(5EO)ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン(6EO)ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン(8EO)ステアリルエーテルなどが挙げられる。これらは市販のものが入手可能であり、市販品としては、第一工業製薬株式会社製 ノイゲンXL-40、第一工業製薬株式会社製、ノイゲンXL-50、第一工業製薬株式会社製 ノイゲンXL-60、第一工業製薬株式会社製ノイゲンXL-70、第一工業製薬株式会社製、ノイゲンXL-80、ライオン株式会社製 レオコールSC-50、ライオン株式会社製 レオコールSC-70、ライオン株式会社製 レオコールSC-80、ライオン株式会社製 レオコールSC-90、ライオン株式会社製 レオコールTD-30、ライオン株式会社製 レオコールTD-50、ライオン株式会社製 レオコールTD-70、ライオン株式会社製 レオコールTD-90、ライオン株式会社製 レオックスCC-30、ライオン株式会社製 レオックスCC-40、ライオン株式会社製 レオックスCC-50、ライオン株式会社製 レオックスCC-60、ライオン株式会社製 レオックスCC-70、日本エマルジョン株式会社製 EMALEX102、日本エマルジョン株式会社

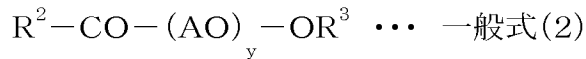
製 EMALEX103、日本エマルジョン株式会社製 EMALEX105、日本エマルジョン株式会社製 EMALEX107、日本エマルジョン株式会社製 EMALEX602、日本エマルジョン株式会社製 EMALEX603、日本エマルジョン株式会社製 EMALEX605、日本エマルジョン株式会社製 EMALEX606、日本エマルジョン株式会社製 EMALEX608、などが挙げられる。

[0018] 前記一般式(1)で表される化合物としては、 $n$ が0、 $k$ が1~10の場合、ポリオキシエチレン(7EO)ポリオキシプロピレン(3PO)イソトリデシルエーテル、ポリオキシエチレン(20EO)ポリオキシプロピレン(7PO)イソトリデシルエーテル、ポリオキシエチレン(2EO)ポリオキシプロピレン(1PO)イソトリデシルエーテル、ポリオキシエチレン(3EO)ポリオキシプロピレン(1PO)イソトリデシルエーテル、ポリオキシエチレン(5EO)ポリオキシプロピレン(1PO)イソトリデシルエーテル、ポリオキシエチレン(9EO)ポリオキシプロピレン(2PO)イソトリデシルエーテル、ポリオキシエチレン(5EO)ポリオキシプロピレン(3.5PO)第2級アルキル(C12~14)エーテル、ポリオキシエチレン(7EO)ポリオキシプロピレン(4.5PO)第2級アルキル(C12~14)エーテル、ポリオキシエチレン(7EO)ポリオキシプロピレン(8.5PO)第2級アルキル(C12~14)エーテル、ポリオキシエチレン(9EO)ポリオキシプロピレン(5PO)第2級アルキル(C12~14)エーテル、などが挙げられる。これらは市販のものが入手可能であり、市販品の例としては、ライオン株式会社製 ライオノールTD-730、ライオン株式会社製 ライオノールTD-2007、ライオン株式会社製 ライオノールTDL-20、ライオン株式会社製 ライオノールTDL-30、ライオン株式会社製 ライオノールTDL-50、ライオン株式会社製 ライオノールTDM-90、ライオン株式会社製 ライオノールL-535、ライオン株式会社製 ライオノールL-745、ライオン株式会社製 ライオノールL-785、ライオン株式会社製 ライオノールL-950などが挙げられる。

[0019] 前記一般式(1)で表される化合物の曇点は、洗浄温度よりも低いことが必要であり、十分な効果を得るためには、洗浄温度より10°C以上低い温度であることが必要である。曇点が洗浄温度よりも高いと、洗浄対象である有色物質(リグニン分解物)とパルプとを洗浄温水によって分離することが困難となる。

[0020] ー脂肪酸アルキルエステルのアルキレンオキシド付加体ー

前記脂肪酸アルキルエステルのアルキレンオキシド付加体としては、下記一般式(2)で表される化合物が使用できる。



ただし、前記一般式(2)中、 $R^2$ は、炭素数10~20の直鎖のアルキル基、及びアルケニル基のいずれかを表す。AOは、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、及びオキシブチレン基から選択される少なくとも1種のオキシアルキレン基を表す。 $y$ は、1~10を表す。 $R^3$ は、メチル基である。

[0021] 前記一般式(2)における( $R^2-CO-$ )は、脂肪酸エステル残基である。前記脂肪酸エステル残基の炭素数としては、10~20である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、12~18が好ましい。前記炭素数が10未満であると、有色成分との親和性が低下し、白色度向上効果が低下することがある。一方、前記炭素数が20を超えると、融点が高なりすぎて低温時のハンドリング性が損なわれることがある。

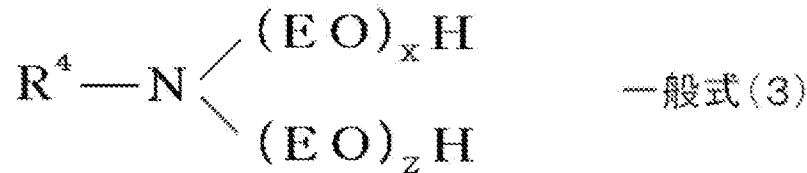
[0022] 前記脂肪酸エステルとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択ことができ、例えば、カプリン酸メチル、ラウリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、パルチミン酸メチル、ステアリン酸メチル、オレイン酸メチル、などが挙げられる。

[0023] 前記一般式(2)中のポリオキシアルキレン基の付加モル数 $y$ は、1~10である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、脂肪酸エステルのアルキル鎖長に応じて、洗浄温度よりも低い曇点を有するように決定される。例えば、前記ポリオキシアルキレン基がポリオキシエチレン基である場合、曇点を55°C以下にするためには、 $R^2$ がラウリン酸エステルである場合、 $y$ は、1~9であり、 $R^2$ がオレイン酸エステルの場合、 $y$ は、1~10である。

[0024] ー脂肪族アミンのアルキレンオキシド付加体ー

前記脂肪族アミンのアルキレンオキシド付加体としては、下記一般式(3)で表される化合物を使用することができる。

[化4]



ただし、前記一般式(3)中、 $R^4$ は、炭素数10～20のアルキル基を表す。EOは、エチレンオキサイド基を表す。 $x$ 及び $z$ は、いずれもエチレンオキサイドの付加モル数を表し、 $x$ 及び $z$ の和は、2～10である。

[0025] 前記一般式(3)中の $R^4$ としては、炭素数10～20のアルキル基である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、12～18が好ましい。前記炭素数が10未満であると、有色成分との親和性が低下し、白色度向上効果が低下することがある。一方、前記炭素数が20を超えると、融点が高くなりすぎて低温時のハンドリング性が損なわれることがある。

[0026] 前記一般式(3)中のポリオキシエチレン基の付加モル数 $x+z$ としては、1～10である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、アルキル鎖長に応じて、洗浄温度よりも低い曇点を有するように、 $x+z$ が決定される。

[0027] 前記一般式(3)で表される化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリオキシエチレン(EO付加数:2～10)オレイルアミン(ライオン株式会社製、エソミンO/12、O/17、O/20)、ポリオキシエチレン(EO付加数:2～10)C12-14アミン(ライオン株式会社製、エソミンC/12、O/15)、などが挙げられる。

[0028] ーその他の成分ー

前記その他の成分として、本発明の効果を阻害しない範囲内であれば、他の工程添加剤、例えば、消泡剤、ピッチコントロール剤、スケールコントロール剤を添加してもよい。

[0029] ークラフトパルプ用洗浄剤の剤型ー

本発明のクラフトパルプ用洗浄剤の剤型としては、液体である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、非イオン性界面活性剤を直接添加しても、予め水を配合しても、水で希釈して添加してもよい。

## [0030] クラフトパルプ用洗浄剤中の有効成分量—

本発明のクラフトパルプ用洗浄剤は、前記非イオン性界面活性剤を含有するものである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ハンドリング性をより向上することができる点で、水を含有することが好ましい。水を含有する場合、エチレンオキサイドなどの付加モル数に依存するが、概ね水含有量が30質量%～70質量%の領域でゲル化することがあるため、ゲル化しない範囲に水分量を調整することが好ましい。水の含有量としては、1質量%～20質量%が好ましく、5質量%～15質量%がより好ましい。

## [0031] クラフトパルプ用洗浄剤の使用量—

本発明のクラフトパルプ用洗浄剤の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、前記一般式(1)～(3)で表される化合物として絶乾パルプ当たり0.003質量%～10質量%が好ましく、0.005質量%～1質量%がより好ましく、0.01～0.1質量%が更に好ましい。前記使用量が、0.003質量%未満であると、目的とする白色度の向上効果は得られないことがあり、10質量%を超えると、泡立ち性が高くなったり、添加量に見合う白色度向上効果は認められないことがあり、経済的に不利となることがある。

[0032] 本発明のクラフトパルプ用洗浄剤によれば、パルプの白色度を向上させることができ、特に、クラフトパルプ製造方法が漂白工程を含む場合に、漂白前のパルプの白色度が向上し、二酸化塩素使用量が削減でき、発泡を防止し、消泡剤の添加量を削減することができる。この効果が得られる理由は定かではないが、洗浄工程における洗浄温度よりも低い曇点を有する非イオン性界面活性剤を用いることにより、曇点によって相分離した活性剤層にパルプ表面の有色物質が可溶化し、多段洗浄工程によってパルプの洗浄及び脱水を繰り返すことによって、パルプ表面の有色物質を除去し、白色度を向上させ、漂白工程で使用する薬品量の低減に寄与するものと考えられる。よって、非イオン性界面活性剤としては曇点だけでなく、構造中に適度な疎水鎖を有することが必要とされる。

## [0033] (クラフトパルプの製造方法)

本発明のクラフトパルプの製造方法は、少なくとも、蒸解工程と、酸素脱リグニン反

応工程と、洗浄工程とを含み、更に必要に応じて適宜選択した、その他の工程を含んでなる。

前記洗浄工程において、前記一般式(1)、(2)及び(3)で表される化合物から選択される少なくとも1種からなる非イオン性界面活性剤であって、前記洗浄工程における洗浄温度よりも曇点が高い非イオン性界面活性剤を含有するクラフトパルプ用洗浄剤を添加する。

前記非イオン性界面活性剤は、十分な効果を得るためには曇点が洗浄温度より10℃以上低い温度であることが好ましく、前記洗浄温度は、通常65℃～90℃であるため、前記非イオン性界面活性剤の曇点は、55℃以下であることが好ましい。

[0034] <蒸解工程>

前記蒸解工程は、パルプ原料を蒸解する工程である。前記蒸解工程において、例えば、パルプ原料(木材チップ)が水酸化ナトリウム及び硫化ナトリウムの混液中で加圧蒸煮され、パルプ原料中のリグニン成分、脂肪酸ナトリウム塩、ロジン酸ナトリウム塩等の非繊維部分が溶解される。アルカリ蒸解後は、パルプスラリーと黒液とに分離され、洗浄される。

[0035] <酸素脱リグニン反応工程>

前記酸素脱リグニン反応工程は、前記蒸解されたパルプ原料に含まれるリグニン成分を酸素を用いて分解する工程、即ち、前記蒸解工程で除去しきれなかったリグニン成分を分解する工程であり、蒸解処理後の初段に、アルカリ性・高温加圧下で、酸素を作用させる酸素脱リグニン法が開発され、現在広く普及するに至っている。蒸解工程後のパルプ中に残存するリグニンの40%～50%が、酸素脱リグニン反応を実施することにより分解されるので、後段の塩素系漂白薬品の使用量を下げることが可能になるのみならず、酸素脱リグニン反応工程で発生した排水を蒸解工程に循環することができるので、薬品とエネルギーを回収することができ、また、排水の負荷を軽減することができる。

[0036] <洗浄工程>

前記洗浄工程は、前記酸素脱リグニン反応工程後に、前記パルプ原料を洗浄する工程、即ち、前記酸素脱リグニン反応によって生成されたリグニン分解物や有色成分

を洗浄によって除去する工程である。

後述する漂白工程が行われる場合、前記洗浄工程は、前記酸素脱リグニン反応工程と前記漂白工程との間に行われる。

前記パルプ原料の洗浄は、例えば、蒸解工程から送られてくるパルプスラリー（パルプ濃度は約10質量%）に洗浄水を添加して、パルプ濃度を約1質量%のスラリーとすることなどにより行われる。

前記洗浄工程は、向流多段洗浄方法により実施されることが一般的である。

前記向流多段洗浄方法とは、洗浄機を直列に2～5台連結して、洗浄する方法である。最終段の洗浄機における洗浄液にのみ清水（ボイラーより回収した温水＝洗浄温水）が使用される。最終段の洗浄機で回収された洗浄水を前段の洗浄機で洗浄水として使用し、更に前段の洗浄機で使用された洗浄水を回収し、もう一段前の洗浄機の洗浄水として使用する。このような向流洗浄方法を用いると、蒸解工程及び酸素脱リグニン反応工程で使用した薬品だけでなく、リグニン分解物についても高濃度で回収することができる。

前記洗浄機に導入されるパルプスラリーの温度、即ち、洗浄温度は通常65℃～90℃であり、洗浄機のバット中のパルプスラリーの温度である。

[0037] 前記洗浄機としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ドラム型フィルター、ディフューザー、プレッシャー型ディフューザー、加圧型ドラムフィルター、プレス型ウォッシャー、などが挙げられる。なお、前記洗浄工程としては、これらの洗浄機を複数組み合わせさせた多段洗浄工程が好ましい。

前記クラフトパルプ用洗浄剤の添加を行う洗浄段の後に続いて少なくとも1段、より好ましくは2段以上のすすぎ洗浄段を有する多段洗浄とすることが、添加したクラフトパルプ用洗浄剤の除去のために望ましい。洗浄機が単独である場合、添加したクラフトパルプ用洗浄剤が十分に除去されず、着色成分の再付着などにより白色度の向上が十分に得られない恐れがある。

洗浄剤効果を向上するために、2段以上の多段洗浄機を使用し、酸素脱リグニン反応工程後の直後の1段目の洗浄機にクラフトパルプ用洗浄剤を添加することが好ましい。

洗浄機でのクラフトパルプ用洗浄剤の添加位置としては、洗浄機で処理される前の酸素脱リグニン反応工程後のパルプスラリーと均一に混合できる場所であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、洗浄機にパルプスラリーを流送するポンプのサクシオン口、パルプスラリーの濃度を調整するための希積水の注入口、希積水の送液ポンプのサクシオン口などが好適である。これらの添加位置に比べて、例えば、ドラム型フィルターのバットにクラフトパルプ用洗浄剤を直接添加した場合には、クラフトパルプ用洗浄剤が十分にパルプスラリー中に拡散せず、十分な効果が発揮されないことがある。また、洗浄機で使用するシャワーにクラフトパルプ用洗浄剤を添加した場合には、発泡トラブルを引き起こす可能性がある。

本発明のクラフトパルプ用洗浄剤の洗浄機への添加は、酸素脱リグニン反応工程の直後の洗浄機であることが好ましい。例えば、酸素脱リグニン反応工程後、向流式二段真空ドラム式洗浄機を有する洗浄工程では、一段目の洗浄機に流送されるパルプスラリー中に添加することが好ましい。一段目の洗浄機に添加することでパルプ中の有色成分をクラフトパルプ用洗浄剤が十分に取り込み、二段目の洗浄機でクラフトパルプ用洗浄剤の除去が十分に進むからであると考えられる。二段目の洗浄機に添加した場合には、クラフトパルプ用洗浄剤の除去効果が十分に得られないことがある。

[0038] <その他の工程>

前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、漂白工程、などが挙げられる。

[0039] ー漂白工程ー

前記漂白工程は、洗浄工程後のパルプを漂白する工程であり、塩素、次亜塩素酸塩、二酸化塩素、オゾン、過酸化水素、などの酸化剤が用いられる。

近年では、環境問題がクローズアップされ、有機塩素化合物やクロロホルムの発生を防止する方法として、塩素や次亜塩素酸塩を用いない、いわゆるECF (Elemental Chlorine Free) 漂白方法が採用されてきており、塩素に代えて、オゾン、二酸化塩素が用いられ、次亜塩素酸塩に代えて過酸化水素、二酸化塩素、が用いられる。

[0040] 本発明のクラフトパルプの製造方法では、例えば、図1に示すように、まず、パルプ

スラリー1が酸素脱リグニン反応塔2に投入されて、酸素脱リグニン反応後のパルプスラリー3が得られる。この酸素脱リグニン反応後のパルプスラリー3が、No. 1レパルパー4を経て、No. 1ウォッシャーに移されてNo. 1ウォッシャーのシャワー水6により洗浄される。このNo. 1ウォッシャーで洗浄されたパルプ(出口パルプシート)9が、No. 2レパルパー10を経て、No. 2ウォッシャーに移されてNo. 2ウォッシャーのシャワー水12により洗浄される。このNo. 2ウォッシャーで洗浄されたパルプ(出口パルプシート)15が、スクリーンに移される。また、No. 1ウォッシャーの濾液7は、No. 1ウォッシャーの濾液タンク8に移されて、No. 1レパルパー希釈水5として使用され、No. 2ウォッシャーの濾液13は、No. 2ウォッシャーの濾液タンク14に移されて、No. 1ウォッシャーのシャワー水6乃至No. 2レパルパー希釈水11として使用される。

クラフトパルプ用洗浄剤の添加位置としては、例えば、図1の洗浄機の場合、多段洗浄工程の一段目の洗浄機の入口に均一に混合して供給可能な位置(酸素脱リグニン反応後のパルプスラリー3、No. 1レパルパー4、又はNo. 1レパルパー希釈水5)に添加することが好ましい。

[0041] また、本発明のクラフトパルプの製造方法は、例えば、蒸解工程と、図2に示す $O_2$  TW(酸素脱リグニン反応塔)により実施される酸素脱リグニン反応工程と、向流式真空ドラム2段ウォッシャー(図2における洗浄機A及びB)により実施される洗浄工程と、多段漂白工程とを含む。

図3は、図2における洗浄機A及びBを説明するための概略図である。本発明のクラフトパルプ洗浄剤は図3の洗浄機概略図において希釈用ろ液(a)やパルプ(b)の供給配管中に添加することが均一混合して供給できるために好ましく、洗浄機のバット(c)やシャワー洗浄(d)部に添加した場合、混合が不十分となり効果が十分に得られないことがあり、また洗浄機において発泡することがある。図2及び図3に示すクラフトパルプの製造方法によれば、パルプの洗浄効率を向上させることができ、特に、パルプの漂白を行う場合、酸素脱リグニン反応工程後のパルプの白色度を向上させることができ、もって、漂白剤の添加量を削減でき、発泡を防止し、消泡剤の添加量を削減することができる。

[0042] また、ダンボールの製造の場合、クラフトパルプ製造方法は、前記漂白工程を含ま

ないため、塩素使用量の削減という効果を奏しないが、洗浄効率が上がると、同一の洗浄効果を得るために使用される温水量を削減することができ、また、使用される温水の量を削減することができる、黒液の発生量を抑制することができ、回収ボイラーの負荷を低減することができる。更に、増産が可能である状況であれば、同じ温水量で処理することができるパルプ量を増加することができ、生産性を向上することができる。

### 実施例

[0043] 以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0044] (実施例1～10及び比較例1～7)

蒸解工程と、酸素脱リグニン反応工程と、多段フィルター洗浄工程と、二酸化塩素及び過酸化水素による多段晒漂白工程とからなるセルロースパルプの製造装置の酸素脱リグニン反応工程後の多段フィルター洗浄工程の1段目のウォッシャーから、多段晒漂白工程前の広葉樹セルロースパルプを採取した。次に、採取したセルロースパルプを乾燥質量として5.6gを、500mLビーカーに計り取り、パルプ濃度が1質量%になるように65°Cの温水を加えた後、表1に示す各種高級アルコールのEO、PO付加体からなるクラフトパルプ用洗浄剤をパルプに対し固形分で1質量%添加し、10質量%水酸化ナトリウムをパルプに対し固形分で4質量%となるように加え、温浴中で65°Cに保った状態で10分間攪拌し、パルプスラリーを調製した。調製後のパルプスラリーを直ちに桐山ロート(直径95mm)を用いて吸引ろ過を行い、抄紙を行った。抄紙の際、パルプスラリーを坪量250g/m<sup>2</sup>となるように取り分け、計3枚の評価用シートを作製した。抄紙した評価用シートはプレスした後、約24時間、通風乾燥し、白色度測定用試料とした。

なお、比較のために比較例1には洗浄剤無添加の場合、比較例6には洗浄剤としてノニルフェノールのEO12モル付加体(ライオン株式会社製 リポノックスNC120)を使用した場合、比較例7には洗浄剤としてアニオン性界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ライオン株式会社製 ライボンLS-250)を使用した場合を示す。

表1中、化合物1～6については下記、製造例1、2により合成した。

[0045] (製造例1)

EO用、またはPO用、もしくはEOとPOの混合用の計量槽、温度計、窒素導入管並びに減圧管を接続したステンレス製電磁誘導回転攪拌機付きオートクレーブにイソトリデシルアルコール[商品名Exxal13、(エクソン・モービル社製)]を394g、及び触媒として40%水酸化カリウムを5g仕込み、窒素置換後90°Cまで昇温し、0.003Mpaで脱水を行った。その後、120°Cまで昇温し、0.5Mpa以下の圧力下でエチレンオキシド(三菱化学株式会社製 酸化エチレン(EO))を176g(アルコール1モルに対して2モル)とプロピレンオキシド(旭硝子株式会社製 酸化プロピレン(PO))116g(アルコール1モルに対して1モル)を均一混合後導入して2時間熟成させ、ランダム付加体を得た。次いで、未反応のEO、POを減圧除去し、冷却後、触媒と当量の80重量%酢酸を添加することにより中和し、目的物であるランダム付加体(化合物1)を得た。

表1に示した化合物2、化合物3は所定の付加モル数となるように製造例1と同様にして合成した。

[0046] (製造例2)

ステアリルアルコール(新日本理化株式会社製、コノール30S)108.2g(0.4モル)と、触媒としてKOH(東亜合成株式会社製、フレーク苛性カリ)0.278g(ステアリルアルコールのプロピレンオキシド2モル付加体に対し0.18重量%)を、オートクレーブに仕込み、反応系内を充分窒素置換した後、140±5°C、1時間、減圧下にて充分脱水を行った後、プロピレンオキシド(旭硝子株式会社製、酸化プロピレン(PO))46.4g(0.8モル)を115±5°C、0.1～0.3MPa(ゲージ圧)を保つように徐々に添加した。添加終了後、2時間熟成を行った後、未反応のPOを減圧下にて除去した。引き続き、冷却を行った後、KOHを0.06g追加し、反応系内を充分窒素置換した後、エチレンオキシド(三菱化学社製、酸化エチレン(EO))387.2g(8.8モル)とプロピレンオキシド324.8g(5.6モル)との混合物を120±5°C、0.1～0.3MPa(ゲージ圧)を保つように徐々に添加した。添加終了後、熟成、未反応のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの除去を行った後、冷却を行い酢酸(日本合成化学工業社製

、99%工業用酢酸)にてpH=7に調製した(化合物4)。

表1に示した化合物5、化合物6は所定の付加モル数となるように製造例2と同様にして合成した。尚、化合物6については、ステアリルアルコールのプロピレンオキシド付加物に対し、エチレンオキシド、プロピレンオキシドの順に別々に段階的に供給、付加し、ブロック付加体とした。

[0047] (実施例11、12)

実施例11では下記製造例3により合成した洗浄剤を使用した。

(製造例3)

化学組成が $2 \cdot 5\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ である水酸化アルミナ・マグネシウム(協和化学工業(株)製、キーワード300)を窒素気流下、750°Cで3時間焼成して得られた焼成水酸化アルミナ・マグネシウムを得た。得られた焼成水酸化アルミナ・マグネシウム触媒1.2g、5%の水酸化カリウムメタノール溶液1.3g、及びラウリン酸メチル350gを4リットルオートクレーブに仕込み、オートクレーブ内で触媒の改質を行った。次いで、オートクレーブ内を窒素で置換した後、昇温を行い、温度を180°C、圧力を3atmに維持しつつ、エチレンオキサイド504gを導入し、攪拌しながら反応させ、ラウリン酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの平均エチレンオキサイド付加モル数は7.0の付加物を得た。これを実施例11の洗浄剤として使用した。

[0048] また、実施例12のクラフトパルプ用洗浄剤は、一般式(3)に該当するヤシ油脂肪酸由来の脂肪族1級アミンのエチレンオキシド付加体(平均付加モル数2モル)であるライオン株式会社製のエソミンC/12を使用した。

[0049] 次に、得られた実施例1~12及び比較例1~7について、以下のようにして、白色度、及びクラフトパルプ洗浄剤の曇点を測定した。結果を表2に示す。

[0050] <白色度の測定>

分光色彩・白度計PF-10(日本電色工業株式会社製)を用いて、作製した評価用シート1枚につき3箇所白色度を測定し、3枚のシートの平均値を求めた。表の評価結果中、白色度は値が大きいほど良好となる。白色度の向上効果( $\Delta$ 白色度)は、クラフトパルプ用洗浄剤としての非イオン性界面活性剤を全く添加しなかった場合(比較例1)の白色度との差により求めた。本実験条件で白色度の向上効果が1.5%

以上であれば二酸化塩素の削減効果へ寄与するものとなる。

[0051] <クラフトパルプ用洗浄剤の曇点の測定>

25°Cで2重量%の非イオン性界面活性剤水溶液を調製した後、温度計及び攪拌棒を備えた容量100mlの透明ガラス製のネジ口瓶に前記非イオン性界面活性剤水溶液を80g秤取り、温浴中で攪拌しながら温度を上昇させ、水溶液が濁り始めてから3~5°C高い温度で温浴から取り出して放冷し、目視で濁りの消失する温度を測定し、この温度を曇点とした。25°Cで2重量%の非イオン性界面活性剤水溶液を調製したときに既に白濁していた場合には、前記同様に容量100mlの透明ガラス製容器にとって、25°C恒温水槽中に1時間静置した後に目視で白濁を確認した上で、曇点を25°C以下とした。

[0052] [表1]

		薬剤名	製造会社名	アルキル鎖長	n	m	k
実施例	1	エマレックス102	日本エマルジョン社	16	0	2	—
	2	化合物1	ラボ合成	13	0	2	1
	3	化合物2	ラボ合成	13	0	3	1
	4	化合物3	ラボ合成	13	0	5	1
	5	レオコール SC-50	ライオン社	13	0	5	—
	6	ノイゲンXL-40	第一工業製薬社	10	0	4	—
	7	レオックス CC-50	ライオン社	12	0	5	—
	8	化合物4	ラボ合成	18	2	22	14
	9	化合物5	ラボ合成	18	2	18	20
	10	化合物6	ラボ合成	18	6	28	20
比較例	1	—	—	—	—	—	—
	2	エマレックスBHA-5	日本エマルジョン社	22	0	5	—
	3	2-エチルヘキシルジグリコール	日本乳化剤社	8(2-エチルヘキシル)	0	2	—
	4	レオコール SC-120	ライオン社	13	0	12	—
	5	FD-9000N	ライオン社	18	6	35	10

[表2]

		構造		曇点	結果	
					白色度(%)	差Δ(%)
実施例	1	C16E02	一般式(1)	25°C以下	51.8	3.8
	2	C13・(E02/P01)	一般式(1)	25°C以下	52.1	4.2
	3	C13・(E03/P01)	一般式(1)	25°C以下	51.9	4.0
	4	C13・(E05/P01)	一般式(1)	25°C以下	51.7	3.7
	5	C13・E05	一般式(1)	25°C以下	52.6	4.6
	6	C10・E04	一般式(1)	25°C以下	51.3	3.4
	7	C12・E05	一般式(1)	25°C以下	51.1	3.2
	8	C18・P02・(E022/P014)	一般式(1)	53°C	50.4	2.5
	9	C18・P02・(E018/P020)	一般式(1)	31°C	51.1	3.1
	10	C18・P06・E028・P020	一般式(1)	40°C	50.1	2.2
	11	R2=C12,A0=E0,y=7,R3=CH3	一般式(2)	41°C	50.3	2.4
	12	R4=C12,14混合(ヤシ由来)、x+z=2	一般式(3)	25°C以下	51.4	3.5
比較例	1	—	—	—	47.9	—
	2	G22E05	一般式(1)	25°C以下	48.7	0.8
	3	C8E02	一般式(1)	25°C以下	48.8	0.9
	4	C13E012	一般式(1)	83°C	48.9	1.0
	5	C18・P06・(E035/P010)	一般式(1)	73°C	49.0	1.1
	6	C9H19C6H5・E012	—	70°C以上	48.8	0.9
	7	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	—	—	48.6	0.7

## [0053] (実施例13)

クラフトパルプ製造工場(針葉樹クラフトパルプ生産量350トン/日)において、蒸解工程と、酵素脱リグニン反応工程と、酵素脱リグニン反応工程の後に、真空ドラムウオッシャー3台(一段目:No. 1ウオッシャー、二段目:No. 2ウオッシャー、三段目:No. 3ウオッシャー)を用いてパルプを洗浄する洗浄工程と、漂白工程とを含むクラフトパルプ製造方法を下記のように実施した。

真空ドラムウオッシャーのNo. 1ウオッシャー(バット温度(洗浄温度):80°C)に導入されるパルプ濃度調整用ろ液に、実施例8で用いた非イオン性界面活性剤をパルプに対して300ppmとなるように添加した。

次に、No. 3ウオッシャーから排出された洗浄後のパルプを採取し、白色度を、以下のようにして測定したところ、非イオン性界面活性剤(洗浄剤)未添加時と比較して1.0%向上した。

また、以下のようにして漂白工程における二酸化塩素使用量を測定したところ、11

. 0%削減できた。

[0054] <白色度>

TAPPI抄紙機を用いて、坪量250g/m<sup>2</sup>の評価シートを作製し、JIS P8148に準じて白色度の測定を行った。非イオン性界面活性剤(洗浄剤)をまったく添加しなかった場合の白色度との差(Δ)を評価の指標とした。通常、化学パルプの晒漂白工程における二酸化塩素の添加量は、スラリー中のパルプの白色度を連続的に感知して調整するため、白色度の向上効果が0.5%以上であれば二酸化塩素の削減効果へ寄与するものとなる。

[0055] <二酸化塩素使用量>

二酸化塩素使用量の削減率は、(洗浄剤無添加の場合の二酸化塩素添加量－洗浄剤添加時の二酸化塩素添加量)／洗浄剤無添加のときの二酸化塩素添加量)×100により算出した。

二酸化塩素使用量については、酸素脱リグニン反応による脱リグニン度合いの振れによる誤差を排除するために、酵素脱リグニン反応後の脱リグニン度合いを示すカップー価(KN価)を横軸にとり、縦軸に晒漂白後の最終的に得られるパルプの目標白色度を得るために必要な二酸化塩素添加量をとったグラフを作成し、このグラフから酸素脱リグニン反応後の脱リグニン度合いが同一KN価のときの二酸化塩素添加量を読みとって添加量を求めた。これを洗浄剤未添加・添加のそれぞれの場合で行い、前記二酸化塩素の削減率を算出した。なお、カップー価の測定は、JIS P8211に準じて測定した。

[0056] (実施例14)

クラフトパルプ製造工場(広葉樹クラフトパルプ生産量1050トン/日)において、蒸解工程と、酵素脱リグニン反応工程と、酵素脱リグニン反応工程の後に、真空ドラムウォッシャー、ドラム型加圧洗浄機、及びプレス洗浄機を用いて洗浄する洗浄工程と、漂白工程とを含むクラフトパルプ製造方法を下記のように実施した。

真空ドラムウォッシャー(バット温度(洗浄温度):83℃)に導入されるパルプ濃度調整用のろ液送液ポンプのサクシオン側に実施例8で用いた非イオン性界面活性剤をパルプに対して300ppmとなるように添加した。

次に、実施例13と同様にして、プレス洗浄機から採取した洗浄後のパルプの白色度は、非イオン性界面活性剤(洗浄剤)未添加時と比較して1.1%向上し、漂白工程における二酸化塩素使用量は5.2%削減できた。

[0057] (実施例15)

クラフトパルプ製造工場(針葉樹クラフトパルプ生産量300トン/日)において、蒸解工程と、酵素脱リグニン反応工程と、酵素脱リグニン反応工程の後に、真空ドラム式ウォッシャー2台(一段目:No1ウォッシャー、二段目:No2ウォッシャー)を用いてパルプを洗浄する洗浄工程と、漂白工程とを含むクラフトパルプ製造方法を下記のように実施した。

真空ドラム式ウォッシャーのNo. 1ウォッシャー(バット温度(洗浄温度):80°C)に導入されるパルプ濃度調整用のろ液送液ポンプのサクシオン側に実施例8で用いた非イオン性界面活性剤をパルプに対して300ppmとなるように添加した。

次に、実施例13と同様にして、真空ドラム式ウォッシャーのNo. 2ウォッシャーから採取した洗浄後のパルプの白色度は、非イオン性界面活性剤(洗浄剤)未添加時と比較して1.0%向上し、漂白工程における二酸化塩素使用量は12.0%削減できた。

[0058] (実施例16)

クラフトパルプ製造工場(針葉樹クラフトパルプ生産量300トン/日)において、蒸解工程と、酵素脱リグニン反応工程と、酵素脱リグニン反応工程の後に、ドラムディスペンサ(加圧型多段洗浄機:DDウォッシャー)を用いてパルプを2段洗浄する洗浄工程と、漂白工程とを含むクラフトパルプ製造方法を下記のようにして実施した。

DDウォッシャー(パルプ温度(洗浄温度):80°C)に導入されるパルプに実施例8で用いた非イオン性界面活性剤をパルプに対して300ppmとなるように添加した。

次に、実施例13と同様にして、DDウォッシャー出口から採取した洗浄後のパルプの白色度は、非イオン性界面活性剤(洗浄剤)未添加時と比較して0.5%向上し、漂白工程における二酸化塩素使用量は5.0%削減できた。

産業上の利用可能性

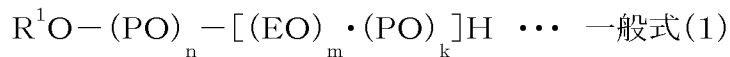
[0059] 本発明のクラフトパルプ用洗浄剤は、例えば上質紙、ダンボール、などの製造に用

いられるクラフトパルプの洗浄に用いられる洗浄剤として、好適に利用可能である。

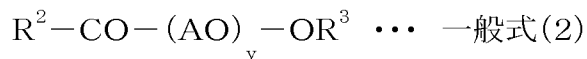
## 請求の範囲

[1] 蒸解されたパルプ原料に含まれるリグニン成分を酸素を用いて分解した後に、前記パルプ原料を洗浄するのに用いられる洗浄剤であって、

下記一般式(1)、(2)及び(3)で表される化合物から選択される少なくとも1種からなる非イオン性界面活性剤であって、前記パルプ原料の洗浄における洗浄温度よりも曇点が高い非イオン性界面活性剤を含有することを特徴とするクラフトパルプ用洗浄剤。

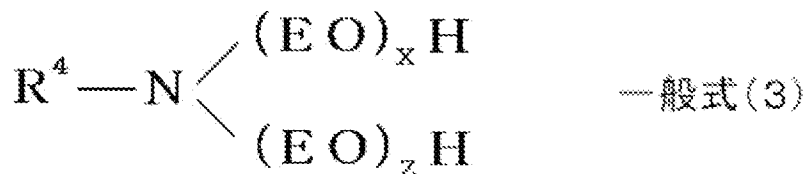


ただし、前記一般式(1)中、 $R^1$ は、炭素数10~20の直鎖又は分岐のアルキル基及びアルケニル基のいずれかを表す。 $n$ 、 $m$ 、及び $k$ は、平均付加モル数を表し、 $n$ は、0~10を表し、 $m$ 及び $k$ の和は、1~100である。 $EO$ 、及び $PO$ は、それぞれ、エチレンオキシド単位、プロピレンオキシド単位を表し、 $[(EO)_m \cdot (PO)_k]$ における $EO$ 及び $PO$ の付加形態は、ランダム及びブロックのいずれであってもよい。



ただし、前記一般式(2)中、 $R^2$ は、炭素数10~20の直鎖のアルキル基、及びアルケニル基のいずれかを表す。 $AO$ は、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、及びオキシブチレン基から選択される少なくとも1種のオキシアルキレン基を表す。 $y$ は、1~10を表す。 $R^3$ は、メチル基である。

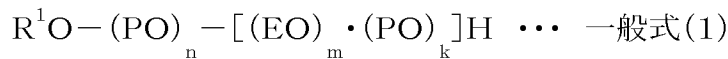
[化5]



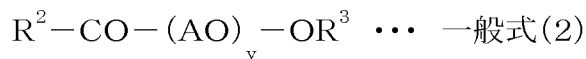
ただし、前記一般式(3)中、 $R^4$ は、炭素数10~20のアルキル基を表す。 $EO$ は、エチレンオキシド基を表す。 $x$ 及び $z$ は、いずれもエチレンオキシドの付加モル数を表し、 $x$ 及び $z$ の和は、2~10である。

[2] 非イオン性界面活性剤は、曇点が55℃以下である請求の範囲第1項に記載のクラフトパルプ用洗浄剤。

- [3] パルプ原料を蒸解する蒸解工程と、  
 前記蒸解されたパルプ原料に含まれるリグニン成分を酸素を用いて分解する酸素脱リグニン反応工程と、  
 前記酸素脱リグニン反応工程に続いて前記パルプ原料を洗浄する洗浄工程と、を含むクラフトパルプ製造方法であって、  
 前記洗浄工程において、前記一般式(1)、(2)及び(3)で表される化合物から選択される少なくとも1種からなる非イオン性界面活性剤であって、前記洗浄工程における洗浄温度よりも曇点が高い非イオン性界面活性剤を含有するクラフトパルプ用洗浄剤を添加することを特徴とするクラフトパルプの製造方法。

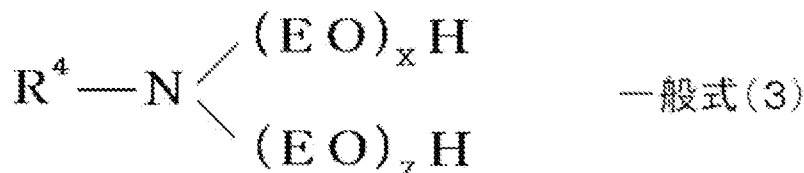


ただし、前記一般式(1)中、 $R^1$ は、炭素数10~20の直鎖又は分岐のアルキル基及びアルケニル基のいずれかを表す。 $n$ 、 $m$ 、及び $k$ は、平均付加モル数を表し、 $n$ は、0~10を表し、 $m$ 及び $k$ の和は、1~100である。EO、及びPOは、それぞれ、エチレンオキシド単位、プロピレンオキシド単位を表し、 $[(EO)_m \cdot (PO)_k]$ におけるEO及びPOの付加形態は、ランダム及びブロックのいずれであってよい。



ただし、前記一般式(2)中、 $R^2$ は、炭素数10~20の直鎖のアルキル基、及びアルケニル基のいずれかを表す。AOは、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、及びオキシブチレン基から選択される少なくとも1種のオキシアルキレン基を表す。 $y$ は、1~10を表す。 $R^3$ は、メチル基である。

[化6]

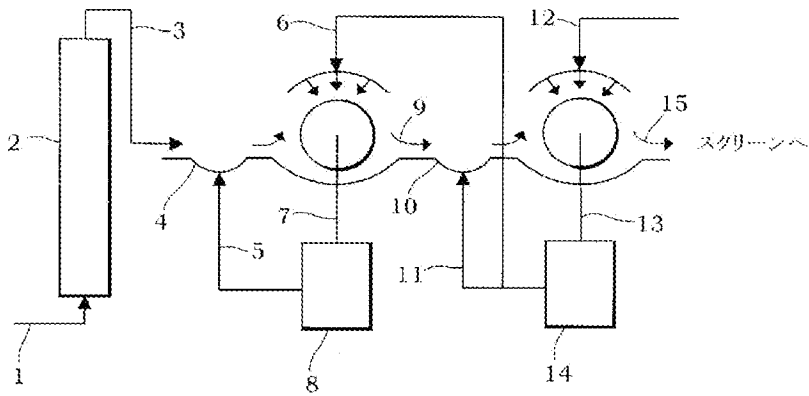


ただし、前記一般式(3)中、 $R^4$ は、炭素数10~20のアルキル基を表す。EOは、エチレンオキシド基を表す。 $x$ 及び $z$ は、いずれもエチレンオキシドの付加モル数を表し、 $x$ 及び $z$ の和は、2~10である。

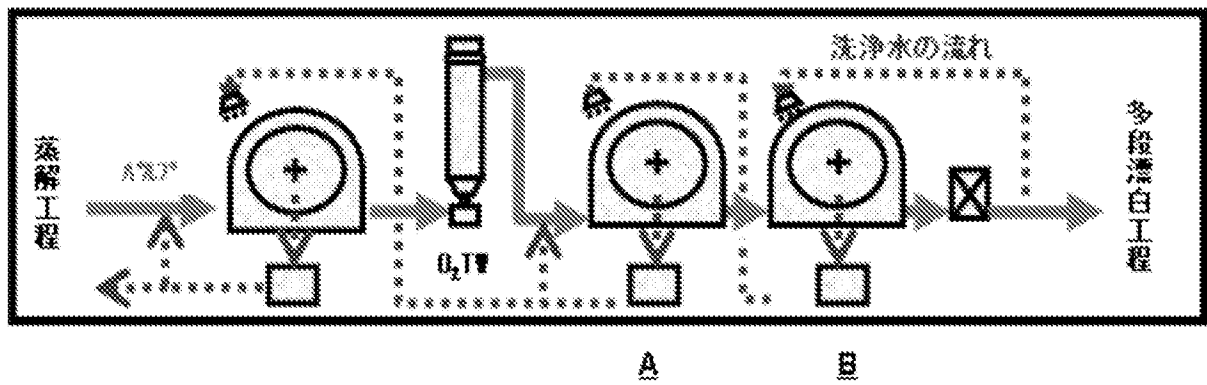
- [4] 洗浄工程後に、パルプ原料を漂白する漂白工程を更に含む請求の範囲第3項に記載のクラフトパルプの製造方法。
- [5] 非イオン性界面活性剤は、曇点が55℃以下である請求の範囲第3項から第4項のいずれかに記載のクラフトパルプの製造方法。

[図1]

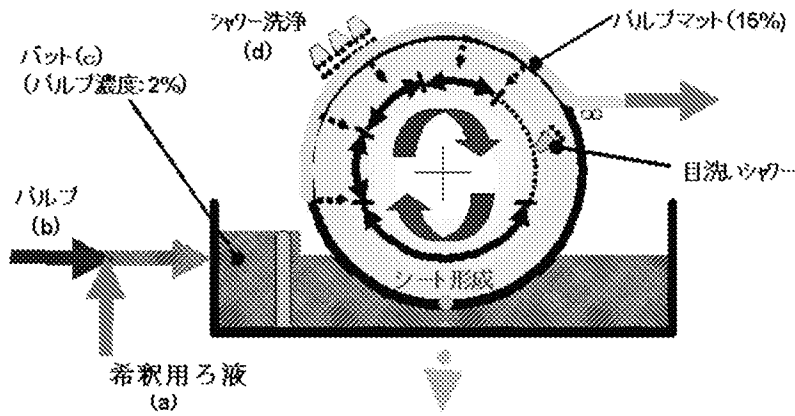
(酸素脱リグニン反応塔) (No.1ウォッシャー) (No.2ウォッシャー)



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2009/050890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
D21C9/02 (2006.01) i

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)  
D21C1/00-11/14, C11D1/00-19/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-336620 A (Daio Paper Corp.), 08 December, 2005 (08.12.05), Claims; Par. Nos. [0026], [0028] (Family: none)	1, 2 1-5
Y	JP 2008-007617 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 17 January, 2008 (17.01.08), Par. Nos. [0001], [0005], [0021], [0042] (Family: none)	1-5
Y	JP 2006-176910 A (Oji Paper Co., Ltd.), 06 July, 2006 (06.07.06), Claims; Par. Nos. [0018], [0028] (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 03 April, 2009 (03.04.09)	Date of mailing of the international search report 14 April, 2009 (14.04.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/050890

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-124329 A (Hakuto Co., Ltd.), 22 April, 2004 (22.04.04), Claims; Par. Nos. [0022], [0023] (Family: none)	1-5
Y	JP 05-078993 A (Lion Corp.), 30 March, 1993 (30.03.93), Claims; Par. Nos. [0003], [0006] (Family: none)	1-5
Y	JP 52-031563 A (Itokemisuka Insuteichiyutetsuto), 10 March, 1977 (10.03.77), Claims; page 6, lower right column; page 7, upper left column; page 8, upper right column & US 4043908 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. D21C9/02(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. D21C1/00-11/14 C11D1/00-19/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2009年 日本国実用新案登録公報 1996-2009年 日本国登録実用新案公報 1994-2009年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2005-336620 A (大王製紙株式会社) 2005. 12. 08, 特許請求の範囲, [0026], [0028] (ファミリーなし)	1, 2 1-5
Y	JP 2008-007617 A (三洋化成工業株式会社) 2008. 01. 17, [0001], [0005], [0021], [0042] (ファミリーなし)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 03. 04. 2009	国際調査報告の発送日 14. 04. 2009	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 知也 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 4171

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-176910 A (王子製紙株式会社) 2006. 07. 06, 特許請求の範囲, [0018], [0028] (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2004-124329 A (伯東株式会社) 2004. 04. 22, 特許請求の範囲, [0022], [0023] (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 05-078993 A (ライオン株式会社) 1993. 03. 30, 特許請求の範囲, [0003], [0006] (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 52-031563 A (イトケミスカ・インステイチューテツト) 1977. 03. 10, 特許請求の範囲, 第 6 頁右下欄, 第 7 頁左上欄, 第 8 頁右上欄 & US 4043908 A	1-5