

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-155349

(P2017-155349A)

(43) 公開日 平成29年9月7日(2017.9.7)

(51) Int.Cl.
D21C 5/02 (2006.01)F1
D21C 5/02テーマコード (参考)
4L055

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 17 頁)

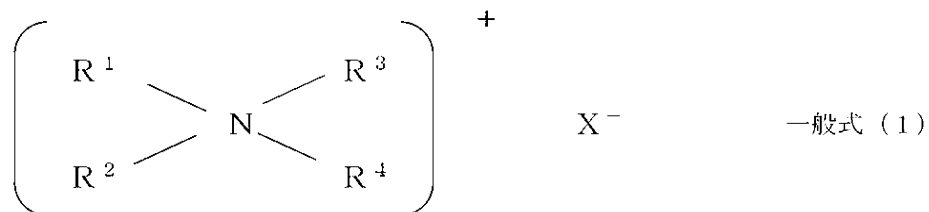
(21) 出願番号 特願2016-37186 (P2016-37186)
(22) 出願日 平成28年2月29日 (2016.2.29)(71) 出願人 000226161
日華化学株式会社
福井県福井市文京4丁目2番1号
(74) 代理人 110001427
特許業務法人前田特許事務所
(72) 発明者 田中 多加志
福井県福井市文京四丁目2番1号 日華
化学株式会社内
(72) 発明者 吉田 武司
福井県福井市文京四丁目2番1号 日華
化学株式会社内
Fターム(参考) 4L055 AA11 AC09 AE02 AE10 AG34
AH29 BA11 BA16 FA30

(54) 【発明の名称】 脱墨剤、及び脱墨パルプの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 活性エネルギー線硬化型インク印刷古紙に対し優れた脱墨性を有する脱墨剤、及び脱墨パルプの製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で示される化合物を含有する脱墨剤、及び前記脱墨剤を用いた、活性エネルギー線硬化型インク印刷古紙を含む印刷古紙からインクを剥離させる工程と、剥離された活性エネルギー線硬化型インクを含むインクをフローテーション系から除去する工程とを含む脱墨パルプの製造方法。インクを剥離させる工程とは、解離工程、高濃度処理工程又は熟成工程を含むものである脱墨パルプの製造方法。



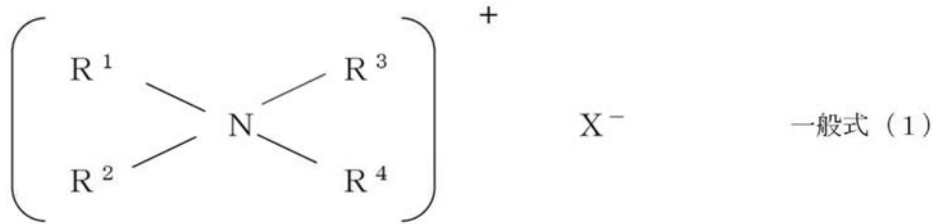
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で示される化合物を含有することを特徴とする脱墨剤。

【化 1】



10

（ R^1 は、炭素数 1～22 のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基、又は炭素数 2～22 のアルケニル基若しくはヒドロキシアルケニル基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 2～4 のアルケニル基若しくはヒドロキシアルケニル基、ベンジル基、グリシジル基、又は下記一般式（２）で示される基であって、 A^1O は炭素数 2～4 のアルキレンオキシ基であり、 n は A^1O の繰り返し単位の数であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 における n の合計が 1～15 の整数であり、 Y は水素又は炭素数 1～8 のアシル基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 の少なくとも一つ以上が下記一般式（２）で示される基である。 X^- は対イオンである。）

【化 2】



20

【請求項 2】

活性エネルギー線硬化型インク印刷古紙を含む印刷古紙からインクを剥離させる工程と、
剥離された活性エネルギー線硬化型インクを含むインクをフローテーション系から除去する工程と、

を含む脱墨パルプの製造方法において、前記インクを剥離させる工程で請求項 1 に記載された脱墨剤を用いることを特徴とする脱墨パルプの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、脱墨剤、及び脱墨パルプの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

古紙のリサイクルは環境保護のため重要な課題である。現在、新聞古紙、雑誌古紙、色上古紙などを再生処理した脱墨パルプを紙製品などの原料に再利用しているが、製紙業界では古紙利用率の向上に努めており、インクの種類や印刷方法によって通常の脱墨処理では脱墨しにくい古紙（低級古紙）の利用も避けられなくなっている。また脱墨パルプの品質に対する要望はより高品質化しており、低級古紙を利用した場合でも脱墨パルプの品質を維持することが重要になってきている。

40

【0003】

例えば、従来の脱墨方法としては、特許文献 1 には、原料古紙からインクを剥離する工程と、剥離されたインクをフローテーション系から除去する工程からなる脱墨方法において、油脂と 1 価又は多価アルコールの混合物のアルキレンオキシサイド付加物、脂肪酸のアルキレンオキシサイド付加物、高級アルコールのアルキレンオキシサイド付加物等の非イオン性界面活性剤を脱墨剤として用い、且つフローテーション工程を、第四級アンモニウム塩、ピリジニウム塩等のカチオン性化合物の存在下に、 pH 4～9 の範囲内の pH で行うことで、白色度が高く、且つ残インク数の少ない高品質の脱墨パルプが得られる脱墨方法が

50

提示されている。

【0004】

また、特許文献2には、印刷古紙を離解する離解工程と、異物を除去する除塵工程と、異物を細かく分散させる分散工程と、インクを除去する脱墨工程とを有し、前記の離解工程及び分散工程のいずれか1以上の工程で、両性界面活性剤を用いることを特徴とする脱墨パルプの製造方法、及び当該製造方法により製造される未剥離インクの少ない脱墨パルプが提示されている。

【0005】

一方最近では、UVやEB、LED、可視光など活性エネルギー線で硬化するインクによる印刷物が増加してきた。その理由として、例えば、活性エネルギー線硬化型インクのひとつであるUV硬化型インクは、紙にインクを乗せた後UVを照射することによって硬化するため、乾燥工程がほとんど不要で省エネルギーが実現できることや、その組成にVOC成分が少ないかあるいはほとんどないため環境保護に対応できるなどの理由で非常に注目され利用されるケースが高くなってきている。そのため古紙に対するUV硬化型インク印刷古紙が混入する割合が増加してきている。

10

【0006】

しかし、これらUV硬化型インクが硬化した皮膜は強固であり、しかも融点が高く高温処理しても剥離・微細化できない。またパルプからインクが剥離しても、そのインクが微細化されずに大きいため、脱墨工程のフローテーション処理においてインク粒子を泡に吸着させて浮上させることが難しく系外に除去することができない、というトラブルが生じている。

20

【0007】

UV硬化型インクだけでなく他の活性エネルギー線硬化型インクも同様であり、古紙再生処理工場では、活性エネルギー線硬化型インク印刷古紙を、再生できない禁忌品として抜き取らなければならない、そのような古紙の分別に手間隙がかかったり、見分けるのが難しく分別が不十分となるため、活性エネルギー線硬化型インク印刷古紙が混入し脱墨パルプの品質が低下したりする。

【0008】

最近になって従来の熱硬化型インク等他のタイプとのハイブリッド型活性エネルギー線硬化型インクが開発されており、硬化物の皮膜が比較的柔らかくなっているが、それでも、上記問題には十分な解決に至っていない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平8-337984号公報

【特許文献2】特開2013-28880号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従来の脱墨剤および脱墨方法では活性エネルギー線硬化型インクを剥離・微細化することは困難であって、活性エネルギー線硬化型インク印刷古紙を含む印刷古紙に対して優れた脱墨パルプを製造することができないという問題がある。

40

【0011】

そのため活性エネルギー線硬化型インク印刷古紙に対して優れたインクの剥離能・微細化能を有することで、優れた脱墨性を有する脱墨剤及び品質の優れた脱墨パルプの製造方法の開発が望まれている。

【0012】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、活性エネルギー線硬化型インク印刷古紙に対し優れた脱墨性を有する脱墨剤、及び脱墨パルプの製造方法を提供することを目的とする。

50

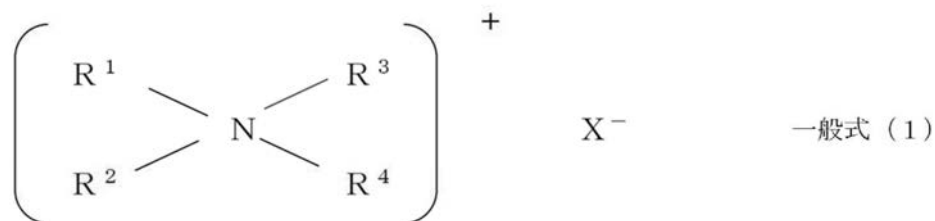
【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の脱墨剤は、下記一般式（１）で示される化合物を含有することを特徴とする。

【0014】

【化１】



10

【0015】

（ R^1 は、炭素数１～２２のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基、又は炭素数２～２２のアルケニル基若しくはヒドロキシアルケニル基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、炭素数１～４のアルキル基、炭素数２～４のアルケニル基若しくはヒドロキシアルケニル基、ベンジル基、グリシジル基、又は下記一般式（２）で示される基であって、 A^1O は炭素数２～４のアルキレンオキシ基であり、 n は A^1O の繰り返し単位の数であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 における n の合計が１～１５の整数であり、 Y は水素又は炭素数１～８のアシル基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 の少なくとも一つ以上が下記一般式（２）で示される基である。 X^- は対イオンである。）

20

【0016】

【化２】



【0017】

また、本発明の脱墨パルプの製造方法は、少なくとも、活性エネルギー線硬化型インク印刷古紙を含む印刷古紙からインクを剥離する工程と、剥離された活性エネルギー線硬化型インクを含むインクをフローテーション系から除去する工程と、を含む脱墨パルプの製造方法において、前記インクを剥離させる工程で前記脱墨剤を用いることを特徴とするものである。

30

【0018】

ここでインクを剥離させる工程とは、離解工程、高濃度処理工程、又は熟成工程を含む。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、活性エネルギー線硬化型インク印刷古紙に対し優れた脱墨性を有する脱墨剤、及び脱墨パルプの製造方法を提供することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

40

【0020】

以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、本発明、その適用物或いはその用途を制限することを意図するものではない。

【0021】

（実施形態）

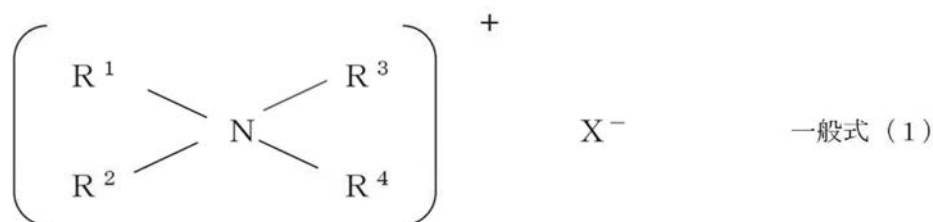
＜脱墨剤：一般式（１）で示される化合物＞

本実施形態の脱墨剤には下記一般式（１）で示される化合物（第四級アンモニウム塩）が含まれる。これらは１種又は２種以上を使用することが出来る。

【0022】

50

【化 1】



【0023】

10

(R^1 は、炭素数 1～22 のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基、又は炭素数 2～22 のアルケニル基若しくはヒドロキシアルケニル基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 2～4 のアルケニル基若しくはヒドロキシアルケニル基、ベンジル基、グリシジル基、又は下記一般式 (2) で示される基であって、 A^1O は炭素数 2～4 のアルキレンオキシ基であり、 n は A^1O の繰り返し単位の数であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 における n の合計が 1～15 の整数であり、 Y は水素又は炭素数 1～8 のアシル基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 の少なくとも一つ以上が下記一般式 (2) で示される基である。 X^- は対イオンである。)

【0024】

【化 2】

20



【0025】

一般式 (1) 中、 R^1 で示されるアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルケニル基は直鎖状であっても分岐状であってもよい。 R^1 はインクの剥離・微細化の観点から炭素数 6～20 のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルケニル基が好ましく、炭素数 8～18 のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルケニル基がより好ましい。

【0026】

30

一般式 (2) 中、 A^1O は、例えば、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、ブチレンオキシ基が挙げられ、それらは、単独でも、それらを 2 種以上用いてもよい。2 種以上を用いた場合アルキレンオキシドの付加形態に制限はなく、例えば、ランダム付加、ブロック付加、ランダムとブロックを混合する方法などが挙げられる。 A^1O は、インクの剥離・微細化の観点から、エチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基が好ましい。 n の合計は 1～10 が好ましく、1～8 がより好ましく、1～6 が更により好ましく、2～4 が特に好ましい。 Y は水素が好ましい。

【0027】

X^- は対イオンであり、特に限定するものではないが、例えば、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオンなどのアルキル硫酸イオン；塩化物イオンなどのハロゲン化物イオンなどが挙げられる。

40

【0028】

本実施形態の一般式 (1) の化合物の製造方法としては、特に限定するものではなく、公知の製造方法で得られる。

【0029】

本実施形態の一般式 (1) の化合物は、古紙から主として活性エネルギー線硬化型インクを剥離および微細化させる働きを有していると考えられる。このインクは、活性エネルギー線によって硬化するアクリルモノマーを含有しており、硬化後のインクはアクリル樹脂が含まれている。本実施形態の一般式 (1) の化合物は、このアクリル樹脂を分解する（エステル結合を切断する）触媒として機能していると考えられる。そのため、古紙から

50

剥離したインクを微細化することができ、また、インクが分解されることにより、古紙からインクを剥離させやすくすることができる。また、活性エネルギー線硬化型インクは固いインクであるため、離解工程において古紙から剥離しやすいので、本実施形態の一般式(1)の化合物の主な働きは、インクを微細化させることであると推測している。

【0030】

本実施形態の一般式(1)の化合物は、水の中に投入され、かつアクリル樹脂を分解する(エステル結合を切断する)触媒として機能するため、窒素に結合している4つの基の種類や長さ、およびアルキレンオキシ基の数を適度に調節する必要がある。そして、一つ以上のアルキレンオキシ基を有している必要がある。具体的には、疎水性と親水性とのいずれか一方に偏らないようにバランスを取る必要があり、水相と有機化合物相との両方の内部を移動できることが好ましい。

10

【0031】

特許文献1, 2にも第四級アンモニウム塩を脱墨工程に用いることが開示されている。しかしながら、いずれの特許文献にも活性エネルギー線硬化型インクについての記載はない。特許文献1においては、第四級アンモニウム塩はフローテーション工程においてインクを効率的に捕集して除去するためのものである。特許文献2においては、第四級アンモニウム塩は(B)成分であって、遊離インキ除去性や破泡性の向上に寄与する成分である。さらには、いずれの特許文献においても実施例に記載されている第四級アンモニウム塩では窒素に結合している4つの基のバランスが悪いため、アクリル樹脂を分解する(エステル結合を切断する)触媒としての機能を発揮できない。つまり、特許文献1, 2では本願の課題を全く認識しておらず別の効果を期待しているため、特許文献1, 2の実施例に使用されている第四級アンモニウム塩では、本願の効果を奏することはない。

20

【0032】

本実施形態の脱墨剤はそのまま使用してもよいが、水や有機溶剤に溶解、乳化又は分散して使用することができる。また、後述のアルカリ剤や非イオン性界面活性剤、高級脂肪酸と共に用いることが好ましい。さらに他の脱墨剤を加えても構わない。

【0033】

前記有機溶剤の種類としては、特に限定されるものではないが、メタノール、エタノール、プロパノールなどの低級アルコール；前記低級アルコールのアルキレンオキシド付加物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール、3-メチル-3-メトキシブタノールなどが挙げられる。

30

【0034】

<活性エネルギー線硬化型インク>

活性エネルギー線硬化型インクは熱エネルギーを必要とせず活性エネルギー線を照射するだけで簡便に硬化するインクであり、活性エネルギー線としては、可視光、UV、EB、LED、赤外線、X線、α線、β線、γ線などが挙げられ、活性エネルギー線硬化型インクとしては、例えば、UV硬化型インク、EB硬化型インク、LED硬化型インク、可視光硬化型インクなどがある。いずれのインクも、活性エネルギー線の照射により重合反応が起こり硬化するものである。

【0035】

また活性エネルギー線硬化型インクは、熱硬化型インク等の他のタイプとのハイブリッド型活性エネルギー線硬化型インクを含む。

40

【0036】

<古紙>

脱墨パルプの原料となる古紙は、印刷などされた紙類であればよく、金属インク、枚葉インク、新聞インク、オフ輪インク、トナーなどの酸化重合タイプ、浸透乾燥タイプ、加熱乾燥タイプ、熱硬化タイプ、活性エネルギー線硬化タイプなどあらゆるインクにより、凸版印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、インクジェット印刷などのあらゆる印刷方法によって印刷された新聞紙、雑誌、OA紙、チラシ、色上紙、模造紙、感熱や感圧記録紙、昇華転写紙などの上質古紙、中質古紙、低質古紙などが挙げられる。本実施形態の脱墨

50

剤は、未剥離インクが多く残留しやすい活性エネルギー線硬化型インク印刷古紙の脱墨に対して特に有用である。なお、印刷古紙は様々な種類のインクが混在しているのが一般的であり、その中には活性エネルギー線硬化型インクが含まれている場合がある。

【0037】

また、インクの密着性向上のためのニスや活性エネルギー線硬化型ニスを含んでいる印刷古紙の脱墨にも有用である。

【0038】

次に、本実施形態の脱墨パルプの製造方法について説明する。

【0039】

＜脱墨パルプの製造方法＞

従来の脱墨パルプの製造方法は、一般的に、(I)古紙からインクを剥離する工程と、(II)剥離されたインクを排出する工程とを含む。より具体的には、(I)古紙からインクを剥離する必須工程としては、(A)古紙に物理的な操作を施して古紙の繊維を解きほぐす離解（パルピング）工程、任意な工程としては、(B)スクリーン等を用いて粗い不要物を取り除く粗選工程、(C)古紙を絞り攪拌（例えばニーディング操作）を行って古紙からインクの剥離を促進する高濃度処理工程、(D)古紙に加熱や漂白の処理などを含むがおもに離解された古紙をそのまま放置する熟成工程を含み、(II)剥離されたインクを排出する必須工程としては、(E)剥離したインクを泡に吸着後浮上させて除去するフローテーション工程、任意な工程としては、(F)古紙に水を加えて攪拌した後絞ったりする操作を繰り返して水中に出たインクを除去する洗浄工程を含む。前記具体的な脱墨工程はこれに限ったものではない。

【0040】

離解工程、高濃度処理工程、および熟成工程においては、インクを古紙から剥離させると共にインクを微細化している。

【0041】

本実施形態の脱墨パルプの製造方法は、前記脱墨パルプの製造方法において、(I)の工程にてインクを剥離・微細化するために前記脱墨剤を用いることを特徴とする。

【0042】

＜脱墨剤の使用量＞

本実施形態の脱墨剤の使用量は、脱墨性、コストの観点から、用いられる古紙の乾燥重量に対して、脱墨剤の純分として0.0001質量%～10質量%が好ましく、0.0005質量%～5質量%がより好ましく、0.001質量%～1質量%が特に好ましい。

【0043】

＜アルカリ剤＞

脱墨パルプの製造方法には通常、印刷古紙のインク除去のためにアルカリ剤が添加される。本実施形態の脱墨パルプの製造方法にもアルカリ剤を添加した方が好ましい。アルカリ剤は、特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの無機系アルカリ剤が挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用することが出来る。

【0044】

＜アルカリ剤の使用量＞

アルカリ剤の使用量は、pHが6以上になるように添加することが好ましく、8以上がより好ましく、9以上が特に好ましい。

【0045】

本実施形態の脱墨パルプの製造方法には、印刷古紙のインク除去のために非イオン性界面活性剤、高級脂肪酸またはその塩を添加することが好ましい。

【0046】

＜非イオン性界面活性剤＞

まず本実施形態の脱墨パルプの製造方法に添加する非イオン性界面活性剤について説明する。

10

20

30

40

50

【0047】

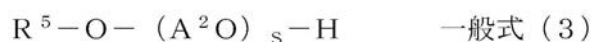
非イオン性界面活性剤としては、特に限定はなく、具体的な例としては、高級アルコールアルキレンオキシド付加物、高級アルコールアルキレンオキシド付加物の脂肪酸エステル化物、アルキルフェノールアルキレンオキシド付加物、脂肪酸アルキレンオキシド付加物、多価アルコールのアルキレンオキシド付加物の高級脂肪酸エステル化物、高級アルキルアミンアルキレンオキシド付加物、脂肪酸アミドアルキレンオキシド付加物、ポリオキシプロピレンのアルキレンオキシド付加物のポリアルキレングリコール型；グリセロール脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルの多価アルコール型が挙げられる。

【0048】

ここで述べた高級アルコールは通常炭素数8～22の直鎖又は分岐の不飽和又は飽和の高級アルコールであり、アルキルフェノールは通常炭素数6～22の直鎖又は分岐の不飽和又は飽和のアルキルフェノールであり、脂肪酸は通常炭素数10～22の不飽和又は飽和の脂肪酸であり、多価アルコールは通常炭素数3～12の多価アルコールであり、高級アルキルアミンは通常炭素数8～22の直鎖又は分岐の不飽和又は飽和の高級アルキルアミンであり、フローテーションにおけるインク除去性（インク捕集性、インク凝集性）の観点から、高級アルコールアルキレンオキシド付加物、高級アルコールアルキレンオキシド付加物の脂肪酸エステル化物、多価アルコールのアルキレンオキシド付加物の高級脂肪酸エステル化物が好ましく、下記一般式（3）、下記一般式（4）で表される化合物がより好ましい。これらは1種又は2種以上を使用することが出来る。

【0049】

【化3】



【0050】

（ただし R^5 は炭素数8～22のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、又はヒドロキシアルケニル基であり、 A^2O は炭素数2～4のアルキレンオキシ基であり、 s は A^2O の繰り返し単位の数であり、1～200の整数である。）

【0051】

【化4】



【0052】

（ただし R^6 、 R^7 は、それぞれ独立に、炭素数1～22のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、又はヒドロキシアルケニル基であり、 R^6 、 R^7 の少なくとも一つが炭素数8～22であり、 A^2O は炭素数2～4のアルキレンオキシ基であり、 t は A^2O の繰り返し単位の数であり、1～200の整数である。）

【0053】

一般式（3）中、 R^5 は炭素数12～22のアルキル基、ヒドロキシアルキル基が好ましく、炭素数18～22のアルキル基、ヒドロキシアルキル基がより好ましい。 s は15～200が好ましく、30～200がより好ましい。

【0054】

一般式（4）中、 R^6 、 R^7 のうち少なくとも一つが炭素数12～22のアルキル基、ヒドロキシアルキル基が好ましく、炭素数18～22のアルキル基、ヒドロキシアルキル基がより好ましい。 t は15～200が好ましく、30～200がより好ましい。

【0055】

<高級脂肪酸またはその塩>

次に本実施形態の脱墨パルプの製造方法に添加する高級脂肪酸またはその塩について説

10

20

30

40

50

明する。

【0056】

高級脂肪酸またはその塩としては、下記一般式（5）で表される化合物が挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用することが出来る。

【0057】

【化5】



【0058】

（ただし R^8 は炭素数7～21のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、又はヒドロキシアルケニル基であり、 Z^+ は水素イオンまたは対イオンである。）

【0059】

一般式（5）中、 R^8 は炭素数11～21のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルケニル基であることが好ましく、炭素数18～21のアルケニル基、ヒドロキシアルケニル基であることがより好ましい。 Z としては特に限定されないが、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属；カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属；トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアミンなどが挙げられる。

【0060】

＜非イオン性界面活性剤、高級脂肪酸またはその塩の使用量＞

本実施形態の非イオン性界面活性剤、高級脂肪酸またはその塩の使用量は、脱墨性、コストの観点から、用いられる古紙の乾燥重量に対して、純分として0.001～10質量%が好ましく、0.005～5質量%がより好ましく、0.01～1質量%が特に好ましい。

【0061】

＜脱墨剤の添加時期＞

本実施形態の脱墨剤の添加時期は脱墨性の観点から、前記脱墨パルプの製造工程において、(I)古紙からインクを剥離する工程で添加する。具体的には(I)の工程を構成する複数の工程（(A)離解（パルピング）工程、(B)粗選工程、(C)高濃度処理工程、(D)熟成工程）のいずれか一つ以上の工程で添加することが挙げられる。

【0062】

＜アルカリ剤、非イオン性界面活性剤、高級脂肪酸またはその塩の添加時期＞

本実施形態のアルカリ剤、非イオン性界面活性剤、高級脂肪酸またはその塩の添加時期は特に限定するものではないが、脱墨性の観点から、前記脱墨パルプの製造工程において、(I)古紙からインクを剥離する工程と、(II)剥離されたインクを排出する工程の(E)フローテーション工程のいずれか一つ以上の工程で添加することが好ましく、(II)の工程より前の、(I)の工程を構成する複数の工程（(A)離解（パルピング）工程、(B)粗選工程、(C)高濃度処理工程、(D)熟成工程）のいずれか一つ以上の工程で添加することがより好ましい。更に、アルカリ剤は本発明の脱墨剤添加と同時期、あるいはその前に添加することが好ましい。また、脱墨パルプの製造方法において発生した白水を再利用する場合には、再利用する白水に添加してもよい。

【0063】

＜その他薬剤＞

また場合により、本実施形態の脱墨パルプの製造方法には、更にアニオン性界面活性剤を添加することができる。アニオン性界面活性剤としては高級アルコールのアルキレンオキシド付加物の硫酸エステル化物、高級アルコールのアルキレンオキシド付加物のリン酸エステル化物（モノエステル、ジエステル、トリエステル）、アルキル硫酸エステル化物、アルキルリン酸エステル化物（モノエステル、ジエステル、トリエステル）、アルキルスルホネートなどが挙げられる。

【0064】

また、本実施形態の脱墨パルプの製造方法には、従来脱墨工程において使用される公知の薬剤、例えば、過酸化水素、過炭酸ソーダ、次亜塩素酸ナトリウム、ヒドロサルファイト、二酸化チオ尿素などの漂白剤；キレート剤；過酸化水素安定剤；他の公知の脱墨剤；発泡剤；ピッチコントロール剤；離解促進剤などを、所望により添加することができる。

【実施例】

【0065】

以下実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

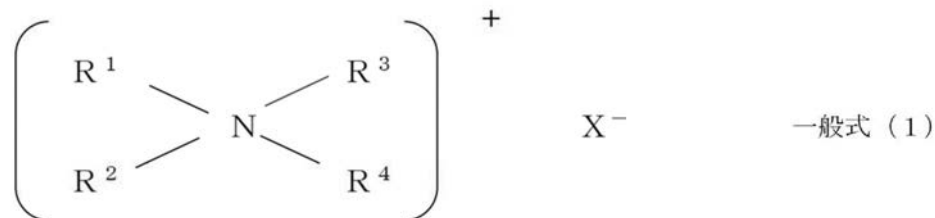
【0066】

<脱墨剤：一般式（1）の化合物>

実施例、比較例に用いた脱墨剤：一般式（1）の化合物を下記表1、2に示す。表1、2において $R^2 \sim R^4$ は置換基としてのEO及びPOは、それぞれ、エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基を示し、数字は付加モル数を示す。また表中で、例えば化合物No.（E3）のように R^2 と R^3 の項目にまたいで（EO）₄Hという記載がある場合は、 R^2 と R^3 に合計で4モルのエチレンオキシドを付加したということを表す。また、例えば化合物No.（E12）のように R^1 がラウリル／ステアリル（50／50）という記載がある場合は、 R^1 がラウリル基である化合物とステアリル基である化合物が50：50で混合した化合物であることを表す。表3に実施例、比較例に使用した非イオン性界面活性剤、高級脂肪酸を示す。

【0067】

【化1】



【0068】

10

20

30

【表 1】

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ⁻
(E 1)	ブチル	(EO) ₁ H	ブチル	ブチル	パラトルエンスルホン酸イオン
(E 2)	オクチル	(EO) ₁ H	メチル	メチル	パラトルエンスルホン酸イオン
(E 3)	オクチル	(EO) ₄ H		メチル	CH ₃ SO ₄ ⁻
(E 4)	ラウリル	(EO) ₁ H	(EO) ₁ H	アリル	C 1 ⁻
(E 5)	ラウリル	(EO) ₁ H	(EO) ₁ H	(EO) ₁ H	C 1 ⁻
(E 6)	ラウリル	(EO) ₁₀ H		メチル	CH ₃ SO ₄ ⁻
(E 7)	ラウリル	(EO) ₆ / (PO) ₄ H (ランダム)		ベンジル	C 1 ⁻
(E 8)	ステアリル	(EO) ₆ H			C 1 ⁻
(E 9)	ステアリル	(EO) ₄ (PO) ₂ H		メチル	CH ₃ SO ₄ ⁻
(E 10)	オレイル	(PO) ₅ (EO) ₅ H		メチル	CH ₃ SO ₄ ⁻
(E 11)	ヒドロキシステア リル	(EO) ₄ H		ベンジル	C 1 ⁻
(E 12)	ラウリル/ステア リル (50/50)	(EO) ₄ H		メチル	CH ₃ SO ₄ ⁻
(E 13)	ステアリル/オレ イル (50/50)	(EO) ₆ H		メチル	CH ₃ SO ₄ ⁻

10

20

【0069】

【表 2】

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ⁻
(E 21)	ブチル	ブチル	ブチル	ベンジル	C 1 ⁻
(E 22)	オクチル	メチル	メチル	メチル	CH ₃ SO ₄ ⁻
(E 23)	ラウリル	ラウリル	オクチル	オクチル	SO ₄ ²⁻
(E 24)	ラウリル	ステアリル	メチル	メチル	CH ₃ SO ₄ ⁻
(E 25)	ラウリル	(EO) ₆₀ H			C 1 ⁻
(E 26)	ステアリル	メチル	メチル	ベンジル	C 1 ⁻
(E 27)	オレイル	メチル	メチル	メチル	C 1 ⁻

30

【0070】

【表 3】

	化合物名
(P 1)	ステアリルアルコール《(PO) ₁₀ / [(EO) ₄₀ / (PO) ₂₀ ランダム付加物] ブロック付加物》
(P 2)	ステアリルアルコール《(PO) ₁₂ / [(EO) ₃₀ / (PO) ₁₂ ランダム付加物] ブロック付加物》
(P 3)	オレイン酸

40

【0071】

(実施例 1)

J I S 標準離解機に、印刷会社より入手したUV硬化型インク印刷古紙（以下古紙という）を100g、水酸化ナトリウムを2.5質量%（対古紙）、一般式（1）の化合物（E 1）を0.4質量%（対古紙）、化合物（P 1）を0.15質量%（対古紙）、及び水を古紙の濃度が5質量%となるように入れ、温度40℃にて、10分間離解した（離解工程）。一般式（1）の化合物（E 1）処理時の処理槽のpHは12.5であった。

【0072】

50

その後ミニカラー（MINI COLOR テクサム技研製）にて $60^{\circ}\text{C} \times 6$ 時間熟成を行い熟成工程後古紙を得た（熟成工程）。この古紙を硫酸アルミニウム溶液にて $\text{pH } 5.5$ に調整し、丸型抄紙機にてJISP-8209に従って坪量 200 g/m^2 にて手抄きを行った。プレス処理を行い、ドラムドライヤーにて $105^{\circ}\text{C} \times 5$ 分乾燥し、熟成後の試験紙を得た。

【0073】

また、前記離解工程と熟成工程を行って得られた熟成工程後古紙の濃度が1質量%になるように 40°C の水を混合し、デンバー型フローテーター（熊谷理機社製）にてエア量 3.0 L/分 を通し、1分毎にフロス（水面上に出た泡、及び泡に付着したインク）をかきとりながら、5分間フローテーション処理を行った（フローテーション工程）。フローテーション処理後に得られた古紙を硫酸アルミニウム溶液にて $\text{pH } 5.5$ に調整し、丸型抄紙機にてJISP-8209に従って坪量 200 g/m^2 にて手抄きを行った。プレス処理を行い、ドラムドライヤーにて $105^{\circ}\text{C} \times 5$ 分乾燥し、フローテーション後の試験紙を得た。

10

【0074】

（実施例2～55、比較例1～23）

実施例2～55、比較例1～23は、表4～10に示す成分及び組成に変えた他は、実施例1と同じ方法で熟成後の試験紙、及びフローテーション後の試験紙を得、下記評価試験に供した。

【0075】

（比較例24～27）

比較例24では、以下の手順にて試験紙を作成し、評価を行った。

20

【0076】

JIS標準離解機に、印刷会社より入手したUV硬化型インク印刷古紙（以下古紙という）を 100 g 、水酸化ナトリウムを2.5質量%（対古紙）、表3に示す化合物（P1）を0.15質量%（対古紙）、及び水を古紙の濃度が5質量%となるように入れ、温度 40°C にて、10分間離解した（離解工程）。処理槽の pH は12.5であった。

【0077】

その後ミニカラー（MINI COLOR テクサム技研製）にて $60^{\circ}\text{C} \times 6$ 時間熟成を行い熟成工程後古紙を得た（熟成工程）。この古紙を硫酸アルミニウム溶液にて $\text{pH } 5.5$ に調整し、丸型抄紙機にてJISP-8209に従って坪量 200 g/m^2 にて手抄きを行った。プレス処理を行い、ドラムドライヤーにて $105^{\circ}\text{C} \times 5$ 分乾燥し、熟成後の試験紙を得た。

30

【0078】

また、前記離解工程と熟成工程を行って得られた熟成工程後古紙に一般式（1）の化合物（E1）を0.4質量%（対古紙）、及び 40°C の水を古紙の濃度が1質量%になるように混合した。デンバー型フローテーター（熊谷理機社製）にてエア量 3.0 L/分 を通し、1分毎にフロスをかきとりながら、5分間フローテーション処理を行った（フローテーション工程）。フローテーション処理後に得られた古紙を硫酸アルミニウム溶液にて $\text{pH } 5.5$ に調整し、丸型抄紙機にてJISP-8209に従って坪量 200 g/m^2 にて手抄きを行った。プレス処理を行い、ドラムドライヤーにて $105^{\circ}\text{C} \times 5$ 分乾燥し、フローテーション後の試験紙を得た。

40

【0079】

比較例25、26は、比較例24においてフローテーション工程における一般式（1）の化合物の種類を変更して試験紙を作成した。比較例27は、化合物（P1）を加えず、一般式（1）の化合物の種類と濃度を変更して試験紙を作成した。それ以外は比較例24と同じとした。

【0080】

<熟成後（又はフローテーション後）ダート面積率、熟成後（又はフローテーション後）ダート平均粒子径>

50

熟成後の試験紙（又はフローテーション後の試験紙）の5 cm×5 cm部分（4箇所）について同倍率にてスキャナーで画像を取り込み、この画像を解析ソフト（Image Pro Plus）によって熟成後（又はフローテーション後）ダート面積率（%）、熟成後（又はフローテーション後）ダート平均粒子径（μm）を測定した。

【0081】

ダート面積率（%）は試験紙の5 cm×5 cm部分におけるインク粒子が占める面積の割合を百分率で示した値であり、4箇所の平均した値を示す。ダート平均粒子径（μm）は試験紙の5 cm×5 cm部分におけるインク粒子の平均粒子径の平均値であり、4箇所の平均した値を示す。ダート面積率、ダート平均粒子径はともに数値が大きいほうがインクの剥離・微細化（以下脱墨性という）が不良であることを表す。

10

【0082】

熟成後の試験紙とフローテーション後の試験紙との違いは、試験紙に含まれるインク粒子の量の違いである。すなわち、剥離したインク粒子（の一部）がフローテーション工程において古紙から除去されるからである。一方、フローテーション工程においてインク粒子の微細化は行われないので、試験紙に含まれているインク粒子の大きさは、熟成後の試験紙とフローテーション後の試験紙とではほぼ変わらない。

【0083】

熟成後の紙の繊維を用いて試験紙を作成する紙漉きの工程において、熟成工程が終了するまでに紙の繊維から剥離されたインク粒子が十分に微細化されていると、微細な（粒子径が小さい）インク粒子は水に分散しやすいため紙の繊維から剥離しているインク粒子の一部が紙漉きの水に分散し、水と共に排出され、試験紙に残存するインク粒子は少なくなる。従って、インク粒子の微細化の程度が熟成後の試験紙のダート面積率およびダート平均粒子径によって評価できる。

20

【0084】

また、フローテーション工程においては、剥離したインク粒子は微細な（粒子径が小さい）ほど水中に浮遊しやすく泡に付着して泡と共に排出されやすい。一方、インク粒子の径が大きいと重いため泡に付着しにくく、排出されずに紙の繊維とともに残りやすい。従って、インク粒子の微細化の程度がフローテーション後の試験紙のダート面積率およびダート平均粒子径によって評価できる。

【0085】

＜フローテーション後の試験紙の脱墨性評価＞

30

フローテーション後の試験紙の脱墨性について試験紙から30 cmの距離から目視にて観察を行い下記評価基準に従い評価した。評価結果を表4～11に示す。なお、インクの微細化度合は、ダートの平均粒子径が80 μm未満であることが好ましい。

【0086】

- 1：粒径の細かいインク粒子、大きいインク粒子ともに見られない
- 2：粒径の細かいインク粒子がわずか見られる、大きいインク粒子は見られない
- 3：粒径の細かいインク粒子が多く見られる、大きいインク粒子は見られない
- 4：粒径の細かい粒子が多く見られ、大きいインク粒子はわずか見られる
- 5：粒径の細かい粒子と大きい粒子ともに多く見られる

40

脱墨性については、3の評価であれば実用上問題がなく、評価が1，2であればさらに脱墨性が優れていることになる。

【0087】

【表 4】

実施例 No.	一般式1 化合物	濃度 (質量%)	化合物 (P1)濃度 (質量%)	熟成後		フローテーション後		脱墨性評価 (目視)
				ダート 面積率	ダート 平均粒子径	ダート 面積率	ダート 平均粒子径	
1	(E1)	0.4	0.15	0.98	47	0.15	55	3
2	(E2)	0.4	0.15	0.40	20	0.05	28	1
3	(E3)	0.4	0.15	0.58	28	0.08	33	1
4	(E4)	0.4	0.15	0.41	22	0.07	27	1
5	(E5)	0.4	0.15	0.40	20	0.06	25	1
6	(E6)	0.4	0.15	0.61	34	0.09	38	1
7	(E7)	0.4	0.15	0.41	23	0.06	23	1
8	(E9)	0.4	0.15	0.60	31	0.10	37	1
9	(E10)	0.4	0.15	0.62	30	0.10	35	1
10	(E11)	0.4	0.15	0.57	27	0.08	31	1
11	(E13)	0.4	0.15	0.55	28	0.09	30	1
12	(E4)	1.0	0.15	0.30	13	0.03	18	1
13	(E4)	0.1	0.15	0.55	28	0.08	34	1
14	(E4)	0.05	0.15	0.65	32	0.10	36	1
15	(E4)	0.01	0.15	1.08	58	0.20	63	3

10

20

【0088】

【表 5】

実施例 No.	一般式1 化合物	濃度 (質量%)	化合物 (P2)濃度 (質量%)	化合物 (P3)濃度 (質量%)	熟成後		フローテーション後		脱墨性評価 (目視)
					ダート 面積率	ダート 平均粒子径	ダート 面積率	ダート 平均粒子径	
16	(E1)	0.4	0.1	0.05	1.02	59	0.19	66	3
17	(E2)	0.4	0.1	0.05	0.65	35	0.10	39	1
18	(E3)	0.4	0.1	0.05	0.49	30	0.09	33	1
19	(E4)	0.4	0.1	0.05	0.34	19	0.05	24	1
20	(E5)	0.4	0.1	0.05	0.38	20	0.05	22	1
21	(E6)	0.4	0.1	0.05	0.48	27	0.07	30	1
22	(E7)	0.4	0.1	0.05	0.61	35	0.09	35	1
23	(E8)	0.4	0.1	0.05	0.41	24	0.05	25	1
24	(E9)	0.4	0.1	0.05	0.40	22	0.06	26	1
25	(E12)	0.4	0.1	0.05	0.50	29	0.08	32	1
26	(E5)	1.0	0.1	0.05	0.28	15	0.03	18	1
27	(E5)	0.1	0.1	0.05	0.55	29	0.08	35	1
28	(E5)	0.05	0.1	0.05	0.64	34	0.11	38	1
29	(E5)	0.01	0.1	0.05	1.03	59	0.20	69	3

30

40

【0089】

【表 6】

実施例 No.	一般式1 化合物	濃度 (質量%)	熟成後		フローテーション後		脱墨性評価 (目視)
			ダート 面積率	ダート 平均粒子径	ダート 面積率	ダート 平均粒子径	
30	(E3)	0.4	0.66	33	0.10	37	1
31	(E4)	0.4	0.58	27	0.09	34	1
32	(E5)	0.4	0.57	35	0.10	38	1
33	(E6)	0.4	0.73	36	0.11	44	2
34	(E7)	0.4	0.76	38	0.12	45	2
35	(E8)	0.4	0.56	25	0.09	33	1
36	(E9)	0.4	0.73	35	0.12	44	2
37	(E10)	0.4	0.77	35	0.13	43	2
38	(E11)	0.4	0.62	33	0.10	36	1
39	(E12)	0.4	0.65	33	0.10	36	1
40	(E13)	0.4	0.69	32	0.10	36	1
41	(E4)	1.0	0.33	19	0.05	22	1
42	(E4)	0.1	0.62	32	0.10	37	1
43	(E4)	0.05	0.77	37	0.12	55	3
44	(E4)	0.01	1.29	67	0.23	74	3
45	(E5)	1.0	0.31	19	0.04	21	1
46	(E5)	0.1	0.60	34	0.10	37	1
47	(E5)	0.05	0.78	38	0.13	44	2
48	(E5)	0.01	1.28	70	0.27	77	3

【0090】

【表 7】

実施例 No.	一般式1 化合物	濃度 (質量%)	熟成後		フローテーション後		脱墨性評価 (目視)
			ダート 面積率	ダート 平均粒子径	ダート 面積率	ダート 平均粒子径	
49	(E3)	0.55	0.40	21	0.05	23	1
50	(E4)	0.55	0.38	20	0.06	24	1
51	(E5)	0.55	0.58	30	0.08	34	1
52	(E6)	0.55	0.68	35	0.10	40	2
53	(E7)	0.55	0.69	36	0.10	39	2
54	(E8)	0.55	0.54	32	0.09	35	1
55	(E10)	0.55	0.82	42	0.12	49	2

【0091】

【表 8】

比較例 No.	一般式1 化合物	濃度 (質量%)	化合物(P1) 濃度 (質量%)	熟成後		フローテーション後		脱墨性評価 (目視)
				ダート 面積率	ダート 平均粒子径	ダート 面積率	ダート 平均粒子径	
1	—	—	0.55	2.37	243	0.79	273	5
2	(E21)	0.4	0.15	1.70	89	0.33	100	5
3	(E22)	0.4	0.15	1.68	96	0.32	98	5
4	(E23)	0.4	0.15	2.32	220	0.66	232	5
5	(E24)	0.4	0.15	2.40	214	0.70	229	5
6	(E25)	0.4	0.15	2.07	157	0.55	167	5
7	(E26)	0.4	0.15	1.88	142	0.41	141	5
8	(E27)	0.4	0.15	2.11	160	0.58	177	5

10

【0092】

【表 9】

比較例 No.	一般式1 化合物	濃度 (質量%)	化合物 (P2)濃度 (質量%)	化合物 (P3)濃度 (質量%)	熟成後		フローテーション後		脱墨性 評価 (目視)
					ダート 面積率	ダート 平均粒子径	ダート 面積率	ダート 平均粒子径	
9	—	—	0.37	0.18	2.43	239	0.73	274	5
10	(E21)	0.4	0.1	0.05	1.72	110	0.38	120	5
11	(E22)	0.4	0.1	0.05	1.70	108	0.39	117	5
12	(E23)	0.4	0.1	0.05	1.65	105	0.41	110	5
13	(E24)	0.4	0.1	0.05	2.23	220	0.63	230	5
14	(E25)	0.4	0.1	0.05	2.03	169	0.59	177	5
15	(E26)	0.4	0.1	0.05	1.87	137	0.47	145	5
16	(E27)	0.4	0.1	0.05	1.99	150	0.51	163	5

20

30

【0093】

【表 10】

比較例 No.	一般式1 化合物	濃度 (質量%)	熟成後		フローテーション後		脱墨性評価 (目視)
			ダート 面積率	ダート 平均粒子径	ダート 面積率	ダート 平均粒子径	
17	—	—	3.02	285	0.95	320	5
18	(E22)	0.55	2.06	170	0.54	170	5
19	(E23)	0.55	2.42	245	0.78	273	5
20	(E24)	0.55	2.49	243	0.80	270	5
21	(E25)	0.55	2.19	183	0.58	210	5
22	(E26)	0.55	2.00	180	0.52	170	5
23	(E27)	0.55	2.20	204	0.69	220	5

40

【0094】

【表 1 1】

比較例 No.	一般式 1 化合物	濃度 (質量%)	化合物(P1) 濃度 (質量%)	熟成後		フローテーション後		脱墨性評価 (目視)
				ダート 面積率 (%)	ダート 平均粒子径 (μm)	ダート 面積率 (%)	ダート 平均粒子径 (μm)	
2 4	(E 1)	0. 4	0. 1 5	2. 8 7	2 7 5	0. 9 1	3 0 5	5
2 5	(E 4)	0. 4	0. 1 5	2. 6 6	2 6 5	0. 8 9	2 9 0	5
2 6	(E 5)	0. 4	0. 1 5	2. 8 0	2 7 3	0. 9 1	3 0 0	5
2 7	(E 4)	0. 5 5	—	2. 8 2	2 6 8	0. 9 5	3 1 0	5

10

【0 0 9 5】

<試験の結果>

表 4～7 に示した実施例の結果から明らかなように、本実施形態の脱墨剤、及び脱墨パルプの製造方法によって得られた脱墨パルプは、インク粒子が細かく破壊されることでフローテーション処理によって細かいインク粒子が泡と共に系外に除去される結果、特に粒径の大きなインク粒子はほとんど見られず品質のよい脱墨パルプが得られた。

【0 0 9 6】

一方、表 8～11 に示した比較例の結果から明らかなように、本実施形態の脱墨剤から外れる第四級アンモニウム塩を用いて得られた脱墨パルプは、インク粒子が細かく破壊されずフローテーション処理によりインク粒子が泡と共に系外に除去されることが困難になる結果、特に粒径の大きなインク粒子がパルプ上に多数見られ品質のよい脱墨パルプを得ることができなかった。また、インクを剥離させる工程が終了した後の工程で初めて本実施形態の脱墨剤を添加している比較例 2 4～2 7 も粒径の大きなインク粒子がパルプ上に多数見られ品質のよい脱墨パルプを得ることができなかった。

20

【0 0 9 7】

(その他の実施形態)

上述の実施形態は本願発明の例示であって、本願発明はこれらの例に限定されず、これらの例に周知技術や慣用技術、公知技術を組み合わせたり、一部置き換えたりしてもよい。また当業者であれば容易に思いつく改変発明も本願発明に含まれる。

30