

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D21H 21/04

C02F 1/50 C02F 1/76



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01804330.5

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1193132C

[22] 申请日 2001.1.30 [21] 申请号 01804330.5

[30] 优先权

[32] 2000.1.31 [33] US [31] 60/179,056

[86] 国际申请 PCT/US2001/002972 2001.1.30

[87] 国际公布 WO2001/055036 英 2001.8.2

[85] 进入国家阶段日期 2002.7.30

[71] 专利权人 伦萨公司

地址 美国新泽西

[72] 发明人 P·G·斯威尼 D·W·莱姆克

M·L·卢丹斯凯

审查员 高蓓蓓

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 李华英

权利要求书 3 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 部分卤化的乙内酰脲类在纸生产中的应用

[57] 摘要

本发明者已经发现部分卤化的乙内酰脲类表现出优于诸如二氯二甲基乙内酰脲(DCDMH)这样完全卤化的乙内酰脲类的抗菌功效和比它们降低的特性添加剂分解率。部分卤化的乙内酰脲类是含有一氯乙内酰脲且可以任选含有二卤化乙内酰脲或非卤化乙内酰脲的溶液。本发明涉及一种减少包括有机物质和诸如荧光增白剂这样的一种或多种特性添加剂的循环水淤浆中的粘液菌团(slime)、而同时将该特性添加剂的分解减少到最低限度的方法。该方法包括向所述淤浆中添加诸如 Cl_{1,1}-氯二甲基乙内酰脲这样一种或多种部分卤化的乙内酰脲的步骤。部分卤化的乙内酰脲在淤浆中维持的浓度一般在约 0.01 - 约 50ppm(表示为 Cl₂)的范围。该方法特别用于纸加工中的循环水淤浆。

ISSN 1008-4274

1.一种减少包括有机物质和一种特性添加剂的循环水淤浆中的粘液菌团、而同时将该特性添加剂的分解减少到最低限度的方法，该方法包括向所述淤浆中添加部分卤化的乙内酰脲的步骤，其中部分卤化的乙内酰脲在淤浆中维持的浓度以 Cl_2 表示为 0.01 - 50 ppm。

2.权利要求 1 所述的方法，其中所述的特性添加剂是一种特性聚合物。

3.权利要求 1 所述的方法，其中所述的特性添加剂选自下列物质组成的组：荧光增白剂、染料、胶粘剂、湿强度添加剂、干强度添加剂、助留剂、助排水剂、生物分散剂和上述任意物质的任意组合。

4.权利要求 3 所述的方法，其中所述的特性添加剂是一种荧光增白剂。

5.权利要求 4 所述的方法，其中所述的荧光增白剂选自磺化芪类、磺化联苯类和上述任意物质的任意组合。

6.权利要求 3 所述的方法，其中所述的特性添加剂是一种生物分散剂。

7.权利要求 1 所述的方法，其中所述的部分卤化的乙内酰脲是 $\text{X}_{(2-n)}$ 二烷基乙内酰脲，其中 X 是氯、溴、碘或其混合物且 $0 < n < 2$ 。

8.权利要求 7 所述的方法，其中所述的部分卤化的乙内酰脲是 $\text{X}_{(2-n)}$ 二-(C_1 - C_{10})烷基乙内酰脲。

9.权利要求 8 所述的方法，其中所述的部分卤化的乙内酰脲是 $\text{X}_{(2-n)}$ 二-(C_1 - C_4)烷基乙内酰脲。

10.权利要求 9 所述的方法，其中所述的部分卤化的乙内酰脲是 $\text{X}_{(2-n)}$ 5,5-二甲基乙内酰脲。

11.权利要求 9 所述的方法，其中所述的部分卤化的乙内酰脲是 $\text{X}_{(2-n)}$ 5-甲基-5-乙基乙内酰脲。

12.权利要求 7 所述的方法，其中 n 为 0.5 - 1.5。

13.权利要求 7 所述的方法，其中 $0.2 < n < 1$ 。

14.权利要求 7 所述的方法，其中 $1 < n < 2$ 。

15.权利要求 1 所述的方法，其中所述的部分卤化的乙内酰脲选自下列物质组成的组： $Cl_{0.5}$ -5,5-二甲基乙内酰脲、 $Cl_{0.9}$ -5,5-二甲基乙内酰脲、 $Cl_{1.1}$ -5,5-二甲基乙内酰脲、 $Cl_{1.05-1.4}$ -5,5-二甲基乙内酰脲、一氯-5,5-二甲基乙内酰脲、 $Br_{0.9}$ -5,5-二甲基乙内酰脲、一溴-5,5-二甲基乙内酰脲、 $Cl_{0.5}$ -5-甲基-5-乙基乙内酰脲、 $Cl_{0.9}$ -5-甲基-5-乙基乙内酰脲、 $Cl_{1.1}$ -5-甲基-5-乙基乙内酰脲、 $Cl_{1.05-1.4}$ -5-甲基-5-乙基乙内酰脲、一氯-5-甲基-5-乙基乙内酰脲、 $Br_{0.9}$ -5-甲基-5-乙基乙内酰脲、一溴-5-甲基-5-乙基乙内酰脲和上述任意物质的任意组合。

16.权利要求 1 所述的方法，其中所述的部分卤化的乙内酰脲是一氯-5,5-二甲基乙内酰脲。

17.权利要求 1 所述的方法，其中所述的部分卤化的乙内酰脲是 $Cl_{0.5}$ -5,5-二甲基乙内酰脲。

18.权利要求 1 所述的方法，其中所述的部分卤化的乙内酰脲是 $Cl_{0.9}$ -5,5-二甲基乙内酰脲。

19.权利要求 1 所述的方法，其中所述的部分卤化的乙内酰脲是 $Cl_{1.1}$ -5,5-二甲基乙内酰脲。

20.权利要求 1 所述的方法，其中所述的部分卤化的乙内酰脲是一种固体。

21.权利要求 1 所述的方法，其中将所述的部分卤化的乙内酰脲作为一种水溶液加入到所述淤浆中。

22.权利要求 1 所述的方法，其中在所述淤浆中维持的部分卤化的乙内酰脲的浓度是防粘菌有效量。

23.权利要求 1 所述的方法，其中在所述淤浆中维持的部分卤化的乙内酰脲的浓度以 Cl_2 表示为 0.1 - 5ppm。

24.权利要求 1 所述的方法，其中所述的淤浆中包括 0.2 - 18 重量百分比的有机物质，以 100% 淤浆总重为基准。

25.权利要求 1 所述的方法，其中所述的有机物质是 90 - 99 重量百分比的木纤维，以 100% 总重的有机物质为基准。

26.权利要求1所述的方法，其中所述的淤浆中进一步包括第二种杀粘菌剂。

27.一种减少包括有机物质和一种特性添加剂的造纸用循环水淤浆中的粘液菌团而同时将特性添加剂的分解减少到最低限度的方法，该方法包括向所述淤浆中添加部分卤化的乙内酰脲的步骤，其中部分卤化的乙内酰脲在淤浆中维持的浓度以 Cl_2 表示为 0.01 - 50 ppm。

28.在一种用于由循环水淤浆中的纸浆纤维造纸的工艺中，改进包括在有一种特性添加剂和部分卤化的乙内酰脲存在的情况下实施该工艺以便减少循环水淤浆中的粘液菌团，而同时将所述的特性添加剂的降解减少到最低限度，其中部分卤化的乙内酰脲在淤浆中维持的浓度以 Cl_2 表示为 0.01 - 50 ppm。

29.一种减少包括有机物质和一种荧光增白剂的循环水淤浆中的粘液菌团而同时将所述的荧光增白剂的分解减少到最低限度的方法，该方法包括向所述淤浆中添加部分卤化的乙内酰脲的步骤，其中部分卤化的乙内酰脲在淤浆中维持的浓度以 Cl_2 表示为 0.01 - 50 ppm。

30.一种减少包括有机物质和一种荧光增白剂的造纸用循环水淤浆的中粘液菌团而同时将所述的荧光增白剂的分解减少到最低限度的方法，该方法包括向所述淤浆中添加部分卤化的乙内酰脲的步骤，其中部分卤化的乙内酰脲在淤浆中维持的浓度以 Cl_2 表示为 0.01 - 50 ppm。

31.在一种用于由循环水淤浆中的纸浆纤维造纸的工艺中，改进包括在有一种荧光增白剂和部分卤化的乙内酰脲存在的情况下实施该工艺以便减少循环水淤浆中的粘液菌团，而同时将所述的荧光增白剂的降解减少到最低限度，其中部分卤化的乙内酰脲在淤浆中维持的浓度以 Cl_2 表示为 0.01 - 50 ppm。

部分卤化的乙内酰脲类在纸生产中的应用

发明领域

本发明涉及部分卤化的乙内酰脲类在减少含有有机物质和诸如荧光增白剂这样的一种或多种特性添加剂的循环水淤浆中的粘液菌团 (slime)、而同时将该特性添加剂的分解减少到最低限度中的应用。

发明背景

次氯酸钠、氯气和诸如二卤化二烷基乙内酰脲类这样的完全卤化的乙内酰脲类是已知的循环水杀粘菌剂。在造纸加工中，这些杀粘菌剂通常导致诸如荧光增白剂这样昂贵的特性添加剂分解。这种情况会导致产品质量和加工效率下降和成本提高。例如，荧光增白剂的分解会导致纸张增白效果降低。

白度是纸张生产过程中的关键控制参数。与荧光增白剂发生相互作用的化学物质导致所生产的纸张的白度发生波动。为了控制这些波动，需要增加监控和工艺调整，这会使人员和设备的成本提高。因此，需要使用与荧光增白剂不发生相互作用或与荧光增白剂的相互作用最少的杀粘菌剂。

此外，杀粘菌剂与其它诸如胶粘剂、染料、湿强度添加剂、干强度添加剂、助留剂和助排水剂这样的特性添加剂之间的相互作用通常导致杀粘菌剂和所述的特性添加剂中之一或两者发生降解。因此，需要使用使特性添加剂不发生降解或使它的降解程度最低、而同时维持杀粘菌活性的杀粘菌剂。

目前已经将完全卤化的乙内酰脲类用作造纸和织物应用中的杀粘菌剂。例如，参见美国专利 US4,235,599、4,297,224、4,427,692、4,560,766、4,654,424、5,565,576、5,603,941 和 5,750,061。

美国专利 US3,328,294 中公开了通过使氨基磺酸与用于给纸张加

工水流消毒的次氯酸盐溶液反应而制备的 N-氯氨基磺酸盐溶液的应用。经证实抗微生物活性超过了含有 N-甲基二硫代氨基甲酸盐和氨基二硫代亚氨基碳酸盐的非氧化性抗微生物剂。令人遗憾的是，作为一种实用的物质，N-氯氨基磺酸作为抗微生物剂的有效性低于次氯酸盐，由此限制了其作为造纸杀粘菌剂的可用性。

美国专利 US3,749,672 中公开了 N-氢材料配制具有防止自发分解的稳定性提高的漂白溶液中的应用。该配方含有：(A) 次卤酸盐；(B) N-氢化合物；(C) (A) 与 (B) 相应的 N-卤反应产物；和 (D) 用于将该配方的 pH 维持在 4-11 的缓冲剂。所述的 N-卤反应产物在所述配方中所含的浓度为 1.0×10^{-3} - 1.0 摩尔。

美国专利 US4,382,799 中公开了用于漂白织物的诸如 N-氯化-5,5-二烷基乙内酰脲这样的有机-N-氯化化合物和有机-N-溴化化合物的应用。

美国专利 US4,537,697 中公开了含有完全卤化的乙内酰脲和诸如氧化镁、氧化钡、碳酸氢钠、碳酸钠和 5,5-二烷基取代的乙内酰脲类这样的加溶剂的水溶液。

美国专利 US5,565,109 中公开了特定的 N-氢化合物，诸如改善次卤酸盐溶液、诸如纸浆中的次氯酸钠杀菌功效的 5,5-二甲基乙内酰脲。它可减少实现生物控制所需的次卤酸盐的用量。将使用的氯减少到最低限度可减少形成可吸附的有机卤的倾向。

日本专利 JP08176996 中公开了乙内酰脲杀粘菌剂，诸如 1-溴-3-氯-5,5-二甲基乙内酰脲、二溴二乙基乙内酰脲、1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲和 1,3-二氯-5,5-二甲基乙内酰脲，它们在 pH 4-8 下有效。不过，已经发现这些二卤代乙内酰脲化合物可显著降解并降低造纸中所用特性添加剂的功效。

日本专利申请 Sho 56[1981]-31492 中公开了乙内酰脲类在使氯溶液保持稳定中的应用。

需要一种对表现出提高的杀粘菌功效而不使诸如荧光增白剂这样的特性添加剂降解或将其减少到最低限度的组合物。

发明概括

本发明者已经发现部分卤化的乙内酰胺类表现出优于诸如二氯二甲基乙内酰胺(DCDMH)这样完全卤化的乙内酰胺类的抗菌功效和降低了特性添加剂的分解率。部分卤化的乙内酰胺类是含有一氯乙内酰胺且可以含有或不含有二卤化乙内酰胺或非卤化乙内酰胺的溶液。

本发明涉及一种减少包括有机物质和诸如荧光增白剂这样的一种或多种特性添加剂的循环水淤浆中的粘液菌团(slime)、而同时将该特性添加剂的分解减少到最低限度的方法。该方法包括向所述淤浆中添加诸如 $Cl_{1.1}$ -氯二甲基乙内酰胺这样一种或多种部分卤化的乙内酰胺类的步骤。部分卤化的乙内酰胺在淤浆中维持的浓度一般在约 0.01 - 约 50 ppm (表示为 Cl_2) 的范围。该方法特别用于纸加工中的循环水淤浆。

发明详述

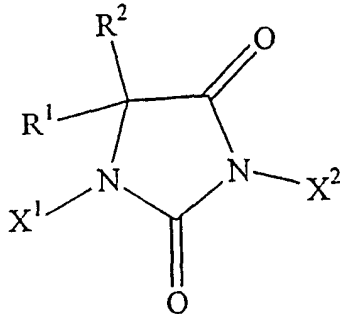
本发明者已经发现在含有特性添加剂的循环水淤浆中, 部分卤化的乙内酰胺类提供了优于其完全卤化的类似物的由所述特性添加剂消耗的每摩尔卤素的杀微生物功效。

本文将术语“部分卤化的乙内酰胺”定义为可以是一种含有卤化的乙内酰胺类且可以含有或不含非卤化的具有大于 0 而小于 2 的卤化度的乙内酰胺类的诸如含水淤浆这样的液体的溶液或固体。卤化度是与所述溶液中各乙内酰胺分子连接的卤原子的平均数。一般来说, 具有 $0 < x < 1$ 卤化度的卤化乙内酰胺是(非卤化的)乙内酰胺和一卤代乙内酰胺按 $1-x:x$ 的摩尔比的混合物。具有 $1 < x < 2$ 卤化度的卤化乙内酰胺一般是一卤代乙内酰胺和二卤代乙内酰胺按 $2-x:x-1$ 的摩尔比的混合物。例如, 含有平均为 1.5 个与各乙内酰胺分子连接的氯原子、即 $Cl_{1.5}$ 乙内酰胺的溶液具有 1.5 的卤化度。含有 $Cl_{1.5}$ 乙内酰胺的溶液是一氯乙内酰胺和二氯乙内酰胺按 1: 1 摩尔比的混合物。部分卤化的乙内酰胺的另一个实例是 $Cl_{0.9}$ 乙内酰胺, 它是乙内酰胺和一氯乙内酰胺

按 0.1:0.9 摩尔比的混合物。本文所用的术语“溶液”包括但不限于固体、液体和气体。

部分卤化的乙内酰脲可以是 $X_{(2-n)}$ 二烷基乙内酰脲，其中 X 是氯、溴、碘或其混合物且 $0 < n < 2$ 。按照一个优选的实施方案，n 的范围在约 0.5 - 约 1.5。按照另一个优选的实施方案，n 的范围在约 0.8 - 约 1.2。按照另一个优选的实施方案，n 的范围在 $0.2 < n < 1$ 。按照另一个优选的实施方案，n 的范围在 $0.75 < n < 0.95$ 。按照另一个优选的实施方案，n 的范围在 $1 < n < 2$ 。按照另一个优选的实施方案，n 的范围在 $1.05 < n < 1.4$ 、1.2 或 1.1。按照另一个优选的实施方案，n 约为 0.9 或 1.1。按照另一个优选的实施方案，n 约为 1。

部分卤化的乙内酰脲的烷基部分可以相同或不同。合适的乙内酰脲具有下列通式：



其中 X^1 和 X^2 独立为氢或卤素且 R^1 和 R^2 独立为直链或支链 C_1-C_{10} 烷基。 R^1 和 R^2 可以相同或不同。 R^1 和 R^2 优选是 C_1-C_4 烷基。

部分卤化的乙内酰脲优选是 $X_{(2-n)}$ 二- (C_1-C_{10}) 烷基乙内酰脲、更优选 $X_{(2-n)}$ 二- (C_1-C_4) 烷基乙内酰脲且最优选 $X_{(2-n)}$ 二甲基乙内酰脲或 $X_{(2-n)}$ 甲基乙基乙内酰脲。优选的部分卤化的乙内酰脲类包括但不限于 $Cl_{0.5}$ -5,5-二甲基乙内酰脲、 $Cl_{0.9}$ -5,5-二甲基乙内酰脲、 $Cl_{1.1}$ -5,5-二甲基乙内酰脲、 $Cl_{1.05-1.4}$ -5,5-二甲基乙内酰脲、一氯-5,5-二甲基乙内酰脲 (MCDMH)、 $Br_{0.9}$ -5,5-二甲基乙内酰脲、一溴-5,5-二甲基乙内酰脲 (MBDMH)、 $Cl_{0.5}$ -5-甲基-5-乙基乙内酰脲、 $Cl_{0.9}$ -5-甲基-5-乙基乙内酰脲、 $Cl_{1.1}$ -5-甲基-5-乙基乙内酰脲、 $Cl_{1.05-1.4}$ -5-甲基-5-乙基乙内酰脲、一氯-5-甲基-5-乙基乙内酰脲、 $Br_{0.9}$ -5-甲基-5-乙基乙内酰脲、一溴-5-甲基-5-乙基乙内酰脲和上述任意物质的任意组合。特别提及的由

$Cl_{0.9}$ 氯代-5,5-二甲基乙内酰胺、 $Cl_{0.9}$ -5-甲基-5-乙基乙内酰胺、 $Cl_{1.1}$ -氯-5,5-二甲基乙内酰胺和 $Cl_{1.1}$ -5-甲基-5-乙基乙内酰胺组成。

另一种优选的部分卤化的乙内酰胺是 Cl_aBr_b -5,5-二甲基乙内酰胺，其中 a 和 b 独立地在约 0.1 - 约 1 的范围且 a 和 b 的总和小于 1、1.5 或 2。优选 a 的范围在约 0.5 - 约 1 且 b 的范围在约 0.1 - 约 0.5。该通式优选的部分卤化的乙内酰胺是 $Cl_{0.75}Br_{0.25}$ -5,5-二甲基乙内酰胺。

部分卤化的乙内酰胺可以是固体。术语“固体”包括但不限于粉末、颗粒、片、团块和淤浆。不同于现有的诸如美国专利 US5,565,109 中所述的乙内酰胺和次卤酸盐溶液这样的两种成分的液体杀粘菌剂，使用固体部分卤化的乙内酰胺类进行加工具有下列优点。

(1) 仅需要一种进料/泵送系统。

(2) 不需要混合装置。

(3) 仅需要储存一种物质的储备物。

(3) 固体屑比液体溢流更易于包含并减少化学物质释放入环境中的机会。

(4) 用于部分卤化的乙内酰胺类的输送线保持无毒性和无害，这是因为含有部分卤化的乙内酰胺类的稀释溶液中活性卤素的浓度相对较低且所稀释溶液的 pH 接近中性。

此外，部分卤化的乙内酰胺的浓缩物可以含有浓度高于典型的液体杀粘菌浓缩物的活性组分。例如，部分卤化的乙内酰胺的固体浓缩物可以含有占 100% 浓缩物总重 43% (重量) 的部分卤化的乙内酰胺 (表示为 Cl_2)。相反，次氯酸钠的液体浓缩物一般仅包括约占 100% 浓缩物总重 12% (重量) 的活性组分。另外，本发明部分卤化的乙内酰胺类是稳定的，在这点上不同于大多数目前销售的漂白剂。

向淤浆中添加的部分卤化的乙内酰胺的量一般足以将部分卤化的乙内酰胺在该淤浆中的浓度维持在约 0.01 - 约 50ppm (表示为 Cl_2)。维持在淤浆中的部分卤化的乙内酰胺的浓度一般是杀粘菌有效量。淤浆中维持的部分卤化的乙内酰胺的浓度一般约为 0.1 - 约 5ppm (表示

为 Cl_2)。

可以将部分卤化的乙内酰脲作为固体或作为水溶液直接添加到循环水淤浆中。部分卤化的乙内酰脲在这类水溶液中的浓度一般在约 0.001 - 约 2% (重量) 的范围且优选约 0.005 - 约 0.2% (重量), 以 100% 重量的总溶液为基准。可以将部分卤化的乙内酰脲作为固体添加到循环水淤浆中。

还可以将部分卤化的乙内酰脲在添加到循环水淤浆中前与包括但不限于下文所述的那些任意的生物分散剂混合。生物分散剂提高了部分卤化的乙内酰脲作为杀粘菌剂的功效并有助于维持含有所述淤浆的容器表面的洁净。一般来说, 这类混合物含有约 80 - 约 99.99% (重量) 的部分卤化的乙内酰脲和约 0.01% - 20% (重量) 的生物分散剂, 以 100% 的混合物总重为基准。按照另一个实施方案, 所述的混合物含有约 90 - 约 99.99% (重量) 的部分卤化的乙内酰脲和约 0.01% - 约 10% (重量) 的生物分散剂, 以 100% 混合物总重为基准。

可以通过将一卤化乙内酰脲与非卤化乙内酰脲和/或二卤化乙内酰脲按照适当的摩尔比混合以便获得所需的卤化度来制备部分卤化的乙内酰脲。

可以通过下列方法将部分卤化的乙内酰脲类制成固体形式。诸如通过美国专利 US4,560,766 中所述的方法来制备所需摩尔比的所需非卤化乙内酰脲(类)的水溶液, 将该文献引入本文作为参考。如果要求乙内酰脲中含有溴或碘, 该溶液可以任选含有所需摩尔浓度的溴化物或碘化物。用氯气或另一种具有高于溴化物或碘化物, (如果它们两者之一存在) 的氧化能力的氧化剂(诸如次氯酸钠)来卤化该溶液。这可导致存在的溴化物或碘化物(如果有的话)被转化成+1 的氧化态并使它与乙内酰脲结合。任何导入的基于氯的氧化剂也会与乙内酰脲结合。可以通过本领域中任意公知的方法将诸如氯气这样的氧化剂导入所述溶液, 诸如通过使其以发泡的方式进入溶液。所添加的氧化剂的用量是最终制品中所需的用量。使溶液发生沉淀或将其干燥以便分离所得的部分卤化的乙内酰脲混合物。可以通过本领域中公知的方法、

诸如通过过滤或离心来进一步纯化部分卤化的乙内酰胺混合物。

例如，可以如下制备含有 5,5-甲基乙基乙内酰胺 (MEH) 和 5,5-二甲基乙内酰胺 (DMH) 混合物的 $\text{Cl}_{0.85}\text{Br}_{0.25}$ 乙内酰胺。制备含有 0.2 摩尔 MEH 和 0.8 摩尔 DMH 的溶液。将 0.25 摩尔的溴化钠加入到该溶液中。然后用 1.1 摩尔的氯气卤化该溶液。分离所得的部分卤化的乙内酰胺。在所得的混合物中 MEH 与 DMH 的摩尔比为 0.2:0.8。

固体形式的部分卤化的乙内酰胺的另一种制备方法如下。制备所需摩尔比的所需非卤化乙内酰胺 (类) 的水溶液。添加合适量的二卤化乙内酰胺并将该溶液搅拌至达到平衡为止，诸如，例如约在 22℃ 下持续约 4 小时。使该溶液发生沉淀或将其干燥并分离部分卤化的乙内酰胺。

例如，可以如下制备 1 摩尔的 $\text{Cl}_{1.5}$ 乙内酰胺。制备含有 0.25 摩尔的 5,5-二甲基乙内酰胺的溶液。向该溶液中加入 0.75 摩尔的 1,3-二氯-5,5-二甲基乙内酰胺。在室温下将所得的溶液搅拌 4 小时。然后通过沉淀或干燥来分离部分卤化的乙内酰胺。该方法还描述在 Petterson, R. C. 和 Grzeskowiak, V. 的《有机化学杂志》(J. Org. Chem.) 24, 1414 (1959) 和 Corral, R. A. 和 Orazi, O. O. 的《有机化学杂志》(J. Org. Chem.) 28, 1100 (1963) 中，将这两篇文献的内容引入本文作为参考。

例如，所述淤浆可以是造纸淤浆或白水。该淤浆还可以含有本领域中公知的其它杀粘菌剂。在另一个实施方案中，该淤浆包括杀粘菌有效量的部分卤化的乙内酰胺和另一种杀粘菌剂。

特性添加剂可以是本领域中任意公知的，诸如荧光增白剂、染料、胶粘剂、湿强度添加剂、干强度添加剂、助留剂、助排水剂、生物分散剂和上述任意物质的任意组合。本文将术语“特性添加剂”定义为可提高用循环水淤浆制备的产品的质量 and/或数量以及使用循环水淤浆的加工 (时间或成本) 效率的添加剂。合适的特性添加剂包括但不限于那些描述在下列文献中的物质：《造纸化学》(Papermaking Chemistry)，编辑 Neimo, L., Fapet Oy (1999)；Scott, W. E., 《湿

端化学》(Wet End Chemistry), TAPPI Press (1992); 和《湿强度和干强度添加剂 - 应用、保留和性能》(wet-and Dry-strength Additives-Application, Retention, and Performance), 编辑 Spence, G., TAPPI Press (1999), 将这些文献引入本文作为参考。一类特性添加剂公知为特性聚合物。特性聚合物的实例包括但不限于聚合胶粘剂、聚合湿强度添加剂、聚合干强度添加剂、聚合助留剂、聚合助排水剂、聚合生物分散剂等。

荧光增白剂可以是本领域中任意公知的荧光增白剂。合适的荧光增白剂包括但不限于: 磺化芪类(stillbenes), 诸如商购自瑞士 Basel 的 Ciba-Geigy AG 的 Tinopal[®]ABP; 磺化联苯类; 和上述任意物质的任意组合。所述的淤浆一般包括增白有效量的荧光增白剂。荧光增白剂在淤浆中的浓度优选在约 0.01 - 约 200ppm (起作用) 且更优选约 1 - 约 20ppm 的范围。

胶粘剂可以是本领域中任意公知的胶粘剂。胶粘剂一般用于使纸张耐受液体的湿润和渗透。胶粘剂的非限制性实例是作为 Hercon 70[®] 商购自 Wilmington, DE 的 Hercules Inc. 的烷基乙烯酮二聚体(AKD)。在纸张加工过程中, 所述的淤浆一般包括有效量的胶粘剂以便增加所加工纸张的防湿和/或耐渗透性。胶粘剂在淤浆中的浓度优选在约 1 - 约 100ppm (起作用) 且更优选约 5 - 约 50ppm 的范围。

湿强度添加剂可以是本领域中任意公知的湿强度添加剂。湿强度添加剂一般增加纸张的湿强度。湿强度添加剂的两个非限制性实例是作为 Discostrength[®] 5807 商购自 Columbus, GA 的 Callaway Chemical Co. 的聚(酰氨基-胺)-表氯醇(PAE)。所述的淤浆一般包括增加湿强度有效量的湿强度添加剂。湿强度添加剂在淤浆中的浓度优选在约 1 - 约 1,000ppm (起作用) 且更优选约 5 - 约 100ppm 的范围。

干强度添加剂可以是本领域中任意公知的干强度添加剂。干强度添加剂一般增加纸张的干强度。干强度添加剂的两个非限制性实例是作为 Accostrength[®] 85 商购自 West Patterson, NJ 的 Cytec Industries Inc. 的阴离子型聚丙烯酰胺(A-PAM) 和作为 Redibond

5330[®]商购自 Bridgewater, NJ 的 National Starch & Chemical Company 的阳离子型淀粉 (C-Starch)。所述的淤浆一般包括增加干强度有效量的干强度添加剂。干强度添加剂在淤浆中的浓度优选在约 1 - 约 500ppm (起作用) 且更优选约 5 - 约 200ppm 的范围。

助留剂可以是本领域中任意公知的助留剂。助留剂一般可改善填料和细粉在纸张中的保留程度。助留剂的非限制性实例是作为 Accurac 182-RS[®]商购自 West Patterson, NJ 的 Cytec Industries Inc. 的阳离子型 PAM (C-PAM)。在纸张加工过程中, 所述的淤浆一般包括有效量的助留剂以便改善填料和/或细粉在纸张中的保留程度。助留剂在淤浆中的浓度优选在约 0.1 - 约 10ppm (起作用) 且更优选约 0.2 - 约 5ppm 的范围。

助排水剂可以是本领域中任意公知的助排水剂。助排水剂有利于将水从形成的纸张中除去。在纸张加工过程中, 所述的淤浆一般包括有效量的助排水剂以便有利于将水从形成的纸张中除去。助排水剂在淤浆中的浓度优选在约 1 - 约 500ppm (起作用) 且更优选约 5 - 约 200ppm 的范围。

生物分散剂可以是本领域中任意公知的生物分散剂, 诸如那些公开在美国专利 US5, 603, 941 中的生物分散剂, 将该文献的内容引入本文作为参考。生物分散剂是有助于除去或抑制生物膜形成的物质。生物分散剂一般是表面活性剂且优选是相对于典型的具有轻度作用的杀微生物剂而言具有一定程度的独立杀微生物作用的表面活性剂。合适的生物分散剂包括那些固体形式的物质。生物分散剂的非限制性实例包括诸如磺基琥珀酸盐这样的表面活性剂和磺基己酸盐表面活性剂 (包括但不限于二辛基磺基丁二酸钠 (SDSS)、月桂基磺基丁二酸二钠、月桂基磺基乙酸钠或其混合物)。所述的淤浆一般包括足以除去或抑制生物膜形成的用量的生物分散剂。生物分散剂在淤浆中的浓度优选在约 0.1 - 约 100ppm (起作用) 且更优选约 1 - 约 5ppm 的范围。

纸张应用中的典型淤浆含有 0.2 - 18% (重量) 的有机物质, 以 100% 淤浆的总重为基准。该有机物质一般由纸浆纤维和诸如胶粘剂和

淀粉这样的填料和佐剂组成。一般来说,该有机物质包括约 90 - 99 重量百分比的纤维素纤维,以 100% 有机物质的总重为基准。

一般来说,所述淤浆的 pH 在约 4.5 - 约 10 且优选约 5 - 约 8.5 的范围。

下面的实施例用来描述本发明,但不用来限制本发明。

实施例 1

如下测定下面表 1 中在有各杀粘菌剂存在情况下荧光增白剂 Tinopal® ABP-A Liquid、即商购自瑞士 Basel 的 Ciba-Geigy AG 的磺化芪 (stillbene) 的分解率。

通过将作为 Clorox® Bleach 商购的 5.25% (重量) 次氯酸钠 (NaOCl) 混合物与商购自 Fair Lawn, N. J. 的 5,5-二甲基乙内酰脲 (DMH) 按 DMH 与 NaOCl 约 1.0:0.9 摩尔比混合来制备 Cl_{0.9}-5,5-二甲基乙内酰脲。

在约 20°C 的温度和约 7 - 8 的 pH 下用自来水混合来自表 1 中的杀粘菌剂和荧光增白剂。使该混合物在搅拌盘上搅拌,同时在 2 小时内的规定间隔取等分试样并用于测定荧光增白剂浓度和残余的杀粘菌剂。

杀粘菌剂的初始浓度约为 2.0ppm (将总卤素表示为 Cl₂)。荧光增白剂的初始浓度约为 10ppm 活性成分。

表 1

杀粘菌剂	氯: 乙内酰脲之比	荧光增白剂分解率 (ppm/分钟)
Cl _{0.9} -5,5-二甲基乙内酰脲	0.9:1	0.04
Dantochlor® ¹	2:1	0.5
次氯酸钠溶液 ²	-	0.6

¹- Dantochlor® 是 15.1% (w/w) 二氯甲基乙基乙内酰脲和 81.1% (w/w) 二氯二甲基乙内酰脲的混合物且商购自 Fair Lawn, N. J. 的 Lonza Inc.。

²-次氯酸钠溶液是作为 Clorox® Bleach 商购的 5.25% (重量) 的

NaOCl 溶液。

实施例 2

如下测定表 1 中杀粘菌剂的活性。

白水获自 Northeastern 纸版磨碎机。白水的 pH 约为 6.5-7.5。白水的稠度一般为 0.1-0.2%。供给的纸浆约为 50% 混合的纸板、15% 小片纸板、15% 波状纸板和 15% 报纸。白水中含有胶粘剂烷基乙烯酮二聚体 (AKD)。测试的有机体是那些天然出现在白水中的有机体。

向白水中加入浓度约为 15 - 约 20ppm (表示为 Cl₂) 的杀粘菌剂。然后在 37℃ 下将白水保温 3 小时。测试条件基于 ASTM E 600-91 和 ASTM E1839-96。使用胰化脲葡萄糖提取物琼脂、通过公知的倾注皿技术进行细菌计数。在第一次顺序稀释管内使用 DIFCO D/E 中和肉汤以用于中和杀微生物剂。

结果如下面的表 2 中所示。杀菌功效与荧光增白剂分解率之比也如表 2 中所示。

表 2

杀粘菌剂	卤素与乙内酰脲之比	杀菌功效 (log cfu/3 小时内减少的 ml)	杀菌功效与荧光增白剂分解率之比
Cl _{0.9} -5,5-二甲基乙内酰脲	0.9:1	3.9	98
Dantochlor [®]	2:1	3.0	6
次氯酸钠溶液	-	0.4	<0.7

结果证明当将部分卤化的 Cl_{0.9}-5,5-二甲基乙内酰脲组合物与完全卤化的类似物相比时, 它使杀菌功效比例提高并使杀菌功效与荧光增白剂分解率之比提高。

实施例 3

使用下面的表 3 中的杀粘菌剂重复实施例 1 中的步骤。结果如表 3 中所示。

通过将作为 Clorox[®] Bleach 商购的 5.25% (重量) 的次氯酸钠 (NaOCl) 混合物与溴化钠按溴化钠与 NaOCl 约 1.1:1.0 的摩尔比混合来制备次溴酸钠 (NaOBr)。

通过将 NaOBr 混合物与商购自 Fair Lawn, N. J. 的 Lonza Inc. 的 5,5-二甲基乙内酰脲 (DMH) 按 DMH 与 NaOBr 约 1.0:0.9 的摩尔比混合来制备 Br_{0.9}-5,5-二甲基乙内酰脲。

表 3

杀粘菌剂	溴: 乙内酰脲之比	荧光增白剂分解率 (ppm/分钟)
Br _{0.9} -5,5-二甲基乙内酰脲	0.9:1	1.9
NaOBr	-	>3.1

结果证明当将部分卤化的 Br_{0.9}-5,5-二甲基乙内酰脲组合物与游离卤素类似物相比时, 它表现出使荧光增白剂的分解率降低。

实施例 4

通过在约 37°C 的温度下和约 8 的 pH 下将适量组分混入自来水来制备 125ml 含有 2.0ppm (将总卤素表示为 Cl₂) Cl_{0.9}-5,5-二甲基乙内酰脲、Dantochlor[®]、次氯酸钠、Dantobrom[®] 或次溴酸钠和表 4 中所述的特性添加剂的溶液。

表 4

特性添加剂的类型	特性添加剂	在溶液中的活性成分浓度 (ppm)
湿强度添加剂	聚(酰氨基胺)-表氯醇 (PAE) ³	100
干强度添加剂	阴离子型聚丙烯酰胺 (A-PAM) ⁴	50
	阳离子型淀粉 (C-淀粉) ⁵	100
助留剂	阳离子型 PAM (C-PAM) ⁶	4
胶粘剂	烷基烯酮二聚体 (AKD) ⁷	10

³- 作为 Discostrength[®] 5807 商购自 Columbus, GA 的 Callaway Chemical Co. 的 12.5% 的聚(酰氨基胺)-表氯醇 (PAE) 的活性成分混合物。

⁴- 作为 Accostrength[®] 85 商购自 West Patterson, NJ 的 Cytec Industries Inc. 的 22% 的阴离子型聚丙烯酰胺 (A-PAM) 的活性成分混合物。

⁵-作为 Redibond 5330[®] 商购自 Bridgewater, NJ 的 National Starch & Chemical Company 的 40% 的阳离子型淀粉 (C-Starch) 的活性成分混合物。

⁶-作为 Accurac 182-RS[®] 商购自 West Patterson, NJ 的 Cytec Industries Inc. 的 30% 的阳离子型 PAM (C-PAM) 的活性成分混合物。

⁷-作为 Hercon 70[®] 商购自 Wilmington, DE 的 Hercules Inc. 的 12% 的烷基乙烯酮二聚体 (AKD) 的活性成分混合物。

如下通过测定一段时间内所述溶液中残留氧化剂 (卤素) 的浓度来确定所测试的特性添加剂的降解情况。该试验在 37℃ 下的水浴和轨道摇动器中进行以便保持所述的特性添加剂分散在所述溶液中。在 30 分钟的期限内的规定间隔取等分试样并使用 Palin, A. T. 在《现代氯化化学与控制》(Chemistry and Control of Modern Chlorination), La Motte Chemical (1973) 中所述的标准二乙基-对亚苯基二胺 (DPD) 法来测定残留的杀粘菌剂的浓度。根据一段时间内残留氧化剂 (卤素) 的浓度的一级线性回归图来测定氧化剂 (卤素) 的损耗比例。结果如表 5 中所示。

表 5

杀粘菌剂	卤素与乙内酰胺之比	氧化剂 (卤素) 损耗比例 (ppm/分钟)				
		PAE	A-PAM	C-Starch	C-PAM	AKD
Cl _{0.9} -5,5-二甲 基乙内酰胺*	0.9:1	0.020	0.001	0.003	0.001	0.001
Dantochlor [®]	2:1	0.026	0.000	0.006	0.006	0.005
NaOCl*	-	0.034	0.003	0.011	0.039	0.005
Dantobrom ^{® 8}	2:1	0.063	0.020	0.010	0.021	0.009
NaOBr	-	0.103	0.029	0.010	0.025	0.003

*-如实施例 1 和 3 中所述制备这些杀粘菌剂。

⁸- Dantobrom[®]是 Cl_{1.5}Br_{0.5} 乙内酰脲, 其中所述的乙内酰脲类为 20:80 重量比的 5-乙基-5-甲基-乙内酰脲和 5,5-二甲基乙内酰脲。Dantobrom[®]商购自 Fair Lawn, N. J. 的 Lonza Inc.。

实施例 5

按照实施例 2 中所述的步骤测定表 6 中各杀粘菌剂的杀菌功效, 但保温时间为 30 分钟而不是 3 小时且杀粘菌剂的初始浓度约为 20ppm (表示为 Cl₂)。

用所观察到的细菌计数的 log 减少值除以 30 分钟的接触时间来确定各杀粘菌剂的杀菌效率。通过推定一级功效而从 20ppm 杀粘菌剂 (表示为 Cl₂) 的结果推出 2ppm 杀粘菌剂 (表示为 Cl₂) 的杀菌效率。换句话说, 据估计 2ppm 杀粘菌剂的杀菌效率为 20ppm 杀粘菌剂的十分之一。

结果如表 6 中所示。

表 6

杀粘菌剂	卤素与乙内酰脲之比	杀菌功效 (log cfu/30 分钟内减少的 ml)	杀菌效率 (log cfu/减少的 ml/分钟)	推导出的杀菌效率 (2ppm 杀粘菌剂下) (log cfu/减少的 ml/分钟)
Cl _{0.9} -5,5-二甲基乙内酰脲*	0.9:1	3.96	0.132	0.0132
Dantochlor [®]	2:1	3.75	0.125	0.0125
NaOCl*	-	0.42	0.014	0.0014

*-如实施例 1 中所述制备这些杀粘菌剂。

实施例 6

基于上述表 5 和 6 中的结果计算表 7 中的杀粘菌剂和特性添加剂杀菌功效与氧化剂消耗率之比。用在表 6 中 2ppm 杀粘菌剂下的推导出的杀菌效率除以该杀粘菌剂在表 5 中的氧化剂消耗比例来计算这一比

值。如果杀粘菌剂的杀菌效率低于 0.001ppm/分钟 的检测极限，那么将杀菌效率推定为 0.001ppm/分钟。

结果如表 7 中所示。

表 7

杀粘菌剂	卤素与乙内酰胺之比	杀菌效率与氧化剂消耗比例之比 (log cfu/减少的 ml/ppm)				
		PAE	A-PAM	C-Starch	C-PAM	AKD
Cl _{0.9} -5,5-二甲基乙内酰胺	0.9:1	0.67	13.2	4.4	13.2	13.2
Dantochlor [®]	2:1	0.48	>12.5	2.1	2.1	2.5
NaOCl	-	0.04	0.5	0.1	0.04	0.3

这些结果证明在有使氧化剂变质的特性添加剂存在的情况下，Cl_{0.9}-5,5-二甲基乙内酰胺比完全氯化的乙内酰胺和次氯酸钠更为有效。

实施例 7

按照实施例 5 中所述的步骤测定下面的表 8 中各杀粘菌剂的杀菌功效和杀菌效率。

结果如表 8 中所示。

表 8

杀粘菌剂	卤素与乙内酰胺之比	杀菌功效 (log cfu/30 分钟内减少的 ml)	杀菌效率 (log cfu/减少的 ml/分钟)	推导出的杀菌效率 (2ppm 杀粘菌剂下) (log cfu/减少的 ml/分钟)
Cl _{0.9} -5,5-二甲基乙内酰胺*	1:1	3.96	0.132	0.0132
Dantobrom [®]	2:1	3.12	0.104	0.0104
NaOBr*	-	0.07	0.002	0.0002

*-如实施例 1 和 3 中所述制备这些杀粘菌剂。

实施例 8

按照实施例 6 中所述的步骤, 基于上述表 5 和 8 中的结果计算表 9 中的杀粘菌剂和特性添加剂杀菌功效与氧化剂消耗比例之比。

结果如表 9 中所示。

表 9

杀粘菌剂	卤素与乙内酰脲之比	杀菌效率与氧化剂消耗率之比 (log cfu/减少的 ml/ppm)				
		PAE	A-PAM	C-Starch	C-PAM	AKD
Cl _{0.9} -5, 5-二甲基乙内酰脲	0.9:1	0.67	13.2	4.4	13.2	13.2
Dantobrom [®]	2:1	0.17	0.52	1.0	0.49	1.2
NaOBr	-	0.002	0.007	0.02	0.008	0.07

这些结果证明在有使氧化剂变质的特性添加剂存在的情况下, Cl_{0.9}-5, 5-二甲基乙内酰脲比完全卤化的乙内酰脲 Dantobrom[®]和次溴酸钠更为有效。

实施例 9

按照实施例 2 中所述的步骤测定表 10 中各杀粘菌剂的杀菌功效, 但杀粘菌剂的初始浓度约为 10ppm (表示为 Cl₂)。

用所观察到的细菌计数的 log 减少值除以 180 分钟的接触时间来确定各杀粘菌剂的杀菌效率。通过推定一级功效而从 10ppm 杀粘菌剂 (表示为 Cl₂) 的结果推出 2ppm 杀粘菌剂 (表示为 Cl₂) 的功效。换句话说, 据估计 2ppm 杀粘菌剂的效率为 10ppm 杀粘菌剂的五分之一。

结果如表 10 中所示。

表 10

杀粘菌剂	卤素与乙内酰脲之比	杀菌功效 (log cfu/180 分钟内减少的 ml)	杀菌效率 (log cfu/减少的 ml/分钟)	推导出的杀菌效率 (2ppm 杀粘菌剂下) (log cfu/减少的 ml/分钟)
Cl _{0.5} -二甲基乙内酰脲 ⁹	0.5:1	4.13	0.023	0.0046
Dantochlor [®]	2:1	3.77	0.021	0.0042
Cl _{0.75} Br _{0.25} -二甲基乙内酰脲 ¹⁰	1:1	3.61	0.020	0.0040
Dantobrom [®]	2:1	1.50	0.008	0.0017

⁹-通过将次氯酸钠 (NaOCl) 与 5,5-二甲基乙内酰脲 (DMH)

按约 0.5:1.0 摩尔比的 NaOCl 与 DMH 混合来制备 Cl_{0.5}-二甲基乙内酰脲。

¹⁰-通过将次氯酸钠 (NaOCl)、次溴酸钠 (NaOBr) (如实施例 3 中所述制备) 和 5,5-二甲基乙内酰脲 (DMH) 按约 0.75:0.25:1.0 摩尔比的 NaOCl: NaOBr: DMH 混合来制备 Cl_{0.75}Br_{0.25}-二甲基乙内酰脲。

通过实施例 6 中所述的步骤计算表 11 中杀粘菌剂和特性添加剂杀菌功效与特性添加剂之比。为了计算的目的, 将表 5 中所述的 Dantochlor[®]的氧化剂损耗率用于 Cl_{0.5}-二甲基乙内酰脲。此外, 将表 5 中所述的 Dantobrom[®]的氧化剂损耗率用于 Cl_{0.75}Br_{0.25}-二甲基乙内酰脲。

结果如表 11 中所示。

表 11

杀粘菌剂	卤素与乙内酰脲之比	杀菌效率与氧化剂消耗比例之比 (log cfu/减少的 ml/ppm)				
		PAE	A-PAM	C-Starch	C-PAM	AKD
Cl _{0.5} -二甲基乙内酰脲	0.5:1	0.18	>4.6	0.77	0.77	0.92
Dantochlor [®]	2:1	0.16	<4.2	1.0	0.7	0.84
Cl _{0.75} Br _{0.25} -二甲基乙内酰脲	1:1	0.063	0.20	0.4	0.19	0.44
Dantobrom [®]	2:1	0.026	0.085	0.17	0.08	0.19

这些结果证明在有使氧化剂变质的特性添加剂存在的情况下,

$\text{Cl}_{0.5}$ -二甲基乙内酰脲比 Dantochlor[®]和 Dantobrom[®]更为有效。这些结果还证明在有使氧化剂变质的特性添加剂存在的情况下， $\text{Cl}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$ -二甲基乙内酰脲比每摩尔乙内酰脲含有多达2倍氯和溴的 Dantobrom[®]更为有效。

将上述所有专利、公开出版物、申请和测试方法引入本文作为参考。本领域技术人员可以根据上述具体描述对本发明主题做许多改变。所有这些改变显然在所附权利要求的专利申请范围内。