

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-502812

(P2008-502812A)

(43) 公表日 平成20年1月31日(2008.1.31)

|                |              |                  |         |             |           |
|----------------|--------------|------------------|---------|-------------|-----------|
| (51) Int. Cl.  |              | F I              |         | テーマコード (参考) |           |
| <b>D 2 1 C</b> | <b>5/02</b>  | <b>(2006.01)</b> | D 2 1 C | 5/02        | 4 L O 5 5 |
| <b>D 2 1 C</b> | <b>9/16</b>  | <b>(2006.01)</b> | D 2 1 C | 9/16        |           |
| <b>B 0 3 D</b> | <b>1/02</b>  | <b>(2006.01)</b> | B 0 3 D | 1/02        | A         |
| <b>B 0 3 D</b> | <b>1/001</b> | <b>(2006.01)</b> | B 0 3 D | 1/02        | C         |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁)

|               |                              |          |                     |
|---------------|------------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2007-515977 (P2007-515977) | (71) 出願人 | 504156500           |
| (86) (22) 出願日 | 平成17年6月16日 (2005. 6. 16)     |          | ケミラ オユイ             |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成19年2月14日 (2007. 2. 14)     |          | フィンランド国 〇〇180 ヘルシンキ |
| (86) 国際出願番号   | PCT/FI2005/000283            |          | , ポーカランカツ 3         |
| (87) 国際公開番号   | W02005/124016                | (74) 代理人 | 100099759           |
| (87) 国際公開日    | 平成17年12月29日 (2005. 12. 29)   |          | 弁理士 青木 篤            |
| (31) 優先権主張番号  | 20040833                     | (74) 代理人 | 100077517           |
| (32) 優先日      | 平成16年6月16日 (2004. 6. 16)     |          | 弁理士 石田 敬            |
| (33) 優先権主張国   | フィンランド (FI)                  | (74) 代理人 | 100087413           |
|               |                              |          | 弁理士 古賀 哲次           |
|               |                              | (74) 代理人 | 100139022           |
|               |                              |          | 弁理士 小野田 浩之          |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 古紙の脱インキ方法

## (57) 【要約】

本発明は、ポリカルボキシレートポリマーの状態の C a 結合ポリマーを含む第一のポリマー ( A ) と、ポリ -  $\alpha$  - ヒドロキシアクリル酸若しくはその塩又は対応するポリラク톤を含む第二のポリマー ( B ) との存在下において、水性アルカリ媒体中の過酸化化合物を用いて古紙を処理する段階を含んでなる古紙の脱インキ方法であって、

少なくとも 1 種の非イオン性界面活性剤、又は少なくとも 1 種の非イオン性界面活性剤及び脂肪酸若しくはその塩の組み合わせを用いて上記古紙を処理し、インク分離及び / 又はインク除去を進める段階、

をさらに含む上記脱インキ方法に関する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ポリカルボキシレートポリマーの状態にある C a 結合ポリマーを含む第一のポリマー (A) と、ポリ -  $\alpha$  - ヒドロキシアクリル酸若しくはその塩又は対応するポリラクトンを含む第二のポリマー (B) との存在下において、水性アルカリ媒体中の過酸化化合物を用いて古紙を処理する段階、

を含んでなる古紙の脱インキ方法であって、

前記方法は、少なくとも 1 種の非イオン性界面活性剤、又は非イオン性界面活性剤及び脂肪酸若しくはその塩の少なくとも 1 つの組み合わせを用いて前記古紙を処理して、インク分離及び / 又はインク除去を促進する段階をさらに含む。

10

**【請求項 2】**

前記 C a 結合ポリマーが、粗ポリカルボキシレートポリマー (A) の状態にある、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記 C a - 結合粗ポリカルボキシレートポリマー (A) が、アクリル酸、メタクリル酸又はマレイン酸の単独重合から、あるいは、アクリル酸及び / 又はメタクリル酸の、不飽和のジカルボン酸との共重合から得られる粗ポリマーを含み、

前記粗ポリマーが、7 未満、好ましくは 6 未満、そしてさらに好ましくは 5 未満の pH を有する、

請求項 2 に記載の方法。

20

**【請求項 4】**

前記ポリマー (A) 及び前記ポリマー (B) が、両ポリマーを含む溶液の状態を導入される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記ポリマー溶液が、最大 7、好ましくは最大 6、そしてさらに好ましくは最大 5 の pH を有する、請求項 4 に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記第一のポリマー (A) が、少なくとも 4000、好ましくは少なくとも 10000、そしてさらに好ましくは少なくとも 30000 の分子量を有し、そして前記第二のポリマー (B) が、少なくとも 5000、好ましくは少なくとも 10000、そしてさらに好ましくは少なくとも 15000 の分子量を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

30

**【請求項 7】**

前記第一のポリマー (A) が、アクリル酸及び / 又はメタクリル酸の、マレイン酸又はイタコン酸とのコポリマーを含み、

アクリル酸及び / 又はメタクリル酸 : マレイン酸及び / 又はイタコン酸のモル比が、80 : 20 ~ 20 : 80、好ましくは 70 : 30 ~ 30 : 70 である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記第二のポリマー (B) の占有率が、前記第一のポリマー (A) 及び前記第二のポリマー (B) の総量の 1 ~ 50 重量%である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

40

**【請求項 9】**

前記ポリマー (A) 及び前記ポリマー (B) の量が、乾燥古紙パルプの 0.01 ~ 0.5 重量%、好ましくは 0.01 ~ 0.2 重量%、そしてさらに好ましくは 0.02 ~ 0.1 重量%である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記ポリマー (A) 及び前記ポリマー (B) の添加ポイントが、前記過酸化化合物及びアルカリ化合物の添加ポイントに近い、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記ポリマー (A) 及び前記ポリマー (B) の存在下における水性媒体中の過酸化化合

50

物を用いた処理が、パルパー及び／又は漂白段階において実施される、請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１２】

前記非イオン性界面活性剤、あるいは前記非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせを用いた処理を、パルパー中で実施し、次いで、１回若しくは２回以上の浮選段階及び／又は洗浄段階を行う、請求項１～１１のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１３】

前記非イオン性界面活性剤、あるいは前記非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせを用いた処理を、１回若しくは２回以上の浮選段階及び／又は洗浄段階において実施する、請求項１～１２のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項１４】

前記非イオン性界面活性剤、あるいは前記非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせを用いた処理を、パルパーと、１回若しくは２回以上の浮選段階及び／又は洗浄段階との両方において実施し、

ここで、前記パルパーと、前記浮選段階及び／又は洗浄段階とにおいて用いられる前記非イオン性界面活性剤、あるいは非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせが、同一又は異なることができる、

請求項１～１３のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１５】

前記非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせが、最大５０重量％の前記脂肪酸又はその塩を含む、請求項１～１４のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項１６】

少なくとも１回の過酸化物漂白段階、次いで、脂肪酸又はその塩、あるいは、前記非イオン性界面活性剤、又は非イオン性界面活性剤及び脂肪酸若しくはその塩の組み合わせの存在下で実施される、１回若しくは２回以上の浮選段階及び／又は洗浄段階を行う、請求項１から１５のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１７】

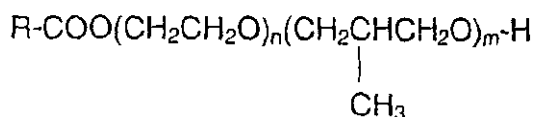
前記浮選段階及び／又は洗浄段階が、当該脱インキ方法で用いられる界面活性剤の総量の約９０重量％以下の量において、脂肪酸又はその塩の存在下で実施される、請求項１６に記載の方法。

30

【請求項１８】

前記非イオン性界面活性剤が、次の一般式：

【化１】



40

（式中、Rは、C５～C２１の炭素原子、好ましくはC１３～C１９の炭素原子、そしてさらに好ましくはC１５～C１８の炭素原子を有する脂肪酸アルキル基であり、

nは、平均エチレンオキシド単位数であり、そして約５～１００、好ましくは約７～７５、そしてさらに好ましくは約１０～３０であり、そして

mは、平均プロピレンオキシド単位数であり、そして約０～３０、好ましくは約３～２５、さらに好ましくは約４～２０である。）

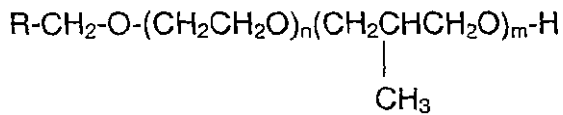
の脂肪酸誘導体を含む、請求項１～１７のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１９】

前記非イオン性界面活性剤が、次の一般式：

50

## 【化 2】



(式中、Rは、C 5 ~ C 2 1の炭素原子、好ましくはC 1 3 ~ C 1 9の炭素原子、そしてさらに好ましくはC 1 5 ~ C 1 8の炭素原子を有する脂肪アルコールアルキル基であり、

nは、平均エチレンオキシド単位数であり、そして約5 ~ 100、好ましくは約7 ~ 75、そしてさらに好ましくは約10 ~ 30であり、そして

mは、平均プロピレンオキシド単位数であり、そして約0 ~ 30、好ましくは約3 ~ 25、さらに好ましくは約4 ~ 20である。)

の脂肪アルコール誘導体を含む、請求項1 ~ 17のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項20】

前記非イオン性界面活性剤、あるいは、前記非イオン性界面活性剤及び前記脂肪酸又はその塩の組み合わせの総量が、乾燥古紙の0.001 ~ 1.5重量%、好ましくは0.01 ~ 0.75重量%、そしてさらに好ましくは0.15 ~ 0.5重量%である、請求項1 ~ 19のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項21】

前記古紙が、本質的に上質の混合オフィス古紙(MOW)並びに/又は中質の古新聞印刷用紙(ONP)及び/若しくは古雑誌(OMG)を含む再生紙である、請求項1 ~ 20のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項22】

前記古紙が、本質的に上質の混合オフィス古紙(MOW)を含む再生紙であり、前記方法が、

前記非イオン性界面活性剤、あるいは非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせの存在下で、パルパー中で前記MOWを処理する段階、

インク除去用の浮選及び/又は洗浄を行う段階、そして

前記第一のポリマー(A)及び前記第二のポリマー(B)の存在下において、水性アルカリ媒体中で過酸化化合物を用いて漂白する段階、

を含む、請求項1 ~ 21のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項23】

前記古紙が、本質的に上質の混合オフィス古紙(MOW)を含む再生紙であり、そして前記方法が、乾燥パルプの、好ましくは10重量%未満、さらに好ましくは5重量%未満、そして最も好ましくは3重量%未満の低灰分含有率を有する脱インキパルプを製造する、

請求項1 ~ 22のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項24】

前記古紙が、中質の古新聞印刷用紙(ONP)及び/又は古雑誌(OMG)を含む再生紙であり、

前記方法が、前記第一のポリマー(A)と、前記第二のポリマー(B)と、前記非イオン性界面活性剤あるいは非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせとの存在下で、水性アルカリ媒体の過酸化化合物を用いて、パルパー中で前記ONP及び/又はOMGを処理する段階、

インク除去用の1回若しくは2回以上の浮選段階及び/又は洗浄段階、そして

随意選択的な前記第一のポリマー(A)及び前記第二のポリマー(B)の存在下、そし

10

20

30

40

50

て / 又はジチオニットを用いて、水性アルカリ媒体中で過酸化化合物を用いる随意選択的な漂白段階、

を含む、請求項 1 ~ 2 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記方法が、

第一の過氧化物漂白段階、

1 回若しくは 2 回以上の浮選段階及び / 又は洗浄段階、そして

好ましくは、還元漂白段階、例えば、亜ジチオン酸ナトリウム漂白段階又はホルムアミジンスルフィン酸ナトリウム段階を含む第二の漂白段階、

を含む、請求項 1 ~ 2 4 のいずれか一項に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カルシウム結合ポリマー及びポリ(α-ヒドロキシアクリル酸)又は対応するポリラク톤のアルカリ塩を含むポリマーを含む特別な過氧化物と、ケイ酸ナトリウム(水ガラス)の代替のさらなる非イオン性界面活性剤及び脂肪酸の界面活性剤とを含む化学系脱インキ方法に関する。本方法は、高級薄葉紙(tissue)及びファインペーパー(fine paper)を製造するために用いることができる、低灰分含有脱インキパルプ(deinked pulp)を製造する。

【背景技術】

20

【0002】

以前は、古紙の脱インキは、主に、新聞印刷用紙の製造向けの安い原材料を得るために実施されていた。北米では、洗浄システムが実施されていた。ヨーロッパでは、古紙の再パルプ化に、アルカリ、ケイ酸ナトリウム及び過酸化水素を用いる浮選システムが用いられていた。この種の脱インキには、主要な脱インキシステム内で、任意の漂白段階は含まれないのが通常であるが、場合によっては、亜ジチオン酸ナトリウムを用いて後漂白する。過去 10 年の間、脱インキパルプ(DIP)は、より高品質の紙、例えば、スーパー仕上げ(SC)紙及び軽量コート(light weight coated, LWC)紙用(雑誌、カタログ用等、及び本質的に上質のファインペーパーの製造、及び薄葉紙の製造に用いられる)の原材料としての地位が見出されている。これは、高い清浄度要件を伴うより高い白色度を意味する。アルカリ過酸化水素漂白段階をも含む、2 つの浮選段階を有する浮選脱インキ化は、ますます良く知られるようになっている。

30

【0003】

再パルプ化された古紙からインクを分離するために、アルカリを添加して古紙を膨潤させ、そしてアルカリ黒ずみを防ぐために、過酸化水素を添加する。系を緩和させるため、過氧化物を安定化させるため、インクを収集するため、そして繊維上へのインク粒子の再堆積を防ぐために、ケイ酸ナトリウム(水ガラス)を添加する。上質(WF)紙、例えば、事務用紙の脱インキでは、過酸化水素及びケイ酸ナトリウム(水ガラス)は、ほとんど用いられない。上記再パルプ化された古紙から分離されたインクを集めるために、カルシウム石けんとしての脂肪酸を、インクコレクターとして用いる。以前は、カルシウムを別に添加していたが、現在の古紙には、多量のカルシウムを含む顔料及び充填剤が含まれているので、カルシウム塩の別添加は、もはや全く必要とされない。さらに硬水及び閉鎖型の水循環が、カルシウム含有率に寄与している。

40

【0004】

現在、古紙を脱インキするために最も用いられている方法は、浮選脱インキである。上記システムの形態は、脱インキパルプの原材料及び最終用途によって、大部分が決まる。

【0005】

最も用いられているシステムは、次のユニットをカバーする。緩衝及びインク分散用のアルカリ及びシリケートの存在下、そしてパルプのアルカリ黒ずみを減らすための過酸化水素の存在下で、古紙のアルカリ再パルプ化が行われる。パルプ化装置内に、界面活性剤

50

を添加するのも一般的である。これには、非イオン性界面活性剤がまた用いられるが、分解されたインク粒子を集めるために、カルシウム塩の状態であることが必要な脂肪酸が存在することが多い。再パルプ化の後、洗浄及びスクリーニングセクションが続く。このユニットの後、第一の浮選ユニット（浮選Ⅰ）があり、そこでは、界面活性剤をまた添加する。

#### 【 0 0 0 6 】

洗浄及びスクリーニングの後、ニーダー又はディスパージャー（disperser）が用いられ、さらなる残余のインクを分離する。脱インキパルプに、より高い白色度が必要な場合、例えば、脱インキパルプが新聞印刷用紙向けに用いられないが、例えば、SC又はLWC用紙向けの原材料として用いられる場合、あるいは、混合事務用紙が原材料として用いられる場合、アルカリ性過酸化水素漂白段階が続く、浮選Ⅰが続く。次いで、ここに還元的亜ジチオン酸ナトリウム漂白段階が続くことができる。これは、脱インキパルプが、新聞印刷用紙の製造向けの場合に実施されることが多く、当該方法には、過酸化物漂白段階は含まれない。

10

#### 【 0 0 0 7 】

上記脱インキはまた、1回のみの浮選段階で実施することができ、そして上記方法はまた、脱インキパルプが薄葉紙の製造向けに用いられる場合、薄葉紙（tissue paper）内の低灰分含有率が薄葉紙の特性に重要である場合に非常に一般的な洗浄段階を含むことができる。カラー紙が脱インキされた場合、カラーを有効に減少させるために、還元的ホルムアミジンスルフィン酸トリウム（FAS）により、最終漂白段階をまた実施することができる。DIPの製造物が、ペーパーミルにつながれている場合、DIP工程に導入された水は、上記ペーパーミルからいわゆるホワイトウォーターとして出てくる。2つの浮選ユニットを有するDIPミルは、通常、2つの再循環水ループを含み、現在、大部分に、再利用すべき水を清浄化するためのマイクロ浮選（microflotation）ユニットがまた含まれる。

20

#### 【 0 0 0 8 】

一般的な脱インキ方法ではまた、再パルプ化が過酸化水素なしで実施されるが、古紙の再パルプ化、並びに洗浄及びスクリーニングセクションの後には、ディスパージャー／ニーダー又はソーキングタワー（soaking tower）が存在するような工程である。上記パルプの漂白は、ディスパージャー又はソーキングタワー内のいずれかで実施され、続いて、1回のみの浮選ユニットを行う。このシステムは、新聞印刷用紙の製造向けのパルプを製造するために、古新聞印刷用紙か、又は古新聞印刷用紙及び古雑誌が脱インキされる場合に、非常に多く実施される。

30

#### 【 0 0 0 9 】

全ての特別な用途において、DIPは、一定の白色度ターゲットを有するが、脱インキにおける重要なパラメータは、残余のインク含有率、斑点数（speck count）又は斑点の範囲及び収率である。ターゲットと共にできるだけ高収率の製造効率に関して、パルプ特性が、高い利益を得るための目標となる。これは、原材料の古紙に存在する微細繊維及び顔料並びに充填剤の損失を可能な限り少なくすることを意味する。これは、薄葉紙を製造する場合、必ずしも問題となるとは限らない。というのは、種々の薄葉紙は、固有の低灰分要件を有するからである。この一部は、原材料として低灰分含有古紙（低灰分含有事務用紙等）を選択することで達成される。上記各紙は異なるので、薄葉紙向けのDIP工程は、常に、1回又は2回以上の洗浄段階を含み、充填剤及び顔料を除去することで収率が下がると思われる。

40

#### 【 0 0 1 0 】

また、事務用紙の脱インキにおいて、通常は、いわゆる混合オフィス古紙（mixed office waste, MOW）は、最大10～15%の中質（wood containing）グレード及び他の繊維材料、例えば、種々のボール紙材料を含むことができ、低灰分含有率がまた目標となる。というのは、無機充填剤及び顔料は、高い白色度要件及び他のパルプ特性に悪影響を与える可能性があるからである。また、SC及びLW

50

Cの製造向けの脱インキパルプの製造用の古新聞(ONP)及び古雑誌(OMP)原材料の脱インキにおいて、低灰分含有率がまた目標となる。というのは、上記灰分は、強度特性に悪影響を与えうからである。

#### 【0011】

上述していない多くの異なる装置を、脱インキ方法に用いることができる。

#### 【0012】

一般的に、次の化学薬品を、脱インキに用いる。

アルカリを、繊維を膨潤させるため、ひいては、繊維からのインクの剥離を簡単にするため、再パルプ化で用いる。

ケイ酸ナトリウム(水ガラス)を、系を緩衝させるため、繊維からのインク分散のため、インク凝集のため、インク再堆積を防ぐため、そして用いられる過酸化物の分解を防ぐために用いる。

アルカリにより生ずる黒ずみをなくすための過酸化水素。過酸化水素はまた、別の漂白段階において用いられる。

浮選剤、すなわちインクを集めるための界面活性剤。

必要に応じて、泡の分離において、インクコレクターの機能を向上させるための起泡剤。

脂肪酸がインクコレクターとして用いられる場合に、コレクター特性を得るためのカルシウムイオン。

遷移金属イオンによる過酸化水素の分解を防ぐためのキレート剤。

カタラーゼ酵素による過酸化水素の分解を抑制するための殺生剤または抗カタラーゼ剤。

#### 【0013】

脱インキ性能を研究する場合には、通常用語が用いられる。

ERIC(ppm)(有効な残余のインク濃度)。

ハイパーウォッシュ、特に有効な洗浄であり、ゆるく結合したインクを排除し、そしてパルプ用になされる測定が、純粋な脱インキパルプを表現する。

残余のインク等による汚染を描写する、汚染又は斑点の数及び領域又はイメージ分析。

白色度又はR457値。

古紙の使用量に基づいたパルプの収率。

ケイ酸ナトリウムの使用及び現在の技術の状態に関連する課題。

#### 【0014】

上述のように、多くの有益な特性のために、水ガラスが、古紙の脱インキにふんだんに用いられている。水ガラスはまた、多くの課題を生じさせる。というのは、水ガラスは、特にカルシウムの存在下で、繊維ラインに非常に容易に沈殿し、そして上記繊維ラインからの水含有パルプと共にシリケートの持越し分が、抄紙機内の運転上の不具合の原因となることがある。従って、上記シリケートを置換することが有利であるが、これはまだ成功していない。

#### 【0015】

インクコレクターとして用いられる界面活性剤を、次の種類に分けることができる。

石けん、直鎖のアルキルベンゼンスルホネート(LAS)、脂肪アルコールスルフェート(FAS)及び脂肪アルコールエーテルスルフェート(FEAS)を含むアニオン性界面活性剤。

4級アンモニウム化合物を含むカチオン性界面活性剤(QAC)。

両性界面活性剤を含む両性界面活性剤(AMPH)。

#### 【0016】

脂肪アルコールエトキシレート(FAEO)、プロポキシレート(FAPO)及びそれらの組み合わせ(FAEPO)、ノニルフェノールエトキシレート(NPEO)、並びに他の界面活性剤、例えば、アルコキシル化ポリエステル、脂肪酸エトキシレート及びプロポキシレート、エトキシ化植物油等を含む非イオン性界面活性剤。

## 【 0 0 1 7 】

石けんは、古新聞印刷用紙（ O N P ）及び古雑誌（ O M G ）を脱インキする場合には、まだ主要な界面活性剤である。しかし、石けんは、インクコレクターとして作用するためには、カルシウムイオンを必要とする。しかし、カルシウム石けんは、脱インキパルプが紙の製造において用いられた場合、特に、沈殿の問題及びシート特性にマイナスに作用する欠点を有する。他の全ての界面活性剤はまた、欠点をいくつか有するが、特定の用途（混合オフィス古紙（ M O W ）の脱インキ、薄葉紙製造等）で、そしていくつかの国において、そして一定の利益が得られる場合にはある種の装置と共に用いられ、そして通常の欠点、例えば、充填剤の収率を減らすことは重要ではない。

## 【 0 0 1 8 】

O N P 及び O M G 混合物の脱インキにおけるポリ - (  $\alpha$  - ヒドロキシアクリル酸 ) のナトリウム塩 ( P H A S ) 及び対応するポリラクTONの使用は、米国特許第 4 , 3 4 7 , 0 9 9 号明細書 ( S o l v a y , 1 9 7 6 ) に開示されている。上記脱インキは、特定の硬度において、そしてまた起泡剤の存在下で実施されている。

## 【 0 0 1 9 】

また、P H A S 及び上記インクコレクターを完全に省略し、そしてP H A S の代わりにポリアクリル酸を用いることができることがまた、米国特許第 4 , 3 4 7 , 0 9 9 号明細書に説明されている。測定されている唯一の特性は、p H に加えて、白色度及び過酸化水素の消費量である。上記脱インキは、複合工程であり、そしてまた、他のパラメータ、例えば、収率、残余のインク量、及び斑点領域を、脱インキ方法の性能を評価するために測定すべきである。種々の脱インキシステムが、用いられる古紙に関して固有であり、そしてまた、紙の印刷に用いられるインクに関して固有であることにまた注目することができる。要求されるパルプ特性に加えて、脱インキ方法における収率は、非常に重要な要因である。というのは、上記収率は、上記工程のコストの一部を規定しうるからである。

## 【 0 0 2 0 】

古新聞印刷用紙のみに基づく O N P が脱インキされる場合、9 0 ~ 9 5 % の収率を得ることができる。充填剤及び無機顔料を含む古紙、すなわち、O M G がまた、O N P と一緒に用いられた場合には、8 5 % の平均収率が得られる。一方、この種の原材料から、薄葉紙の生産向けの脱インキパルプを作成するために、収率は、5 0 % 程度に低くなりうる。上質 ( w o o d f r e e ) グレードの脱インキにおいて、収率は、必ずしも非常に重要ではない（例えば、脱インキパルプが、未コートファインペーパーを製造するために用いられる場合）。人は、最終製品の紙の良好な特性を保証するために試験し、その結果、灰分含有率として評価される充填剤及び顔料含有率を、比較的低くすべきである。用いられる原材料の古紙の元の充填剤及び顔料含有率にもよるが、収率は8 0 % 未満でありうることを、これは意味している。

## 【 発明の開示 】

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 2 1 】

今回、過氧化物安定化剤としてのカルシウム結合ポリマー及び特別な界面活性剤並びにP H A S の組み合わせを、オフィス古紙の脱インキと、ケイ酸ナトリウムを用いない脱インキパルプの漂白と、薄葉紙製造向けの碎木パルプ含有古紙の脱インキとに有効に用いることができることを見出した。P H A S 及びカルシウム結合ポリマーを使用することは、本件出願人の国際特許出願第 P C T / F I 2 0 0 4 / 0 0 0 0 0 9 号明細書及び同 P C T / F I 2 0 0 4 / 0 0 0 0 1 0 号明細書に記載されている。

## 【 0 0 2 2 】

脂肪酸ベースの界面活性剤が脱インキに用いられる場合、有効なインクコレクターとなるためには、当該脂肪酸ベースの界面活性剤が、カルシウム塩として存在する必要がある。P H A S はカルシウムと結合し、同時に過酸化水素向けのより有効ではない安定化剤となるであろう。この作用を、P H A S よりも有効にカルシウムと結合するポリマーを導入して改良することができる。この理由は不明であり、より高いカルシウム結合能力を有す

10

20

30

40

50

るポリマーが添加されるが、この量は、全てのカルシウムを結合させるには十分ではない。従って、P H A S が結合すべきカルシウムが十分にあり、そしてP H A S が無効となる。しかし、脂肪酸の存在下で、P H A S 及びP H A S 含有ポリマー組成物は、水ガラスのような乳白色生成物を与えないが、系がまた沈殿を含むことが見出されている。

#### 【 0 0 2 3 】

脂肪酸ベースのコレクターが脱インキ方法に用いられた場合には、どうしたわけか、P H A S 又はP H A S 及びカルシウム結合ポリマーの組み合わせは、ケイ酸ナトリウムを用いないと、上記脂肪酸界面活性剤を有効でない浮選剤とし、そして有効でないインクコレクターとしてしまい、この理由は不明である。というのは、少なくともO M G の脱インキにおいて、脂肪酸カルシウム石けんを生成させるために使用可能なカルシウムが豊富に存在するからである。アルカリ環境では、P H A S 並びにP H A S 及びポリカルボキシレートポリマーの組み合わせが、脂肪酸の存在下で、部分的に沈殿し始めることが見出されている。これは、高いカルシウム含有率を有するP H A S 及びポリマー化合物の非効率に関する理由である可能性があり、O N P 及びO M G の混合物の脱インキ、そして充填剤を含む上質紙の古紙の脱インキにおける第一の浮選段階において優勢である。

10

#### 【 0 0 2 4 】

より中性のインクコレクター浮選剤を使用することによって、創作された系は、目的とされる収率を有しかつケイ酸ナトリウムの欠点避けるパルプ特性に関し、良好な脱インキパルプを生じさせることができる。

#### 【 0 0 2 5 】

本発明に従うインクコレクターとして用いられるべき界面活性剤は、非イオン性界面活性剤、好ましくは、脂肪アルコールエトキシレート及びプロポキシレート並びに脂肪酸エトキシレート及びプロポキシレートであり、基材をエチレンオキシド又はプロピレンオキシドのいずれか又は両方と反応させて得られるが、また、一定比の上述の物質の脂肪酸との混合物を用いることができる（系内のカルシウム含有率が全く高くない、例えば、1 0 0 0 p p m 以下の場合）。

20

#### 【 0 0 2 6 】

上記系をまた、オフィス古紙の脱インキ向けに有利に用いることができ、低灰分含有率が要求される場合には、上記オフィス古紙は、中質紙（*m e c h a n i c a l p a p e r*）を大量に含まない。本発明をまた、薄葉紙用の原材料パルプを作成するための、高い充填剤及び顔料含有率を有する機械繊維（*m e c h a n i c a l f i b e r*）を含む古紙、例えば、新聞印刷用紙、雑誌及びこれらの混合物を脱インキするのに有利に用いることができる。というのは、創作系は、機械繊維含有古紙が用いられた場合に、充填剤及び無機顔料を良好に浮選する特性を有するからである。従って、上記脱インキパルプは、薄葉紙製造における柔軟性に必要な、低灰分含有率を有することになるであろう。

30

#### 【 発明を実施するための最良の形態 】

#### 【 0 0 2 7 】

本発明によると、

ポリカルボキシレートポリマーの状態のC a 結合ポリマーを含む第一のポリマー（A）と、ポリ- $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸若しくはその塩又は対応するポリラクトンを含む第二のポリマー（B）との存在下で、水性アルカリ媒体中の過酸化化合物（*p e r o x i d e c o m p o u n d*）を用いて、上記古紙を処理する段階、

40

を含む古紙の脱インキ方法が提供され、

上記方法には、インク分離及び/又はインク除去を促進するために、少なくとも1種の非イオン性界面活性剤、あるいは、非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の少なくとも1種の組み合わせを用いて上記古紙を処理する段階、

がさらに含まれる。

#### 【 0 0 2 8 】

本発明の好ましい実施形態によれば、P H A S 及び粗ポリカルボキシレートポリマーの組み合わせ、又はP H A S に対応するポリラクトンと粗ポリカルボキシレートポリマーと

50

から生成させたポリマー組成物（本件出願人の国際特許出願第PCT/FI2004/000009及びPCT/FI2004/000010号明細書に従って生成）が、脱インキ方法に用いられる。PHASのみと同様の良好な性能が、PHAS及び粗ポリカルボキシレートポリマーの組み合わせ、並びにPHASに相当するポリラクトン及び粗ポリカルボキシレートポリマーから生成させたポリマー組成物を用いて得られることが見出された。これは有利である。というのは、PHAS又は対応するポリラクトンは、創作された系に用いられる粗ポリカルボキシレートポリマーよりも非常に高価だからである。上記ポリマー系を、下記に詳細に記載する。

#### 【0029】

上記Ca結合ポリマーは、粗ポリカルボキシレートポリマー（A）の状態であることが好ましい。上記一般的なポリカルボン酸ポリマー（ポリマーA）を、一般的に、アクリル酸及び／又はメタクリル酸の一般的なラジカル重合か、あるいは、アクリル及び／又はメタクリル酸を、オレフィン系ジカルボン酸（マレイン酸又はイタコン酸等）と共重合させて生成することができる。上記得られた粗ポリマーは、好ましくは7未満、さらに好ましくは6未満、そして最も好ましくは5未満のpHを有する。

10

#### 【0030】

ポリマー（A）及びポリマー（B）を、両ポリマーを含む溶液状態で導入することができる。上記ポリマー溶液は、好ましくは7以下、さらに好ましくは6以下、そして最も好ましくは5以下のpHを有する。

アクリル及び／又はメタクリル酸：オレフィン系ジカルボン酸の比は、100：0～0：100モル％、好ましくは80：20～20：80、そして最も好ましくは70：30～50：50モル％である。また、より高含有率のオレフィン系ジカルボン酸化合物を用いることができるが、オレフィン系ジカルボン酸の占有率が上がると、重合はさらに一層難しくなるであろう。

20

#### 【0031】

第一のポリマー（A）の分子量は、広い範囲で変わることができるが、少なくとも3000g／モル、好ましくは少なくとも4000g／モル、さらに好ましくは少なくとも10000g／モル、そして最も好ましくは少なくとも30000g／モルであるべきである。第二のポリマー（B）は、好ましくは少なくとも5000g／モル、さらに好ましくは少なくとも10000g／モル、そして最も好ましくは少なくとも15000g／モルの分子量を有する。超高分子量では、生成物の粘度が高濃度で相当高くなるが、より高分子量とすることができる。第二のポリマー（B）の塩は、好ましくはアルカリ金属塩であり、特にナトリウム塩である。

30

#### 【0032】

ポリマー（A）及び（B）の間の割合は、広範囲で変わることができるが、第二のポリマー（B）の占有率が、上記混合物中の全ポリマー量の1～50重量％、好ましくは5～50重量％、さらに好ましくは10～40重量％、そして最も好ましくは10～30重量％であるべきである。

#### 【0033】

本発明に従う生成物として計算されるポリマー（A）及びポリマー（B）の量は、シリケートの代わりの安定化剤として添加されるべきであり、古紙パルプの乾燥重量の好ましくは0.01～0.5重量％（0.1～5kg／トンパルプ（ton pulp））、さらに好ましくは0.01～0.2重量％（0.1～2kg／tp）、そして最も好ましくは0.02～0.1重量％（0.2～1kg／tp）である。上記ポリマーを、シリケートが用いられる全ての場所で添加することができる。

40

#### 【0034】

ポリマー（A）及びポリマー（B）の添加ポイントは、上記過酸化化合物及び上記アルカリ化合物の添加ポイントに近いことが好ましい。

本発明によると、ポリマー（A）及びポリマー（B）の存在下で、水性媒体中の過酸化化合物を用いた処理を、パルパー及び／又は漂白段階において実施することができる。

50

## 【 0 0 3 5 】

本発明によると、非イオン性界面活性剤か、あるいは非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせを用いた処理を、パルパー中で実施することができ、続いて、1回又は2回以上の浮選段階及び／又は洗浄段階を行う。

本発明によると、非イオン性界面活性剤、あるいは非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせを用いた処理を、1回若しくは2回以上の浮選段階及び／又は洗浄段階において実施することができる。

## 【 0 0 3 6 】

本発明によると、非イオン性界面活性剤、あるいは非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせを用いた処理を、パルパー並びに1回若しくは2回以上の浮選段階及び／又は洗浄段階の両方で実施することができ、上記パルパー並びに浮選段階及び／又は洗浄段階中で用いられる非イオン性界面活性剤、あるいは非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせは、同一又は異なることができる。

上記非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせは、最大50重量%の上記脂肪酸又はその塩を含むことが好ましい。

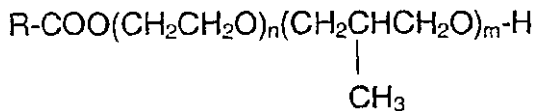
## 【 0 0 3 7 】

本発明の上記方法の実施形態の一つは、脂肪酸若しくはその塩、又は非イオン性界面活性剤、あるいは、非イオン性界面活性剤と脂肪酸若しくはその塩との組み合わせの存在下で、少なくとも1回の過酸化漂白段階、続いて、1回若しくは2回以上の浮選段階及び／又は洗浄段階を含む。好ましくは、上記浮選及び／又は洗浄段階を、上記脱インキ方法で用いられる界面活性剤の総量の約90重量%以下の量で、脂肪酸又はその塩の存在下で実施する。

## 【 0 0 3 8 】

上述のポリマー系と組み合わせて用いられる非イオン性界面活性剤は、次の一般式の脂肪酸誘導体であることができる：

## 【 化 1 】



(式中、Rは、C5～C21の炭素原子、好ましくはC13～C19の炭素原子、そしてさらに好ましくはC15～C18の炭素原子を有する脂肪酸アルキル基であり、

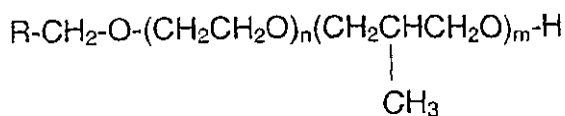
nは、平均エチレンオキシド単位数であり、そして約5～100、好ましくは約7～75、そしてさらに好ましくは約10～30であり、そして

mは、平均プロピレンオキシド単位数であり、そして約0～30、好ましくは約3～25、さらに好ましくは約4～20である。 )。

## 【 0 0 3 9 】

また、他の種類の非イオン性界面活性剤、例えば、次の一般式：

## 【 化 2 】



10

20

30

40

50

(式中、Rは、C5～C21の炭素原子、好ましくはC13～C19の炭素原子、そしてさらに好ましくはC15～C18の炭素原子を有する脂肪アルコールアルキル基であり、

nは、平均エチレンオキシド単位数であり、そして約5～100、好ましくは約7～75、そしてさらに好ましくは約10～30であり、そして

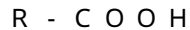
mは、平均プロピレンオキシド単位数であり、そして約0～30、好ましくは約3～25、さらに好ましくは約4～20である。)

のエトキシ化、又はエトキシ化及びプロポキシ化の両方の脂肪アルコール誘導体を用いることができる。

#### 【0040】

本発明によると、非イオン性界面活性剤と、脂肪酸又はその塩との組み合わせを用いることができる。

上記脂肪酸は、次の一般式：



(式中、Rは、C5～C21の炭素原子、好ましくはC13～C19の炭素原子、そしてさらに好ましくはC15～C18の炭素原子を有する脂肪酸アルキル基である。)

上記脂肪酸の塩は、アルカリ金属塩、例えば、ナトリウム若しくはカリウム、又はアルカリ土類金属塩、例えば、カルシウム若しくはマグネシウムであることができる。

#### 【0041】

上記非イオン性界面活性剤：上記脂肪酸又はその塩の重量比は、好ましくは、1：20～20：1、さらに好ましくは1：10～10：1、そして最も好ましくは1：3～3：1である。

上記非イオン性界面活性剤を、再生紙の処理ユニットへの添加前、又は再生紙の処理ユニットへの添加に併せるかのどちらかで、上記脂肪酸又はその塩と添加することができる。

#### 【0042】

上記非イオン性界面活性剤、あるいは上記非イオン性界面活性剤及び上記脂肪酸又はその塩の組み合わせの総量は、乾燥古紙の好ましくは0.001～1.5重量%、さらに好ましくは0.01～0.75重量%、そして最も好ましくは0.15～0.5重量%である。

#### 【0043】

上記非イオン性界面活性剤又は上記組み合わせを、最適な結果を得るために、古紙の再パルプ化だけではなく、脱インキ化ラインのいくつかの場所で用いることができる。例えば、上記非イオン性界面活性剤又は上記組み合わせの一部を、古紙の再パルプ化、並びに第一の浮選段階及び/又は可能性のある次の浮選段階に添加することができる。

本発明の方法によって脱インキ化すべき古紙は、本質的に上質の混合オフィス古紙(MOW)及び/又は中質の古新聞印刷用紙(ONP)及び/又は古雑誌(OMG)であることができる。

#### 【0044】

上記古紙が、本質的に上質の混合オフィス古紙(MOW)を含む再生紙である場合、上記方法には、

上記非イオン性界面活性剤、あるいは非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせの存在下で、パルパー中で上記MOWを処理する段階、

インク除去のための浮選及び/又は洗浄段階、そして

上記第一のポリマー(A)及び上記第二のポリマー(B)の存在下で、水性アルカリ媒体中の過酸化化合物を用いて漂白する段階、が含まれることが好ましい。

#### 【0045】

上記古紙が、本質的に上質の混合オフィス古紙(MOW)を含む再生紙である場合、上

10

20

30

40

50

記方法は、低灰分含有率、乾燥パルプの好ましくは10重量%未満、さらに好ましくは5重量%未満、そして最も好ましくは3重量%未満を有する脱インキパルプを製造することができる。

#### 【0046】

上記古紙が、中質の古新聞印刷用紙（ONP）及び／又は古雑誌（OMG）を含む再生紙である場合、上記方法には、

上記第一のポリマー（A）及び第二のポリマー（B）、並びに上記非イオン性界面活性剤、あるいは非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせの存在下で、水性アルカリ媒体中の過酸化化合物を用いて、パルパー中のONP及び／又はOMGを処理する段階、

インク除去のための1回若しくは2回以上の浮選段階及び／又は洗浄段階、そして

随意選択的に、上記第一のポリマー（A）及び上記第二のポリマー（B）の存在下で、そして／又はジチオニットと共に、水性アルカリ媒体中の過酸化化合物を用いて随意選択的に漂白する段階、

が含まれることが好ましい。

#### 【0047】

本発明の方法は、第一の過氧化物漂白段階、続いて、1回若しくは2回以上の浮選段階及び／又は洗浄段階、そして第二の漂白段階（好ましくは、還元的漂白段階、例えば、亜ジチオン酸ナトリウム漂白段階又はホルムアミジンスルフィン酸ナトリウム段階）を含むことができる。

#### 【0048】

シリケートのみが粗脱インキパルプの漂白に用いられる混合オフィス古紙の脱インキでは、上記ポリマー系を、シリケートの代わりに用いることができる。一回又は2回以上の上記浮選段階と同じ界面活性剤を、古紙の再パルプ化に用いることができる。原材料及びインクによっては、最適の性能、すなわち、最適のパルプ特性及び収率を達成するために、過酸化水素漂白段階の後に、再パルプ化において非イオン性界面活性剤を用い、そして上記浮選段階において別の非イオン性界面活性剤を用いることができる。また、カルシウム含有率が十分に低い場合（1000mg Ca<sup>2+</sup>/L未満、好ましくは500mg Ca<sup>2+</sup>/L未満、最も好ましくは300mg Ca<sup>2+</sup>/L未満）には、過氧化物段階の後、上記浮選段階において、界面活性剤として石けんを用いることができる。

#### 【0049】

上記ポリマー系の存在下で、上記漂白の最適のpH範囲は、7～13、好ましくは7～12、そして最も好ましくは7～11である。ケイ酸ナトリウムと同様の緩衝作用を得るために、上記系に炭酸ナトリウムを添加することができる。生成物としての炭酸ナトリウム添加量は、上記アルカリ生成物の添加の50%未満、好ましくは30%未満、そして最も好ましくは20%未満である。同一のアルカリ度を得るために、上記量は、ケイ酸ナトリウム中と同じであるべきである。上記アルカリの充填は、pHが高くなりすぎず、そして過酸化物の分解の原因とならないことを確保するために、通常よりも低くするべきである。シリケート系では、危険性は非常に少ない。というのは、シリケートが、系を緩衝しうるからである。

#### 【0050】

漂白中の温度は、30～90、好ましくは50～90、そして最も好ましくは60～90であることができる。漂白中の滞留時間は、広範囲（30～240分、好ましくは45～180分、そして最も好ましくは60～120分）で変わりうる。上記滞留時間はまた、漂白に用いられる温度によって決まりうる。

#### 【0051】

漂白段階に任意の濃度を用いることができ、高濃度を用いることが最も好ましいが、中間濃度もまた用いることができる。

機械繊維、例えば、ONP（古新聞印刷用紙）及びOMG（古雑誌）を含む古紙の脱インキでは、最も好ましい系は、少なくとも次の各段階：再パルプ化段階、浮選及び／又は

10

20

30

40

50

洗浄によるインク除去段階、過酸化物漂白段階、そして浮選及び／又は洗浄によるインク除去段階を含む。

【0052】

本発明に従う系により、灰分含有率として測定される、無機物含有率が非常に低いパルプが得られる。従って、上記パルプは、低灰分含有率が必要とされる薄葉紙製造向けのパルプを製造する完全な脱インキラインにおけるさらなる処理用の原材料として好適である。要約すると、この観察される特性は、上記脱インキ方法における他の完成紙料 (furnish) 固体 (繊維及び微細繊維等) と比較して、灰分除去の選択的な減少である。

【0053】

従って、本発明の方法は、低灰分含有率を有する薄葉紙製造向けの脱インキパルプを製造するために特に有利である。上記灰分含有率は、好ましくは10重量%未満、さらに好ましくは5重量%未満、そして最も好ましくは3重量%未満である。

10

【0054】

本発明の方法は、低収率法でありうる。上質の品質において、上記収率は、概して85重量%未満、好ましくは80重量%未満、そしてさらに好ましくは75重量%未満である。中質の品質 (特に薄葉紙製造向け) に関して、収率は、75重量%よりも非常に少ない場合がある。

【0055】

本発明の脱インキ方法は、いくつかのループを有する。混合オフィス古紙用の上記システムの本質が、図1a及び1bに描写されている (Donald Dick, Sequence of unit operations in deinking plant design, TAPPI Pulping Conference 1992, p. 775, figures 9 and 10)。上記システムには、概して、3、2又は1回の浮選段階及び2回の洗浄段階が含まれる。

20

【0056】

図1aのシステムには、充填剤及び顔料の量を減らすため、2回の浮選段階及び2回の洗浄段階が含まれる。過酸化物を有する酸化漂白を、洗浄の後、そして第一の浮選Iの前に、ニーダー又はディスパージャー内で実施する。第一の浮選に、さらに清浄及び洗浄が続く。その後、FAS (ホルムアミジンスルフィン酸ナトリウム) を用いた還元漂白が実施され、第二の浮選IIが続く。

30

【0057】

図1bのシステムには、充填剤及び顔料の量を減らすために、1回の浮選段階及び2回の洗浄段階が含まれる。過酸化物を用いた酸化漂白を、洗浄の後、そして上記浮選Iの前に、ニーダー又はディスパージャー内で実施する。上記浮選に、さらなる清浄及び洗浄が続く。その後、ジチオニット又はFAS (ホルムアミジンスルフィン酸ナトリウム) を用いた還元漂白を実施する。

【0058】

また、水循環を、図1a及び1bに示す。現在、高濃度の過酸化物漂白を用いることがまた、一般的である。漂白液体は、常に大量の過酸化物を運搬しているので、残余の過酸化物を利用するために、当該液体をパルプ化に再利用する。先行技術に従う過酸化物漂白は、水ガラスの存在下で実施されるので、シリケートをまた、上記パルプ化に導入することができる。機械繊維を含む古紙が、雑誌、例えば、LWC向けの、より高グレードの脱インキパルプの製造に用いられる場合には、このシステムが、非常に良く用いられる。次いで、高い白色度がターゲットである場合には、原材料の古紙はまた、混合オフィス古紙を含む。

40

【0059】

図1a及び1bは、脱インキシステム／工程の唯一の例であり、そこでは、種々の追加の装置要素を用いることができ、そして種々のユニット操作を変えることができる。

【0060】

上記水循環を、上記工程の早い段階において、より汚い方に、逆流で配置させるのが普

50

通である。例えば、浄化後の第二の浮選の後（通常は、マイクロ浮選（micro floatation）による）、濃縮に由来する水を、濃縮段階の終わりから第二の浮選段階の前に戻し、そして過酸化剤漂白段階に由来するろ過物を、次の浮選に移動させ、そして／又は逆行（工程の連鎖内）させて、浮選段階若しくはパルプ化段階（過酸化剤漂白段階の前）に移動させる。上記再パルプ化段階及び第一の浮選段階にはまた、別個の水精製段階（通常は、再パルプ化段階へのマイクロ浮選による）が含まれる。

#### 【0061】

当然ながら、業務用システムは、さらなる再利用ループ、新鮮な水供給、及び一部の水を流出水系にパージすることを含むさらに複雑なシステムである。上記脱インキ装置が、ペーパーミルに接続されている場合には、貯蔵槽（chest）からパルプを運搬するための上記供給水は、通常、精製水（いわゆる、ペーパーミルからの白水）である。この一部をまた、濃縮操作に由来する水に供給して、その後、第二の浮選の前に再利用する。

10

#### 【0062】

オフィス古紙の脱インキでは、水ガラス及び過酸化剤を、パルプ化に導入しないことが、極めて通常であるが、通常、水ガラスの存在下で実施された過酸化剤漂白の後、洗浄液体が、古紙の再パルプ化段階又は浮選段階に再利用され、戻ってきた洗浄液体中の残余の過酸化剤としての過酸化剤及びシリケートの両方が、脱インキ操作中に存在するであろう。

#### 【0063】

図1及び1bはまた、機械繊維、例えば、新聞印刷用紙、雑誌等の紙を含む古紙の脱インキシステムを非常によく描写しており、そこでは、創作されたシステムを用いることができる。上記再パルプ化を、過酸化水素及びケイ酸ナトリウムの存在下で実施するのが通常であるが、これは、当該ケースには、必ずしも必要なものではない。というのは、過酸化水素なしで脱インキを実施できるからである。しかし、過酸化剤は、第一の浮選段階（唯一であることが多い）の前に、ディスパージャー／ニーダー又はソーキングタワーで用いられる。しかし、元の古紙中の顔料及び充填剤を除去することを目的とする特別の洗浄段階が用いられるのが通常であるが、高収率が期待されるので、当該洗浄段階を、薄葉紙、ファインペーパー及びLWC紙の製造に用いることができる。

20

#### 【0064】

創作されたシステムはまた、低灰分含有率を有する薄葉紙製造向けの脱インキパルプを製造するために特に有利である。

30

薄葉紙製造では、上記脱インキはまた、1回のみの浮選ループを含むことができ、所望の低灰分含有率を達成するために、1回又は2回以上の洗浄ループを、当該ループに続けさせることができる。

#### 【0065】

本明細書では、他に明記がない限り、パーセンテージは、重量％である。

#### 【実施例】

#### 【0066】

##### 例1

この例は、PHAS及びポリマーAから、本発明に従う安定化剤を調製することを記載するものである。

40

一般的なラジカル共重合技法を用いて、モル比60：40のアクリル酸及びマレイン酸から、アクリル酸コポリマー（コポリマーA）を生成させた。上記コポリマーの重量平均分子量は、約44000g/molであった。上記コポリマー溶液を、24重量％の活性含有率（active content）まで希釈した。上記溶液のpHは、約4であった。

#### 【0067】

上記コポリマー溶液を、約30000の重量平均分子量と、30重量％の活性含有率とを有するPHAAポリマー（アルカリ性のナトリウム塩＝PHASとして）と混合した。PHAS：コポリマーAの活性含有率比は、1：4であった。上記混合物は、pH4.8

50

、乾燥含有率 24 重量% 及び粘度約 50 mPa・s (25 ) を有する透明な生成物であった。上記溶液は、数日間、透明のままであった。

【0068】

P H A S の量を増減させることで、異なるポリマー組成物を生成させることができる。

アクリル又はメタクリル酸と、マレイン酸又はイタコン酸との間の異なる比率を有する異種コポリマーを、上述と同様の手段で生成させることができ、種々のコポリマー A - P H A S 化合物を生成させることができる。

【0069】

例 2

この例は、ポリラクトン及びポリマー A から、本発明に従う安定化剤を調製することを記載するものである。

【0070】

一般的なラジカル共重合技法を用いて、モル比 60 : 40 のアクリル酸及びマレイン酸から、アクリル酸コポリマー (コポリマー A) を生成させた。上記コポリマーの重量平均分子量は、約 44000 g / モルであった。上記コポリマー溶液を、表 1 に与えられる活性含有率まで希釈した。その pH は約 4 であった。約 30000 g / モルと、67.6 重量% の活性含有率とを有する湿気を含むポリラクトン粉末を、室温において、強撹拌の下、表 1 に列挙されるコポリマー A 溶液に添加した。ポリラクトン : コポリマー A の活性含有率比は、1 : 4 であった。全てのポリラクトンの添加の後、1.5 h の穏やかな撹拌の下、混合を続け、その際に、強撹拌段階の後に残った全ての不溶性固体が溶解した。最終生成物の混合物は、透明な外観、pH 3.9 及び表 1 に列挙される他の特性を有していた。試料を、室温で貯蔵した。

【0071】

【表 1】

表 1

| 例番号    | コポリマー A 溶液の活性含有率 (%) | 混合物中のコポリマー A 溶液 (g) | 混合物中の湿気を含むポリラクトン (g) | 最終混合物の活性含有率 (%) | 直後の、25℃における粘度 (mPas) | 1 週間後の、25℃における粘度 (mPas) |
|--------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------|----------------------|-------------------------|
| 786 A1 | 30                   | 200                 | 22.2                 | 35              | >5000                | 4020                    |
| 786 A2 | 25                   | 200                 | 18.5                 | 30              | >5000                | 1080                    |
| 786 A3 | 22                   | 200                 | 16.3                 | 26              | 1550                 | 360                     |
| 786 A4 | 20                   | 200                 | 14.8                 | 24              | 1410                 | 306                     |
| 786 A5 | 17                   | 200                 | 12.6                 | 21              | 279                  | 83                      |

【0072】

30% 未満の生成物から判断できるように、当該固体含有率は、通常のポンプ装置を用いて容易に供給するための十分な低粘度を呈していた。ポリラクトンの量を増減させることで、種々のポリマー組成物を生成させることができる。

【0073】

例 3

脂肪酸及びアルカリの存在下における P H A S の試験

500 mg C a<sup>2+</sup> / L を含む脱イオン水中で、苛性ソーダ、P H A S 及び石けんの種々の組み合わせを、一般的なソーダ、シリケート及び石けん系と比較した。試験が、バルバー中で 16% の濃度で実施される場合は、化学薬品を、同量、すなわち苛性ソーダ 0.7%、ケイ酸ナトリウム 2.0%、石けん 0.7% 及びポリ (α - ヒドロキシアクリル酸)

のナトリウム塩 (= P H A S ) 0 . 2 5 % で添加した。

目視検査により、次の最終結果が与えられた。

【 0 0 7 4 】

【 表 2 】

表 2

| 系                | 目視結果     |
|------------------|----------|
| ソーダ              | 透明       |
| PHAS             | 透明       |
| 苛性ソーダ+PHAS       | 不透明      |
| 苛性ソーダ+石けん        | 乳白色      |
| PHAS+苛性ソーダ       | 不透明      |
| 苛性ソーダ+シリケート      | 透明       |
| 苛性ソーダ、PHAS及び石けん  | 乳白色、沈殿あり |
| 苛性ソーダ、石けん及びPHAS  | 乳白色、沈殿あり |
| PHAS、苛性ソーダ及び石けん  | 乳白色、沈殿あり |
| 苛性ソーダ、シリケート及び石けん | 乳白色      |

10

20

【 0 0 7 5 】

硬水、すなわち比較的高いカルシウム濃度において、P H A S 系は、添加の順序と独立して沈殿を生じるが、一方、シリケート系は、乳白色の系を与えることが見出された。これは、P H A S が、高いカルシウム濃度においてアルカリ性石けん系と相溶しないであろうことを示唆するものであり、雑誌が高いカルシウム含有率を有するか、上質紙が高い充填剤含有率を有するか、あるいは、再利用された又は使用済みの淡水が高いカルシウム含有率を含む場合には、パルプ化及び浮選段階において有効である。

非イオン性界面活性剤を、P H A S と共にアルカリ性の石けん溶液と混合しても、沈殿の原因とはならなかった。

30

【 0 0 7 6 】

#### 例 4

#### パイロット / 実験室プラントにおける事務用紙の脱インキ

##### パイロット / 実験室プラントの脱インキに関する一般的な特徴

コーティングされた上質 ( W F ) 紙 ( ヨーロッパの一般グレードの 2 . 0 8 古紙、大量に印刷されたチラシ ( c i r c u l a r ) を含まない ) を 7 0 % と、トナーを用いて印刷された W F 紙を 3 0 % との混合物約 3 0 k g を、実験で用いた。

【 0 0 7 7 】

原材料混合物を、15 分間、45 で、16 ~ 17 % の濃度 ( C s ) において、H e l i c o パッチパルパー中で、2 種の非イオン性界面活性剤を用い、アルカリ添加なしでパルプ化した。上記パルプ化に、0 . 1 % の R h o d i t e c 1 0 0 0 ( R h o d i a S . A , F r a n c e ) 、アルコキシル化脂肪アルコールを添加した。もう一方は、脂肪酸アルコキシレートベースの界面活性剤、L i o n s u r f 7 3 7 ( K e m i r a C h e m i c a l s I n c . , U S A ) であった。適用量は、市販の製品として 0 . 0 7 5 % であった。上記パルプを、約 1 % のインレット C s 及び 6 % のアウトレット C s において、分級機中で洗浄した。次いで、上記パルプを、スクリーブプレス内で、約 3 6 ~ 4 0 % C s まで濃縮した。上記パルプを 7 0 まで加熱し、そして漂白系薬品を添加した。この希釈により、濃度が、約 3 0 % に下がった。上記漂白は、防護された ( i n s u l a t e d ) リテンションスクリーブ内で実施された ( 低速ニーダー後、あるいは、高速ディ

40

50

スパージャー前のどちらかに、20分間の保持時間を有する)。上記ニーダーの場合には、上記漂白系薬品を、上記ニーダーに添加した。過酸化水素の適用量は、パルプの1%であった。

#### 【0078】

このシステムでは、第一の脱インキループをシミュレートする(図2)。

漂白を、3つの異なる系を用いて実施した：

シリケート漂白：2.5%の市販のケイ酸ナトリウム溶液(濃度36.5%、そして1：3.4の $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ 比)、1%の $\text{NaOH}$ 及び0.15%の市販の40%のDTPAのナトリウム塩溶液、

0.25%～30%の市販のPHAS溶液、 $M_w$ 約30000、1%の $\text{NaOH}$ 及び0.15%のDTPA、

PHAS：例1に従って生成させたマレイン酸-アクリルコポリマーの1：4混合物の0.5%～25%の溶液、1%の $\text{NaOH}$ 及び0.15%のDTPA。

#### 【0079】

全てのパーセンテージを、オープン乾燥(od)パルプの重量に基づいて計算した。

第二の脱インキループを、10g/Lの濃度及び7分の滞留時間において、25リットルのVoith浮選セルを用いて、実験室スケールでシミュレートした。空気比は170%であった。0.7%の石けん、又は0.1%のRhoditec 1000、又は0.075%のLionsurf 737を浮選剤として用いた。次の洗浄を、Degussaセル内で実施した。

全ての実験において、75mg $\text{Ca}^{2+}$ /Lを含む水道水を用いた。

#### 【0080】

#### 【表3】

表3. アルコキシル化脂肪アルコールがパルプ化に用いられ、そしてリテンションディスパージャー系が漂白に用いられた場合の、次の洗浄後の全ての結果

| 条件                        |               |      |      |      |      |      |
|---------------------------|---------------|------|------|------|------|------|
| パルプ化薬品<br>漂白処理<br>次の浮選の薬品 | Rhoditec 1000 |      |      |      |      |      |
|                           | シリケート         |      | PHAS |      | ポリマー |      |
|                           | 石けん           | R    | 石けん  | R    | 石けん  | R    |
| 特性                        |               |      |      |      |      |      |
| 白色度%ISO                   | 71.7          | 71.6 | 76.0 | 76.7 | 77.2 | 76.7 |
| ERIC                      | 39            | 66   | 31   | 71   | 23   | 33   |
| インク脱離%                    | 94.6          | 89.5 | 96.1 | 88.9 | 95.9 | 94.9 |
| 総収率%                      | 56.4          | 56.6 | 57.3 | 56.3 | 57.0 | 56.6 |

#### 【0081】

R = Rhoditec 1000、アルコキシル化脂肪アルコール、Rhodia S.A., France

石けん = Serfax MT 90、Stephenson Group Ltd., UK

ポリマー = 例1に従う1：4のPHAS：ポリマー混合物

パルプ化薬品としてアルコキシル化脂肪酸を用いて、同様の実験を行った。

#### 【0082】

【表 4】

表 4. アルコキシル化脂肪酸がパルプ化に用いられ、そしてリテンションディスパージャー系が漂白に用いられた場合の、次の洗浄後の全ての結果

| 条件                        |              |      |      |      |      |      |
|---------------------------|--------------|------|------|------|------|------|
| パルプ化薬品<br>漂白処理<br>次の浮選の薬品 | Lionsurf 737 |      |      |      |      |      |
|                           | シリケート        |      | PHAS |      | ポリマー |      |
|                           | 石けん          | L    | 石けん  | L    | 石けん  | L    |
| 特性                        |              |      |      |      |      |      |
| 白色度%ISO                   | 73.5         | 72.4 | 74.2 | 73.7 | 74.7 | 74.5 |
| ERIC                      | 34           | 32   | 32   | 26   | 27   | 29   |
| インク脱離%                    | 96.4         | 96.0 | 96.8 | 96.4 | 97.5 | 97.7 |
| 総収率%                      | 58.1         | 57.9 | 58.2 | 60.0 | 60.1 | 58.4 |

10

## 【0083】

L = Lionsurf 737、アルコキシル化脂肪酸、Kemira Chemicals Inc., USA

20

石けん = Serfax MT 90、Stephenson Group Ltd., UK

ポリマー = 例 1 に従う 1 : 4 の PHAS : ポリマー混合物。

## 【0084】

上記結果を評価する場合には、当該結果を、相互にのみ比較すべきであり、絶対的な用語として比較すべきではない。というのは、上記システムは、リサイクルの拒否、水循環等を含まなかったからである。これは、例えば、業務用の脱インキライン内よりも収率が低いことを意味する。

## 【0085】

30

PHAS と、たった 20 % の PHAS を含むポリマーとの両方が、脱インキパルプの主要な特性に関して、完全な脱インキにおいて、シリケートに匹敵する結果を与えることができることを見出すことができる。PHAS 又は上記ポリマー系を用いた白色度は、漂白においてシリケートを用いた場合よりも、常に高い。

## 【0086】

上記系から最大量のカルシウムが除去された場合（次の浮選のケース）に、元のパルプのカルシウム含有率が減少したときは、浮選に石けんを用いることができるが、最終的な結果は、非イオン性界面活性剤が用いられた場合よりも良くないことを見出すことができる。

## 【0087】

40

両種の非イオン性界面活性剤を、パルプ化 - 洗浄システム及び浮選の両方に用いることができる。異種の非イオン性界面活性剤は、挙動が少々異なるので、上記界面活性剤をまた併用する、すなわちパルプ化にある界面活性剤、そして浮選に他の界面活性剤を有することができる。本発明に従うより安価なポリマー組成物を用いても、最終生成物が、PHAS を用いた結果と比較して劣ることはない。

## 【0088】

【表 5】

表 5. リテンションーディスパージャー漂白システム後の残余の過酸化物量

|     | パルプ化薬品 | 残余の過酸化物% |     |
|-----|--------|----------|-----|
|     |        | R        | L   |
| 漂白系 | シリケート  | 18%      | 36% |
|     | PHAS   | 29%      | 37% |
|     | ポリマー   | 30%      | 52% |

10

## 【 0 0 8 9 】

R = Rhoditec 1000、アルコキシル化脂肪アルコール、Rhodia S.A., France

L = Lionsurf 737、アルコキシル化脂肪酸、Kemira Chemicals Inc., USA

ポリマー = 例 1 に従う 1 : 4 の PHAS : ポリマー混合物。

本発明に従うポリマーは、特に、より高い過酸化物残差を与えるが、一方、パルプの白色度はより高いことを見出すことができる。

20

## 【 0 0 9 0 】

【表 6】

表 6. アルコキシル化脂肪アルコールがパルプ化に用いられ、そしてニーダーーリテンション系が漂白に用いられた場合の、次の洗浄後の全ての結果

| 条件      |               |      |      |
|---------|---------------|------|------|
| パルプ化薬品  | Rhoditec 1000 |      |      |
| 漂白処理    | シリケート         | PHAS | ポリマー |
| 次の浮選の薬品 | 石けん           | 石けん  | 石けん  |
| 特性      |               |      |      |
| 白色度%ISO | 72.1          | 77.0 | 76.8 |
| ERIC    | 68            | 61   | 57   |
| インク脱離%  | 88.6          | 90.0 | 89.3 |
| 総収率%    | 57.1          | 57.1 | 57.0 |

30

40

## 【 0 0 9 1 】

【表 7】

表 7. アルコキシル化脂肪酸がパルプ化に用いられ、そしてニーダーリテンション系が漂白に用いられた場合の、次の洗浄後の全ての結果

| 条件                        | Lionsurf 737 |             |             |
|---------------------------|--------------|-------------|-------------|
| パルプ化薬品<br>漂白処理<br>次の浮選の薬品 | シリケート<br>石けん | PHAS<br>石けん | ポリマー<br>石けん |
| 特性                        |              |             |             |
| 白色度%ISO                   | 72.0         | 72.9        | 72.9        |
| ERIC                      | 41           | 35          | 31          |
| インク脱離%                    | 95.2         | 95.6        | 97.1        |
| 総収率%                      | 55.7         | 59.3        | 59.8        |

10

## 【0092】

浮選において、石けん及びリテンション - ディスパージャー漂白系を用いたのと匹敵する結果が得られ、そして上記 PHAS 及びポリマー系は、より高い白色度を与える。

20

## 【0093】

## 例 5

## 産業のオフィス古紙脱インキラインのシミュレーション

第一の脱インキループ後の、産業の混合オフィス古紙脱インキプラントからパルプ試料を入手した。

上記産業試料の pH は、約 8.4 であった。上記試料は、十分な斑点 (speck) を含んでいないと見込まれたので、トナーをベースとする事務用紙をパルプ化し、そして酸性にし、その後、酸性化と、ろ過と、約 8.4 への pH 調整とにより、カルシウムカーボネート充填剤を分解した。

30

12% のこのパルプを、産業工程に由来する試料と混合した。

上記パルプの特性を、以下に記載する。

## 【0094】

## 【表 8】

表 8. パルプ特性

| パルプ               | 特性     | 特性<br>単位                                 | 産業用<br>パルプ試料 | トナー<br>パルプ | 槽     |
|-------------------|--------|------------------------------------------|--------------|------------|-------|
| 全体のパルプ            | 白色度    | %ISO                                     | 72.4         | 59.7       | 70.2  |
|                   | 残余のインク | ERIC (ppm)                               | 66           | 726        | 136   |
| ハイパーウォッシュ化<br>パルプ | 白色度    | %ISO                                     | 77.1         | 72.2       | 77    |
|                   | 残余のインク | ERIC (ppm)                               | 24           | 239        | 48    |
| 全体のパルプ            | スベック   | 数<br>(nb/m <sup>2</sup> )                | 6280         | 607<br>890 | 86045 |
|                   | 汚染     | 領域<br>(mm <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ) | 137          | 12160      | 1656  |

40

50

## 【 0 0 9 5 】

上記試験に用いられたパルプのpH（槽内で測定される）は、約7.2～7.9であった。上記脱インキシステムを図3に描写する。

全ての試験において、導入する水を、人工的に300mgCa<sup>2+</sup>/Lの硬水にした。例4に記載されるのと同様の条件の下、約30kg/hの人工的に汚染させたオフィス古紙パルプを、浮選に導入した。0.075%のLionsurf 737を、浮選薬品として添加した。希釈後の浮選インレットにおけるpHは、3つの実験において、7.4、7.9及び7.7であった。浮選後、上記パルプを減圧濾過し、次いで、当該パルプをパイロットの漂白段階に供給する前に、24%の濃度までプレスした。

漂白条件は、次の通りである。

## 【 0 0 9 6 】

## 【表 9】

表 9

| 試験名         | 漂白に導入された薬品                                                                                   | pH   |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| シリケート       | シリケート11.6kg/odtパルプ、すなわち1.16%<br>苛性ソーダ0.221%<br>過酸化水素1.04%（100%として）                           | 10.2 |
| ポリマー 5 kg   | ポリマー 5 kg/odtパルプ、すなわち0.5%<br>苛性ソーダ0.354%<br>ポリマー 5 kg/odtパルプ、すなわち0.5%<br>過酸化水素1.04%（100%として） | 9.1  |
| ポリマー 2.5 kg | 苛性ソーダ0.354%<br>ポリマー 2.55kg/odtパルプ、すなわち0.25%<br>過酸化水素1.04%（100%として）                           | 9.0  |

ポリマー：例1に従う

## 【 0 0 9 7 】

パイロットシステムにおける漂白は、20分の保持時間のみを有することができるので、この漂白時間のみ試験することができた。漂白段階にシリケートを用いる場合には、パイロット及び実験室における白色度の結果は同じであるが、本発明に従うポリマーを用いると、さらに制御された実験室条件により、より良い漂白効率を得られた。実験室漂白を用いた場合に、シリケートの代わりに上記ポリマーを用いると、90分の漂白時間によって、漂白結果は大きく変わることはなかった。

## 【 0 0 9 8 】

上記実験で用いられる苛性ソーダの量は、上記実験と同じ濃度にpHを上げるのに十分でないことに注目しなければならない。従って、本発明に従うポリマーを伴う実験に、一定量の過剰のアルカリを添加すると、漂白効率は、さらに良くなるであろう。

## 【 0 0 9 9 】

上記パルプを高速ディスパージャーに導入し、次いで、実験室における浮選3に導入した。そこでは、0.3%（300mL/tp）のLionsurf 737を添加した。浮選のpHは、漂白段階にシリケートが用いられる場合には9.2であり、そして漂白段階に上記ポリマーが用いられる場合には8.9～8.8であった。上記パルプを減圧でろ過し、そしてスクリープレスでプレスし、そして最終特性を評価した。

## 【 0 1 0 0 】

## 【表 10】

表10. 試験結果

| 特性／試験                             | シリケート | ポリマー<br>5 | ポリマー<br>2.5 |
|-----------------------------------|-------|-----------|-------------|
| 白色度%ISO                           | 78.6  | 78.0      | 78.8        |
| 白色度%ISO、ハイパーウォッシュ化パルプ             | 80.3  | 80.7      | 81.1        |
| 白色度%ISO、UVあり                      | 95.9  | 95.6      | 94.7        |
| 白色度%ISO、UVあり、ハイパーウォッシュ化パルプ        | 97.8  | 98.6      | 98.1        |
| ERIC ppm                          | 31    | 23        | 22          |
| ERIC ppm、ハイパーウォッシュ化パルプ            | 26    | 12        | 17          |
| 斑点mm <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> | 25    | 22        | 14          |
| 斑点nb/m <sup>2</sup>               | 1147  | 870       | 614         |
| 平均斑点径μm                           | 167   | 179       | 170         |
| 工程収率%                             | 91.8  | 91.7      | 90.1        |
| 灰分含有率%                            | 1.7   | 1.1       | 1.1         |
| 灰分除去%                             | 63    | 76        | 76          |
| 残余の過酸化物質<br>(20分間のパイロット装置内)       | 88    | 67        | 81          |
| ERICに基づくインク除去                     | 78.5  | 84.2      | 84.2        |
| 領域ベースの斑点除去                        | 98.6  | 98.7      | 99.2        |
| 数量ベースの斑点除去                        | 98.7  | 99.0      | 99.3        |

10

20

## 【0101】

30

UVの有無による白色度差により、上記パルプ中の蛍光漂白剤の含有量の尺度が与えられる。

## 【0102】

上記漂白段階において、本発明に従うポリマーを、シリケートの代わりに用いると、脱インキにおいて、少なくとも良好な最終結果が得られることが見出された。

## 【0103】

しかし、本発明に従うポリマーを用いて得られる灰分含有率は、シリケートベースの系が用いられた場合よりも非常に少ない。これにより、高グレード印刷用紙及び原稿用紙向けのパルプの製造向けのオフィス古紙を脱インキするために、上記系を用いることが可能となる。そこでは、上記パルプは、紙を製造するための良好でかつ一様な特性を得るために、低灰分含有率を有するべきである。

40

残余の漂白液体を、第二の脱インキループに再利用しなかったことに言及しなければならない。図3を参照のこと。

## 【0104】

## 例 6

## 中質紙の古紙の脱インキ

試験において、次の中質紙の古紙の混合物を用いた。

- 40%のオフセットONP（古新聞印刷用紙）
- 20%のオフセットヒートセット（SC紙上）
- 20%のオフセットOMG（古雑誌）

50

20%のグラビアSC

【0105】

パルプ化を、約45の温度及び16%の濃度において、Helicoパルパー中で実施し、そして70gCa<sup>2+</sup>/Lを含む水道水を、供給水として用いた。次の系を用いて、パルプ化を実施した。

K1 = 2%の市販のケイ酸ナトリウム溶液及び0.7%の石けん

K2 = 0.25%のPHAS及び0.3%のLionsurf 737

K3 = 0.25%のPHAS及び0.3%のLionsurf 5140

K4 = 0.5%の上記ポリマー及び0.7%の石けん

K5 = 0.5%の上記ポリマー及び0.3%のLionsurf 737

K6 = 0.5%の上記ポリマー及び0.3%のLionsurf 5140

10

【0106】

石けん = Serfax MT 90

Lionsurf 737 = アルコキシル化脂肪酸

Lionsurf 5140 = アルコキシル化脂肪酸及び脂肪酸の混合物、約50 : 50重量%

ポリマー = 例1に従う1 : 4のPHAS : ポリマー混合物

K5及びK6が、本発明を表している。

【0107】

パルプ化時間を、3 ~ 20分変化させたが、10分間の結果のみを報告する。

20

パルプ化の後、上記パルプをろ過し、そしてプレスし、次いで、水道水で1%の濃度まで希釈した。170%の空気割合を用いて、45において、7分間、Voithラボラトリー浮選セル中で、浮選を実施した。

【0108】

ろ過、洗浄及びプレスの後、15%の濃度及び80において、1時間、プラスチックバッグ中で、上記パルプを漂白した。共通の添加は、乾燥パルプ上の1%の水酸化ナトリウム、1%の過酸化水素(100%につき)及び0.3%の市販のDTPAペンタナトリウム塩溶液であった。漂白実験では、2.5%のケイ酸ナトリウム溶液、0.25%のPHAS溶液又は0.5%の本発明に従う25%ポリマー溶液のいずれかを用いた。

【0109】

30

【表 1 1】

表11. 10分間のパルプ化及び漂白後の実験結果

| 系／特性                              | K1<br>シリケート＋<br>石けん | K2<br>PHAS＋<br>Lionsurf<br>737 | K3<br>PHAS＋<br>Lionsurf<br>5140 | K4<br>ホリマー＋<br>石けん | K5<br>ホリマー＋<br>Lionsurf<br>737 | K6<br>ホリマー＋<br>Lionsurf<br>5140 |
|-----------------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| パルプ化及び第1の浮選後                      |                     |                                |                                 |                    |                                |                                 |
| インク除去指数％                          | 71.8                | 82.4                           | 73.9                            | 76.0               | 73.9                           | 78.8                            |
| 斑点ng/m <sup>2</sup>               | 7108                | 5747                           | 6396                            | 6609               | 5859                           | 5987                            |
| 斑点mm <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> | 510                 | 369                            | 424                             | 441                | 408                            | 397                             |
| 灰分含有率％                            | 18                  | 12.3                           | 13.3                            | 16.6               | 14.5                           | 14.5                            |
| 泡体積                               | 0.717               | 1.321                          | 1.355                           | 0.87               | 1.456                          | 1.226                           |
| 漂白後                               |                     |                                |                                 |                    |                                |                                 |
| シリケート使用                           |                     |                                |                                 |                    |                                |                                 |
| 白色度％ISO                           | 65.6                |                                |                                 |                    |                                |                                 |
| ERIC ppm                          | 260                 |                                |                                 |                    |                                |                                 |
| 残余の過酸化化物                          | 0.41                |                                |                                 |                    |                                |                                 |
| PHAS使用                            |                     |                                |                                 |                    |                                |                                 |
| 白色度％ISO                           |                     | 65.5                           | 65.1                            |                    |                                |                                 |
| ERIC ppm                          |                     | 217                            | 275                             |                    |                                |                                 |
| 残余の過酸化化物                          |                     | 0.21                           | 0.44                            |                    |                                |                                 |
| ホリマー使用                            |                     |                                |                                 |                    |                                |                                 |
| 白色度％ISO                           |                     |                                |                                 | 64.0               | 63.8                           | 63.3                            |
| ERIC ppm                          |                     |                                |                                 | 328                | 265                            | 248                             |
| 残余の過酸化化物                          |                     |                                |                                 | 0.38               | 0.13                           | 0.13                            |

10

20

## 【0110】

30

PHAS及び上記ポリマー系を用いて、全てのシリケートベースの系と同様の良好な結果が得られることを見出すことができる。本発明に従うポリマーを用いた系は、白色度が若干低い、この理由は、アルカリ含有率が非常に高いからであり、残余の過酸化化物含有率が非常に低く、上記シリケート系と比較して非常に高いpHのため、分解において過酸化化物が消費されることを意味することを見出すことができる。シリケートは、pHを緩衝しうが、上記ポリマーは、同一の強力な効果を有していない。

## 【0111】

上記脱インキパルプの灰分含有率は、第一の浮選後すぐに、シリケートを用いた一般的な系よりも非常に低いことに注目することができる。上記パルプが、薄葉紙製造を目的とする場合には、脱インキラインが、少なくとも1回の浮選段階又は1回若しくは2回以上の洗浄段階を含むことができるので、創作された系は、薄葉紙製造用の脱インキパルプを製造するための全ての脱インキラインに有利である。

40

## 【図面の簡単な説明】

## 【0112】

【図1a】図1aは、2回の洗浄段階及び2回の浮選段階を含む混合オフィス古紙向けの脱インキシステムを描写し、当該システムを本発明の方法を実施するために用いることができる。

【図1b】図1bは、2回の洗浄段階及び1回の浮選段階を含む混合オフィス古紙向けの脱インキシステムを描写し、当該システムを本発明の方法を実施するために用いることができる。

50

【 0 1 1 3 】

【図 2】図 2 は、例 4 における、実験内で用いられた混合オフィス古紙向けの脱インキシステムを描写するものである。

【図 3】図 3 は、例 5 における、実験内で用いられた混合オフィス古紙向けの脱インキシステムを描写するものである。

【 図 1 a 】

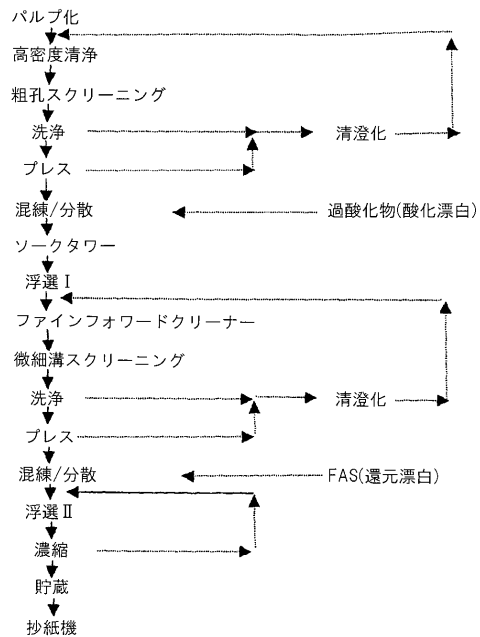


Fig. 1a

【 図 1 b 】

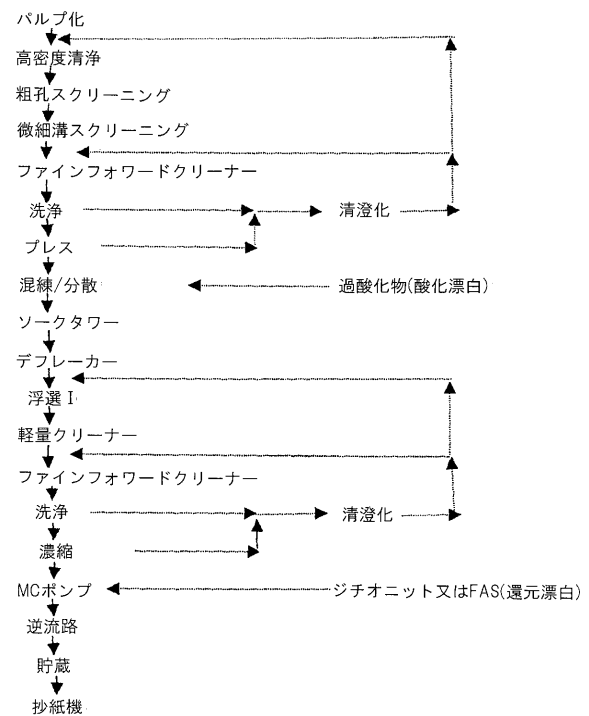


Fig. 1b

【 図 2 】

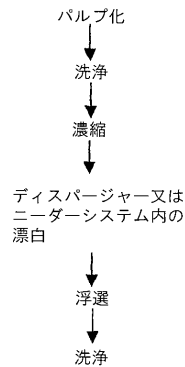


Fig 2

【 図 3 】

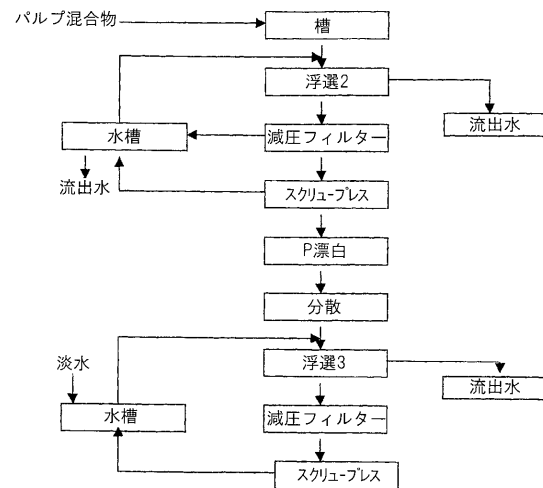


Fig. 3

## 【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成19年4月18日 (2007.4.18)

## 【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

ポリマーの存在下において、水性アルカリ媒体中の過酸化化合物を用いて前記古紙を処理する段階、

を含んでなる古紙の脱インキ方法であって、

前記方法は、最大7のpHを有するポリマー溶液状の前記ポリマーを導入し、そしてマレイン酸又はイタコン酸とのアクリル酸及び／又はメタクリル酸のコポリマーであるポリカルボキシレートポリマーの状態のCa結合ポリマーを含む第一のポリマー（A）と、ポリ-α-ヒドロキシアクリル酸又はその塩又は対応するポリラク톤を含む第二のポリマー（B）とを含み、

前記方法は、少なくとも1種の非イオン性界面活性剤、又は非イオン性界面活性剤及び脂肪酸若しくはその塩の少なくとも1種の組み合わせを用いて前記古紙を処理して、インク分離及び／又はインク除去を促進する段階をさらに含む。

【 請求項 2 】

前記Ca結合ポリマーが、粗ポリカルボキシレートポリマー（A）の状態にある、請求項1に記載の方法。

【 請求項 3 】

前記Ca-結合粗ポリカルボキシレートポリマー（A）が、アクリル酸及び／又はメタ

クリル酸を、マレイン酸又はイタコン酸と共重合させることで得られた粗コポリマーを含み、

前記粗コポリマーが、7未満の pHを有する、  
請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ポリマー溶液が、最大 6 の pHを有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 5】

前記第一のポリマー（A）が、少なくとも 4 0 0 0 の 分子量を有し、そして前記第二のポリマー（B）が、少なくとも 5 0 0 0 の 分子量を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 6】

前記第一のポリマー（A）において、アクリル酸及び／又はメタクリル酸：マレイン酸及び／又はイタコン酸のモル比が、8 0 : 2 0 ~ 2 0 : 8 0 である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 7】

前記第二のポリマー（B）の占有率が、前記第一のポリマー（A）及び前記第二のポリマー（B）の総量の 1 ~ 5 0 重量% である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 8】

前記ポリマー（A）及び前記ポリマー（B）の量が、乾燥古紙パルプの 0 . 0 1 ~ 0 . 5 重量% である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 9】

前記ポリマー（A）及びポリマー（B）の溶液の添加ポイントが、前記過酸化化合物及びアルカリ化合物の添加ポイントに近い、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 10】

前記ポリマー（A）及び前記ポリマー（B）の存在下における水性媒体中の過酸化化合物を用いた処理が、パルパー及び／又は漂白段階において実施される、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 11】

前記非イオン性界面活性剤、あるいは前記非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせを用いた処理を、パルパー中で実施し、次いで、1 回若しくは 2 回以上の浮選段階及び／又は洗浄段階を行う、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 12】

前記非イオン性界面活性剤、あるいは前記非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせを用いた処理を、1 回若しくは 2 回以上の浮選段階及び／又は洗浄段階において実施する、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 13】

前記非イオン性界面活性剤、あるいは前記非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせを用いた処理を、パルパーと、1 回若しくは 2 回以上の浮選段階及び／又は洗浄段階との両方において実施し、

ここで、前記パルパーと、前記浮選段階及び／又は洗浄段階とにおいて用いられる前記非イオン性界面活性剤、あるいは非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせが、同一又は異なることができる、

請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 14】

前記非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせが、最大 5 0 重量% の前記脂肪酸又はその塩を含む、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 15】

少なくとも 1 回の過酸化漂白段階、次いで、脂肪酸又はその塩、あるいは前記非イオン性界面活性剤、又は非イオン性界面活性剤及び脂肪酸若しくはその塩の組み合わせの存

在下で実施される、1回若しくは2回以上の浮選段階及び／又は洗浄段階を行う、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

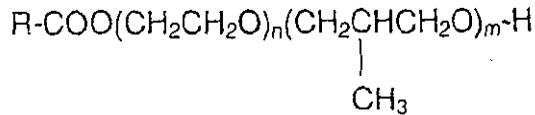
【請求項16】

前記浮選段階及び／又は洗浄段階が、当該脱インキ方法で用いられる界面活性剤の総量の90重量％以下の量において、脂肪酸又はその塩の存在下で実施される、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

前記非イオン性界面活性剤が、次の一般式：

【化1】

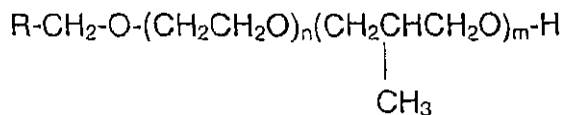


(式中、Rは、C5～C21の炭素原子数を有する脂肪酸アルキル基であり、nは、平均エチレンオキシド単位数であり、そして5～100であり、そしてmは、平均プロピレンオキシド単位数であり、そして0～30である。)の脂肪酸誘導体を含む、請求項1～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

前記非イオン性界面活性剤が、次の一般式：

【化2】



(式中、Rは、C5～C21の炭素原子数を有する脂肪アルコールアルキル基であり、nは、平均エチレンオキシド単位数であり、そして5～100であり、そしてmは、平均プロピレンオキシド単位数であり、そして0～30である。)の脂肪アルコール誘導体を含む、請求項1～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】

前記非イオン性界面活性剤、あるいは前記非イオン性界面活性剤及び前記脂肪酸又はその塩の組み合わせの総量が、乾燥古紙の0.001～1.5重量％である、請求項1～18のいずれか一項に記載の方法。

【請求項20】

前記古紙が、本質的に上質の混合オフィス古紙(MOW)並びに／又は中質の古新聞印刷用紙(ONP)及び／若しくは古雑誌(OMG)を含む再生紙である、請求項1～19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】

前記古紙が、本質的に上質の混合オフィス古紙(MOW)を含む再生紙であり、前記方法が、

前記非イオン性界面活性剤、あるいは非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせの存在下で、パルパー中で前記MOWを処理する段階、

インク除去用の浮選及び／又は洗浄を行う段階、そして

前記第一のポリマー(A)及び前記第二のポリマー(B)の存在下において、水性アル

カリ媒体中で過酸化化合物を用いて漂白する段階、  
を含む、

請求項 1 ~ 2 0 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記古紙が、本質的に上質の混合オフィス古紙（MOW）を含む再生紙であり、そして  
前記方法が、乾燥パルプの 10 重量%未満の低灰分含有率を有する脱インキパルプを製造する、

請求項 1 ~ 2 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記古紙が、中質の古新聞印刷用紙（ONP）及び／又は古雑誌（OMG）を含む再生紙であり、

前記方法が、前記第一のポリマー（A）と、前記第二のポリマー（B）と、前記非イオン性界面活性剤あるいは非イオン性界面活性剤及び脂肪酸又はその塩の組み合わせとの存在下で、水性アルカリ媒体の過酸化化合物を用いて、パルパー中で前記ONP及び／又はOMGを処理する段階、

インク除去用の1回若しくは2回以上の浮選段階及び／又は洗浄段階、そして

随意選択的な前記第一のポリマー（A）及び前記第二のポリマー（B）の存在下、そして／又はジチオニットを用いて、水性アルカリ媒体中で過酸化化合物を用いる随意選択的な漂白段階、

を含む、請求項 1 ~ 2 0 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 4】

第一の過氧化物漂白段階、

1回若しくは2回以上の浮選段階及び／又は洗浄段階、そして

第二の漂白段階、

を含む、請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の方法。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FI2005/000283A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 D21C5/02

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)  
IPC 7 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, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                            | Relevant to claim No. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X          | US 4 347 099 A (DE CEUSTER ET AL)<br>31 August 1982 (1982-08-31)<br>cited in the application<br>column 6, line 2 - line 7<br>claims 1,8-10,14 | 1-3,5                 |
| Y          | the whole document                                                                                                                            | 1-25                  |
| P,Y        | WO 2005/047594 A (KEMIRA CHEMICALS, INC;<br>ROSENCRANCE, WILLIAM, SCOTT; NGOME,<br>CHARLES, ME) 26 May 2005 (2005-05-26)<br>examples          | 1-25                  |
| P,Y        | US 6 784 146 B1 (LUO JING ET AL)<br>31 August 2004 (2004-08-31)<br>abstract<br>claim 1                                                        | 1-25                  |
|            | -/-                                                                                                                                           |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in 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 doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document relating 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

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 October 2005

Date of mailing of the international search report

20/10/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Naeslund, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FI2005/000283

| C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                 |                       |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category *                                          | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                              | Relevant to claim No. |
| Y                                                   | EP 0 708 199 A (KAO CORPORATION)<br>24 April 1996 (1996-04-24)<br>abstract<br>claim 1                                                                           | 1-25                  |
| Y                                                   | US 5 660 684 A (LI ET AL)<br>26 August 1997 (1997-08-26)<br>example 1                                                                                           | 1-25                  |
| Y                                                   | WO 96/08598 A (PPG INDUSTRIES, INC)<br>21 March 1996 (1996-03-21)<br>abstract; claims                                                                           | 1-25                  |
| P,Y                                                 | WO 2004/063276 A (KEMIRA OYJ; AHLGREN,<br>JONNI; PAREN, AARTO; JAEKAERAE, JUKKA;<br>HAERMAE, T) 29 July 2004 (2004-07-29)<br>cited in the application<br>claims | 1-25                  |
| P,Y                                                 | WO 2004/063461 A (KEMIRA OYJ; PAREN,<br>AARTO; JAEKAERAE, JUKKA; RENVALL, ILKKA;<br>AHLGREN, J) 29 July 2004 (2004-07-29)<br>cited in the application<br>claims | 1-25                  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FI2005/000283

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)                                                                                                                                                                                                    | Publication<br>date                                                                                                                                                                              |
|-------------------------------------------|----|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| US 4347099                                | A  | 31-08-1982          | AT 358918 B<br>AT 19077 A<br>BE 850066 A1<br>CH 619498 A5<br>DE 2700892 A1<br>ES 454918 A1<br>FR 2338345 A1<br>GB 1517262 A<br>IT 1074373 B<br>JP 1419274 C<br>JP 52096206 A<br>JP 62023111 B<br>NL 7700322 A<br>SE 7700306 A | 10-10-1980<br>15-02-1980<br>04-07-1977<br>30-09-1980<br>21-07-1977<br>16-12-1977<br>12-08-1977<br>12-07-1978<br>20-04-1985<br>14-01-1988<br>12-08-1977<br>21-05-1987<br>19-07-1977<br>17-07-1977 |
| WO 2005047594                             | A  | 26-05-2005          | US 2005098278 A1                                                                                                                                                                                                              | 12-05-2005                                                                                                                                                                                       |
| US 6784146                                | B1 | 31-08-2004          | NONE                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                  |
| EP 0708199                                | A  | 24-04-1996          | DE 69500441 D1<br>DE 69500441 T2<br>ES 2103621 T3<br>JP 2992210 B2<br>JP 8120581 A<br>US 5801135 A                                                                                                                            | 21-08-1997<br>02-01-1998<br>16-09-1997<br>20-12-1999<br>14-05-1996<br>01-09-1998                                                                                                                 |
| US 5660684                                | A  | 26-08-1997          | CA 2199745 A1<br>WO 9608598 A1                                                                                                                                                                                                | 21-03-1996<br>21-03-1996                                                                                                                                                                         |
| WO 9608598                                | A  | 21-03-1996          | CA 2199745 A1<br>US 5660684 A                                                                                                                                                                                                 | 21-03-1996<br>26-08-1997                                                                                                                                                                         |
| WO 2004063276                             | A  | 29-07-2004          | CA 2509692 A1<br>EP 1581591 A1<br>FI 20030039 A                                                                                                                                                                               | 29-07-2004<br>05-10-2005<br>11-07-2004                                                                                                                                                           |
| WO 2004063461                             | A  | 29-07-2004          | CA 2512141 A1<br>EP 1581693 A1<br>FI 20030040 A                                                                                                                                                                               | 29-07-2004<br>05-10-2005<br>11-07-2004                                                                                                                                                           |

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ホラチェク, ボブ  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01057, モンソン, ロウアー ハンプデン ロード 4  
00

(72)発明者 ヤカラ, ユッカ  
フィンランド国, エフィー - 33450 シービッカラ, パサマンティエ 12

(72)発明者 スベドマン, ミカエル  
フィンランド国, エフィー - 65100 バーサ, ランタカトゥ 10 セー 13

Fターム(参考) 4L055 AA11 AC09 AD10 AD11 AE05 AG71 AH40 BA37 BB20 EA30  
EA31 EA32 FA07 GA35