

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類⁵ D21C 5/02	A1	(11) 国際公開番号 WO 92/07996 (43) 国際公開日 1992年5月14日 (14.05.1992)						
<table border="0"><tr><td data-bbox="108 443 778 510">(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日</td><td data-bbox="485 443 778 510">PCT/JP90/01367 1990年10月24日 (24. 10. 90)</td></tr><tr><td colspan="2" data-bbox="108 533 778 1093">(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 漆畑英明 (URUSHIBATA, Hideaki) [JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市園部1176-6 Wakayama, (JP) 浜口公司 (HAMAGUCHI, Koji) [JP/JP] 〒641 和歌山県和歌山市西浜897-30 Wakayama, (JP) 平松広吉 (HIRAMATSU, Hiroyoshi) [JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市鳴神55-9 Wakayama, (JP) 宮内芳孝 (MIYAUCHI, Yoshitaka) [JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市一筋目9 ファーストストリートビル 4-B Wakayama, (JP) (74) 代理人 弁理士 古谷 馨, 外 (FURUYA, Kaoru et al.) 〒103 東京都中央区日本橋堀留町1-8-11 日本橋TMビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 添付公開書類</td></tr><tr><td colspan="2" data-bbox="628 1137 778 1240">CA, KR, US. 国際調査報告書</td></tr></table>			(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日	PCT/JP90/01367 1990年10月24日 (24. 10. 90)	(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 漆畑英明 (URUSHIBATA, Hideaki) [JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市園部1176-6 Wakayama, (JP) 浜口公司 (HAMAGUCHI, Koji) [JP/JP] 〒641 和歌山県和歌山市西浜897-30 Wakayama, (JP) 平松広吉 (HIRAMATSU, Hiroyoshi) [JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市鳴神55-9 Wakayama, (JP) 宮内芳孝 (MIYAUCHI, Yoshitaka) [JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市一筋目9 ファーストストリートビル 4-B Wakayama, (JP) (74) 代理人 弁理士 古谷 馨, 外 (FURUYA, Kaoru et al.) 〒103 東京都中央区日本橋堀留町1-8-11 日本橋TMビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 添付公開書類		CA, KR, US. 国際調査報告書	
(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日	PCT/JP90/01367 1990年10月24日 (24. 10. 90)							
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 漆畑英明 (URUSHIBATA, Hideaki) [JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市園部1176-6 Wakayama, (JP) 浜口公司 (HAMAGUCHI, Koji) [JP/JP] 〒641 和歌山県和歌山市西浜897-30 Wakayama, (JP) 平松広吉 (HIRAMATSU, Hiroyoshi) [JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市鳴神55-9 Wakayama, (JP) 宮内芳孝 (MIYAUCHI, Yoshitaka) [JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市一筋目9 ファーストストリートビル 4-B Wakayama, (JP) (74) 代理人 弁理士 古谷 馨, 外 (FURUYA, Kaoru et al.) 〒103 東京都中央区日本橋堀留町1-8-11 日本橋TMビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 添付公開書類								
CA, KR, US. 国際調査報告書								

(54) Title: DEINKING AGENT**(54) 発明の名称** 脱 墨 剤**(57) Abstract**

A deinking agent comprising as an active ingredient an ester mixture prepared by reacting a natural fat or a reaction product between a natural fat and glycerol with a monohydric or dihydric alcohol in a ratio of 0.02/1 - 1/1 in terms of a molar ratio of the alcohol to the glycerol in the natural fat to prepare a mixture, and adding ethylene oxide and propylene oxide to the mixture. It gives a deinked pulp free from the trouble of foaming and somberness.

(57) 要約

天然油脂または天然油脂を予めグリセリンと反応させた反応生成物と1価又は2価アルコールとを、アルコールと前記天然油脂中のグリセリンとのモル比を0.2/1～1/1として反応させて得られる混合物に対し、エチレンオキシドとプロピレンオキシドを付加させたエステル混合物を有効成分とする脱墨剤であり、発泡トラブルもくすみもない脱墨パルプを得る。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GI	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU ⁺	ソヴィエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャード
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トーゴ
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	US	米国
DE	ドイツ	MC	モナコ		
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

⁺SUの指定はロシア連邦の指定としての効力を有する。しかし、その指定が旧ソヴィエト連邦のロシア連邦以外の他の国で効力を有するかは不明である。

明 細 書

脱 墨 剤

〔産業上の利用分野〕

本発明は新聞、雑誌等の古紙再生時に用いられる脱墨剤に関する。更に詳しくは新聞、雑誌等をフロテーション法、洗浄法との折衷法で脱墨処理を行うに際し高b値の脱墨パルプを得ることが出来、そしてフロテーションリジェクトの泡切れ性の良い脱墨剤に関する。

〔従来技術〕

新聞、雑誌等の再生利用は古くから行われて来ているが、特に最近パルプ資源の不足やその価格の高騰から古紙の有効利用は重要性を増して来ており、更に脱墨パルプの用途も高度利用へと拡大して来ている。一方、最近の古紙は印刷技術、印刷方式の変化、印刷インキ成分の変化、更には従来回収利用されなかった古紙の利用等脱墨と云う点から見れば一層険しい状況になりつつあり、より以上脱墨を促進させる為装置へも改良が加えられて来ている。古紙からインキその他の不純物を分離除去する為従来から用いられて来た薬剤としては、苛性ソーダ、珪酸ソーダ、炭酸ソーダ、リン酸ソーダ等のアルカリ剤、過酸化水素、次亜硫酸塩、次亜塩素酸塩等の漂白剤、EDTA、DTPA等の金属イオン封鎖剤と共に、脱墨剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ジアルキルスルホサクシネート等の陰イオン活性剤、高級アルコール、アル

キルフェノール及び脂肪酸のエチレンオキシド付加物、アルカノールアמיד類等の非イオン活性剤が単独又は２種以上配合されて使用されて来た。しかしこれらの脱墨剤ではフロテーション処理における起泡性は大きいもののインキ捕集能が小さく、また、洗浄法ではその洗浄力が弱いうえ、高起泡性のため、排水工程での泡トラブルを引き起こし、結果として低グレードの脱墨パルプしか得られなかった。更には、高白色度であってもくすみがあるため、脱墨パルプの用途制限（板紙の表下への使用量減少、新聞紙への配合量減少等）や、くすみを無くするため漂白剤使用量を増加せざるを得ない状況であった。くすみがなく、明るい色調の脱墨パルプを得るためには**b**値を高めればよい。**b**値を高めるための方法としてはアルカリ類を多量使用すればよいが、スティッキー（粘着物）の増加、排水負荷の増大かつパルプの脆化が生じるという欠点を有しており、有効な手段がなかった。

本発明者は先に天然油脂と３価以上の多価アルコールの混合物にアルキレンオキシドを付加して得られる反応生成物を脱墨剤とすることを提案した（特開昭60-239585号公報）。

ところが、詳細に脱墨工程での挙動を検討すると、天然油脂と３価以上の多価アルコールの混合割合がモル比で１：０．５～１：３の範囲の化合物はフロテーション工程、脱水工程、排水工程、抄紙工程で発泡トラブルを起こすことがよくある事、得られた脱墨パルプの白色度は確かに高いが、くすみが抜けないといった欠点を有していたことが判った。

〔発明の開示〕

本発明者等はフロテーション法、洗浄法との折衷法において優れたインキ除去能を示し（高 b 値）、フロテーション工程でのリジェクトの泡切れ性が良好であるため、発泡トラブルもない脱墨剤を開発すべく鋭意研究を行った結果、驚くべき事に、特定の非イオン性活性剤を必須成分として含有する脱墨剤が上記性能を満足する事を見出し本発明に到達した。

即ち本発明は、天然油脂または天然油脂を予めグリセリンと反応させた反応生成物と1価または2価アルコールとを、該アルコールと前記天然油脂中のグリセリンとのモル比を0.02/1～1/1、特に好ましくは0.05/1～0.48/1として反応させて得られる、水酸基価(OHV)が1価アルコールの場合3～50、2価アルコールの場合10～150、特に好ましくは、前者は3～28、後者は10～78であるエステル混合物に対し、エチレンオキシドとプロピレンオキシドを、エチレンオキシド/プロピレンオキシド=0.5～4、特に好ましくは1.8～2.2(モル比)、1価アルコールの場合エチレンオキシド付加モル数5～200、2価アルコールの場合エチレンオキシド付加モル数10～400、特に好ましくは、前者は10～100、後者は20～200となるように付加させたエステル混合物を有効成分とする脱墨剤を提供するものである。

本発明において用いられる1価アルコールとしては、炭素数が1～24のアルカノール-1、アルカノール-2、未飽和アルコール、環状アルコールを挙げることができるが、具体的には、オク

タノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、エイコサノール、オレイルアルコール、エライジルアルコール、リノレイルアルコール等の脂肪族アルコール、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、2-エチルヘキサノール、ヘキサノール-2-オール、2-ヘキセノール、シクロノナノール、シクロデカノール等の合成アルコール等を挙げることができる。

また、本発明において用いられる2価アルコールとしては、炭素数が2~32の α 、 ω -グリコール、1,2-ジオール、対称 α -グリコール、環状1,2-ジオールを挙げることができるが、具体的には、ヘキサデカン-1,2-ジオール、オクタデカン-1,2-ジオール、エイコサン-1,2-ジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、シクロノナン-1,2-ジオール、ブタノイル- α -グリコール、ヘキサノイル- α -グリコール等を挙げることができる。

本発明において用いられる油脂としては、ヤシ油、パーム油、オリーブ油、大豆油、菜種油、アマニ油、ヒマシ油、ヒマワリ油等の植物油、豚脂、牛脂、骨油等の陸産動物油、イワシ油、ニシン油等の水産動物油及びこれらの硬化油、半硬化油、更にはこれら油脂の精製工程で得られる回収油等が挙げられる。また、これら天然油脂を予めグリセリンと反応させて製造したモノエステル、ジエステルも使用することができる。

本発明においては、用いられる 1 価または 2 価アルコールと天然油脂中のグリセリンとのモル比が $0.02/1 \sim 1/1$ である事が重要である。また、エステル混合物の水酸基価 (OHV) が 1 価アルコールの場合 3 ~ 50、2 価アルコールの場合 10 ~ 150 である事も重要である。

上記の 1 価又は 2 価アルコールとグリセリンのモル比の算出において、「天然油脂中のグリセリン」とは脂肪酸と結合して天然油脂を構成しているグリセリンと、その油脂の変性のために更に添加し反応させたグリセリンとの和を意味する。

上記モル比及び水酸基価がこの範囲内の化合物は微細インキの除去に効果があり、くすみがなく、明るい色調を与え、結果として高 b 値の脱墨パルプを与える。この範囲からはずれるとくすみは依然として残る。

本発明において、エチレンオキシド、プロピレンオキシドの付加は両者を混合して付加する（ランダム付加）かもしくは順次付加（ブロック付加）する事によって行う事が出来るが、発泡トラブル低減を考慮するとランダム付加が好ましい。

エチレンオキシドとプロピレンオキシドの付加割合はエチレンオキシド／プロピレンオキシド = $0.5 \sim 4.0$ (モル比) であり、1 価アルコールの場合エチレンオキシド付加モル数が 5 ~ 200、2 価アルコールの場合 10 ~ 400 であることが必要である。この範囲からはずれると古紙からのインキ離脱性が低下する。更にフロテーション処理時の場合はフロテーションピットでのリジェクトの

泡切れ性が悪化する。よって高 η 値の脱墨パルプを得、かつフロテーションリジェクトの泡切れ性が良好である脱墨剤は、上記条件を満足する化合物を用いなければ得られない。

本発明において、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの付加反応方法は特に限定されるものではなく、一般に行われている活性水素を有する化合物へのアルキレンオキシド付加反応の条件下で行うことができる。即ち上記天然油脂（トリグリセリド）または天然油脂を予めグリセリンと反応させた反応生成物と、1価又は2価アルコール、もしくはさらに該油脂由来のグリセリンエステルを加えた混合物に触媒量のアルカリ性物質を加え、これに約100～200℃、1～3 kg/cm²（ゲージ）でエチレンオキシド、プロピレンオキシドを数時間反応させることによってなし得る。

本発明の脱墨剤は公知の脱墨剤、例えば高級アルコール硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール、アルキルフェノールのエチレンオキシド付加物等と併用した場合も、優れた性能を発揮する。本発明の脱墨剤は古紙離解工程、高濃度漂白工程、フロテーション前工程の何れか及び各工程へ分割添加しても良い。又、その添加量は原料古紙に対して0.03～1.0重量％が好ましい。

〔実施例〕

以下、製造例及び実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

製造例 1

1.5 l のオートクレーブに牛脂及びステアリルアルコールをそれ

ぞれ154.2 g 及び9.7 g と、 100% KOH を 1.5 g 仕込み、約600rpm の攪拌速度の条件下で130 °Cになるまで昇温した。

次いで、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのモル比 2.2/1 の混合物 833.9 g を反応させた。この時の反応条件は、温度130 ~140 °C、圧力1 ~ 3 kg/cm² (ゲージ) であった。

反応終了後、温度を80°Cまで冷却し、酢酸にてpHを約6に調整した。反応生成物(本発明品表1中No.1)の収率は98%であった。

製造例 2

1.5ℓのオートクレーブに牛脂及び2-エチルヘキサノールをそれぞれ200.7 g 及び4.6 g と、 100 % KOHを 2.0 g 仕込み、約600 rpm の攪拌速度の条件下で150°Cになるまで昇温した。

次いで、エチレンオキシド 494.2 g を温度150 ~160 °C、圧力1 ~ 3 kg/cm² (ゲージ) 下で少しずつ反応させた。

エチレンオキシド付加反応終了後、温度を120 ~130 °Cまで冷却し、圧力1 ~ 3 kg/cm² (ゲージ) 下でプロピレンオキシド298.6 g を反応させた。

その後80°Cまで冷却し、酢酸にてpHを6に調整した。反応生成物(本発明品表2中No.11)の収率は99%であった。

製造例 3

1.5 ℓのオートクレーブに牛脂及びエチレングリコールをそれぞれ138.0 g 及び2.0 g と、100 % KOHを1.3 g 仕込み、約600 rpm の攪拌速度の条件下で130 °Cになるまで昇温した。

次いで、上記反応物に、エチレンオキシドとプロピレンオキシド

のモル比 1.8 : 1 の混合物 858.4 g を反応させた。この時の反応条件は、温度 135 ~ 140 °C、圧力 1 ~ 3 kg/cm² (ゲージ) であった。

反応終了後、温度を 80°C まで冷却し、酢酸にて pH を約 6 に調整した。反応生成物 (本発明品表 5 中 No.31) の収率は 98% であった。

製造例 4

1.5 ℓ のオートクレーブにヤシ油及びエチレングリコールをそれぞれ 100.0 g 及び 2.4 g と 100 % KOH を 1.3 g 仕込み、約 600 rpm の攪拌速度の条件下で 150 °C になるまで昇温した。

次いで、エチレンオキシド 540.2 g を温度 155 ~ 165 °C、圧力 1 ~ 3 kg/cm² (ゲージ) 下で少しずつ反応させた。

エチレンオキシド付加反応終了後、温度を 120 ~ 130°C まで冷却し、圧力 1 ~ 3 kg/cm² (ゲージ) 下でプロピレンオキシドを 356.1 g 反応させた。

その後、80°C まで冷却し、酢酸にて pH を 6 に調整した。反応生成物 (本発明品表 6 中 No.41) の収率は 99% であった。

実施例 1

市中回収新聞古紙/雑誌 (50/50wt%) を 2 × 5 cm に細断後、その一定量を卓上離解機に入れ、その中に水及び苛性ソーダ (対原料) 0.8 %、硅酸ソーダ 3 号 (対原料) 2.5 %、30% 過酸化水素 (対原料) 2.8 %、表 1 に示す脱墨剤 (対原料) 0.2 % を加え、パルプ濃度 5 %、45°C で 20 分離解した後、45°C にて 60 分間熟成処理を行った。その後水を加えてパルプ濃度を 1.0 % に希釈し、30°C にて 10 分間フロテーション処理を施した。フロテーション後のパルプスラリーを

6%濃度まで濃縮後、水を加えて1%濃度に希釈しタッピースートマシンにてパルプシートを作製した。

得られたパルプシートを測色色差計にてb値を測定した。また、フロテーションリジェクトの泡切れ性を式式により求めた。

フロテーションリジェクトの泡切れ性(%) =

$$\left(1 - \frac{\text{30秒後のリジェクト容量}}{\text{リジェクト容量}} \right) \times 100$$

この泡切れ性の数値が大きければ泡切れ性が良好であり、逆に数値が小さければ泡切れ性が悪いことを示す。

更に、ここでいうb値とは、ハンター色差式のLab表色系でのb値をいい、三刺激値XYZとの関係は下式である。

$$b = 7.0(Y - 0.847Z) / \sqrt{Y}$$

この式からもわかる様に、b値はYとZの関数であり、正の値ならば黄味、負の値ならば青味の強さを表す。

各種脱墨剤の1価アルコール/グリセリンモル比と脱墨性能結果を表1に示す。

表 1 1価アルコール／グリセリンモル比と脱墨性能

No	1 価 ア ル コ ー ル	天然油脂	1 価アルコール／ グリセリンモル比	OHV	アルキレンオキシド			脱墨パルプ品質 b 値 (%)	フロテシーショ ンリジェクト の泡切れ性 (%)
					化 合 物*	E0/P0 モル比	E0モル数		
本 発 明 品	1	ステアリアルアルコール	牛 脂	0.20/1	12.3	E0/P0 (ブロック)	2.2	66	9.72
	2	ラウリアルアルコール	魚 油	0.8/1	9.5	E0/P0 (ランダム)	2.0	40	9.76
	3	オレイルアルコール	ヤ シ 油	0.05/1	16.3	E0/P0 (ブロック)	1.8	36	9.86
比	4	ステアリアルアルコール	牛 脂	3.8/1	51.3	E0/P0 (ランダム)	2.2	66	9.33
	5	ステアリアルアルコール	牛 脂	0.01/1	2.7	E0/P0 (ランダム)	2.2	66	9.40
	6	ステアリアルアルコール	牛脂モノ グリセリン	1.5/1	235.1	E0/P0 (ランダム)	2.2	66	9.11
較 品	7	ポリオキシエチレン (10モル) ポリオキシプロピレン (7モル) ラウリルエーテル							
	8	ポリオキシエチレン (12モル) ノニルフェニルエーテル							
	9	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム							
	10	オレイン酸アンモニウム							

*1 E0: エチレンオキシド P0: プロピレンオキシド

実施例 2

市中回収雑誌を 2×5 cm に細断後、その一定量を高濃度パルパーに入れ、その中に水及び苛性ソーダ（対原料）0.5 %、硅酸ソーダ 3 号（対原料）1.5 %、30%過酸化水素（対原料）1.0 %、表 2 に示す脱墨剤（対原料）0.05%を加え、パルプ濃度15%、45℃で20分離解処理を行った。その後この中へ水を加えてパルプ濃度4.0 %に希釈し、次いで更に水を加えてパルプ濃度を1.0 %とした。これを30℃にて10分間フロテーション処理を施した。フロテーション後のパルプスラリーを6 %濃度まで濃縮後水を加えて1 %濃度に希釈しタッピーシートマシンにてパルプシートを作製した。

得られたパルプシートを測色色差計にてb値を測定した。また、フロテーションリジェクトの泡切れ性を測定した。

各種脱墨剤についてエチレンオキシドとプロピレンオキシドのモル比率と脱墨性能結果を表 2 に示す。

表 2 エチレンオキシドとプロピレンオキシドのモル比率と脱墨性能

No.	1 価 ア ル コ ー ル	天然油脂	1 価アルコール/ グリセリンモル比	OHV	アルキレンオキシド			脱墨パルプ品質 b 値 (%)	フロテージョ ンリジエクト の泡切れ性 (%)
					化 合 物 ^{*1}	EO/P0 モル比	EOモル数		
11	2-エチルヘキサノール	牛 脂	0.15/1	9.6	EO/P0 (ブロック)	3.2	48	7.76	86
12	ラウリルアルコール	パーム油	0.25/1	16.0	EO/P0 (ランダム)	1.5	62	7.52	82
13	2-エチルヘキサノール	牛 脂	0.15/1	9.6	EO/P0 (ブロック)	4.2	48	7.06	52
14	2-エチルヘキサノール	牛 脂	0.15/1	9.6	EO/P0 (ブロック)	0.4	48	7.04	63
15	ラウリルアルコール	パーム油	0.25/1	16.0	EO/P0 (ランダム)	4.5	62	6.93	66
16	ラウリルアルコール	パーム油	0.25/1	16.0	EO/P0 (ランダム)	0.3	62	6.95	55

*1 EO: エチレンオキシド PO: プロピレンオキシド

実施例 3

市中回収雑誌を 2×5 cm に細断後、その一定量を低濃度パルパーに入れ、その中に水及び苛性ソーダ（対原料）0.5 %、硅酸ソーダ 3 号（対原料）1.0 %、30%過酸化水素（対原料）0.8 %、キレート剤（DTPA）0.05%、表 3 に示す脱墨剤（対原料）0.06%を加え、パルプ濃度 4 %、40℃で15分離解処理を行った。次いで更に水を加えてパルプ濃度を1.0 %とした。これを30℃にて10分間フロテーション処理を施した。フロテーション後のパルプスラリーを6 %濃度まで濃縮後水を加えて1 %濃度に希釈しタッピーシートマシンにてパルプシートを作製した。

得られたパルプシートを測色色差計にてb値を測定した。またフロテーションリジェクトの泡切れ性も測定した。

各種脱墨剤のエチレンオキシド付加モル数と脱墨性能結果を表 3 に示す。

表 3 エチレンオキシド付加モル数と脱墨性能

No.	1 価 ア ル コ ー ル	天然油脂	1 価アルコール/ グリセリンモル比	OHV	ア ル キ レ ン オ キ シ ド			脱墨バブル品質 b 値 (%)	フロテージ ョンリジエ クトの泡切 れ性 (%)
					化 合 物 ^{*1}	EO/POモル比	EOモル数		
17	2-エチルヘキサノール	牛 脂	0.4 / 1	24.6	EO / PO (ランダム)	1.9	20	7.46	86
18	オレイルアルコール	骨 油	0.45 / 1	26.7	EO / PO (ブロック)	2.1	150	7.62	92
19	2-エチルヘキサノール	牛 脂	0.4 / 1	24.6	EO / PO (ランダム)	1.9	4	6.78	52
20	2-エチルヘキサノール	牛 脂	0.4 / 1	24.6	EO / PO (ランダム)	1.9	210	6.72	43
21	オレイルアルコール	骨 油	0.45 / 1	26.7	EO / PO (ブロック)	2.1	3	6.93	22
22	オレイルアルコール	骨 油	0.45 / 1	26.7	EO / PO (ブロック)	2.1	220	6.96	18

*1 EO : エチレンオキシド PO : プロピレンオキシド

実施例 4

市中回収新聞古紙／雑誌（50／50wt％）を2×5 cmに細断後、その一定量を卓上離解機に入れ、その中に水及び苛性ソーダ（対原料）0.8％、硅酸ソーダ3号（対原料）2.0％、30％過酸化水素（対原料）1.5％、表4に示す脱墨剤（対原料）0.5％を加え、パルプ濃度5％、50℃で15分離解した後、50℃にて2時間熟成処理を行った。その後、水を加えてパルプ濃度を1.0％に希釈し、30℃にて10分間のフロテーション処理を施した。フロテーション後のパルプスラリーを6％濃度まで濃縮後、水を加えて1％濃度に希釈しタッピースートマシンにてパルプシートを作製した。

得られたパルプシートを測色色差計にてb値を測定した。また、フロテーションリジェクトの泡切れ性も測定した。

各種脱墨剤についてグリセリンエステルのアルキレンオキシドの付加順序と脱墨性能結果を表4に示す。

表 4 アルキレンオキシッド付加順序と脱墨性能

No.	1 価 アル コ ール	天然油脂	1 価アルコール/ グリセリンモル比	OHV	アルキレンオキシッド			脱墨バブル品質 b 値 (%)	フロテシー ョンリジェ クトの泡切 れ性 (%)
					化 合 物 ^{*1}	E0/P0 モル比	E0モル数		
23	ラウリルアルコール	パーム油	0.15/1	9.8	E0/P0 (ランダム)	1.8	82	9.81	91
24	イソブチルアルコール	牛 脂	0.25/1	15.8	E0/P0 (ランダム)	2.1	42	9.82	88
25	ラウリルアルコール	パーム油	0.15/1	9.8	E0/P0 (ブロック)	1.8	82	9.60	90
26	イソブチルアルコール	牛 脂	0.25/1	15.8	E0/P0 (ブロック)	2.1	42	9.70	91

*1 E0:エチレンオキシッド P0:プロピレンオキシッド

実施例 5

市中回収新聞古紙／雑誌（50／50wt%）を2×5cmの細断後、その一定量を卓上離解機に入れ、その中に水及び苛性ソーダ（対原料）0.8%、硅酸ソーダ3号（対原料）2.5%、30%過酸化水素（対原料）2.8%、表5に示す脱墨剤（対原料）0.2%を加え、パルプ濃度5%、45℃で20分離解した後、45℃にて60分間熟成処理を行った。その後水を加えてパルプ濃度を1.0%に希釈し、30℃にて10分間フロテーション処理を施した。フロテーション後のパルプスラリーを6%濃度まで濃縮後、水を加えて1%濃度に希釈しタッピーシートマシンにてパルプシートを作製した。

得られたパルプシートを測色色差計にてb値を測定した。また、フロテーションリジェクトの泡切れ性も測定した。

各種脱墨剤の2価アルコール／グリセリンモル比と脱墨性能結果を表5に示す。

表 5 2価アルコール／グリセリンモル比と脱墨性能

No.	2 価 ア ル コ ー ル	天然油脂	2 価アルコール／ グリセリンモル比	OHV	ア ル キ レ ン オ キ シ ド			脱墨パルプ品質 b 値 (%)	フロテージ ョンリジエ クトの泡切 れ性 (%)
					化 合 物 ^{*1}	E0/P0モル比	E0モル数		
2 7	エチレングリコール	牛 脂	0.20 / 1	25.8	E0 / P0 (ランダム)	2.2	60	9.63	92
2 8	プロピレングリコール	魚 油	0.7 / 1	18.5	E0 / P0 (ランダム)	2.0	42	9.62	93
2 9	ブタンジオール	ヤ シ 油	0.05 / 1	65.6	E0 / P0 (ブロック)	1.8	128	9.51	88
3 0	エチレングリコール	牛 脂	5.4 / 1	60.0	E0 / P0 (ランダム)	2.2	60	9.20	42
3 1	エチレングリコール	牛 脂	0.01 / 1	5.0	E0 / P0 (ランダム)	2.2	60	9.23	52
3 2	エチレングリコール	ヤシ油モノ グリセリン	1.2 / 1	343.2	E0 / P0 (ランダム)	2.2	60	9.08	51
3 3	ポリオキシエチレン (12モル) ポリオキシプロピレン (2モル) ラウリルエーテル								
3 4	ポリオキシエチレン (10モル) ポリオキシプロピレン (8モル) オクチルエーテル								
3 5	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム								
3 6	ラウリン酸ナトリウム								

*1 E0 : エチレンオキシド P0 : プロピレンオキシド

実施例 6

市中回収雑誌を 2×5 cm に細断後、その一定量を高濃度パルパーに入れ、その中に水及び苛性ソーダ（対原料）0.5 %、硅酸ソーダ 3 号（対原料）1.5 %、30%過酸化水素（対原料）1.0 %、表 6 に示す脱墨剤（対原料）0.05%を加え、パルプ濃度15%、45℃で20分離解処理を行った。その後この中へ水を加えてパルプ濃度4.0 %に希釈し、次いで更に水を加えてパルプ濃度を1.0 %とした。これを30℃にて10分間フロテーション処理を施した。フロテーション後のパルプスラリーを6 %濃度まで濃縮後水を加えて1 %濃度に希釈しタッピーシートマシンにてパルプシートを作製した。

得られたパルプシートを測色色差計にてb値を測定した。また、フロテーションリジェクトの泡切れ性も測定した。。

各種脱墨剤についてエチレンオキシドとプロピレンオキシドのモル比率と脱墨性能結果を表 6 に示す。

表 6 エチレンオキシドとプロピレンオキシドのモル比と脱墨性能

No.	2 価 ア ル コ ー ル	天然油脂	2 価アルコール/ グリセリンモル比	OHV	ア ル キ レ ン オ キ シ ド			脱墨パルプ品質 b 値 (%)	フロテージ ョンリジ ェクトの泡切 れ性 (%)
					化 合 物 ^{*1}	E0/P0モル比	E0モル数		
37	エチレンジグリコール	ヤシ油	0.25/1	42.0	E0/P0 (ブロック)	1.5	122	7.70	83
38	プロピレンジグリコール	パーム油	0.25/1	33.1	E0/P0 (ランダム)	1.8	80	7.43	86
39	エチレンジグリコール	ヤシ油	0.25/1	42.0	E0/P0 (ブロック)	0.4	122	7.01	42
40	エチレンジグリコール	ヤシ油	0.25/1	42.0	E0/P0 (ブロック)	4.2	122	7.00	53
41	プロピレンジグリコール	パーム油	0.25/1	33.1	E0/P0 (ランダム)	0.3	80	6.86	32
42	プロピレンジグリコール	パーム油	0.25/1	33.1	E0/P0 (ランダム)	4.1	80	6.82	51

*1 E0 : エチレンオキシド P0 : プロピレンオキシド

実施例 7

市中回収雑誌を 2×5 cm に細断後、その一定量を低濃度パルパーに入れ、その中に水及び苛性ソーダ（対原料）0.5 %、硅酸ソーダ 3 号（対原料）1.0 %、30%過酸化水素（対原料）0.8 %、キレート剤（DTPA）0.05%、表 7 に示す脱墨剤（対原料）0.06%を加え、パルプ濃度 4 %、40℃で15分離解処理を行った。次いで更に水を加えてパルプ濃度を1.0 %とした。これを30℃にて10分間フロテーション処理を施した。フロテーション後のパルプスラリーを6 %濃度まで濃縮後水を加えて1 %濃度に希釈しタッピーシートマシンにてパルプシートを作製した。

得られたパルプシートを測色色差計にてb値を測定した。また、フロテーションリジェクトの泡切れ性も測定した。

各種脱墨剤のエチレンオキシド付加モル数と脱墨性能結果を表 7 に示す。

表 7 エチレンオキシド付加モル数と脱墨性能

No.	2 価 アル コ ール	天然油脂	2 価アルコール/ グリセリンモル比	OHV	ア ル キ レ ン オ キ シ ド			脱墨パルプ品質 b 値 (%)	フロテージ ョンリジエ クトの泡切 れ性 (%)
					化 合 物 ^{*1}	E0/P0モル比	E0モル数		
4 3	ヘキサンジオール	牛 脂	0.4 / 1	50.0	E0 / P0 (ランダム)	2.0	40	7.26	435
4 4	エチレンジグリコール	骨 油	0.3 / 1	38.4	E0 / P0 (ブロック)	1.9	160	7.32	420
4 5	ヘキサンジオール	牛 脂	0.4 / 1	50.0	E0 / P0 (ランダム)	2.0	6	6.63	470
4 6	ヘキサンジオール	牛 脂	0.4 / 1	50.0	E0 / P0 (ランダム)	2.0	420	6.50	495
4 7	エチレンジグリコール	骨 油	0.3 / 1	38.4	E0 / P0 (ブロック)	1.9	8	6.81	410
4 8	エチレンジグリコール	骨 油	0.3 / 1	38.4	E0 / P0 (ブロック)	1.9	425	6.82	490

*1 E0 : エチレンオキシド P0 : プロピレンオキシド

実施例 8

市中回収新聞古紙／雑誌（50／50wt％）を2×5 cmに細断後、その一定量を卓上離解機に入れ、その中に水及び苛性ソーダ（対原料）0.8％、硅酸ソーダ3号（対原料）2.0％、30％過酸化水素（対原料）1.5％、表8に示す脱墨剤（対原料）0.5％を加え、パルプ濃度5％、50℃で15分離解した後、50℃にて2時間熟成処理を行った。その後、水を加えてパルプ濃度を1.0％に希釈し、30℃にて10分間のフロテーション処理を施した。フロテーション後のパルプスラリーを6％濃度まで濃縮後、水を加えて1％濃度に希釈しタッピーシートマシンにてパルプシートを作製した。

得られたパルプシートを測色色差計にてb値を測定した。また、フロテーションリジェクトの泡切れ性も測定した。

各種脱墨剤についてグリセリンエステルのアルキレンオキシドの付加順序と脱墨性能結果を表8に示す。

表 8 アルキレンオキシッド付加順序と脱墨性能

	2 価 アル コ ー ル	天然油脂	2 価アルコール/ グリセリンモル比	OHV	アルキレンオキシッド			脱墨パルプ品質 b 値 (%)	フロテーション ヨリジェ クトの泡切 れ性 (%)
					化 合 物 ^{*1}	E0/P0 モル比	E0モル数		
49	エチレンジグリコール	パーム油	0.18/1	24.0	E0/P0 (ランダム)	1.9	116	9.71	90
50	エチレンジグリコール	牛 脂	0.25/1	32.1	E0/P0 (ランダム)	2.0	88	9.70	90
51	エチレンジグリコール	パーム油	0.18/1	24.0	E0/P0 (ブロック)	1.9	116	9.60	91
52	エチレンジグリコール	牛 脂	0.25/1	32.1	E0/P0 (ブロック)	2.0	88	9.63	82

* 1 E0 : エチレンオキシッド P0 : プロピレンオキシッド

請 求 の 範 囲

1. 天然油脂または天然油脂を予めグリセリンと反応させた反応生成物と1価または2価アルコールとを、該アルコールと前記天然油脂中のグリセリンとのモル比を $0.02/1 \sim 1/1$ として反応させて得られる混合物に対してエチレンオキシドとプロピレンオキシドを付加させたエステル混合物を有効成分とする脱墨剤。
2. 該アルコールと前記天然油脂中のグリセリンとの混合物の水酸基価(OHV)が1価アルコールの場合3~50、2価アルコールの場合10~150である請求項1記載の脱墨剤。
3. エチレンオキシドとプロピレンオキシドのモル比が0.5~4.0である請求項1及び2記載の脱墨剤。
4. エチレンオキシドの付加モル数が1価アルコールの場合5~200、2価アルコールの場合10~400である請求項1乃至3記載の脱墨剤。
5. エチレンオキシドとプロピレンオキシドをランダム付加させた請求項1乃至4記載の脱墨剤。
6. 1価アルコールが炭素数1~24のアルカノール-1、アルカノール-2、未飽和アルコール、及び環状アルコールのいずれか1種または2種以上の混合物である請求項1乃至5記載の脱墨剤。
7. 2価アルコールが炭素数2~32の α 、 ω -グリコール、1,2-ジオール、対称 α -グリコール、及び環状1,2-ジオールである請求項1乃至5記載の脱墨剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/01367

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ D21C5/02		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	D21C5/02, C11D1/66-1/86	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	JP, B2, 1-12876 (Kao Corp.), March 2, 1989 (02. 03. 89) & SE, A, 8701471 & EP, A2, 241224	1-4, 7
X	JP, A, 1-111086 (Kao Corp.), April 27, 1989 (27. 04. 89), (Family: none)	1-4, 7
Y	JP, B2, 1-59393 (Kao Corp.), December 18, 1989 (18. 12. 89) & SE, A, 8701471 & EP, A2, 241224	1-7
Y	JP, A, 57-78497 (Kao Corp.), May 17, 1982 (17. 05. 82), (Family: none)	1-7
Y	JP, B1, 49-10433 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), March 11, 1974 (11. 03. 74), (Family: none)	1-7
Y	JP, B1, 46-10409 (Redoga S.p.A.),	1-7
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
January 11, 1991 (11. 01. 91)	January 28, 1991 (28. 01. 91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
Japanese Patent Office		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

	March 16, 1971 (16. 03. 71) & IT, 656130	
A	JP, B2, 1-57194 (Kao Corp.), December 4, 1989 (04. 12. 89), (Family: none)	1-7
A	JP, A, 63-227880 (Nippon Oil and Fats Co., Ltd.), September 22, 1988 (22. 09. 88), (Family: none)	1-7
Y	JP, B2, 1-12876 (Kao Corp.), March 2, 1989 (02. 03. 89)	5-6

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers , because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claim numbers , because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claim numbers , because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

Y & SE, A, 8701471 & EP, A2, 241224
JP, A, 1-111086 (Kao Corp.),
April 27, 1989 (27. 04. 89),
(Family: none)

5-6

V ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE 1

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers _____, because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claim numbers _____, because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claim numbers _____, because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 90/ 01367

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁴ D 2 1 C 5 / 0 2		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	D 2 1 C 5 / 0 2, C 1 1 D 1 / 6 6 - 1 / 8 6	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の※ カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, B 2, 1-12876 (花王株式会社), 2. 3月. 1989 (02. 03. 89) & SE, A, 8701471 & EP, A 2, 241224	1-4, 7
X	JP, A, 1-111086 (花王株式会社), 27. 4月. 1989 (27. 04. 89), (ファミリーなし)	1-4, 7
Y	JP, B 2, 1-59393 (花王株式会社), 18. 12月. 1989 (18. 12. 89) & SE, A, 8701471 & EP, A 2, 241224	1-7
Y	JP, A, 57-78497 (花王株式会社), 17. 5月. 1982 (17. 05. 82), (ファミリーなし)	1-7
Y	JP, B 1, 49-10433 (三洋化成工業株式会社), 11. 3月. 1974 (11. 03. 74), (ファミリーなし)	1-7
※引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 11. 01. 91	国際調査報告の発送日 28.01.91	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 小野 寺	4 L 9 0 4 7 務 ④

第2ページから続く情報

	(III欄の続き)	
Y	JP, B1, 46-10409 (レドガ・ソシエタ・ペル・アチオニ), 16. 3月. 1971 (16. 03. 71) & IT, 656130	1-7
A	JP, B2, 1-57194 (花王株式会社), 4. 12月. 1989 (04. 12. 89), (ファミリーなし)	1-7
A	JP, A, 63-227880 (日本油脂株式会社), 22. 9月. 1988 (22. 09. 88), (ファミリーなし)	1-7

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6.4(a) 第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたため、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。

III. 関連する技術に関する文献（第2ページからの続き）		
引用文献の※ カテゴリー	引用文献名及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, B2, 1-12876 (花王株式会社), 2. 3月, 1989 (02. 03. 89) & SE, A, 8701471 & EP, A2, 241224	5-6
Y	JP, A, 1-111086 (花王株式会社), 27. 4月, 1989 (27. 04. 89), (ファミリーなし)	5-6