

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6199959号  
(P6199959)

(45) 発行日 平成29年9月20日 (2017.9.20)

(24) 登録日 平成29年9月1日 (2017.9.1)

(51) Int. Cl.		F I	
D 2 1 H	21/02 (2006.01)	D 2 1 H	21/02
D 2 1 H	17/64 (2006.01)	D 2 1 H	17/64
D 2 1 H	17/26 (2006.01)	D 2 1 H	17/26
C O 8 B	11/00 (2006.01)	C O 8 B	11/00
C O 8 L	1/26 (2006.01)	C O 8 L	1/26

請求項の数 16 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-514046 (P2015-514046)  
 (86) (22) 出願日 平成25年5月9日 (2013.5.9)  
 (65) 公表番号 特表2015-525305 (P2015-525305A)  
 (43) 公表日 平成27年9月3日 (2015.9.3)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/040388  
 (87) 国際公開番号 W02013/176899  
 (87) 国際公開日 平成25年11月28日 (2013.11.28)  
 審査請求日 平成28年4月25日 (2016.4.25)  
 (31) 優先権主張番号 201210159396.5  
 (32) 優先日 平成24年5月21日 (2012.5.21)  
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(73) 特許権者 510250467  
 エコラボ ユーエスエー インコーポレイ  
 ティド  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55102,  
 セント ポール, エコラボ プレイス 1  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100128495  
 弁理士 出野 知  
 (74) 代理人 100146466  
 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パルプ化及び製紙のプロセスにおいて有機汚染物質を脱粘着するための方法及び組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有効用量の非イオン性セルロースエーテル及びカチオン性凝固剤を製紙用パルプ中に添加することを含む、パルプ化及び製紙のプロセスにおいて有機汚染物質を脱粘着するための方法であって、該カチオン性凝固剤がポリ塩化アルミニウムであることを特徴とする、方法。

【請求項 2】

該非イオン性セルロースエーテルが、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシブチルセルロース及びそれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

該非イオン性セルロースエーテルの分子量が 10,000 ~ 1,000,000 の範囲にあり、該非イオン性セルロースエーテルのモル置換度が 0.01 ~ 3.0 の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

該非イオン性セルロースエーテルの分子量が 50,000 ~ 500,000 の範囲にあり、該非イオン性セルロースエーテルのモル置換度が 0.5 ~ 2.8 の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

該非イオン性セルロースエーテルの分子量が 80,000 ~ 250,000 の範囲にあり、該非イオン性セルロースエーテルのモル置換度が 1.5 ~ 2.5 の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

組成物中の非イオン性セルロースエーテルとカチオン性凝固剤の質量比率が 1 : 0.1 ~ 1 : 100 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

組成物中の非イオン性セルロースエーテルとカチオン性凝固剤の質量比率が 1 : 0.5 ~ 1 : 20 であることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

組成物中の非イオン性セルロースエーテルとカチオン性凝固剤の質量比率が 1 : 1 ~ 1 : 10 であることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

該パルプが、再生パルプ、コートブローク、脱墨パルプ、機械パルプ、高収率パルプ又はそれらの組合せを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

該有機汚染物質が、パルプ化及び製紙のプロセスにおいて生産されるピッチ及びノ又は粘着性異物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

非イオン性セルロースエーテル及びカチオン性凝固剤を含む、パルプ化又は製紙のプロセスにおいて有機汚染物質を脱粘着するために使用される、組成物であって、該カチオン性凝固剤がポリ塩化アルミニウムであることを特徴とする、組成物。

【請求項 12】

該非イオン性セルロースエーテルが、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシブチルセルロース及びそれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 13】

該非イオン性セルロースエーテルの分子量が 10,000 ~ 1,000,000 の範囲にあり、該非イオン性セルロースエーテルのモル置換度が 0.01 ~ 3.0 の範囲にあることを特徴とする、請求項 11 又は 12 に記載の組成物。

【請求項 14】

該組成物中の非イオン性セルロースエーテルとカチオン性凝固剤の質量比率が 1 : 0.1 ~ 1 : 100 であることを特徴とする、請求項 11 ~ 13 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 15】

該組成物中の非イオン性セルロースエーテルとカチオン性凝固剤の質量比率が 1 : 0.5 ~ 1 : 20 であることを特徴とする、請求項 14 に記載の組成物。

【請求項 16】

該組成物中の非イオン性セルロースエーテルとカチオン性凝固剤の質量比率が 1 : 1 ~ 1 : 10 であることを特徴とする、請求項 15 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、パルプ化及び製紙産業に関するものであり、そして特に、パルプ化及び製紙のプロセスにおいて有機汚染物質を脱粘着するための化学的処理方法及びそれに使用される組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

製紙プロセスにおける有機汚染物質という用語は、永続的又は一時的な物理的粘着性を

10

20

30

40

50

有する妨害物質であって、抄紙機の操業性に影響を及ぼし紙又はボール紙製品の品質を損なう可能性のある妨害物質を意味する。有機汚染物質はその供給源に応じて2つのタイプ、すなわちピッチと粘着性異物に分けることができる。ピッチとは、疎水性コロイド粒子を意味し、木材から放出されるもの（例えば樹脂酸、脂肪酸、トリグリセリド及びステロールエステルやロウなどの不けん化物）、並びにパルプ化プロセス中に導入されるもの（例えば消泡剤、ロジンサイズ剤、コーティング、アルカリ性サイズ剤のいくつかの構成成分、など）がある。粘着性異物とは、再生繊維に由来する接着性物質を意味する。混合物は一般に、感圧接着剤、ホットメルト接着剤、コーティング由来のラテックス結合剤、インク接着剤、湿潤強度樹脂、パラフィンロウ及び他のポリマーを含む。

#### 【0003】

抄紙機システムの条件（例えばシステムのpH、温度、水硬度又はせん断力）が突然変化する場合、2つのタイプの粘着性有機汚染物質は、凝集し、抄紙機システムの織物、フェルト、ロール、機械ワイヤー、ベルト、プレス及び乾燥機の表面に被着する傾向をもつ。その結果、機械における洗浄、煮沸洗浄及び紙破損の頻度は増大する。その上、形成した被着物がピンホール、汚点、しみその他などの紙の欠陥の形で最終製品上に出現する場合、紙の品質は間違いなく劣化することになり、後続するコーティング又は印刷プロセスに関係する運転上の問題も発生することになる。

#### 【0004】

現在、原料としての再生紙及び高収率機械パルプの使用の増加、抄紙機白水の再使用の増大、及び再生繊維中の汚染物質含有量の増大に伴って、ピッチ及び粘着性異物により引き起こされる問題が増加している。

#### 【0005】

パルプ化及び製紙業界においては、有機汚染物質の被着を抑制又は制御して上述の問題を解決するため、化学的処理方法が一般に用いられている。製紙工場で一般的に利用される3つの化学的処理が存在し、それは脱粘着、分散及び定着である。

#### 【0006】

パルプ化及び製紙のプロセスにおいて生成される有機汚染物質の化学的組成はそれほど似ていないかもしれないが、それらは低い融解温度/ガラス転移温度及び低い表面エネルギー（高い疎水性）という共通の物理的特性を有する。このことはすなわち、それらが水中にある場合により大きな粒子へと凝集し、製紙システム内の金属、プラスチック及び他の合成材料の界面に接着して被着物を形成する傾向にあるということを意味している。

#### 【0007】

タルク、ベントナイト、ミョウバン他を含めた無機不動態化剤が、パルプ化及び製紙プロセスにおける脱粘着剤としてこれまで広く使用された。低コストという利点にも関わらず、これらの無機不動態化剤は通常大量に使用され、水中でのこれらの分散度の非常に大きなばらつきは、実際のこれらの脱粘着の有効性を限定してきた。

#### 【0008】

今日、一般的に使用されている脱粘着剤としては、主として高い親水性を有するポリマー、例えばポリビニルアルコール 酢酸ビニル（米国特許第4871424号及び4886575号）、ポリエチレングリコール及び変性ポリエチレングリコール（米国特許出願公開第2008/0029231号）、ポリエチレンオキシド及び変性ポリエチレンオキシド（欧州特許出願第1993/0568229号）、ポリアクリレート スチレン（米国特許出願公開第2002/0148576号及び2003/0150578号）などの合成製品が含まれる。一般的に使用される脱粘着剤にはまた、非イオン性セルロースエーテル（米国特許第4698133号及び5074961号）、血清アルブミン及びグロブリン（米国特許第5885419号）などの天然製品も含まれる。

#### 【0009】

有機被着物を有効に抑制する機能を果たすものとして上述の参考文献中で開示されている脱粘着剤の場合、これらは、物理的又は化学的に粒子の疎水性表面に効率良くかつ選択的に吸着されなければならない、その後でこれらの粒子をその表面エネルギーの増大によ

10

20

30

40

50

て水系中に安定に分散させることができる。しかしながら、パルプ材料の供給源及び製紙工場における化学的添加物の適用は大きく変化する。このことは、ピッチ及び粘着性異物などの被着物が、特定の複雑なカテゴリ及び異なるコンシステンシーも有しているということの意味している。したがって、単一の構成成分を含む脱粘着剤では、有機汚染物質の被着の問題を有効に解決することができない。

【 0 0 1 0 】

米国特許第 5 5 4 0 8 1 4 号は、古紙中の粘着性異物を除去するために変性カチオン性カオリンを使用する方法を開示している。この方法は、エピクロロヒドリンジメチルアミンポリマー又はポリジアリルジメチルアンモニウムハロゲン化物を用いたアニオン性カオリンの十分な表面カチオン化を通して、完成したパルプ又は紙製品中の粘着性異物及び汚れの数を有効に削減することができる。さらに、それはまた、遠心清浄機によるインクの除去を容易にすることができる。

10

【 0 0 1 1 】

米国特許第 6 9 7 7 0 2 7 号は、配合手段を通してタルク及び第 3 級又は第 4 級アミンを添加することによって、粘着性異物の形成を制御し、再生古段ボール箱完成紙料 ( f u r n i s h )、古新聞完成紙料 ( f u r n i s h )、脱墨パルプ完成紙料 ( f u r n i s h )、古雑誌グレードの完成紙料 ( f u r n i s h ) などから、アニオントラッシュを除去するプロセスを開示している。この方法を通して、粘着性異物の形成を有効に抑制することができる、再生繊維中のアニオントラッシュの量を削減することができる。

【 0 0 1 2 】

米国特許第 5 2 9 2 4 0 3 号及び 5 5 5 6 5 1 0 号は、荷電ポリマー及び逆帯電界面活性剤を含む複合脱粘着剤を用いて、パルプ化及び製紙システム内の有機汚染物質の被着を抑制する方法を開示している。前者 ( 米国特許第 5 2 9 2 4 0 3 号 ) は、アニオン性ポリマーとしてカルボキシメチルセルロース、カルボキシメチル化デンプン又はポリアクリル酸などを、そしてカチオン性界面活性剤として、例えば脂肪族アミン又はアルキルイミダゾリンなどを適用する。一方後者 ( 米国特許第 5 5 5 6 5 1 0 号 ) は、カチオン性ポリマーとしてカチオン性デンプンを、そしてアニオン性界面活性剤として、例えばトールオイル脂肪酸のナトリウム石けんなどを適用する。これらの脱粘着剤は両方共、極めて界面活性が高く、このためピッチ及び粘着性異物の粘着性を低減させ、こうして抄紙機の被着しやすい表面上へのこのような汚染物質の被着を防止することができる。

20

30

【 0 0 1 3 】

米国特許第 5 7 2 3 0 2 1 号は、パルプ化及び製紙システムにおける汚染物質の被着を抑制するための方法を開示している。具体的には、その中の複合脱粘着剤は、3つの構成成分すなわち、50 ~ 100%の加水分解を有するポリビニルアルコール、高分子量のゼラチンタンパク質及びポリアミン又はポリエチレンイミンに代表されるカチオン性ポリマーから成る。実施例の結果から明らかにされている通り、上述の前記三成分脱粘着剤は、高効率、優れた適応能力及び広範囲の pH 及び水硬度にわたる優れた性能などの利点を有する。さらに、ウェットエンド保持及びサイジングに対する明らかな負の影響は存在しない。

【 0 0 1 4 】

米国特許第 6 0 5 1 1 6 0 号は、誘導体化されたカチオン性グアー及びスチレン - 無水マレイン酸コポリマーから成る脱粘着剤の組成物を開示している。この組成物は、パルプ化及び製紙のプロセスにおいてピッチ制御剤として使用可能であり、かつ、製紙システムのイオン平衡のためにも或る程度使用できる。

40

【 0 0 1 5 】

米国特許第 6 4 6 1 4 7 7 号は、パルプ化及び製紙システム内での有機汚染物質の被着を抑制するための方法を開示している。具体的には、この方法は、ピッチ及び粘着性異物の被着を最小限に抑えるために、構造化タンパク質 ( 例えばホエータンパク質 ) 及び少なくとも 1 つのカチオン性ポリマー ( 例えばポリ ( ジアリルジメチルアンモニウムクロリド )、カチオン性デンプン、カチオン性セルロース誘導体、ミョウバンなど ) をパルプ中に

50

添加するか、又はこれらを製紙用機械類及び機器の被着しやすい表面に適用するものである。

【0016】

米国特許出願公開第2008/0169073号は、パルプ化及び製紙システム内の有機汚染物質の被着を抑制するための方法を開示している。具体的には、この方法では、バージンパルプ、再生パルプ又は組合せを使用する製紙工場内でのピッチ及び粘着性異物の被着を最小限に抑えるために、リパーゼと非イオン性ポリマー脱粘着剤（例えば疎水性に変性されたヒドロキシエチルメチルセルロース及び/又は50～100%の加水分解を有するポリ酢酸ビニル）の組合せがパルプ中に添加されるか、又は被着しやすいプロセス機器表面に適用される。

10

【0017】

米国特許第7166192号は、疎水性に変性されたヒドロキシエチルメチルセルロース及びカチオン性ポリマーの組合せを添加してピッチ及び粘着性異物を制御する方法を開示している。実施例で開示されている濁度及びUV-Vis吸収スペクトルの結果から、この方法が主として、全体の被着物を削減し、製紙歩留剤の量を最適化するという目的を達成するために、疎水性に変性されたヒドロキシエチルセルロースエーテルを使用することによって、紙繊維上にピッチ及び粘着性異物を保持する上でのカチオン性ポリマーの役割を改善するのを補助するものであることがわかる。明らかにこの方法は、水系中にピッチ及び粘着性異物を分散させるものでも、それらを脱粘着するものでもなく、それらを紙繊維上に定着させ、次に完成した紙の中にそれらを保持することによって抄紙機システムからそれらを除去するものである。

20

【0018】

結論として、上述の先行技術は、有機汚染物質すなわちピッチ及び粘着性異物の被着を制御又は抑制するために、いくつかの物質又は組成物の添加を通して、パルプ化及び製紙のプロセスにおいて、紙繊維上に有機汚染物質を脱粘着又は再分散又は定着させるための方法を開示した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

本発明の目的は、有機汚染物質の脱粘着処理を提供し、パルプ化及び製紙のプロセスにおいて有機汚染物質の被着を抑制し制御することである。本発明に係る方法を採用することによって、非常に少ない量の複合脱粘着剤によって優れた脱粘着結果を実現することができ、そのため、有機汚染物質の被着を有効に抑制又は制御することができる。ここで、本発明の分野において、脱粘着処理は、有機汚染物質の被着を削減するという目的を達成するために、表面不動態化によって有機汚染物質に水の水和層を吸収させて、その表面エネルギー及び親水性を改善するものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0020】

この目的のため、本発明は、有効用量の非イオン性セルロースエーテル及びカチオン性凝固剤をパルプ化及び製紙のプロセスの水循環システム中に添加することを含む、パルプ化及び製紙のプロセスにおいて有機汚染物質を脱粘着するための方法を開示している。

40

【0021】

本発明はさらに、非イオン性セルロースエーテル及びカチオン性凝固剤を含む、パルプ化又は製紙のプロセスにおいて有機汚染物質を脱粘着するために使用される組成物を開示している。

【0022】

本発明の方法及び脱粘着組成物は、非イオン性セルロースエーテル及びカチオン性凝固剤の相乗効果を通して有機汚染物質の良好な脱粘着を実現する。カチオン性凝固剤は、コロイド状の及び/又はマイクロサイズのピッチ及び粘着性異物などを捕捉して、予備凝固によって概して100～150マイクロメートル未満の制御可能なサイズを有する粒子凝集

50

体を形成する。一方、親水性非イオン性セルロースエーテルは、物理的手段によってこれらの予備凝固した凝集体の表面上に吸着させてよく、それによってこれらの凝集体をパルプ化及び製紙システムにおいて被着させる又は紙繊維の表面に保持させるのではなく、改善された水和に起因してこれらの凝集体を水系中により良く分散させる。

【0023】

複数の実験の後、発明人らは、上述の相乗作用が、脱粘着技術の先行技術に比較して、有機汚染物質に対する非イオン性セルロースエーテルの吸収性を著しく高めて、比較的低い用量の脱粘着剤組成物で有機汚染物質の有効な脱粘着を実現することを発見する。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明において、非イオン性セルロースエーテルは、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシブチルセルロース又はそれらの組合せから選択されてよい。先行技術においては、以上で列挙した非イオン性セルロースエーテルが比較的優れた水溶性を有し、廉価で容易に入手可能であることは周知である。

【0025】

カチオン性凝固剤の存在下で、高い分子量を有する非イオン性セルロースエーテルは、より優れた流動性を有し、非イオン性セルロースエーテルの脱粘着能力は著しく改善された。したがって、先行技術に比べて、本発明の方法は非イオン性セルロースエーテルの選択肢をさらに拡大する可能性がある。実際の生産においては、プロセス内の動作パラメータの要件に応じて、さまざまな非イオン性セルロースエーテル及びその組合せを選択することができる。

【0026】

本発明においては、非イオン性セルロースエーテルに特別な化学的変性を行なう必要がないという理由により、プロセスはより単純かつ容易であることができ、それが有機汚染物質の脱粘着の実質的に同一の又は類似の結果を導く。

【0027】

非イオン性セルロースエーテルの分子量に関しては、10,000~1,000,000が好ましく、さらに好ましいのは50,000~500,000,000であり、最も好ましいのは80,000~250,000である。前記分子量範囲にある非イオン性セルロースエーテルは、カチオン性凝固剤との改善された相乗効果を有することとなる。

【0028】

非イオン性セルロースエーテルの推奨されるモル置換度は0.01~3.0であり、0.5~2.8が好ましく、1.5~2.5がさらに好ましい。本発明の一実施形態において、非イオン性セルロースエーテルのメトキシ基のモル置換度は、0~3.0、好ましくは1.5~2.0であってよく、ヒドロキシプロピル基のモル置換度は0.01~0.5、好ましくは0.1~0.3であってよい。このような置換度の範囲を有する非イオン性セルロースエーテルは、カチオン性凝固剤との改善された相乗効果を有することとなる。

【0029】

本発明において、カチオン性凝固剤は、無機凝固剤又は有機カチオン性凝固剤のいずれかであってよい。ここで、無機凝固剤には、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸第二鉄、塩化第二鉄、ポリ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化水酸化アルミニウム、ポリ塩化硫酸アルミニウム、ポリ塩化ケイ酸アルミニウム、ポリ塩化第二鉄、ポリ硫酸第二鉄、ポリ塩化硫酸第二鉄、ポリ塩化ケイ酸第二鉄及びそれらの組合せが含まれるがこれらに限定されない。有機カチオン性凝固剤としては、エピハロヒドリンと脂肪族アミンの線状又は架橋コポリマー、ポリ(ジアリルジメチルアンモニウムクロリド)、第3級アミノカルボキシレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド又はビニルアミンのカチオン性モノマーを含むコポリマー及びターポリマー、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、カチオン性デンプン、キトサン、カチオン性グアーガム及びそれらの組合せが含ま

10

20

30

40

50

れるが、これらに限定されない。

【0030】

本発明において、脱粘着剤組成物中の非イオン性セルロースエーテルとカチオン性凝固剤の（質量）比率は、1：0.1～1：100、より好ましくは1：0.5～1：20、そして最も好ましくは1：1～1：10であってよい。非イオン性セルロースエーテルとカチオン性凝固剤の（質量）比率は、パルプの供給源、有機汚染物質の品質及び化学的特性又はパルプ化及び製紙のプロセスにおける動作パラメータに応じて変動させられてよい。

【0031】

本発明において、脱粘着剤組成物の適用量は、有機汚染物質脱粘着のための有効適用量であり、これは当業者にとって理解可能な一般的な含有量である。処理すべきパルプのトン数及び水循環システムの容積に応じて変動させることのできる適用量は、一般に、乾燥パルプ基材1トンあたり0.05～20キログラムである。本発明中の非イオン性セルロースエーテル及びカチオン性凝固剤の相乗効果に起因して、好ましくは乾燥パルプ基材1トンあたり0.1～5キログラム、より好ましくは乾燥パルプ基材1トンあたり0.25～2.5キログラムである本発明における脱粘着剤組成物の適用量を、同じ脱粘着効果に基づいて、先行技術のものよりも低くすることができる。

10

【0032】

本発明の脱粘着剤組成物は、全てのパルプを処理するのに有効であり、パルプとしては再生パルプ、コートブローク、脱墨パルプ、機械パルプ、高収率パルプ又はそれらの組合せを含むがこれらに限定されない。さらに、本発明の脱粘着剤組成物は、白水を処理するのに有効である。

20

【0033】

ここで、本発明中の有機汚染物質とは、永続的な又は一時的な物理的粘着性を有し、抄紙機の操業性に影響を与えかつ紙の品質上の問題をひき起こす可能性のある妨害物質を意味し、特にパルプ化及び製紙のプロセスにおいて生成されるピッチ及び粘着性異物を意味する。

【0034】

本発明においては、非イオン性セルロースエーテル及びカチオン性凝固剤を含む組成物をパルプ化及び製紙のプロセスの任意の段階で同時に添加してよく、又は非イオン性セルロースエーテル及びカチオン性凝固剤を任意の段階で別個に添加することもできる。前記非イオン性セルロースエーテル及び前記カチオン性凝固剤が、パルプ中又は抄紙機の水循環システム内で一緒になるように保証することのみが必要である。

30

【0035】

本発明においては、非イオン性セルロースエーテル及びカチオン性凝固剤を含む組成物を、パルプ化及び製紙のプロセス中に任意の形態（例えば液体、粉末、水性担体など）で添加してよい。

【0036】

本発明においては、非イオン性セルロースエーテル及びカチオン性凝固剤を含む組成物を、パルプ化及び製紙のプロセス中に任意の手段（例えば注入、散布、噴霧など）によって添加してよい。

40

【0037】

さらに、本発明の方法によって処理した後、親水性が改善されている有機汚染物質を水系中により良好に分散させて、有機汚染物質が製紙機器上に沈殿し被着するのを有効に防止することができる。最後に、複数の有機汚染物質が分散した溶液は、廃水放出の様式又は任意の他の公知の様式で、抄紙機の循環システム外へ放出されることとなる。

【0038】

先行技術と比べると、本発明により開示されている、パルプ化及び製紙のプロセスにおいて有機汚染物質を脱粘着するための方法及びそれに使用される組成物は、以下の利点を有する。

50

## 【 0 0 3 9 】

第 1 に、予備凝固に補助された非イオン性セルロースエーテルとカチオン性凝固剤の脱粘着相乗作用により、ピッチと粘着性異物への非イオン性セルロースエーテルの吸着は強化されて、より少量の脱粘着剤で有効な脱粘着が実現され、それによって被着物の抑制という目的が達成される。

## 【 0 0 4 0 】

第 2 に、本発明において使用される非イオン性セルロースエーテルに対し何らかの化学的変性を行なう必要が無い。プロセスは単純かつ低コストであり、操作及び実施がさらに容易である。

## 【 0 0 4 1 】

第 3 に、本発明に係る方法及び組成物の脱粘着は、製紙プラントの水系の pH 及び硬度により影響されないかもしれない。その上、本発明中のカチオン性凝固剤の添加は、粘着性異物にイオン平衡をさらに提供することができ、これは、紙繊維中のアニオントラッシュを抑制し除去するのに極めて有用である。

## 【 0 0 4 2 】

第 4 に、パルプ化及び製紙のプロセスにおいて、脱粘着剤組成物を添加し希釈することにより結果として得られる発泡制御性能は、界面活性剤タイプのピッチ制御分散剤の発泡制御性能に比べて明らかに大きいものである。

## 【 0 0 4 3 】

第 5 に、本発明の脱粘着剤組成物は、ウェットエンド保持、サイジング、乾燥強度 / 湿潤強度添加剤などの大部分の化学的添加剤と共に適用可能であるかもしれない。組成物自体の使用及び他の化学的添加剤との併用による抄紙機の運転に及ぼす負の影響は無い。

## 【 0 0 4 4 】

好ましい実施形態

標準的なピッチ被着試験を使用して、本発明において開示されている脱粘着剤組成物及び方法の有機汚染物質に与える被着抑制効果を評価する。

## 【 0 0 4 5 】

1 . 4 % のパルプコンシステンシー及び 2 0 で 4 5 0 ~ 5 0 0 m L の範囲にあるカナダ標準水度を有する標準的パルプ試料を、Valley Beater により脱イオン水中で乾燥パルプラップを用いて調製する。1 L の標準的パルプ試料中に逐次、イソプロパノール中の合成ピッチ溶液（すなわち 1 w t % 、 1 0 0 m L ）及び塩化カルシウム溶液（すなわちカルシウムイオンとして 5 0 0 0 p p m 、 5 m L ）を添加した。試験対象の合成汚染物質（その組成及び比率の両方が、広葉樹及び針葉樹中の木材ピッチのものと整合する）（下表参照）を、穏やかな攪拌によって標準的パルプ試料中にコロイド状に均一に分散させる。唯一の差異は、試験で使用される標準的パルプ試料中のピッチ含有量が実際の含有量よりもはるかに高いということである。標準的パルプ試料を 5 0 まで加熱する。一定の攪拌速度で 1 . 5 時間攪拌を続行し、その間温度を維持する。その一方で、水晶発振子マイクロバランス（QCM）の技術を適用して、水晶発振子上に蓄積する被着物の質量を監視した。脱粘着剤組成物の性能も同様に試験し、ここで、試験対象のパルプ試料を 5 0 まで加熱した後、前処理のためにある一定の適用量の組成物を添加し、次に Q C M 試験を行なう。他の調製ステップは同じである。

## 【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

【表 1】

合成ピッチ組成の表	
アビエチン酸	5~50%
オレイン酸	10~25%
パルミチン酸	5~10%
コーンオイル	10~35%
オレイルアルコール	2.5~7.5%
ステアリン酸メチル	5~15%
ベータ-シトステロール	2.5~7.5%
カプロン酸コレステリル	2.5~7.5%

10

## 【実施例】

## 【0047】

## 実施例 1

ヒドロキシエチルセルロース (HEC) 水溶液 (8 wt%) 及びエピクロロヒドリン - ジメチルアミン架橋コポリマー (Epi-DMA) 水溶液 (50 wt%) を異なる組合せ比率 (質量で 80/20、60/40、40/60 及び 20/80 の比率) で混合する。その一方で、各組成物についての有機汚染物質の脱粘着を、標準ピッチ被着試験によって査定する。表 1 から、ある一定の比率を有する組成物が、ヒドロキシエチルセルロース又は有機カチオン性凝固剤のいずれよりも効果的に有機汚染物質を脱粘着することができることがわかる。

20

## 【0048】

ここで、ブランク試験は、試験中いかなる脱粘着剤も添加されない試験である。

## 【0049】

## 【表 2】

表 1：ヒドロキシエチルセルロース／有機カチオン性凝固剤組成物のピッチ被着試験結果

	適用量 (ppm)	蓄積されたピッチ 被着物の質量 (mg)	脱粘着 (%)
ブランク試験	-	93.0	0
HEC (8wt%水溶液)	10	33.4	61.4
Epi-DMA (50wt%、水溶液)	10	13.7	85.3
HEC (8wt%) / Epi-DMA (50wt%) 組成物-80/20	10	24.3	73.9
HEC (8wt%) / Epi-DMA (50wt%) 組成物-60/40	10	15.6	83.2
HEC (8wt%) / Epi-DMA (50wt%) 組成物-40/60	10	8.9	90.4
HEC (8wt%) / Epi-DMA (50wt%) 組成物-20/80	10	9.7	89.6
HEC (8wt%水溶液)	25	21.6	76.8
Epi-DMA (50wt%、水溶液)	25	7.4	92.0
HEC (8wt%) / Epi-DMA (50wt%) 組成物-80/20	25	7.4	92.0
HEC (8wt%) / Epi-DMA (50wt%) 組成物-60/40	25	4.3	95.4
HEC (8wt%) / Epi-DMA (50wt%) 組成物-40/60	25	2.6	97.2
HEC (8wt%) / Epi-DMA (50wt%) 組成物-20/80	25	6.1	93.4

## 【 0 0 5 0 】

## 実施例 2

ヒドロキシプロピルセルロース (HPC) 水溶液 (4wt%) とカチオン性デンプン (CS) 水溶液 (22wt%) を異なる組合せ比率 (質量で 80/20、60/40、40/60 及び 20/80 の比率) で混合する。その一方で、各組成物についての有機汚染物質の脱粘着を、標準ピッチ被着試験によって査定する。表 2 から、ある一定の比率を有する組成物が、ヒドロキシプロピルセルロース又は有機カチオン性凝固剤のいずれよりも効果的に有機汚染物質を脱粘着することができることがわかる。

## 【 0 0 5 1 】

10

20

30

## 【表 3】

表 2 : ヒドロキシプロピルセルロース／有機カチオン性凝固剤組成物のピッチ被着試験結果

	適用量 (ppm)	蓄積されたピッチ 被着物の質量 (mg)	脱粘着 (%)
ブランク試験	-	59.6	0
HPC (4wt%水溶液)	10	48.4	18.8
CS (22wt%水溶液)	10	12.8	78.5
HPC (4wt%) / CS (22wt%) 組成物-80/20	10	29.8	50.0
HPC (4wt%) / CS (22wt%) 組成物-60/40	10	7.5	87.4
HPC (4wt%) / CS (22wt%) 組成物-40/60	10	4.9	91.8
HPC (4wt%) / CS (22wt%) 組成物-20/80	10	5.8	90.3
HPC (4wt%水溶液)	25	32.9	44.8
CS (22wt%水溶液)	25	4.1	93.1
HPC (4wt%) / CS (22wt%) 組成物-80/20	25	7.9	86.7
HPC (4wt%) / CS (22wt%) 組成物-60/40	25	5.1	91.4
HPC (4wt%) / CS (22wt%) 組成物-40/60	25	2.9	95.1
HPC (4wt%) / CS (22wt%) 組成物-20/80	25	4.1	93.1

## 【 0 0 5 2 】

## 実施例 3

ヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC) 水溶液 (5wt%) 及びポリ塩化アルミニウム (PAC) 水溶液 (50wt%) を異なる組合せ比率 (質量で 80/20、60/40、40/60 及び 20/80 の比率) で混合する。その一方で、各組成物についての有機汚染物質の脱粘着を、標準ピッチ被着試験によって査定する。表 3 から、ある一定の比率を有する組成物が、ヒドロキシプロピルメチルセルロース又は無機凝固剤のいずれよりも効果的に有機汚染物質を脱粘着することができることがわかる。

## 【 0 0 5 3 】

10

20

30

## 【表 4】

表 3 : ヒドロキシプロピルメチルセルロース／無機組成物のピッチ被着試験結果

	適用量 (ppm)	蓄積されたピッチ 被着物の質量 (mg)	脱粘着 (%)
ブランク試験	-	77.1	0
HPMC (5wt%水溶液)	10	24.3	68.5
PAC (50wt%水溶液)	10	31.7	58.9
HPMC (5wt%) / PAC (50wt%) 組成物-80/20	10	9.5	87.7
HPMC (5wt%) / PAC (50wt%) 組成物-60/40	10	5.6	92.7
HPMC (5wt%) / PAC (50wt%) 組成物-40/60	10	8.5	89.0
HPMC (5wt%) / PAC (50wt%) 組成物-20/80	10	12.3	84.0
HPMC (5wt%水溶液)	25	13.4	82.6
PAC (50wt%水溶液)	25	15.8	79.5
HPMC (5wt%) / PAC (50wt%) 組成物-80/20	25	5.6	92.7
HPMC (5wt%) / PAC (50wt%) 組成物-60/40	25	2.9	96.2
HPMC (5wt%) / PAC (50wt%) 組成物-40/60	25	4.5	94.2
HPMC (5wt%) / PAC (50wt%) 組成物-20/80	25	8	89.6

## 【 0 0 5 4 】

表 1 ~ 3 からのデータはまた、低用量の本発明の脱粘着剤組成物が、有機汚染物質の粘着性を効果的に削減でき、それによって有機汚染物質の被着を有効に削減する、ということも示している。

## 【 0 0 5 5 】

上述の実施形態の目的は、本発明の保護範囲を限定するのではなく、むしろ本発明の技術スキームをさらに明らかにし説明することである。本発明中で開示されている内容にしたがって、当業者はまた、非イオン性セルロースエーテル及びカチオン性凝固剤の比率調整、任意の非イオン性セルロースエーテル及びカチオン性凝固剤の選択を含めた任意の修正及び改善を行なうかもしれない。このような修正及び改善は、保護範囲を逸脱するものではない。

本発明の実施態様の一部を以下の項目 1 - 20 に列記する。

## [ 1 ]

有効用量の非イオン性セルロースエーテル及びカチオン性凝固剤を製紙用パルプ中に添加することを含む、パルプ化及び製紙のプロセスにおいて有機汚染物質を脱粘着するための方法。

## [ 2 ]

該非イオン性セルロースエーテルが、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシブチルセルロース及びそれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とする、項目 1 に記載の方法。

[ 3 ]

該非イオン性セルロースエーテルの分子量が 1 0 , 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 の範囲にあり、該非イオン性セルロースエーテルのモル置換度が 0 . 0 1 ~ 3 . 0 の範囲にあることを特徴とする、項目 1 又は 2 に記載の方法。

[ 4 ]

該非イオン性セルロースエーテルの分子量が 5 0 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 の範囲にあり、該非イオン性セルロースエーテルのモル置換度が 0 . 5 ~ 2 . 8 の範囲にあることを特徴とする、項目 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

[ 5 ]

該非イオン性セルロースエーテルの分子量が 8 0 , 0 0 0 ~ 2 5 0 , 0 0 0 の範囲にあり、該非イオン性セルロースエーテルのモル置換度が 1 . 5 ~ 2 . 5 の範囲にあることを特徴とする、項目 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

10

[ 6 ]

該カチオン性凝固剤が、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸第二鉄、塩化第二鉄、ポリ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化水酸化アルミニウム、ポリ塩化硫酸アルミニウム、ポリ塩化ケイ酸アルミニウム、ポリ塩化第二鉄、ポリ硫酸第二鉄、ポリ塩化硫酸第二鉄、ポリ塩化ケイ酸第二鉄及びそれらの組合せからなる群から選択される無機凝固剤であることを特徴とする、項目 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

[ 7 ]

該カチオン性凝固剤が、エピハロヒドリンと脂肪族アミンの線状又は架橋コポリマー、ポリ(ジアルリルジメチルアンモニウムクロリド)、第 3 級アミノカルボキシレート、ジアルリルジメチルアンモニウムクロリド又はビニルアミンのカチオン性モノマーを含むコポリマー及びターポリマー、メラミン - ホルムアルデヒド樹脂、カチオン性デンプン、キトサン、カチオン性グアーガム及びそれらの組合せからなる群から選択される有機カチオン性凝固剤であることを特徴とする、項目 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

20

[ 8 ]

組成物中の非イオン性セルロースエーテルとカチオン性凝固剤の質量比率が 1 : 0 . 1 ~ 1 : 1 0 0 であることを特徴とする、項目 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

[ 9 ]

組成物中の非イオン性セルロースエーテルとカチオン性凝固剤の質量比率が 1 : 0 . 5 ~ 1 : 2 0 であることを特徴とする、項目 8 に記載の方法。

30

[ 1 0 ]

組成物中の非イオン性セルロースエーテルとカチオン性凝固剤の質量比率が 1 : 1 ~ 1 : 1 0 であることを特徴とする、項目 9 に記載の方法。

[ 1 1 ]

該パルプが、再生パルプ、コートブローク、脱墨パルプ、機械パルプ、高収率パルプ又はそれらの組合せを含むことを特徴とする、項目 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の方法。

[ 1 2 ]

該有機汚染物質が、パルプ化及び製紙のプロセスにおいて生産されるピッチ及びノ又は粘着性異物であることを特徴とする、項目 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の方法。

40

[ 1 3 ]

非イオン性セルロースエーテル及びカチオン性凝固剤を含む、パルプ化又は製紙のプロセスにおいて有機汚染物質を脱粘着するために使用される、組成物。

[ 1 4 ]

該非イオン性セルロースエーテルが、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシブチルセルロース及びそれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とする、項目 1 3 に記載の組成物。

[ 1 5 ]

該非イオン性セルロースエーテルの分子量が 1 0 , 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 の範囲

50

にあり、該非イオン性セルロースエーテルのモル置換度が0.01~3.0の範囲にあることを特徴とする、項目13又は14に記載の組成物。

[16]

該カチオン性凝固剤が、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸第二鉄、塩化第二鉄、ポリ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化水酸化アルミニウム、ポリ塩化硫酸アルミニウム、ポリ塩化ケイ酸アルミニウム、ポリ塩化第二鉄、ポリ硫酸第二鉄、ポリ塩化硫酸第二鉄、ポリ塩化ケイ酸第二鉄及びそれらの組合せからなる群から選択される無機凝固剤であることを特徴とする、項目13~15のいずれか一項に記載の組成物。

[17]

該カチオン性凝固剤が、エピハロヒドリンと脂肪族アミンの線状又は架橋コポリマー、ポリ(ジアルルジメチルアンモニウムクロリド)、第3級アミノカルボキシレート、ジアルルジメチルアンモニウムクロリド又はビニルアミンのカチオン性モノマーを含むコポリマー及びターポリマー、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、カチオン性デンプン、キトサン、カチオン性グアーガム及びそれらの組合せからなる群から選択される有機カチオン性凝固剤であることを特徴とする、項目13~15のいずれか一項に記載の組成物。

10

[18]

該組成物中の非イオン性セルロースエーテルとカチオン性凝固剤の質量比率が1:0.1~1:100であることを特徴とする、項目13~17のいずれか一項に記載の組成物

。

[19]

該組成物中の非イオン性セルロースエーテルとカチオン性凝固剤の質量比率が1:0.5~1:20であることを特徴とする、項目18に記載の組成物。

20

[20]

該組成物中の非イオン性セルロースエーテルとカチオン性凝固剤の質量比率が1:1~1:10であることを特徴とする、項目19に記載の組成物。

## フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I  
C 0 8 K 13/02 (2006.01) C 0 8 K 13/02
- (74)代理人 100186370  
弁理士 小久保 菜里
- (72)発明者 ユエン チーン チーン  
中華人民共和国, シャンハイ 2 0 1 8 2 4 , プトウオ ディストリクト, ジジェン ロード 4  
4 5 , ビルディング 3 0 , ナンバー 5 0 2
- (72)発明者 ドーン チュイン  
中華人民共和国, シャンハイ 2 0 0 3 3 3 , プトウオ ディストリクト, ヌジャン ロード 6  
0 1 , ビルディング 1 3 , ナンバー 5 0 6
- (72)発明者 チェン ジー  
中華人民共和国, シャンハイ 2 0 0 0 6 2 , プトウオ ディストリクト, ヌジャン ロード 1  
3 1 , ビルディング 2 4 , ナンバー 3 0 2
- (72)発明者 シェン ジエン クン  
中華人民共和国, シャンハイ 2 0 1 1 0 7 , ミンファン ディストリクト, ジンフェン ロード  
 , レーン 5 , # 2 0 , アpartment 3 0 1

審査官 長谷川 大輔

- (56)参考文献 米国特許第04698133 (US, A)  
特表2005-522590 (JP, A)  
特表2008-545892 (JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D 2 1 B 1 / 0 0 - 1 / 3 8  
D 2 1 C 1 / 0 0 - 1 1 / 1 4  
D 2 1 D 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0  
D 2 1 F 1 / 0 0 - 1 3 / 1 2  
D 2 1 G 1 / 0 0 - 9 / 0 0  
D 2 1 H 1 1 / 0 0 - 2 7 / 4 2  
D 2 1 J 1 / 0 0 - 7 / 0 0