



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103930619 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 16

(21) 申请号 201280041330. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 08. 24

*D21H 17/28* (2006. 01)

(30) 优先权数据

*D21C 5/02* (2006. 01)

11006948. 1 2011. 08. 25 EP

*D21H 21/28* (2006. 01)

12001249. 7 2012. 02. 24 EP

*D21H 21/36* (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 02. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/003582 2012. 08. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/026578 EN 2013. 02. 28

(71) 申请人 亚什兰许可和知识产权有限公司

地址 美国美国俄亥俄州

(72) 发明人 L·克拉普什 C·J·麦克格雷格尔

J·V·M·德拉瓦伦德

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 张海涛 于辉

权利要求书3页 说明书42页 附图2页

(54) 发明名称

增加强度助剂在制造纸和纸板中的优势的方法

(57) 摘要

本发明涉及制造纸、纸板或硬纸板的方法,所述方法包括下列步骤 (a) 将含有淀粉的含水纤维素材料制成纸浆;(b) 通过用一或多种杀生物剂处理含有所述淀粉的所述含水纤维素材料来防止所述淀粉的至少一部分受到微生物降解;和 (h) 将干和/或湿强度聚合物添加到所述纤维素材料。

1. 一种制造纸、纸板或硬纸板的方法,所述方法包括下列步骤
  - (a) 将含有淀粉的含水纤维素材料制成纸浆;
  - (b) 通过用一或多种杀生物剂处理所述含有淀粉的含水纤维素材料来防止所述淀粉的至少一部分被微生物降解,将所述杀生物剂至少部分地添加到稠浆料区域中的所述纤维素材料,其中所述纤维素材料具有至少 2.0% 的浆料稠度;和
  - (h) 将干和 / 或湿强度聚合物添加到所述纤维素材料。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中将所述一或多种杀生物剂连续地或不连续地以一定量添加到所述纤维素材料,使得在连续操作的造纸设备上处理 1 个月之后,
  - 与在每一情况下在首次添加杀生物剂之前立即测量的电导率相比,已使所述纤维素材料的水相的电导率降低了至少 5%;和 / 或
  - 与在每一情况下在首次添加杀生物剂之前立即测量的 pH 值相比,已使所述纤维素材料的水相的 pH 值增加了至少 0.2pH 单位。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述一或多种杀生物剂是基于含有所述纤维素材料和所述淀粉的组合物的总量以至少 5.0g/ 公吨的量给予。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述一或多种杀生物剂是氧化性的和 / 或包含两个组分。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述一或多种杀生物剂包含无机铵盐与卤素来源的组合。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中除了步骤 (b) 中添加的所述一或多种杀生物剂外,还将不同于步骤 (b) 中添加的所述一或多种杀生物剂的另外的杀生物剂添加到所述纤维素材料。
7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述另外的杀生物剂是在包含造纸机的造纸设备的第 (I) 部分和 / 或第 (II) 部分中且任选地也在第 (III) 部分和 / 或第 (IV) 部分中添加,其中第 (I) 部分包括在制浆之前进行的措施;第 (II) 部分包括与制浆相关的措施;第 (III) 部分包括在制浆之后但仍在所述造纸机外部进行的措施;并且第 (IV) 部分包括在所述造纸机内部进行的措施。
8. 根据权利要求 6 或 7 所述的方法,其中所述另外的杀生物剂是非氧化性的。
9. 根据权利要求 6 到 8 中任一项所述的方法,其中所述另外的杀生物剂是选自下列组成的组的有机杀生物剂:季铵化合物、苄基 -C<sub>12-16</sub>- 烷基二甲基氯化物 (ADBAC)、聚六亚甲基双胍 (双胍)、1,2- 苯并异噻唑 -3(2H)- 酮 (BIT)、溴硝丙二醇 (BNPD)、双 (三氯甲基) 砒、二碘甲基对甲苯基砒、溴硝丙二醇 / 季铵化合物、苄基 -C<sub>12-16</sub>- 烷基二甲基氯化物 (BNPD/ADBAC)、溴硝丙二醇 / 二癸基二甲基氯化铵 (BNPD/DDAC)、溴硝丙二醇 /5- 氯 -2- 甲基 -2H- 异噻唑 -3- 酮 /2- 甲基 -2H- 异噻唑 -3- 酮 (BNPD/Iso)、NABAM/ 二甲基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸钠 -N, N- 二硫代氨基甲酸钠 (NABAM)、甲基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸钠、5- 氯 -2- 甲基 -4- 异噻唑啉 -3- 酮 (CMIT)、2,2- 二溴 -2- 氰基乙酰胺 (DBNPA)、DBNPA/ 溴硝丙二醇 / iso (DBNPA/BNPD/Iso)、4,5- 二氯 -2- 正辛基 -3- 异噻唑啉 -3- 酮 (DCOIT)、二癸基二甲基氯化铵 (DDAC)、二癸基二甲基氯化铵、烷基二甲基苄基氯化铵 (DDAC/ADBAC)、十二烷基胍单盐酸盐 / 季铵化合物、苄基 -C<sub>12-16</sub>- 烷基二甲基氯化物 (DGH/ADBAC)、十二烷基胍单盐酸盐 / 亚甲基二硫氰酸酯 (DGH/MBT)、戊二醛 (Glut)、戊二

醛 / 季铵化合物 / 苜基椰油烷基二甲基氯化物 (Glut/coco)、戊二醛 / 二癸基二甲基氯化铵 (Glut/DDAC)、戊二醛 / 5- 氯 -2- 甲基 -2H- 异噻唑 -3- 酮 / 2- 甲基 -2H- 异噻唑 -3- 酮 (Glut/Iso)、戊二醛 / 亚甲基二硫氰酸酯 (Glut/MBT)、5- 氯 -2- 甲基 -2H- 异噻唑 -3- 酮 / 2- 甲基 -2H- 异噻唑 -3- 酮 (Iso)、亚甲基二硫氰酸酯 (MBT)、2- 甲基 -4- 异噻唑啉 -3- 酮 (MIT)、甲胺环氧乙烷 (甲胺环氧乙烷)、溴化钠 (NaBr)、硝基次甲基三甲醇、2- 正辛基 -3- 异噻唑啉 -3- 酮 (OIT)、双 (三氯甲基) 砒 / 季铵化合物、苜基 -C<sub>12-16</sub>- 烷基二甲基氯化物 (砒 / ADBAC)、氯氧三嗪、特丁津、棉隆 (硫酮)、四 (羟基甲基) 硫酸磷 (2:1) (THPS) 和对 -[(二碘甲基) 磺酰基] 甲苯 (甲苯基砒) 和其混合物。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述干和 / 或湿强度聚合物选自自由下列组成的组

(i) 非离子性、阴离子性、阳离子性或两性纤维素反应性聚合物, 其能够通过所述干和 / 或湿强度聚合物的醛官能团和 / 或 3- 羟基 - 氮杂环丁烷官能团与纤维素形成聚合物间共价交联; 和

(ii) 天然或合成的非离子性、阴离子性、阳离子性或两性聚合物。

11. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中所述 (i) 非离子性、阴离子性、阳离子性或两性纤维素反应性聚合物为:

- 包含单体单元的离子性或非离子均聚物或共聚物, 其任选地完全或部分地水解, 所述单体单元衍生自乙烯酰胺、和 / 或衍生自 (甲基) 丙烯酰胺; 或多糖

- 与表氯醇或与包含至少一个醛官能团的纤维素反应剂的反应产物。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中所述纤维素反应剂包含至少两个醛官能团并且选自自由乙二醛、戊二醛、丁二醛、呋喃二醛、2- 羟基己二醛、二醛淀粉和其组合组成的组。

13. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中所述 (ii) 天然或合成的非离子性、阴离子性、阳离子性或两性聚合物选自自由下列组成的组

a) 天然或化学改性的多糖;

b) 阴离子性均聚物或共聚物, 其包含衍生自 (甲基) 丙烯酸的阴离子性单体单元; 所述阴离子性单体单元任选地与衍生自 (甲基) 丙烯酰胺的非离子性单体单元组合;

c) 阳离子性均聚物或共聚物, 其包含衍生自乙烯基胺、聚二烯丙基二甲基氯化铵、2- 丙烯酰基乙基三甲基氯化铵和 / 或氮丙啶的阳离子性单体单元; 所述阳离子性单体单元任选地与衍生自乙烯酰胺和 / 或 (甲基) 丙烯酰胺的非离子性单体单元组合;

d) 两性聚合物;

e) 大体上非离子水溶性聚合物; 和

f) 水不溶性胶乳。

14. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的方法, 所述方法是在连续操作的造纸设备上执行, 并且包括下列步骤:

(A) 在所述造纸设备的预定位置, 测量所述纤维素的所述水相的选自自由下列组成的组中的性质: 电导率、氧化还原电势、pH 值、ATP 的浓度和游离淀粉的浓度;

(B) 通过根据前述权利要求中任一项所述的方法制造纸、纸板或硬纸板, 所述方法包括步骤 (a)、(b) 和 (h);

(C) 在时间  $\Delta t$  之后测量与步骤 (A) 中所测量相同的性质, 并且比较步骤 (C) 中测量的

值与步骤 (A) 中测量的值 ;和

(D) 依据步骤 (C) 中进行的比较的结果,调节步骤 (b) 中添加的杀生物剂的剂量和 / 或步骤 (h) 中添加的干和 / 或湿强度聚合物的剂量。

15. 一种根据权利要求 4 到 9 中任一项中定义的杀生物剂或杀生物剂组合的用途,所述杀生物剂或杀生物剂组合用于在纸、纸板或硬纸板的制造中降低纤维素材料的水相的电导率。

## 增加强度助剂在制造纸和纸板中的优势的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及制造纸、纸板或硬纸板的方法,所述方法包括下列步骤

[0002] (a) 将含有淀粉的含水纤维素材料制成纸浆;

[0003] (b) 通过用一或多种杀生物剂处理含有所述淀粉的所述含水纤维素材料来防止所述淀粉的至少一部分受到微生物降解,将所述杀生物剂至少部分地添加到稠浆料(stock)区域中的纤维素材料,其中所述纤维素材料具有至少 2.0% 的浆料稠度;和

[0004] (h) 将干和 / 或湿强度聚合物添加到所述纤维素材料。

[0005] 此外,本发明涉及增加纸、纸板或硬纸板的强度、优选干强度和 / 或湿强度的方法,所述方法包括如上文所述的步骤 (a)、(b) 和 (h)。

### 背景技术

[0006] 强度聚合物(也称为强度树脂、强度助剂、强度添加剂等)广泛地用于造纸中。其经常区分为干强度聚合物和湿强度聚合物,尽管干强度聚合物经常使纸具有一定程度的湿强度,且反过来也是这样。当前,合成的干强度聚合物和 / 或湿强度聚合物的最常见类型基于聚乙烯基胺或聚丙烯酰胺。其它树脂(例如聚乙烯醇)或晶格也被使用,但这些一般是在对纸的表面施加中见到,而不是作为湿端添加剂。类似地,当通过表面施加而不是作为浆料添加剂来施加时,苯乙烯丙烯酸类树脂显示优良性能。

[0007] 多种聚合物作为干强度或湿强度聚合物在市面有售。其可分为下列三个类别:

[0008] (i) 能够仅与淀粉和 / 或纤维素纤维形成氢键的聚合物,例如某些聚丙烯酰胺,一般不提供显著程度的湿强度,而是可改进纸的干强度。

[0009] (ii) 能够另外与淀粉和 / 或纤维素纤维形成离子键的聚合物,例如高度阳离子性聚乙烯基胺,可为纸提供干强度和一定的永久湿强度。

[0010] (iii) 能够共价键结到纤维素纤维的聚合物,例如乙醛酸化的聚丙烯酰胺和表氯醇聚酰胺基-聚胺,实现纸的干强度和暂时性或永久性湿强度。

[0011] 交联剂提供湿强度以及干强度性质。这种材料与纤维素上的羟基形成共价键,并且广泛用于耐受湿强度和期望湿强度的应用中。

[0012] 利用表氯醇官能化聚合物实现的湿强度具有永久性质,而利用乙醛酸化聚丙烯酰胺实现的湿强度具有暂时性质,在长期暴露于水期间损失有效性。这使得无需特殊处理就能够容易地实现损纸或废纸的重新制浆。所获得的干强度经常大于利用其它常规的强度树脂、聚乙烯醇、淀粉或树胶实现的干强度。

[0013] 乙醛酸化聚合物在有高浓度的阴离子物质(例如阴离子性废料)的系统(例如二级纤维配料)中通常不太有效。此处,树脂与可溶性材料和不溶性材料两者复合,由此减少树脂对纤维的吸附。这可以通过添加阳离子促进剂(例如明矾或聚氯化铝)或通过向配料中使用其它化学添加剂(例如聚酰胺湿强度树脂或阳离子性胶料)进行小心的电荷控制来克服(I. Thorn 等人, Applications of Wet-End Chemistry, 第 2 版, Springer, 2009)。

[0014] 干强度树脂和 / 或湿强度树脂并不是在每一方面都令人满意,特别是因为它们特

别是在具有部分或完全闭合的水回路的造纸设备中并不始终显示出最佳性能。

[0015] 在造纸中也广泛地利用了天然或化学改性的淀粉。已报道,为了制造不含磨木浆(woodfree)的未涂布和涂布的高级纸,施加最多 40kg 淀粉 / 吨纸。由 100% 回收纸制得的包装纸仅可通过添加价格可取的生物合成的淀粉产品以经济方式并且以所需品质制造。因此,这些纸是利用 40kg t<sup>-1</sup> 的平均淀粉消耗主要通过表面施加来制造。另外 25kg t<sup>-1</sup> 作为粘合剂在转化设备中施加。这意味着大量淀粉通常通过回收纸返回生产工艺,而按照常规其几乎并不保留在纸张中。因此,这种不受控制的淀粉量导致白水回路中相当大的负荷(一般 COD 水平为 5,000mg O<sub>2</sub>l<sup>-1</sup> 到 30,000mg O<sub>2</sub>l<sup>-1</sup>) 并且最终也导致废水中相当大的负荷(参见 H Holik, Handbook of paper and board, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 第一版, 2006, 第 3.4.3 章)。

[0016] 通过将废纸或损纸制成纸浆而释放于造纸机的湿端中的淀粉除了通过自然保留外并不会固定到纤维,并且其一般会有助于强度参数。

[0017] WO 01/36740 A2 公开了制造纸或纸板的方法。在一种方法中,将至少一种纤维素分解酶组合物和至少一种阳离子性聚合物组合物大约在同时引入造纸纸浆中以形成处理后的纸浆。

[0018] EP 0,361,763 A2 公开了用于絮凝制造纸或纸板的填料的组合物,所述组合物包含存于含水悬浮液中的淀粉粒子和絮凝剂,例如聚丙烯酰胺。

[0019] WO 2005/042843 A1 公开了造纸工艺,其中将第一强度剂添加到含有纸浆和任选其它添加剂的浆料悬浮液,然后其于造纸机的湿端形成为纸幅(web)。

[0020] DE 24 33 325 A1 公开了在闭合回路中由废纸制造纸和硬纸板的工艺。

[0021] WO 2006/060784 A2 公开了含有着色剂、一或多种高分子量淀粉和一或多种水溶性丙烯酸类聚合物或共聚物的水性印刷油墨和涂布组合物。

[0022] US 2006/289139 A1 公开了在造纸工艺中改进保留和排水的方法。所述方法提供了将缔合聚合物、淀粉或淀粉衍生物和任选存在的硅质材料添加到造纸浆液。

[0023] US 2005/155731 A1 公开了造纸工艺,其中将第一强度剂添加到含有纸浆和任选存在其它添加剂的浆料悬浮液,然后其于造纸机的湿端形成为纸幅。

[0024] WO 2009/059888 A1 公开了纤维产品,在其主体内包含至少 20 重量% 纤维素纤维和足量的酸以及用于所述酸的阳离子助留剂,其可借助激光束标记。

[0025] WO 2006/014426 A1 涉及具有改进的减少或抑制霉菌和 / 或真菌生长的绝缘纸饰面的制造。

[0026] US 2004/171719 A1 公开了通过烹调淀粉并组合烹调的淀粉与聚合物而制得的淀粉组合物,所述聚合物含有阴离子基团或潜在的阴离子基团。

[0027] 本领域内需要与现有技术方法相比具有优势的制造纸、纸板或硬纸板的方法。

## 发明内容

[0028] 本发明涉及制造纸、纸板或硬纸板的方法,所述方法包括下列步骤

[0029] (a) 将含有淀粉的含水纤维素材料制成纸浆;

[0030] (b) 通过用一或多种杀生物剂处理含有所述淀粉的所述含水纤维素材料来防止所述淀粉的至少一部分受到微生物降解,将所述杀生物剂至少部分地添加到稠浆料区域中的

纤维素材料,其中所述纤维素材料具有至少 2.0% 的浆料稠度 (stock consistency);和

[0031] (h) 将干和 / 或湿强度聚合物添加到所述纤维素材料。

[0032] 此外,本发明涉及增加纸、纸板或硬纸板的强度、优选干强度的方法,所述方法包括如上文所述的步骤 (a)、(b) 和 (h)。

[0033] 已发现,在制浆期间或之后用足量的适宜杀生物剂 (例如氧化性和 / 或非氧化性杀生物剂程序) 处理废纸或损纸可防止废纸或损纸中所含淀粉受到微生物降解,从而降低纤维素材料的水相的电导率。

[0034] 令人惊讶地,在由此相对降低的电导率下,可显著地改进干和 / 或湿强度聚合物 (例如带有醛官能团的纤维素反应性聚合物) 的强度性能。因此,

[0035] 已令人惊讶地发现,当通过添加足量的适宜杀生物剂来降低电导率时,可显著地降低为了实现纸、纸板或硬纸板的期望干强度而需要的干和 / 或湿强度聚合物的消耗。

### 附图说明

[0036] 图 1 显示在造纸机上进行的实验中氧化还原电势 (图 1A)、pH 值 (图 1B) 和电导率 (图 1C) 对杀生物剂的剂量的依赖性。

[0037] 图 2 显示在造纸机上进行的实验,其中增加杀生物剂剂量立即导致电导率仅在 1 天内由约 2000  $\mu$  S/cm 显著降低到约 1500  $\mu$  S/cm。

[0038] 图 3 显示干和 / 或湿强度聚合物的性能依赖于纤维素材料的水相的电导率的依赖性。以考虑干和 / 或湿强度聚合物的 CMT、爆裂强度 (burst strength)、拉伸强度和剂量的增加的效率比表示干和 / 或湿强度聚合物的性能。

[0039] 发明详述

[0040] 在造纸机中利用氧化性杀生物剂与非氧化性杀生物剂两者来控制微生物活动有充分的文件记载。对于使用淀粉作为干和 / 或湿强度聚合物和使用合成的干和 / 或湿强度聚合物也有广泛的文献,所述干和 / 或湿强度聚合物可与施加在湿端和纸张的表面上两者的淀粉一起使用,或作为淀粉的完全或部分替代。

[0041] 本发明涉及使用有效杀生物剂 (例如氧化性和非氧化性微生物控制程序) 来不仅防止如在常规造纸中的粘液形成,而且防止将由废纸或损纸制成纸浆中存在的淀粉 (非离子 / 天然 / 阳离子 / 阴离子) 降解;以及组合使用干和 / 或湿强度聚合物、优选带有醛官能团的纤维素反应性聚合物以改进纸强度,特别是干强度和 / 或湿强度。

[0042] 已发现,例如通过将再循环废配料制成纸浆而释放的淀粉的微生物降解引起电导率的显著增加,特别是在部分或完全闭合的水回路中。此外,已发现,所述淀粉降解可借助适宜量的适宜杀生物剂 (淀粉酶控制) 来有效地防止。令人惊讶地,由此实现的电导率的降低提供了比常规干和 / 或湿强度聚合物 (例如乙醛酸化聚丙烯酰胺和带有醛官能团的其它纤维素反应性聚合物) 好得多的干和 / 或湿强度性能。

[0043] 本发明涉及使用杀生物剂 (例如氧化性和 / 或非氧化性杀生物剂) 作为第一步骤以防止淀粉被微生物活动降解 (淀粉酶控制),和使用干和 / 或湿强度聚合物以便改进纸、纸板或硬纸板的干和 / 或湿强度性质。

[0044] 因此,根据本发明的方法的特征在于两步式方法:1.) 避免纸板或纸制造机方法流中的微生物淀粉降解,通过 2.) 添加干和 / 或湿强度聚合物,由于通过步骤 1.) 实现的相

对较低的电导率而提供更好的性能。

[0045] 本发明的第一方面涉及以下的方法

[0046] - 用于处理用来制造纸的纤维素材料 ;和 / 或

[0047] - 用于制造纸产品 ;和 / 或

[0048] - 用于制造纸、纸板或硬纸板 ;和 / 或

[0049] - 用于增加纸、纸板或硬纸板的强度、优选干强度和 / 或湿强度 ;和 / 或

[0050] - 用于降低干和 / 或湿强度聚合物的消耗 ;

[0051] 所述方法在每一情况下包括下列步骤

[0052] (a) 将含有淀粉的含水纤维素材料制成纸浆 ;

[0053] (b) 通过用一或多种杀生物剂处理含有所述淀粉的所述含水纤维素材料来防止所述淀粉的至少一部分受到微生物降解,将所述杀生物剂至少部分地添加到稠浆料区域中的纤维素材料,其中所述纤维素材料具有至少 2.0% 的浆料稠度 ;和

[0054] (c) 任选地,将所述纤维素材料脱墨 ;

[0055] (d) 任选地,掺合所述纤维素材料 ;

[0056] (e) 任选地,漂白所述纤维素材料 ;

[0057] (f) 任选地,精制所述纤维素材料 ;

[0058] (g) 任选地,筛选和 / 或清洁所述稠浆料区域中的所述纤维素材料 ;

[0059] (h) 将优选具有最多 1,500,000g/mol、更优选最多 1,000,000g/mol、仍更优选最多 500,000g/mol 的重均分子量的干和 / 或湿强度聚合物添加到所述纤维素材料。

[0060] (i) 任选地,筛选和 / 或清洁薄浆料区域中的纤维素材料,即在将稠浆料稀释成稀浆料后进行 ;

[0061] (j) 任选地,由所述纤维素材料形成湿片材 ;

[0062] (k) 任选地,将所述湿片材排水 ;和

[0063] (l) 任选地,干燥排水的片材。

[0064] 在优选实施方案中,执行根据本发明的方法的造纸设备的水回路是再循环系统,即闭合系统。在另一优选实施方案中,执行根据本发明的方法的造纸设备的水回路是开放系统。

[0065] 优选地,步骤 (b) 与步骤 (a) 至少部分地同时执行或在步骤 (a) 之后执行。优选地,步骤 (h) 至少部分地在步骤 (a) 之后执行。优选地,步骤 (h) 至少部分地在步骤 (b) 之后执行。

[0066] 就本说明书而言,术语“未降解的淀粉”和表述“防止所述淀粉的至少一部分受到微生物降解”是指优选来源于废纸或损纸和制浆过程中的任何类型的淀粉优选基本上维持了其分子结构。这确实包括轻微程度的降解,但与常规工艺相比,在制浆和造纸工艺期间,未降解的淀粉的结构确实优选地实质上未发生变化(在微生物降解方面)。

[0067] 在优选实施方案中,根据本发明的方法包括将淀粉添加到纤维素材料的额外步骤。因此,在这一实施方案中,根据本发明处理的淀粉优选来源于两种来源:第一种来源是已经含有淀粉的起始材料,例如废纸,并且第二种来源是另外添加到纤维素材料的淀粉。另外添加的淀粉可为任何类型的淀粉,即天然淀粉、阴离子性淀粉、阳离子性淀粉、非离子性淀粉等。



[0068] 其可添加到在稠浆料区域中或稀浆料区域中的纤维素材料。当其在稠浆料区域中添加时,其优选于成浆池 (machine chest) 处添加,更优选添加到成浆池的出口。作为选择或另外地,淀粉可于施胶压制机 (size press) 处添加。在优选实施方案中,在数层多层纸、纸板或硬纸板之间将例如呈水溶液形式的淀粉喷雾。

[0069] 造纸的基本步骤为本领域技术人员已知。在这点上,可参照例如 C. J. Biermann, Handbook of Pulping and Papermaking, Academic Press ;第 2 版 (1996) ; J. P. Casey, Pulp and Paper, Wiley-Interscience ;第 3 版 (1983) ;和 E. Sjöström 等人, Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking (Springer Series in Wood Science), Springer ;第 1 版 (1999)。

[0070] 纸的原材料为纤维。对于本说明书而言,将“制浆”视为从例如回收 (废) 纸的纤维素材料分离适于造纸的纤维的工艺。

[0071] 现代造纸通常涉及 7 个基本操作 :1) 纤维预处理 ;2) 纤维掺合 ;3) 配料清洁和筛选 ;4) 浆液分布和计量 ;5) 通过机械手段形成纸幅并除水 ;6) 借助热将纸幅压实并除水 ;和 7) 借助纸的压延、施胶、涂布、上光或转化进行片材修整。

[0072] 实际上,制造纸、纸板或硬纸板的方法有很多变化形式。然而,所有这些变化形式都有共同点,即可将所有方法划分成下列部分,这些部分将在下文中被提及以界定根据本发明的方法的优选实施方案 :

[0073] (I) 在制浆之前进行的措施 ;

[0074] (II) 与制浆相关的措施 ;

[0075] (III) 在制浆之后但仍在造纸机外部进行的措施 ;

[0076] (IV) 在造纸机内部进行的措施 ;和

[0077] (V) 在造纸机之后进行的措施。

[0078] 通常,第 (I) 部分到第 (II) 部分涉及纤维素材料的稠浆料的处理,而在第 (III) 部分期间,通过用水稀释将纤维素材料由稠浆料转化成稀浆料,且因此第 (IV) 部分涉及纤维素材料的稀浆料的处理。在稀释之前、优选在步骤 (III) 期间进行测量的所有区域优选称为“稠浆料区域”,而剩余部分优选称为“稀浆料区域”。

[0079] 在本发明的优选实施方案中,在制造纸的方法的第 (I) 部分中,即在制浆之前,使用于将含有淀粉的纤维素材料制成纸浆的水与任选地作为含水组合物提供的杀生物剂的至少一部分接触。

[0080] 在本发明的另一优选实施方案中,在制造纸的方法的第 (II) 部分中,即在制浆过程中,使含有淀粉的纤维素材料与任选地作为含水组合物提供的杀生物剂的至少一部分接触。第 (II) 部分涵盖根据本发明的方法的步骤 (a),而一般并不认为将含有淀粉的纤维素材料供应到制浆装置 (制浆机) 中和从其中将所述材料去除属于制浆步骤本身,而是也至少部分地由第 (II) 部分涵盖。

[0081] 在本发明的又一优选实施方案中,在制造纸的方法的第 (III) 部分中,即在制浆之后但仍在造纸机外部使含有淀粉的纤维素材料与任选地作为含水组合物提供的杀生物剂的至少一部分接触。优选地,将杀生物剂添加到稠浆料区域中的含有淀粉的纤维素材料。

[0082] 优选地,制浆是造纸中的第一步骤,其中使纤维素材料与大量水接触,从而生成含水浆液,即纤维素纤维的含水悬浮液,也称为纸浆。所述纸浆形成用于制造纸或纸板的中间

纤维材料。

[0083] 制浆场所称为制浆机,即用于制造纤维素材料的含水分散液或悬浮液的反应容器。有时,制浆机也称为水力制浆机(hydrapulper 或 hydropulper)。

[0084] 在使用回收(废)纸作为造纸过程的起始材料的情况下,通常将适宜的回收(废)纸直接引入制浆机中。废纸也可与一定量的未用过的材料(virgin material)混合以改进纤维素材料的品质。

[0085] 对本说明书而言,术语“纤维素材料”是指包含纤维素的任何材料,包括回收(废)纸。此外,术语“纤维素材料”是指造纸工艺期间来源于回收(废)纸的所有中间产物和最终产物,例如纤维素材料的分散液或悬浮液、制成纸浆的纤维素材料、脱墨的纤维素材料、掺合的纤维素材料、漂白的纤维素材料、精制的纤维素材料、筛选的纤维素材料和最终的纸、纸板或硬纸板。因此,术语“纤维素材料”涵盖纸浆、浆液、污泥、浆料等。

[0086] 纤维素材料中所含淀粉未必来源于纤维素起始材料(再循环材料等)。全部量的纤维素起始材料也可为不含有任何淀粉的未用过的材料并且纤维素材料中所含淀粉也可能来源于另一来源,优选来源于从造纸机的湿端向制浆机供应再循环水的再循环单元。

[0087] 在优选实施方案中,含有淀粉的纤维素材料来源于废纸或损纸,但可与例如未用过的材料掺合(分别=>再循环纸浆和掺合纸浆)。

[0088] 在优选实施方案中,含有淀粉的纤维素材料(即用作起始材料的废纸或损纸)的淀粉含量基于干纤维素材料的重量为至少 0.1 重量%、更优选至少 0.25 重量%或至少 0.5 重量%或至少 0.75 重量%或至少 1.0 重量%或至少 1.5 重量%或至少 2.0 重量%或至少 3.0 重量%或至少 5.0 重量%或至少 7.5 重量%或至少 10 重量%或至少 15 重量%。

[0089] 在另一优选实施方案中,在造纸过程中,优选在稠浆料区域中将淀粉添加到纤维素材料,例如添加到未用过的材料。优选地,在形成纸幅并且排干水之前将一部分新添加的淀粉固定到纤维素纤维。由于从纸浆排出的至少一部分水的再循环而使得另一部分淀粉返回总体工艺的开始阶段。因此,淀粉未必来源于废纸,而是作为选择或另外地也可来源于方法本身。

[0090] 根据本发明,纤维素材料含有淀粉。对本说明书而言,术语“淀粉”是指通常用于造纸中的任何改性或未改性的淀粉。淀粉是由通过糖苷键接合在一起的大量葡萄糖单元组成的多糖碳水化合物。淀粉由所有绿色植物产生作为能量储备。淀粉由两种类型的分子构成:线性和螺旋的直链淀粉以及支化的支链淀粉。根据来源,天然淀粉一般含有 20% 到 25% 的直链淀粉和 75% 到 80% 的支链淀粉。通过物理、酶或化学处理天然淀粉,可制备各种改性淀粉,包括非离子性淀粉、阴离子性淀粉和阳离子性淀粉。

[0091] 优选地,纤维素材料中所含淀粉具有在 0.1 重量%到 95 重量%范围内的直链淀粉含量。

[0092] 在本发明的优选实施方案中,纤维素材料中所含淀粉为大体上纯的直链淀粉,即具有约 100 重量%的直链淀粉含量。在本发明的另一优选实施方案中,纤维素材料中所含淀粉为大体上纯的支链淀粉,即具有约 100 重量%的支链淀粉含量。在又一优选实施方案中,直链淀粉含量在  $22.5 \pm 20$  重量%范围内,而支链淀粉含量优选在  $77.5 \pm 20$  重量%范围内。

[0093] 在优选实施方案中,淀粉为非离子性淀粉,优选天然淀粉。在另一优选实施方案

中,淀粉为阴离子性淀粉。在又一优选实施方案中,淀粉为阳离子性淀粉。在再一优选实施方案中,淀粉含有两种电荷,即阴离子以及阳离子,而相对含量可被平衡,主要为阴离子电荷或主要为阳离子电荷。

[0094] 在优选实施方案中,优选在制浆之前,纤维素材料中所含淀粉具有至少 25,000g/mol 的重均分子量。

[0095] 在优选实施方案中,淀粉和纤维素材料的相对重量比(固体含量)在 1:(20±17.5) 或 1:(50±40) 或 1:(100±90) 或 1:(200±90) 或 1:(400±200) 或 1:(600±200) 或 1:(800±200) 范围内。

[0096] 本领域技术人员知道纤维素材料除含有纤维素外还可含有其它组分,例如用于化学和半化学制浆步骤的化学品、染料、漂白剂、填料等。

[0097] 如果没有另外明确说明,那么基于纤维素材料的百分比将被视为基于含有纤维素材料和淀粉的总体组合物(固体含量)。

[0098] 如果没有另外明确说明,那么对本说明书而言,术语“造纸工艺”或“制造纸的方法”是指纸的制造以及纸板和硬纸板的制造。

[0099] 对本说明书而言,来源于回收(废)纸的用于制造纸、纸板和/或硬纸板的纤维素起始材料称为“再循环材料”,而新鲜的起始材料称为“未用过的材料”。也可使用未用过的材料和再循环材料的掺合物作为造纸工艺的起始材料,其在本文中称为“掺合材料”。此外,纤维素起始材料也可为“损纸”或“涂布的损纸”(凹陷材料),对本说明书而言,其应由术语“再循环材料”涵盖。

[0100] 对本说明书而言,来源于未用过的材料、再循环材料或掺合材料的纸浆分别称为“未用过的纸浆”、“再循环纸浆”和“掺合纸浆”。

[0101] 通常,在机械制浆步骤期间将水添加到纤维素材料,即添加到未用过的材料、再循环材料或掺合材料,以产生各自的纤维素纸浆,即未用过的纸浆、再循环纸浆或掺合纸浆。各自的纸浆一般为纤维素材料的纤维含水分散液或纤维含水悬浮液。

[0102] 机械制浆工艺通常是通过使纤维素材料暴露于机械力、更具体地说剪切力来执行。

[0103] 根据本发明,杀生物剂存在于制浆步骤期间和/或在制浆步骤之后、优选在制浆步骤之后不久添加。来自废纸的微生物也在废纸中所含淀粉的降解中发挥作用,特别是当废纸存储数天或数月并且在这一存储时间期间经受微生物活动时。在制浆期间用杀生物剂处理废纸不能逆转在废纸存储期间由微生物活动引起的对淀粉的效应。然而,在制浆期间,此时纸与工艺水接触,微生物的生长条件显著地改进,本发明人已发现在工艺的这一阶段添加杀生物剂是有利的。由于微生物引起的降解所需时间一般为数分钟以上,因此本发明人已发现在制浆之后不久添加杀生物剂也是足够的。

[0104] 出于这一目的,使含有淀粉的纤维素材料,即未用过的材料、再循环材料或掺合材料,与杀生物剂接触。如果杀生物剂是在制浆步骤之后不久添加,那么其优选在已完成制浆步骤之后 1 到 60 分钟添加到纤维素材料。

[0105] 为了用根据本发明的杀生物剂处理含有淀粉的纤维素材料,对于本领域技术人员显而易见的是,在制浆步骤(a)期间的任何时间,即在已开始制浆后,或在已完成制浆之后不久将杀生物剂总量(总流入量)的至少一部分添加到含有淀粉的纤维素材料。杀生物剂

可连续地或不连续地添加。

[0106] 对本说明书而言,术语“连续地”意指将一定量(流入量)的特定剂量的杀生物剂不中断地添加到含有淀粉的纤维素材料。

[0107] 对本说明书而言,术语“不连续地”在本文中意指借助预定长度的脉冲将杀生物剂添加到含有淀粉的纤维素材料,所述脉冲由在这一进料点不添加杀生物剂的时期中断。

[0108] 本领域技术人员意识到造纸工艺本身通常为连续工艺。因此,将添加到纤维素材料的杀生物剂、干和/或湿强度聚合物和其它添加剂各自的任何“量”或“剂量”是指所述杀生物剂、干和/或湿强度聚合物和其它添加剂为了实现其在纤维素材料流中的期望的预定局部浓度分别的各自的“流入量”。所述流入量可为连续或不连续的。因此,当将杀生物剂、干和/或湿强度聚合物和其它添加剂分别的“量”或“剂量”划分成于不同位置和/或在不同工艺步骤期间添加到纤维素材料的部分时,每一部分是指所述杀生物剂、干和/或湿强度聚合物和其它添加剂为了实现其期望预定局部浓度(即在其进料点下游)分别的部分流入量。

[0109] 通常,在制浆步骤之前和/或在制浆步骤期间将水添加到纤维素材料,即添加到未用过的材料、再循环材料或掺合材料。杀生物剂总量(总流入量)的至少一部分可溶解、分散或悬浮于用于将含有淀粉的纤维素材料(即未用过的材料、再循环材料或掺合材料)重新制成纸浆的所述水中。

[0110] 在这一实施方案中,杀生物剂和用于制浆的水可在开始制浆之前已互相接触。

[0111] 在根据本发明的优选实施方案中,杀生物剂在开始制浆之前至少 10min 或至少 30min 或至少 60min 或至少 120min 或至少 150min 或至少 180min 或至少 210min 或至少 240min 或至少 300min 或至少 360min 或至少 420min 或至少 480min 与用于制浆的水接触。

[0112] 通常,制浆步骤(a)可能耗费几分钟到几小时。在另一优选实施方案中,在制浆时期期间将杀生物剂总量(总流入量)的至少一部分添加到纤维素材料。

[0113] 对本说明书而言,术语“制浆时期”定义为执行制浆步骤的总时间。

[0114] 例如,在制浆步骤耗费 1 小时的总时间(制浆时期)的情况下,可于任何时间点或在任何时间间隔期间(例如,在已开始制浆步骤之后最长 120 分钟)将杀生物剂不连续地或连续地添加到制浆机。

[0115] 在根据本发明的方法的步骤(b)中,用一或多种至少部分地添加到稠浆料区域中的纤维素材料的杀生物剂处理含有淀粉的纤维素材料,其中所述纤维素材料具有至少 2.0% 的浆料稠度,优选地从而防止至少一部分淀粉受到微生物降解。在优选实施方案中,步骤(b)与根据本发明的方法的步骤(a)至少部分地同时执行,即在制浆期间执行杀生物剂处理。在另一优选实施方案中,步骤(b)在已完成步骤(a)后执行。本领域技术人员认识到,根据本发明,步骤(a)与(b)的任何完全或部分时间重叠都有可能。

[0116] 在优选实施方案中,在制浆步骤(a)期间将总量(总流入量)的杀生物剂不连续地或连续地添加到纤维素材料;即在制浆步骤(a)期间将 100 重量%总量(总流入量)的杀生物剂添加到纤维素材料,即添加到未用过的材料、再循环材料或掺合材料。

[0117] 在另一优选方法中,其它部分的杀生物剂可于任何适宜位置于任何时间(优选在已开始制浆步骤(a)之后最长 480min)添加以避免淀粉的降解。这一实施方案包括在制浆步骤(a)期间或优选在已完成制浆之后最长 60 分钟添加其它部分的杀生物剂。在优选实

实施方案中,于任何时间,优选在已完成制浆步骤(a)之后最长60分钟将杀生物剂总量(总流入量)的至少一部分添加到含有淀粉的纤维素材料。

[0118] 在优选实施方案中,在造纸设备上于至少2个不同进料点、更优选至少3个不同进料点且仍更优选至少4个不同进料点将一或多种杀生物剂添加到纤维素材料,其中可于各进料点添加相同或不同的杀生物剂或杀生物剂组合。

[0119] 根据本发明的方法,步骤(b)优选通过消除原本能够降解淀粉的微生物(淀粉酶控制)用于避免纤维素材料中所含淀粉降解的目的。

[0120] 在优选实施方案中,在连续操作的造纸设备上将一或多种杀生物剂不连续地添加到纤维素材料。优选借助脉冲进料率添加一或多种杀生物剂,即纤维素材料中杀生物剂的局部浓度峰值达到消除微生物所必需的临界局部浓度,从而有效地防止淀粉受到降解。换言之,通过杀生物剂进料点的纤维素材料以预定的间隔(杀生物剂间隔)短暂地局部富集杀生物剂,所述预定的间隔由不局部添加杀生物剂的间隔(被动间隔)中断。

[0121] 优选地,杀生物剂间隔通常持续至少约2分钟,但也可持续例如最长约120分钟。优选地,在24h期间借助至少4个、8个、12个、16个、20个、30个、40个、50个、60个、70个或70个以上由各自数量的被动间隔互相隔开的杀生物剂间隔在连续操作的造纸设备上将杀生物剂添加到纤维素材料,其中在每一杀生物剂间隔期间都达到纤维素材料中杀生物剂的期望和预定的局部浓度。

[0122] 在另一优选实施方案中,在连续操作的造纸设备上将一或多种杀生物剂连续地添加到纤维素材料。

[0123] 优选地,于至少两个位于互相下游的进料点将杀生物剂添加到纤维素材料。例如,于第一进料点和位于第一进料点下游的第二进料点添加杀生物剂。根据杀生物剂在纤维素材料中的半衰期和分布,通过第二进料点的纤维素材料可能已经局部地含有已于上游第一进料点添加的杀生物剂。因此,于第二进料点局部添加的杀生物剂的量可低于于第一进料点局部添加的量以达到消除微生物所必需的纤维素材料中杀生物剂的相同的期望和预定的局部浓度,从而有效地防止淀粉受到降解。

[0124] 在造纸设备的第(I)部分和/或第(II)部分中以及任选地也在第(III)部分和/或第(IV)部分中,更优选在包含造纸机的造纸设备的第(I)部分和/或第(II)部分中以及在第(IV)部分中添加优选杀生物剂、更优选氧化性双组分杀生物剂,其中第(I)部分包括在制浆之前进行的措施;第(II)部分包括与制浆相关的措施;第(III)部分包括在制浆之后但仍在造纸机外部进行的措施;并且第(IV)部分包括在造纸机内部进行的措施。

[0125] 至少一部分杀生物剂优选在制浆步骤(a)期间或之后不久添加。如果在制浆步骤(a)期间最初添加的杀生物剂在后续步骤中未完全去除或消耗,那么杀生物剂也存在于制浆步骤(a)之后的工艺步骤(c)、(d)、(e)、(f)和(g)(如果有)中。

[0126] 在优选实施方案中,在步骤(c)、(d)、(e)、(f)和/或(g)中的任一步骤期间将杀生物剂总量(总流入量)剩余部分的至少一部分添加到纤维素材料。例如,杀生物剂总量(总流入量)的50重量%可在制浆步骤(a)之前和/或期间连续地或不连续地添加,并且杀生物剂总量(总流入量)的剩余50重量%可在工艺步骤(c)、(d)、(e)、(f)和/或(g)之前、期间和/或之后连续地或不连续地添加。

[0127] 如果在步骤(b)期间和任选地在制浆步骤(a)之后的工艺步骤(c)、(d)、(e)、(f)

和 (g) (如果有) 中添加的杀生物剂在后续步骤中未完全去除, 那么所述杀生物剂也存在于造纸机中。

[0128] 制浆工艺中可发现各种各样的微生物。每种类型的纸浆都具有其特有的微生物特性。通常, 在造纸中观察到的微生物是细菌、酵母和真菌的菌种; 存在藻类和原生动物, 但很少引起问题。由微生物引起的问题可能非常不同。众所周知的问题是形成粘液和腐蚀。

[0129] 下列细菌属的菌种属于纸浆的一般污染物: 无色杆菌属 (*Achromobacter*)、放线菌属 (*Actinomycetes*)、产气杆菌属 (*Aerobacter*)、产碱杆菌属 (*Alcaligenes*)、芽孢杆菌属 (*Bacillus*)、贝日阿托菌属 (*Beggiatoa*)、铁细菌属 (*Crenothrix*)、脱硫弧菌属 (*Desulphovibrio*)、黄杆菌属 (*Flavobacterium*)、披毛菌属 (*Gallionella*)、纤毛菌属 (*Leptothrix*)、假单胞菌属 (*Pseudomonas*)、浮游球衣菌属 (*Sphaerotilus*) 和硫杆菌属 (*Thiobacillus*)。产碱杆菌属、芽孢杆菌属和黄杆菌属以及酵母、丛梗孢属 (*Monilia*) 的菌种会引起粉红色粘液。红色或褐色粘液是由形成氢氧化铁的细菌 (即铁细菌属、披毛菌属和纤毛菌属的菌种) 引起。硫杆菌属和贝日阿托菌属的菌种是腐蚀性细菌, 因为它们会将硫化物氧化成硫酸。出于相反原因, 脱硫弧菌属的菌种也是腐蚀性细菌。脱硫弧菌属的菌种将硫酸盐还原成硫化氢, 所述硫化氢与金属相互作用, 从而引起腐蚀。金属硫化物也是黑色, 这是硫酸盐还原细菌的另一种不想要的影晌。

[0130] 在制浆系统中最频繁地发现下列真菌属的菌种: 曲霉属 (*Aspergillus*)、担子菌属 (*Basidiomycetes*)、头孢菌属 (*Cephalosporium*)、分枝孢子菌属 (*Cladosporium*)、栗蕈寄生菌属 (*Endomyces*)、拟内孢霉菌属 (*Endomyopsis*)、毛霉属 (*Mucor*)、青霉属 (*Penicillium*) 和木霉属 (*Trichoderma*)。头孢菌属和分枝孢子菌属引起木材上的蓝斑。

[0131] 最后, 可从纸浆中分离出下列酵母属的菌种: 丛梗孢属、芽霉菌属 (*Pullularia*)、红酵母属 (*Rhodotorula*) 和酵母属 (*Saccharomyces*)。关于进一步细节, 可参见 H. W. Rossmore, *Handbook of Biocide and Preservative Use, Chapter Paper and Pulp*, Chapman&Hall, 1995。

[0132] 表达 (expriming) 淀粉酶且因此引起淀粉降解的最主要菌种包括放线菌属、产气杆菌属、芽孢杆菌属、贝日阿托菌属、脱硫弧菌属、黄杆菌属、披毛菌属、纤毛菌属、假单胞菌属、硫杆菌属; 曲霉属、担子菌纲 (*Basidiomycetes*)、头孢菌属、栗蕈寄生菌属、拟内孢霉菌属、毛霉属、青霉属; 芽霉菌属和酵母属。

[0133] 因此, 根据本发明添加杀生物剂的目的基本上是消除一或多种上述微生物的目的并且优选相应地调适杀生物剂的剂量。

[0134] 杀生物剂可为气态、固体或液体; 有机物或无机物; 氧化性或非氧化性的。

[0135] 杀生物剂可以其原样 (in substance) 采用, 或以适宜的溶剂、优选水稀释, 以溶液或分散液、悬浮液或乳液的方式采用。

[0136] 杀生物剂可为单组分杀生物剂、双组分杀生物剂或多组分杀生物剂。

[0137] 杀生物剂优选具有相对较短的半衰期, 即相对快速地分解, 从而损失其杀生物作用。当采用两种或更多种杀生物剂的组合时, 所述组合内至少一种杀生物剂的半衰期优选相对较短。优选地, 在根据本发明的方法的条件 (温度、pH 等) 下, 杀生物剂的半衰期不超过 24h 或不超过 18h 或不超过 12h, 更优选不超过 10h, 仍更优选不超过 8h, 再更优选不超过 6h, 最优选不超过 4h 且尤其不超过 2h。给定杀生物剂的半衰期可容易地通过常规实验

优选在根据本发明的方法的一般条件下测定。

[0138] 已令人惊讶地发现,具有相对较短半衰期的杀生物剂在通过消除微生物以防止淀粉降解方面有效,所述微生物原本会分解淀粉,但所述杀生物剂不会在废水系统中引起问题,所述废水系统通常也依赖于不应被杀生物剂消除的微生物。此外,已令人惊讶地发现,具有相对较短半衰期的杀生物剂可以相对较高浓度采用,而不会引起与废水处理有关的重大问题。

[0139] 在美国,用于制造用于与食物接触的纸和纸板的杀生物剂必须在美国食品与药品管理局 (US Food and Drug Administration (FDA)) 的核准清单上。

[0140] 在优选实施方案中,杀生物剂选自氧化性和非氧化性杀生物剂。

[0141] 氧化性杀生物剂的实例包括单组分系统,例如  $\text{ClO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  或  $\text{NaOCl}$ ; 和包含例如下列的双组分系统:含氮化合物(优选无机铵盐)与氧化剂(优选卤素来源,更优选氯来源,最优选次氯酸或其盐)的组合,例如  $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NaOCl}$  或  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NaOCl}$ ; 和包含例如下列的双组分系统:有机杀生物剂与氧化剂(优选卤素来源,更优选氯来源,最优选次氯酸或其盐)的组合,例如溴氯-5,5-二甲基咪唑烷-2,4-二酮 (BCDMH)/ $\text{NaOCl}$  或二甲基乙内酰脲 (DMH)/ $\text{NaOCl}$ 。

[0142] 在特别优选的实施方案中,杀生物剂是氧化性双组分杀生物剂,其中第一组分是含氮化合物,优选选自氨、胺、氮的无机或有机盐和胺的无机或有机盐;并且第二组分是卤素来源,优选氯来源。组合  $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NaOCl}$  或  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NaOCl}$  是特别优选的氧化性杀生物剂。

[0143] 优选含氮化合物包括铵盐、甲胺、二甲胺、乙醇胺、乙二胺、二乙醇胺、三乙醇胺、十二烷基乙醇胺、十六烷基乙醇胺、油酸乙醇胺、三亚乙基四胺、二丁胺、三丁胺、谷氨酰胺、二月桂胺、二硬脂胺、牛脂-甲胺 (tallow-methylamine)、椰油-甲胺 (coco-methylamine)、n-乙酰基葡萄糖胺、二苯胺、乙醇甲胺、二异丙醇胺、n-甲基苯胺、n-己基-n-甲胺、n-庚基-n-甲胺、n-辛基-n-甲胺、n-壬基-n-甲胺、n-癸基-n-甲胺、n-十二烷基-n-甲胺、n-十三烷基-n-甲胺、n-十四烷基-n-甲胺、n-苄基-n-甲胺、n-苯乙基-n-甲胺、n-苯丙基-n-甲胺、n-烷基-n-乙胺、n-烷基-n-羟基乙胺、n-烷基-n-丙胺、n-丙基庚基-n-甲胺、n-乙基己基-n-甲胺、n-乙基己基-n-丁胺、n-苯乙基-n-甲胺、n-烷基-n-羟基丙胺、n-烷基-n-异丙胺、n-烷基-n-丁胺和 n-烷基-n-异丁胺、n-烷基-n-羟基烷基胺、胍、脲、胍、双胍、聚胺、伯胺、仲胺、环胺、二环胺、低环胺 (oligocyclic amine)、脂肪族胺、芳香族胺、含有伯氮和仲氮的聚合物。铵盐的实例包括溴化铵、碳酸铵、氯化铵、氟化铵、氢氧化铵、碘化铵、硝酸铵、磷酸铵和氨基磺酸铵。优选含氮化合物是溴化铵和氯化铵。

[0144] 优选氧化剂包括氯、碱金属和碱土金属次氯酸盐、次氯酸、氯化异氰脲酸盐、溴、碱金属和碱土金属次溴酸盐、次溴酸、氯化溴、卤化乙内酰脲、臭氧和过氧化物,例如碱金属和碱土金属过硼酸盐、碱金属和碱土金属过碳酸盐、碱金属和碱土金属过硫酸盐、过氧化氢、过羧酸和过乙酸。特别优选的卤素来源包括碱与卤素的反应产物,例如次氯酸和其盐。优选的次氯酸盐包括  $\text{LiOCl}$ 、 $\text{NaOCl}$ 、 $\text{KOCl}$ 、 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  和  $\text{Mg}(\text{OCl})_2$ , 其优选以水溶液形式提供。优选的无机氮盐包括但不限于  $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Br}$ 、 $\text{NH}_4\text{I}$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{IO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{SH}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。优选的有机氮盐包括但不限于  $\text{NH}_4\text{OCONH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$  和  $\text{HCO}_2\text{NH}_4$ 。胺可为伯胺或仲胺或酰胺的胺部分;例如脲,或其烷基衍生物,例如 N-N'-二甲基脲或 N'-N'-二甲基

脲。NH<sub>4</sub>Br 和 NaOCl 的组合是特别优选的并且是例如由 US 7,008,545、EP-A 517 102、EP 785 908、EP 1 293 482 和 EP 1 734 009 得知。优选地,所述第一组分与第二组分的相对摩尔比在下列范围内:100:1 到 1:100、更优选 50:1 到 1:50、仍更优选 1:20 到 20:1、再更优选 1:10 到 10:1、最优选 1:5 到 5:1 且尤其为 1:2 到 2:1。

[0145] 与强氧化剂相比,这一类型杀生物剂,即铵盐与次氯酸或其盐的组合,具有特别的优势。

[0146] 多年来,造纸工业一直使用强氧化剂来控制微生物种群。维持有效的氧化剂水平并不总是容易的或在经济上可行的,因为纸工艺流对氧化剂表现出相当高并且可变的“需求”。这一需求是因所述工艺中存在有机材料,例如纤维、淀粉和其它胶态或粒状有机材料。这些有机材料与氧化剂反应并消耗氧化剂,使其控制微生物种群的有效性大大降低。为了实现氧化剂在高需求系统(例如造纸机)中的有效残留,必须过度加入氧化剂以超过系统需求。过度加入强氧化剂不仅导致较高处理成本,而且也会对造纸系统造成许多不利副作用。这些副作用包括增加染料消耗和其它昂贵的湿端添加剂(例如,荧光增白剂和施胶剂)、增加腐蚀速率和缩短毛毡寿命(felt life)。一些氧化剂也会大幅增加造纸工艺中产生的卤化有机化合物(AOX)的量。此外,过多残留的某些氧化剂可能足以控制大量流体中的微生物种群,但因穿透生物膜基质受限而对控制生物膜无效。

[0147] 相对于强氧化剂,通过在特定反应条件下掺合铵盐(例如溴化铵溶液)与例如次氯酸钠和磨机淡水而产生的杀生物剂可称为弱氧化剂。杀生物剂是现场制造并立即给予造纸系统。所需剂量取决于若干因素,包括淡水使用、水再循环和还原剂的存在。这一类型杀生物剂因此具有相对较短的半衰期,因而不会累积,所述累积可引起废水处理相关问题。此外,其不具过度攻击性,即不会氧化其它纤维素材料成分,但对微生物具有相对选择性。

[0148] 这一类型氧化性单组分或双组分杀生物剂可单独采用,或优选地,特别是在起始材料包含再循环纸浆时,与非氧化性杀生物剂组合采用。

[0149] 非氧化性杀生物剂的实例包括但不限于季铵化合物、苜基-C<sub>12-16</sub>-烷基二甲基氯化物(ADBAC)、聚六亚甲基双胍(双胍)、1,2-苯并异噻唑-3(2H)-酮(BIT)、溴硝丙二醇(BNPD)、双(三氯甲基)砒、二碘甲基对甲苯基砒、砒、溴硝丙二醇/季铵化合物、苜基-C<sub>12-16</sub>-烷基二甲基氯化物(BNPD/ADBAC)、溴硝丙二醇/二癸基二甲基氯化铵(BNPD/DDAC)、溴硝丙二醇/5-氯-2-甲基-2H-异噻唑-3-酮/2-甲基-2H-异噻唑-3-酮(BNPD/Iso)、NABAM/二甲基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸钠-N,N-二硫代氨基甲酸钠(NABAM)、甲基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸钠、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(CMIT)、2,2-二溴-2-氰基乙酰胺(DBNPA)、DBNPA/溴硝丙二醇/iso(DBNPA/BNPD/Iso)、4,5-二氯-2-正辛基-3-异噻唑啉-3-酮(DCOIT)、二癸基二甲基氯化铵(DDAC)、二癸基二甲基氯化铵、烷基二甲基苜基氯化铵(DDAC/ADBAC)、十二烷基胍单盐酸盐/季铵化合物、苜基-C<sub>12-16</sub>-烷基二甲基氯化物(DGH/ADBAC)、十二烷基胍单盐酸盐/亚甲基二硫氰酸酯(DGH/MBT)、戊二醛(gluteraldehyde, Glut)、戊二醛/季铵化合物/苜基椰油烷基二甲基氯化物(Glut/coco)、戊二醛/二癸基二甲基氯化铵(Glut/DDAC)、戊二醛/5-氯-2-甲基-2H-异噻唑-3-酮/2-甲基-2H-异噻唑-3-酮(Glut/Iso)、戊二醛/亚甲基二硫氰酸酯(Glut/MBT)、5-氯-2-甲基-2H-异噻唑-3-酮/2-甲基-2H-异噻唑-3-酮(Iso)、亚甲基二硫氰酸酯(MBT)、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(MIT)、甲胺环氧乙烷(甲胺环氧乙烷)、



溴化钠 (NaBr)、硝基次甲基三甲醇、2-正辛基-3-异噻唑啉-3-酮 (OIT)、双(三氯甲基)砒/季铵化合物、苜基-C<sub>12-16</sub>-烷基二甲基氯化物(砒/ADBAC)、氯氧三嗪(symclosene)、特丁津(terbutylazine)、棉隆(dazomet)(硫酮)、四(羟基甲基)硫酸磷(2:1)(THPS)和对-[(二碘甲基)磺酰基]甲苯(甲苯基砒)和其混合物。

[0150] 本领域技术人员知道可采用单一杀生物剂或单一的多组分杀生物剂或不同杀生物剂的组合。

[0151] 在本发明的特别优选的实施方案中,优选当起始材料包含再循环纸浆和另外的杀生物剂时,杀生物剂是杀生物剂系统,其优选包含第一杀生物剂,所述第一杀生物剂由无机铵盐与卤素来源的组合构成,所述卤素来源优选氯来源,更优选次氯酸或其盐;和所述另外的杀生物剂优选选自非氧化性和/或有机杀生物剂,优选非氧化性有机杀生物剂。对本说明书而言,除非另有明确说明,否则步骤(b)中所提及的一或多种杀生物剂可涵盖所述另外的杀生物剂(如果存在的话)。

[0152] 在优选实施方案中,非氧化性杀生物剂包含溴硝丙二醇(BNPD)和至少一种选自由下列组成的组的异噻唑啉酮化合物(Iso):1,2-苯并异噻唑-3(2H)-酮(BIT)、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(CMIT)、4,5-二氯-2-正辛基-3-异噻唑啉-3-酮(DCOIT)、甲基-4-异噻唑啉-3-酮(MIT)、2-正辛基-3-异噻唑啉-3-酮(OIT);和/或选自双(三氯甲基)砒和二碘甲基对甲苯基砒的砒。特别优选组合溴硝丙二醇/5-氯-2-甲基-2H-异噻唑-3-酮/2-甲基-2H-异噻唑-3-酮(BNPD/Iso)。在另一优选实施方案中,非氧化性杀生物剂包含带有季铵离子的化合物与溴硝丙二醇(BNPD)的组合或与选自双(三氯甲基)砒和二碘甲基对甲苯基砒的砒的组合。当杀生物剂在稠浆料中的停留时间相对较长时,特别优选的是优选包含氧化性杀生物剂和非氧化性杀生物剂的杀生物剂系统,所述停留时间是从将杀生物剂添加到纤维素材料时的时间点直到纤维素材料进入造纸机时的时间点的时间。在优选实施方案中,当所述停留时间为至少1h或至少2h或至少4h或至少6h或至少8h或至少10h时,采用包含第一和另外的杀生物剂的上述杀生物剂系统。

[0153] 当起始材料包含再循环纸浆时,特别优选所述杀生物剂系统。然而,当起始材料基本上由未用过的纸浆组成时,优选省略添加另外的杀生物剂。

[0154] 当采用所述杀生物剂组合时,将至少一部分第一杀生物剂优选添加到制浆机稀释水,同时将另外的杀生物剂优选添加到制浆机的出口和/或纤维的澄清入口。

[0155] 在工艺步骤(c)到(g)之前、期间或之后和/或在已将纤维素材料供应到造纸机后,也可将本质上不同于步骤(b)的杀生物剂(第一杀生物剂)的另一单组分或双组分杀生物剂(另外的杀生物剂)添加到含有(未降解的)淀粉的纤维素材料。

[0156] 在优选实施方案中,在步骤(c)、(d)、(e)、(f)和/或(g)中的任一步骤之后,将杀生物剂(第一杀生物剂)和/或另一杀生物剂(另外的杀生物剂)总量(总流入量)剩余部分的至少一部分添加到纤维素材料,即于造纸机处添加。例如,可在制浆步骤(a)之前和/或期间和/或在工艺步骤(c)、(d)、(e)、(f)和/或(g)之后不连续地或连续地添加第一杀生物剂总量(总流入量)的50重量%,并且可于造纸机处不连续地或连续地添加第一杀生物剂总量(总流入量)的剩余50重量%。

[0157] 在优选实施方案中,于造纸机的湿端、优选于网状部分将另外的杀生物剂(即第一杀生物剂的另一部分和/或本质上不同于第一杀生物剂的另外的杀生物剂)添加到含有

(未降解的)淀粉的纤维素材料。在优选实施方案中,于成浆池或混合池(mixing chest)或于调节箱或于造纸机的恒定部分添加所述另外的杀生物剂。在优选实施方案中,将所述另外的杀生物剂的至少一部分添加到造纸设备的一或多条水流,所述水流选自由下列组成的组:制浆机稀释水、白水(例如白水1和/或白水2)、澄清喷淋水、清滤液和澄清入口。特别优选将所述另外的杀生物剂的至少一部分添加到制浆机稀释水。

[0158] 一或多种杀生物剂的剂量取决于其抗微生物功效。根据本发明,杀生物剂的给予量足以防止纤维素材料中所含淀粉的大量降解。给定杀生物剂的适宜剂量可通过常规实验或通过比较添加杀生物剂之前和之后的微生物数量来确定(需要考虑杀生物剂通常需要一些时间来消除微生物)。

[0159] 在造纸工艺期间添加杀生物剂已为人所知多年。在纸浆和造纸工艺中存在微生物是不可避免的,因此,应采取措施来控制其生长和数量。试图杀灭所有微生物是不现实的。相反地,目标通常是控制或抑制微生物繁殖且因此减弱其代谢活动。

[0160] 在制造纸、纸板或硬纸板的常规方法中,粘液的聚集是必须减弱微生物生长和微生物活动的最重要指标之一。在制造纸、纸板或硬纸板的常规方法中,添加杀生物剂通常是出于避免粘液形成、腐蚀和/或湿端破坏、控制湿端沉积或控制气味的常规目的,而不是出于通过消除原本能够降解纤维素材料中所含淀粉的微生物来避免所述淀粉受到微生物降解的目的,目的在于如下文所述稍后将这种淀粉与聚合物一起(重新)固定。

[0161] 上述常规目的需要相对较低量的杀生物剂,仅使得整体造纸设备的相对较小部分受到抗微生物控制。相比之下,根据本发明的避免淀粉降解,即部分或完全消除能够降解淀粉的微生物(淀粉酶控制),通常需要显著更高量/浓度的杀生物剂。如实验部分中所进一步显示,根据本发明优选采用以避免淀粉降解的杀生物剂的量是常规用于常规目的造纸工艺中的杀生物剂的量的至少2倍、优选至少3倍。此外,优选在根据本发明的方法中通过于位于造纸设备的各部分中的各进料点给予杀生物剂以避免任何位置的淀粉降解所实现的杀生物剂分布并不是常规的。例如,根据目前作为造纸用微生物控制剂前体销售的水性溴化铵组合物的产品说明书,推荐剂量仅在150-600g/t干纤维之间变化,活性含量为35%,这对应于每吨干纤维仅210g溴化铵的最大剂量。然而,通过所述常规杀生物剂处理,即通过210g/t干纤维且不于其它位置添加另外的杀生物剂,造纸设备的剩余部分中所含淀粉仍然会受到显著地降解。

[0162] 在根据本发明的方法的优选实施方案中,步骤(b)涉及通过用足量的适宜杀生物剂处理含有淀粉的纤维素材料来降低纤维素材料中所含且能够降解淀粉的微生物的含量。

[0163] 在根据本发明的方法的另一优选实施方案中,步骤(b)涉及通过用足量的适宜杀生物剂处理含有淀粉的纤维素材料来部分或完全地避免、防止、抑制或减少纤维素材料中所含且能够降解淀粉的微生物造成的淀粉降解。

[0164] 在根据本发明的方法的另一优选实施方案中,步骤(b)涉及通过用足量的适宜杀生物剂处理含有淀粉的纤维素材料对抗纤维素材料中所含且能够降解淀粉的微生物造成的降解来以部分或完全地保存淀粉。

[0165] 纤维素材料中所含淀粉的降解可通过测量各种参数来监测,所述参数例如pH值、电导率、ATP(三磷酸腺苷)含量、氧化还原电势和消光率。与常规杀生物剂处理相比,需要在整个系统中显著地降低微生物活动。因此,就对于防止淀粉降解的效果来说,给定量的给

定杀生物剂的功效可通过常规实验来研究,即通过在足够的平衡期(通常至少3天,优选1周或1个月)后监测pH值、电导率、ATP含量、氧化还原电势和/或消光率(碘测试)并且比较无杀生物剂处理的情形与有杀生物剂处理的情形来研究。

[0166] 本领域技术人员完全意识到,造纸设备包含添加较多或较少淡水(分别为开放系统和闭合系统)的水回路。在制浆步骤(a)时或之前使纤维素材料与工艺水接触,当稠浆料转化成稀浆料时,通过添加工艺水来进一步稀释所述纤维素材料,并且在造纸机上形成片材处从工艺水中分离所述纤维素材料。工艺水经由水回路返回(再循环)以降低淡水的消耗。水回路中的工艺水的参数通常是平衡的,所述平衡受到下列因素影响:系统大小、淡水的添加量、起始材料的性质、添加剂的性质和量等。

[0167] 在本发明的优选实施方案中,使执行根据本发明的方法的连续操作的造纸设备的工艺水至少部分地再循环。优选地,使至少5vol.%或至少10vol.%或至少25vol.%或至少50vol.%或至少75vol.%或至少90vol.%的工艺水再循环,即添加的淡水优选总计为最多95vol.%或最多90vol.%或最多75vol.%或最多50vol.%或最多25vol.%或最多10vol.%。

[0168] 当例如通过在不同位置添加较高量的杀生物剂来改变根据本发明的工艺条件时,一些参数自发地局部改变并且在数小时或数天内在整个系统中达到平衡,例如氧化还原电势,ATP水平和氧还原电势(ORP),而其它参数通常需要更多时间来平衡,例如pH值和电导率。

[0169] 通常,不期望的淀粉降解导致含水纤维素材料的pH值降低。因此,可通过测量纤维素材料的水相的pH值来监测通过杀生物剂处理消除微生物对淀粉降解的有效防止。优选地,在根据本发明的方法的步骤(b)中将一或多种杀生物剂连续地或不连续地以一定量添加到纤维素材料,使得在连续操作的造纸设备上处理1个月后,优选处理两个月后,与在首次添加杀生物剂之前或在开始添加高于常规用量的杀生物剂之前立即优选在相同位置,优选在造纸机的湿端入口测量的pH值相比,即与微生物已正在降解淀粉从而引起pH值降低的情形相比,已使纤维素材料的水相的pH值增加了至少0.2pH单位、或至少0.4pH单位、或至少0.6pH单位、或至少0.8pH单位、或至少1.0pH单位、或至少1.2pH单位、或至少1.4pH单位、或至少1.6pH单位、或至少1.8pH单位、或至少2.0pH单位、或至少2.2pH单位、或至少2.4pH单位。优选地,在根据本发明的方法的步骤(b)中将一或多种杀生物剂连续地或不连续地以一定量添加到纤维素材料,使得在连续操作的造纸设备上处理1个月后,优选处理两个月后,与含有起始材料(分别为未用过的纸浆和再循环纸浆)以及直到所述纤维素材料到达造纸机的湿端入口以相应浓度添加到所述纤维素材料的所有添加剂的组合物的pH值相比,已使在造纸机的湿端入口测量的纤维素材料的水相的pH值降低了不超过2.4pH单位、或不超过2.2pH单位、或不超过2.0pH单位、或不超过1.8pH单位、或不超过1.6pH单位、或不超过1.4pH单位、或不超过1.2pH单位、或不超过1.0pH单位、或不超过0.8pH单位、或不超过0.6pH单位、或不超过0.4pH单位、或不超过0.2pH单位。

[0170] 通常,不期望的淀粉降解也会导致含水纤维素材料的电导率增加。因此,可通过测量纤维素材料的水相的电导率来监测通过杀生物剂处理消除微生物对淀粉降解的有效防止。优选地,在根据本发明的方法的步骤(b)中将一或多种杀生物剂连续地或不连续地以一定量添加到纤维素材料,使得在连续操作的造纸设备上处理1个月后,优选处理两个月后,与在首次添加杀生物剂之前或在开始添加高于常规用量的杀生物剂之前立即优选在相

同位置,优选在造纸机的湿端入口测量的电导率相比,即与微生物已正在降解淀粉从而引起电导率增加的情形相比,已使纤维素材料的水相的电导率降低了至少 5%、或至少 10%、或至少 15%、或至少 20%、或至少 25%、或至少 30%、或至少 35%、或至少 40%、或至少 45%、或至少 50%、或至少 55%、或至少 60%、或至少 65%、或至少 70%、或至少 75%、或至少 80%。优选地,在根据本发明的方法的步骤 (b) 中将一或多种杀生物剂连续地或不连续地以一定量添加到纤维素材料,使得在连续操作的造纸设备上处理 1 个月后,优选处理两个月后,与含有起始材料(分别为未用过的纸浆和再循环纸浆)以及直到所述纤维素材料到达造纸机的湿端入口以相应浓度添加到纤维素材料的所有添加剂的组合物的电导率相比,已使在造纸机的湿端入口测量的纤维素材料的水相的电导率增加了最多 80%、或最多 75%、或最多 70%、或最多 65%、或最多 60%、或最多 55%、或最多 50%、或最多 45%、或最多 40%、或最多 35%、或最多 30%、或最多 25%、或最多 20%、或最多 15%、或最多 10%、或最多 5%。

[0171] 优选地,将一或多种杀生物剂连续地或不连续地以一定量添加到纤维素材料,使得在连续操作的造纸设备上优选处理 1 个月后,更优选处理两个月后,纤维素材料的水相的电导率为最多 7000  $\mu$  S/cm、或最多 6500  $\mu$  S/cm、或最多 6000  $\mu$  S/cm、或最多 5500  $\mu$  S/cm、或最多 5000  $\mu$  S/cm、或最多 4500  $\mu$  S/cm、或最多 4000  $\mu$  S/cm、或最多 3500  $\mu$  S/cm、或最多 3000  $\mu$  S/cm、或最多 2500  $\mu$  S/cm、或最多 2000  $\mu$  S/cm、或最多 1500  $\mu$  S/cm、或最多 1000  $\mu$  S/cm。

[0172] 优选地,根据本发明的方法包括连续地或不连续地测量至少一个选自由纤维素材料的氧化还原电势、ATP 水平、氧还原电势 (ORP)、pH 值和电导率组成的组的参数,优选电导率,和根据所述至少一个参数的测量值来调节杀生物剂剂量以分别改进强度性能和维持改进的强度性能。

[0173] 优选地,在根据本发明的方法的步骤 (b) 中将一或多种杀生物剂连续地或不连续地以一定量添加到纤维素材料,使得在连续操作的造纸设备上处理 1 个月后,优选处理两个月后,与在首次添加杀生物剂之前或在开始添加高于常规用量的杀生物剂之前立即在其它相同的条件下添加以实现纸的相同的预定干强度和 / 或湿强度的相同干和 / 或湿强度聚合物的剂量相比,即与微生物已正在降解淀粉从而引起电导率增加且因此需要更高剂量的干和 / 或湿强度聚合物以实现纸的期望的预定干强度和 / 或湿强度的情形相比,可使在步骤 (h) 中添加到纤维素材料以实现纸的预定干强度和 / 或湿强度的干和 / 或湿强度聚合物的剂量降低了至少 5%、或至少 10%、或至少 15%、或至少 20%、或至少 25%、或至少 30%、或至少 35%、或至少 40%、或至少 45%、或至少 50%、或至少 55%、或至少 60%、或至少 65%、或至少 70%、或至少 75%、或至少 80%。

[0174] 通常,当使含水纤维素材料经受碘测试时,不期望的淀粉降解也会导致消光率降低。因此,可通过测量纤维素材料的水相中所含淀粉的消光率来监测通过杀生物剂处理消除微生物对淀粉降解的有效防止。优选地,在根据本发明的方法的步骤 (b) 中将一或多种杀生物剂连续地或不连续地以一定量添加到纤维素材料,使得在连续操作的造纸设备上处理 8 小时后,优选处理 2 天后,更优选处理 3 天后,更优选处理 1 周后,与在首次添加杀生物剂之前或在开始添加高于常规用量的杀生物剂之前立即优选在相同位置,优选在造纸机的湿端入口测量的消光率相比,即与微生物已正在降解淀粉从而引起消光率降低的情形相比,已使纤维素材料的水相中所含淀粉的消光率增加了至少 5%、或至少 10%、或至少 15%、或

至少 20%、或至少 25%、或至少 30%、或至少 35%、或至少 40%、或至少 45%、或至少 50%、或至少 55%、或至少 60%、或至少 65%、或至少 70%、或至少 75%、或至少 80%。在优选实施方案中,监测天然淀粉的消光率。这可以在特定波长下进行(详情可参照实例部分)。根据本发明,淀粉含量的增加可能更高。例如,根据起始材料的组成,一开始、即当杀生物剂处理开始时的淀粉含量可约为 0。

[0175] 在优选实施方案中,优选在已完成制浆步骤后,纤维素材料中所含淀粉具有至少 25,000g/mol 的重均分子量。

[0176] 在优选实施方案中,一或多种杀生物剂的给予量使得在 60 分钟之后,含有淀粉的纤维素材料中微生物(MO)的含量 [cfu/ml] 为最多  $1.0 \times 10^7$ 、或最多  $5.0 \times 10^6$ 、或最多  $1.0 \times 10^6$ ;或最多  $7.5 \times 10^5$ 、或最多  $5.0 \times 10^5$ ;或最多  $2.5 \times 10^5$ 、或最多  $1.0 \times 10^5$ 、或最多  $7.5 \times 10^4$ ;或最多  $5.0 \times 10^4$ 、或最多  $2.5 \times 10^4$ 、或最多  $1.0 \times 10^4$ ;或最多  $7.5 \times 10^3$ 、或最多  $5.0 \times 10^3$ 、或最多  $4.0 \times 10^3$ ;或最多  $3.0 \times 10^3$ 、或最多  $2.0 \times 10^3$ 、或最多  $1.0 \times 10^3$ 。在另一优选实施方案中,杀生物剂的给予量使得在 60 分钟之后,含有淀粉的纤维素材料中微生物(MO)的含量 [cfu/ml] 为最多  $9.0 \times 10^2$ 、或最多  $8.0 \times 10^2$ 、或最多  $7.0 \times 10^2$ ;或最多  $6.0 \times 10^2$ 、或最多  $5.0 \times 10^2$ 、或最多  $4.0 \times 10^2$ ;或最多  $3.0 \times 10^2$ 、或最多  $2.0 \times 10^2$ 、或最多  $1.0 \times 10^2$ ;或最多  $9.0 \times 10^1$ 、或最多  $8.0 \times 10^1$ 、或最多  $7.0 \times 10^1$ ;或最多  $6.0 \times 10^1$ 、或最多  $5.0 \times 10^1$ 、或最多  $4.0 \times 10^1$ ;或最多  $3.0 \times 10^1$ 、或最多  $2.0 \times 10^1$ 、或最多  $1.0 \times 10^1$ 。

[0177] 优选地,通过添加杀生物剂,纤维素材料的氧化还原电势增加到在 -500mV 到 +500mV、或 -150mV 到 +500mV、或 -450mV 到 +450mV、或 -100mV 到 +450mV、或 -50mV 到 +400mV、或 -25mV 到 +350mV、或 0mV 到 +300mV 范围内的值。例如,在添加杀生物剂之前,纤维素材料的氧化还原电势可为 -400mV 且在添加杀生物剂后,其增加到例如 -100mV 到 +200mV 的值。

[0178] 正氧化还原电势值指示氧化系统,而负氧化还原电势指示还原系统。测量氧化还原电势的适宜方法为本领域技术人员已知。在这点上,可参照例如 H. Holik, Handbook of Paper and Board, Wiley-VCH, 2006。

[0179] 优选地,通过添加杀生物剂,纤维素材料的 ATP(三磷酸腺苷)水平(以 RLU(相对光单位)表示)降低到在 500RLU 到 400,000RLU、或 600RLU 到 350,000RLU、或 750RLU 到 300,000RLU、或 1,000RLU 到 200,000RLU、或 5,000RLU 到 100,000RLU 范围内的值。例如,在添加杀生物剂之前,ATP 水平可超过 400,000RLU,在添加杀生物剂后,其降低到例如 5,000RLU 到 100,000RLU 的值。在优选实施方案中,通过添加杀生物剂,纤维素材料的 ATP(三磷酸腺苷)水平(以 RLU(相对光单位)表示)降低到在 500RLU 到 500,000RLU、更优选 500RLU 到 25,000RLU 范围内的值。

[0180] 使用生物发光进行 ATP 检测提供另一方法来测定微生物污染水平。使用生物发光进行 ATP 检测的适宜方法为本领域技术人员已知。

[0181] 在优选实施方案中,将一或多种杀生物剂以基于最终产生的纸为下列的与最终产生的纸有关的进料率给予到纤维素材料:至少 5g/公吨(=5ppm),优选在下列范围内:10g/公吨到 5000g/公吨、更优选 20g/公吨到 4000g/公吨、仍更优选 50g/公吨到 3000g/公吨、再更优选 100g/公吨到 2500g/公吨、最优选 200g/公吨到 2250g/公吨且尤其 250g/公吨到 2000g/公吨。

[0182] 在优选实施方案中,特别是当杀生物剂为有机和非氧化性的(例如溴硝丙二醇

/5-氯-2-甲基-2H-异噻唑-3-酮/2-甲基-2H-异噻唑-3-酮 (BNPD/Iso)) 时,将杀生物剂以基于最终产生的纸为下列的与最终产生的纸有关的进料率给予到纤维素材料:25g/吨纸到 2,500g/吨纸、更优选 50g/吨纸到 2,000g/吨纸、仍更优选 75g/吨纸到 1,500g/吨纸、再更优选 100g/吨纸到 1,250g/吨纸、甚至更优选 125g/吨纸到 1,000g/吨纸、最优选 150g/吨纸到 900g/吨纸且尤其 175g/吨纸到 850g/吨纸。

[0183] 在优选实施方案中,一或多种杀生物剂包含含有无机铵盐和卤素来源(优选氯来源,更优选次氯酸或其盐)的双组分系统,其中所述无机铵盐与次氯酸或其盐的摩尔比在 2:1 到 1:2 范围内。在这些情况下,优选当根据本发明的方法的起始材料包含再循环纸浆时,将所述双组分系统优选以与最终产生的纸有关的下列进料率给予到纤维素材料:至少 175g/公吨、或至少 200g/公吨、或至少 250g/公吨、或至少 300g/公吨;或至少 350g/公吨、或至少 400g/公吨、或至少 450g/公吨、至少 500g/公吨、或至少 550g/公吨;更优选至少 600g/公吨、或至少 650g/公吨、或至少 700g/公吨、或至少 750g/公吨、或至少 800g/公吨、或至少 850g/公吨、或至少 900g/公吨、或至少 950g/公吨、或至少 1000g/公吨;或至少 1100g/公吨、或至少 1200g/公吨、或至少 1300g/公吨、或至少 1400g/公吨、或至少 1500g/公吨;或至少 1750g/公吨、或至少 2000g/公吨;在每一情况下都基于无机铵盐的重量并且相对于最终产生的纸来说。在这些情况下,优选当根据本发明的方法的起始材料不包含再循环纸浆,即基本上由未用过的纸浆组成时,将所述双组分系统优选以与最终产生的纸有关的下列进料率给予到纤维素材料:至少 50g/公吨、或至少 100g/公吨、或至少 150g/公吨、或至少 200g/公吨、或至少 250g/公吨、或至少 300g/公吨、或至少 350g/公吨、或至少 400g/公吨、或至少 450g/公吨、或至少 500g/公吨、或至少 550g/公吨、或至少 600g/公吨、或至少 650g/公吨;或至少 700g/公吨、或至少 750g/公吨、或至少 800g/公吨、或至少 850g/公吨、或至少 900g/公吨;或至少 950g/公吨、或至少 1000g/公吨;在每一情况下都基于无机铵盐的重量并且相对于最终产生的纸来说。

[0184] 在优选实施方案中,特别是当杀生物剂为氧化性的(例如包含铵盐和卤素来源(优选氯来源,更优选次氯酸或其盐)的双组分系统)时,将杀生物剂给予到纤维素材料以达到等效于浓度在下列范围内的元素氯的活性物质的浓度:0.005%到 0.500% 呈  $\text{Cl}_2$  形式的活性物质/吨所产生的纸、更优选 0.010%到 0.500% 呈  $\text{Cl}_2$  形式的活性物质/吨所产生的纸、仍更优选 0.020%到 0.500% 呈  $\text{Cl}_2$  形式的活性物质/吨所产生的纸、再更优选 0.030%到 0.500% 呈  $\text{Cl}_2$  形式的活性物质/吨所产生的纸、最优选 0.040%到 0.500% 且尤其 0.050%到 0.500% 呈  $\text{Cl}_2$  形式的活性物质/吨所产生的纸。

[0185] 在另一优选实施方案中,特别是当杀生物剂为氧化性的(例如包含铵盐和卤素来源(优选氯来源,更优选次氯酸或其盐)的双组分系统)时,将杀生物剂给予到纤维素材料以达到等效于浓度在下列范围内的元素氯的活性物质的浓度:0.005%到 0.100% 呈  $\text{Cl}_2$  形式的活性物质/吨所产生的纸、更优选 0.010%到 0.100% 呈  $\text{Cl}_2$  形式的活性物质/吨所产生的纸、仍更优选 0.020%到 0.100% 呈  $\text{Cl}_2$  形式的活性物质/吨所产生的纸、再更优选 0.030%到 0.100% 呈  $\text{Cl}_2$  形式的活性物质/吨所产生的纸、最优选 0.040%到 0.100% 呈  $\text{Cl}_2$  形式的活性物质/吨所产生的纸且尤其 0.050%到 0.500% 呈  $\text{Cl}_2$  形式的活性物质/吨所产生的纸。

[0186] 在又一优选实施方案中,特别是当杀生物剂为氧化性的(例如包含铵盐和卤素来源(优选氯来源,更优选次氯酸或其盐)的双组分系统)时,将杀生物剂给予到纤维素材料

以达到等效于浓度在下列范围内的元素氯的活性物质的浓度 :0.010% 到 0.080% 呈 Cl<sub>2</sub> 形式的活性物质 / 吨所产生的纸、更优选 0.015% 到 0.080% 呈 Cl<sub>2</sub> 形式的活性物质 / 吨所产生的纸、仍更优选 0.020% 到 0.080% 呈 Cl<sub>2</sub> 形式的活性物质 / 吨所产生的纸、再更优选 0.030% 到 0.080% 呈 Cl<sub>2</sub> 形式的活性物质 / 吨所产生的纸、最优选 0.040% 到 0.080% 且尤其 0.050% 到 0.080% 呈 Cl<sub>2</sub> 形式的活性物质 / 吨所产生的纸。

[0187] 将上述杀生物剂浓度表示为元素氯的等效浓度。等效于元素氯的特定浓度的杀生物剂的浓度（基于活性物质）的测定为本领域技术人员已知。

[0188] 关于在根据本发明的方法的步骤 (b) 中添加的杀生物剂（第一杀生物剂）和额外有机杀生物剂（另外的杀生物剂）的特别优选的实施方案 A<sup>1</sup> 到 A<sup>6</sup> 汇总于下表 1 中：

[0189] 表 1：

[0190]

	A <sup>1</sup>	A <sup>2</sup>	A <sup>3</sup>	A <sup>4</sup>	A <sup>5</sup>	A <sup>6</sup>
第一杀生物剂						
- 性质	氧化性， 双组分	氧化性， 双组分	氧化性， 双组分	氧化性， 双组分	氧化性， 双组分	氧化性， 双组分
- 进料点	在第(I)部分和/或第(II)部分中；并且任选地也在第(III)部分和/或第(IV)部分中	在第(I)部分和/或第(II)部分中；以及任选地也在第(III)部分和/或第(IV)部分中	在第(I)部分和/或第(II)部分中；以及在第(III)部分和/或第(IV)部分中	在第(I)部分和/或第(II)部分中；以及在第(III)部分和/或第(IV)部分中	在第(I)部分和/或第(II)部分中；以及在第(III)部分和/或第(IV)部分中	在第(I)部分和/或第(II)部分中；以及在第(IV)部分中；但优选不在第(III)部分中
另外的杀生物剂						
- 性质	有机， 非氧化性	有机， 非氧化性	有机， 非氧化性	有机， 非氧化性	有机， 非氧化性	有机， 非氧化性
- 进料点	在第(I)部分和/或第(II)部分中；并且任选地也在第(III)部分和/或第(IV)部分中	在第(I)部分和/或第(II)部分中；以及在第(III)部分中；但优选不在第(IV)部分中	在第(I)部分和/或第(II)部分中；以及在第(IV)部分中；但优选不在第(III)部分中	在第(I)部分和/或第(II)部分中；但优选不在第(III)部分和/或第(IV)部分中	在第(II)部分中；但优选不在第(I)部分和/或第(III)部分和/或第(IV)部分中	在第(II)部分中；但优选不在第(I)部分和/或第(III)部分和/或第(IV)部分中

[0191] 其中第 (I) 部分到第 (IV) 部分是指包含造纸机的造纸设备的部分，其中第 (I) 部分包括在制浆之前进行的措施；第 (II) 部分包括与制浆相关的措施；第 (III) 部分包括在制浆之后但仍在造纸机外部进行的措施；并且第 (IV) 部分包括在造纸机内部进行的措施。

[0192] 优选为氧化性的第一杀生物剂的最优选的进料点位于造纸设备的第 (II) 部分、第 (III) 部分和 / 或第 (IV) 部分中。当第一杀生物剂的进料点位于第 (I) 部分中时，其优

选位于造纸设备的制浆机稀释水处。当第一杀生物剂的进料点位于第(II)部分中时,其优选位于造纸设备的制浆机处,优选位于制浆机的出口处,或位于制浆机之后的稀释水处。当第一杀生物剂的进料点位于第(III)部分中,其优选位于白水处,例如位于澄清之前的白水2处,或位于造纸设备的澄清入口处。在优选实施方案中,其位于造纸设备的清滤液、喷淋水和/或回流水槽处。当第一杀生物剂的进料点位于第(IV)部分中时,其优选位于白水处,例如位于白水1处,优选在造纸设备的风扇式泵、稀浆料分选和/或损纸制浆机之前。

[0193] 优选是有机非氧化性的另外的杀生物剂的最优选的进料点位于造纸设备的第(II)部分、第(III)部分和/或第(IV)部分中。当另外的杀生物剂的进料点位于第(I)部分中时,其优选位于造纸设备的制浆机稀释水处。当另外的杀生物剂的进料点位于第(II)部分中时,其优选位于造纸设备的制浆机处,优选位于制浆机的出口处。当另外的杀生物剂的进料点位于第(III)部分中时,其优选位于稠浆料存储部之前,位于混合池之前,位于成浆池之前,位于稠浆料分选之前,位于损纸浓缩机处,位于损纸制浆机处,位于澄清之前制浆机之后的稀释水处或位于造纸设备的澄清入口处。当另外的杀生物剂的进料点位于第(IV)部分中时,其优选位于造纸设备的压制部分的喷淋水或网状部分的喷淋水处。

[0194] 在优选实施方案中,制浆步骤(a)中的纤维素材料的浆料稠度在3.0%到6.0%、或3.3%到5.5%、或3.6%到5.1%、或3.9%到4.8%、或4.2%到4.6%范围内。在另一优选实施方案中,制浆步骤(a)中的纤维素材料的浆料稠度在10%到25%、或12%到23%、或13%到22%、或14%到21%、或15%到20%范围内。测量纤维素材料的浆料稠度的适宜方法为本领域技术人员已知。在这点上,可参照例如M. H. Waller, Measurement and Control of Paper Stock Consistency, Instrumentation Systems &, 1983 ;H. Holik, Handbook of Paper and Board, Wiley-VCH, 2006。

[0195] 制浆步骤(a)可在环境条件下执行。

[0196] 在优选实施方案中,制浆步骤(a)在升高温度下执行。优选地,制浆步骤(a)在20°C到90°C、更优选20°C到50°C范围内的温度下执行。

[0197] 在优选实施方案中,制浆步骤(a)在5到13、或5到12、或6到11、或6到10、或7到9的pH值下执行。期望的pH值可通过分别添加酸和碱来调节。

[0198] 在根据本发明的优选实施方案中,制浆步骤(a)在一或多种杀生物剂和其它辅助剂存在下执行。所述其它辅助剂可包含但不限于无机材料,例如滑石粉,或其它添加剂。

[0199] 通常,含有(未降解的)淀粉(即未用过的纸浆、再循环纸浆或掺合纸浆)的制成纸浆的纤维素材料可经受全部由制造纸、纸板或硬纸板的方法的第(III)部分涵盖的其它工艺步骤,所述工艺步骤接续于第(II)部分的制浆步骤(a)之后。这些步骤可包括但不限于

[0200] (c) 将纤维素材料脱墨;和/或

[0201] (d) 掺合所述纤维素材料;和/或

[0202] (e) 漂白所述纤维素材料;和/或

[0203] (f) 精制所述纤维素材料;和/或

[0204] (g) 筛选和/或清洁稠浆料区域中的所述纤维素材料;和/或

[0205] (h) 将干和/或湿强度聚合物添加到所述纤维素材料;

[0206] (i) 筛选和/或清洁薄浆料区域中的所述纤维素材料,即在将稠浆料稀释成薄浆



料之后进行。

[0207] 在这方面,应当强调上述步骤(c)到(g)和(i)只是任选的,意指可省略步骤(c)到(g)和(i)中的任一个、任两个、任三个或任四个步骤。也可在造纸过程期间省略(c)到(g)和(i)6个步骤。根据本发明步骤(b),用一或多种杀生物剂处理含有淀粉的纤维素材料是必须的并且可在制浆步骤(a)期间和/或在制浆步骤(a)之后执行。如果步骤(b),用一或多种杀生物剂处理含有淀粉的纤维素材料,至少部分地在制浆步骤(a)之后执行,那么其可在步骤(c)之前或在上述步骤(c)到(g)期间的任何时间执行。然而,优选地,步骤(b)在将含有淀粉的纤维素材料由稠浆料(于稠浆料区域进行处理)稀释成稀浆料(于稀浆料区域进行进一步处理)之前,即在步骤(i)之前执行。

[0208] 适于制浆步骤(a)之后的后续步骤的装置为本领域技术人员已知。例如,可在将含有(未降解的)淀粉的纤维素材料供应到造纸机(即供应到造纸机的所谓的“恒定部分”)之前,将其从制浆机抽送到染色瓮(stock vat)、混合桶(mixing vat)和/或纸机圆网(machine vat)中。

[0209] 步骤(c)到(g)的时间顺序可自由选择,意指步骤(c)到(g)的时间顺序未必依照所指示的字母顺序。然而,优选字母顺序。

[0210] 其它工艺步骤,例如在存储槽中存储纤维素材料或额外洗涤和/或筛选步骤,可在工艺步骤(a)到(g)中的任一个步骤之后并入。

[0211] 在优选实施方案中,工艺步骤的时间顺序选自自由下列组成的组:(a)→(g);(a)→(c)→(g);(a)→(d)→(g);(a)→(e)→(g);(a)→(f)→(g);(a)→(c)→(d)→(g);(a)→(c)→(e)→(g);(a)→(c)→(f)→(g);(a)→(d)→(e)→(g);(a)→(d)→(f)→(g);(a)→(e)→(f)→(g);(a)→(c)→(d)→(e)→(g);(a)→(c)→(d)→(f)→(g);(a)→(c)→(e)→(f)→(g);(a)→(d)→(e)→(f)→(g);和(a)→(c)→(d)→(e)→(f)→(g);

[0212] 其中,对本说明书而言,符号“→”意指“之后为”;并且其它工艺步骤,例如在存储槽中存储纤维素材料或额外洗涤和/或筛选步骤,可在工艺步骤(a)到(g)中的任一个步骤之后并入。步骤(b),即用杀生物剂处理含有淀粉的纤维素材料,也可在工艺步骤(a)到(g)中的任一个步骤之后并入。

[0213] 本领域技术人员意识到,在工艺步骤(a)到(g)中的每一步骤之后,可在将包含纤维素材料和杀生物剂的混合物重新引入造纸工艺的其他工艺步骤之前,将其供应到存储槽。

[0214] 也对于本领域技术人员显而易见的是,当在工艺步骤(a)、(c)、(d)、(e)、(f)和(g)中的任一个步骤后在存储槽中存储纤维素材料时,可将杀生物剂总量(总流入量)剩余部分的至少一部分添加到所述纤维素材料。

[0215] 通常,制浆步骤(a)在含有(未降解的)淀粉的纤维素材料进入造纸机之前执行。在优选实施方案中,在对纤维素材料(即未用过的材料、再循环材料或掺合材料)实施的制浆步骤之前或期间将至少一部分杀生物剂添加到用于制浆的水。优选在将纤维素材料例如通过流浆箱(flow box)供应到造纸机的湿端之前至少5分钟、或至少10分钟、或至少20分钟、或至少30分钟、或至少40分钟进行所述添加。

[0216] 在优选实施方案中,优选在将纤维素材料例如通过流浆箱供应到造纸机的湿端之前最多 360 分钟、或最多 300 分钟、或最多 240 分钟、或最多 180 分钟、或最多 120 分钟、或最多 60 分钟进行所述添加。

[0217] 优选地,纤维素材料与杀生物剂接触的时期在 10 分钟到 3 天范围内。

[0218] 在根据本发明的方法的优选实施方案中,纤维素材料与杀生物剂接触的时期为至少 10 分钟、或至少 30 分钟、或至少 60 分钟、或至少 80 分钟、或至少 120 分钟。

[0219] 在根据本发明的方法的优选实施方案中,纤维素材料与杀生物剂接触的时期优选在  $12 \pm 10$  小时或  $24 \pm 10$  小时或  $48 \pm 12$  小时或  $72 \pm 12$  范围内。

[0220] 制浆步骤 (a) 的持续时间对于本发明来说并不重要。在制浆步骤之后,根据本发明的纸浆可经受脱墨步骤 (c),其中优选在杀生物剂存在下将未用过的纸浆、再循环纸浆或掺合纸浆脱墨。

[0221] 在制浆步骤之后,根据本发明的纸浆可经受掺合步骤 (d)。掺合 (d) (也称为浆料准备) 通常是在所谓的掺合池 (blend chest) (即反应容器) 中执行,其中优选在杀生物剂存在下将例如染料、填料 (例如,滑石粉或粘土) 和施胶剂 (例如,松香、蜡、另外的淀粉、胶) 等添加剂添加到制成纸浆的纤维素材料,优选添加到未用过的纸浆、再循环纸浆或掺合纸浆。优选添加填料以改进印刷性质、光滑度、亮度和不透明度。施胶剂通常改进最终纸、纸板和 / 或硬纸板的耐水性和可印刷性。施胶也可在造纸机上通过在片材上进行表面施加来执行。

[0222] 在制浆步骤之后,根据本发明的纸浆可经受漂白步骤 (e)。通常,优选在杀生物剂存在下执行漂白 (e) 以使制成纸浆的纤维素材料变白。在所述漂白过程中,通常将例如过氧化氢、亚硫酸氢钠或连二亚硫酸钠等化学漂白剂添加到制成纸浆的纤维素材料以去除颜色。

[0223] 在制浆步骤之后,根据本发明的纸浆可经受精制步骤 (f)。精制 (f) 优选在所谓的打浆机或精制机中通过优选在杀生物剂存在下使纤维素材料的纤维形成原纤维来执行。所述目的优选是由纤维表面刷出原纤维并使其竖起,以使其相互之间可在片材形成期间更好地结合,从而得到强度更高的纸。打浆机 (例如,荷兰式打浆机 (Hollander beater)、琼斯-伯特伦打浆机 (Jones-Bertram beater) 等) 处理分批纸浆,而精制机 (例如,克拉夫林精制机 (Chaflin refiner)、约旦精制机 (Jordan refiner)、单盘或双盘式精制机 (single or double disk refiner) 等) 连续地处理纸浆。

[0224] 在制浆步骤之后,根据本发明的纸浆可经受筛选步骤 (g)。优选实施筛选 (g) 以从纤维素材料去除不合意的纤维和非纤维材料,优选在杀生物剂存在下进行,优选通过使用旋转筛和离心清洁器进行。

[0225] 在纤维素材料进入造纸机之前,用水将作为“稠浆料”存在的纤维素材料稀释成“薄浆料”。在稀释之后,根据本发明的纸浆可经受进一步的筛选和 / 或清洁步骤 (i)。

[0226] 之后,通常在接近造纸工艺结束时,将纤维素材料供应到造纸机,其中其通常进入造纸机的湿端。

[0227] 这是制造纸、纸板或硬纸板的总体方法的第 (IV) 部分的开始处。

[0228] 对本说明书而言,术语“造纸机”优选是指基本上用于由纤维素材料的含水悬浮液形成片材的任何装置或其组件。例如,不将制浆机视为造纸机的组件。

[0229] 通常,造纸机具有包含网状部分和压制部分的湿端以及包含第一干燥部分、施胶压制机、第二干燥部分、压延机和“大直径”纸卷的干燥端。

[0230] 造纸机的湿端的第一部分通常为网状部分,其中将纤维素材料通过流浆箱供应到网状部分并且均匀地分布于造纸机的整个宽度上并且排掉纤维素材料的水性分散液或含水悬浮液中的大量水。网状部分(也称为形成部分)可包含一层或多层,其中多优选意指2、3、4、5、6、7、8或9层(多层)。随后,纤维素材料优选进入造纸机的压制部分,其中从纤维素材料中挤出剩余水,形成纤维素材料纸幅,随后进而将其优选供应到造纸机的干燥端。

[0231] 造纸机的所谓的干燥端包含优选第一干燥部分、任选有施胶压制机、第二干燥部分、压延机和“大直径”纸卷。第一和第二干燥部分优选包含多个蒸汽加热的干燥筒,其中合成干燥织物可将纤维素材料纸幅带入干燥筒中,直到纤维素材料纸幅具有约4%到12%的水含量。可将淀粉水溶液添加到纤维素材料纸幅的表面以针对印刷目的或强度性质改进表面。优选地,然后将纤维素材料的纸幅供应到压延机,其中将其弄平滑并抛光。随后,通常将纤维素材料卷绕在所谓的“大直径”纸卷部分中。

[0232] 在优选实施方案中,根据本发明的方法在可视为具有开放式水供应且因此为开放式水回路的造纸设备上执行。这一类型造纸设备的特征通常为,具有流出物设备,即借以从系统连续地抽出含水组合物的流出物流。

[0233] 在另一优选实施方案中,根据本发明的方法在可视为具有闭合水再循环回路的造纸设备上执行。这一类型造纸设备的特征通常为,不具有任何流出物设备,即没有借以从系统连续地抽出含水组合物的流出物流,而所述纸当然含有一些残余水分。所有造纸设备(闭合和开放系统)通常允许蒸发(气态)水,而闭合系统不允许液体流出物流。已令人惊讶地发现,根据本发明的方法在所述闭合水再循环回路中特别有利。不利用根据本发明的方法,液相中的淀粉将随着再循环步骤的增加而浓缩并最终形成不可用于任何造纸的高度黏性糊状组合物。然而,借助根据本发明的方法,将淀粉固定、优选重新固定到纤维,从而避免随再循环步骤增加而累积的任何浓度效应。

[0234] 在优选实施方案中,当含有(未降解的)淀粉的纤维素材料进入造纸机的湿端时,仍然存在至少50重量%的存在于步骤(b)期间的杀生物剂。在造纸过程期间的杀生物剂损失过高的情况下,可在工艺步骤(c)、(d)、(e)、(f)和/或(g)中任一步骤期间添加其它部分的杀生物剂。

[0235] 在另一优选实施方案中,当含有(未降解的)淀粉的纤维素材料进入造纸机时,仍然存在最多50重量%的存在于步骤(b)期间的杀生物剂。

[0236] 根据本发明,步骤(h)包含将干和/或湿强度聚合物添加到纤维素材料。干和/或湿强度聚合物为本领域技术人员已知。在这点上,可参见例如C. J. Biermann, Handbook of Pulping and Papermaking, Academic Press; 第2版(1996); J. P. Casey, Pulp and Paper, Wiley-Interscience; 第3版(1983); H Holik, Handbook of paper and board, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 第1版, 2006; 和 I. Thorn 等人, Applications of Wet-End Paper Chemistry, 第2版, Springer, 2009。

[0237] 对本说明书而言,将干和/或湿强度聚合物视为通常用以改进纸、纸板或硬纸板的干强度和/或湿强度的聚合物。

[0238] 可在稠浆料区域中的任一造纸阶段或在稀浆料区域中的任一造纸阶段将干和/

或湿强度聚合物添加到含有淀粉的纤维素材料。对于本领域技术人员显而易见的是,可在制浆步骤 (a) 期间或之后将干和 / 或湿强度聚合物总量 (总流入量) 的至少一部分添加到纤维素材料,即添加到未用过的材料、再循环材料或掺合材料。

[0239] 对本说明书而言,术语“稠浆料区域”是指纤维素材料作为“稠浆料”存在的任一造纸阶段。类似地,术语“稀浆料区域”是指纤维素材料作为稀浆料存在的任一造纸阶段。通常,在步骤 (i) 之前进行的制造纸或纸板的常规方法的任何步骤处理稠浆料。术语“稠浆料”和“稀浆料”为本领域技术人员已知。通常,在造纸机上在步骤 (i) 之前稀释稠浆料,从而获得稀浆料。对本说明书而言,“稠浆料”的固体含量 (= 浆料稠度) 优选至少 2.0 重量%、优选至少 2.1 重量%、更优选至少 2.2 重量%、仍更优选至少 2.3 重量%、再更优选至少 2.4 重量% 且最优选地至少 2.5 重量%。因此,对本说明书而言,优选将具有上述固体含量的纤维素材料视为稠浆料,而将具有更低固体含量的纤维素材料视为稀浆料。

[0240] 在优选实施方案中,在步骤 (a)、(c)、(d)、(e)、(f) 或 (g) 中的任一步骤期间,即在将含有 (未降解的) 淀粉的纤维素材料稀释成“稀浆料”之前并且在含有 (未降解的) 淀粉的纤维素材料进入造纸机之前,将干和 / 或湿强度聚合物添加到含有 (未降解的) 淀粉的纤维素材料。

[0241] 在优选实施方案中,在已添加杀生物剂之后,将干和 / 或湿强度聚合物添加到含有淀粉的纤维素材料。也可将杀生物剂和干和 / 或湿强度聚合物同时添加到含有淀粉的纤维素材料。此外,可在添加杀生物剂的第一部分之前将干和 / 或湿强度聚合物的第一部分添加到含有淀粉的纤维素材料,并且随后添加干和 / 或湿强度聚合物的第二部分,或反过来也是这样。

[0242] 在优选实施方案中,在已完成制浆步骤之后,将干和 / 或湿强度聚合物添加到含有淀粉的纤维素材料。

[0243] 对于本领域技术人员显而易见的是,可在一个进料点连续地 (不间断地) 或不连续地 (间断地) 添加一定量 (流入量) 的干和 / 或湿强度聚合物。此外,可将干和 / 或湿强度聚合物的总量 (总流入量) 分成至少两部分,其中在制浆步骤 (a) 期间或之后将至少一部分连续地或不连续地添加到含有淀粉的纤维素材料,并且将另一部分连续地或不连续地添加别处,即在一或多个其它进料点添加。

[0244] 在优选实施方案中,在制浆步骤 (a) 之后将总量 (总流入量) 的干和 / 或湿强度聚合物连续地或不连续地添加到纤维素材料,即在制浆步骤 (a) 之后将干和 / 或湿强度聚合物总量 (总流入量) 的 100 重量% 优选添加到纤维素材料,即添加到未用过的材料、再循环材料或掺合材料。

[0245] 在优选实施方案中,在步骤 (c)、(d)、(e)、(f) 和 / 或 (g) 中任一步骤之后,将干和 / 或湿强度聚合物总量 (总流入量) 的至少一部分添加到纤维素材料。例如,可在步骤 (a)、(c)、(d)、(e)、(f) 和 / 或 (g) 中的任一步骤期间连续地或不连续地添加干和 / 或湿强度聚合物总量 (总流入量) 的 50 重量% 并且可在任一其它处理步骤,例如在稠浆料区域或稀浆料区域内,连续地或不连续地添加干和 / 或湿强度聚合物总量 (总流入量) 的剩余 50 重量%。

[0246] 添加干和 / 或湿强度聚合物的最佳点可在造纸设备之间有所不同。

[0247] 在优选实施方案中,在已实施最后精制之前,将干和 / 或湿强度聚合物添加到稠

浆料。在另一优选实施方案中,在已实施最后精制之后,将干和 / 或湿强度聚合物添加到稠浆料。充分混合对于获得最佳性能是必要的。因此,优选添加到充分搅拌池或稠浆料水准箱 (level box) 的下腿部 (down leg)。

[0248] 在优选实施方案中,将稀的干和 / 或湿强度聚合物添加到管线,其中借助多点注射系统实现最佳混合。

[0249] 关于根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物的优选进料点的特别优选的实施方案 B<sup>1</sup> 到 B<sup>4</sup> 汇总于下表 2 中:

[0250] 表 2:

[0251]

	B <sup>1</sup>	B <sup>2</sup>	B <sup>3</sup>	B <sup>4</sup>	B <sup>5</sup>	B <sup>6</sup>	B <sup>7</sup>
干和/或湿强度聚合物							
- 进料点	在第(II)部分、第(III)部分和/或第(IV)部分中	在第(III)部分和/或第(IV)部分中,但优选不在第(II)部分中	在第(II)部分和/或第(III)部分中,但优选不在第(IV)部分中	在第(II)部分和/或第(IV)部分中,但优选不在第(III)部分中	在第(II)部分中,但优选不在第(III)部分和第(IV)部分中	在第(III)部分中,但优选不在第(II)部分和第(IV)部分中	在第(IV)部分中,但优选不在第(II)部分和第(III)部分中

[0252] 其中第 (II) 部分到 (IV) 是指包含造纸机的造纸设备的部分,其中第 (II) 部分包括与制浆相关的措施;第 (III) 部分包括在制浆之后但仍在造纸机外部进行的措施;并且部分 (IV) 包括在造纸机内部进行的措施。

[0253] 根据本发明的方法的特别优选的实施方案涉及如表 1 中所汇总的实施方案 A<sup>1</sup> 到 A<sup>6</sup> 中的任一个与如表 2 中所汇总的实施方案 B<sup>1</sup> 到 B<sup>7</sup> 中的任一个的组合;特别是 A<sup>1</sup>+B<sup>1</sup>、A<sup>1</sup>+B<sup>2</sup>、A<sup>1</sup>+B<sup>3</sup>、A<sup>1</sup>+B<sup>4</sup>、A<sup>1</sup>+B<sup>5</sup>、A<sup>1</sup>+B<sup>6</sup>、A<sup>1</sup>+B<sup>7</sup>;A<sup>2</sup>+B<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>+B<sup>2</sup>、A<sup>2</sup>+B<sup>3</sup>、A<sup>2</sup>+B<sup>4</sup>、A<sup>2</sup>+B<sup>5</sup>、A<sup>2</sup>+B<sup>6</sup>、A<sup>2</sup>+B<sup>7</sup>;A<sup>3</sup>+B<sup>1</sup>、A<sup>3</sup>+B<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>+B<sup>3</sup>、A<sup>3</sup>+B<sup>4</sup>、A<sup>3</sup>+B<sup>5</sup>、A<sup>3</sup>+B<sup>6</sup>、A<sup>3</sup>+B<sup>7</sup>;A<sup>4</sup>+B<sup>1</sup>、A<sup>4</sup>+B<sup>2</sup>、A<sup>4</sup>+B<sup>3</sup>、A<sup>4</sup>+B<sup>4</sup>、A<sup>4</sup>+B<sup>5</sup>、A<sup>4</sup>+B<sup>6</sup>、A<sup>4</sup>+B<sup>7</sup>;A<sup>5</sup>+B<sup>1</sup>、A<sup>5</sup>+B<sup>2</sup>、A<sup>5</sup>+B<sup>3</sup>、A<sup>5</sup>+B<sup>4</sup>、A<sup>5</sup>+B<sup>5</sup>、A<sup>5</sup>+B<sup>6</sup>、A<sup>5</sup>+B<sup>7</sup>;A<sup>6</sup>+B<sup>1</sup>、A<sup>6</sup>+B<sup>2</sup>、A<sup>6</sup>+B<sup>3</sup>、A<sup>6</sup>+B<sup>4</sup>、A<sup>6</sup>+B<sup>5</sup>、A<sup>6</sup>+B<sup>6</sup>、A<sup>6</sup>+B<sup>7</sup>。

[0254] 将干和 / 或湿强度聚合物优选添加到稠浆料,即添加于造纸设备的稠浆料区域。在优选实施方案中,干和 / 或湿强度聚合物的进料点位于在制浆机之后的池处或之后,和 / 或位于造纸设备的风扇式泵处或之前。优选地,干和 / 或湿强度聚合物的进料点位于成浆池之前的混合池处或之后,和 / 或位于造纸设备的风扇式泵之前。优选地,干和 / 或湿强度聚合物的进料点位于成浆池处和 / 或位于造纸设备的风扇式泵之前。优选地,干和 / 或湿强度聚合物的进料点位于成浆池的出口处和 / 或位于造纸设备之风扇式泵之前。优选地,干和 / 或湿强度聚合物的进料点位于调节槽处 / 或位于造纸设备的风扇式泵之前。

[0255] 干和 / 或湿强度聚合物的最佳剂量随应用的不同、造纸设备的不同和等级的不同而有所变化。优选剂量基于活性成分含量在 0.2 重量 % 到 0.5 重量 % 范围内,但低到 0.05 重量 % 的剂量已获得成功。当采用阳离子促进剂时尤其是这样。优选阳离子促进剂是所谓的“阴离子性废料捕集剂”,其优选自由聚胺、polyDADMAC、聚氯化铝、水合氯化铝和明矾

组成的组。

[0256] 确切剂量通常取决于湿端中的电荷平衡。测量电荷有助于实现最佳剂量。

[0257] 在优选实施方案中,将干和 / 或湿强度聚合物给予到含有淀粉的纤维素材料以达到下列浓度:至少 50g/ 公吨、或至少 100g/ 公吨、或至少 250g/ 公吨、或至少 500g/ 公吨、或至少 750g/ 公吨、或至少 1,000g/ 公吨、或至少 1,250g/ 公吨、或至少 1,500g/ 公吨、或至少 2,000g/ 公吨、或至少 3,000g/ 公吨、或至少 4,000g/ 公吨,其中所述公吨优选基于含有所述纤维素材料的总体组合物,并且所述克优选基于所述干和 / 或湿强度聚合物本身(活性成分含量)。更优选地,将干和 / 或湿强度聚合物给予到纤维素材料以达到下列浓度:100g/ 公吨到 5,000g/ 公吨、或 200g/ 公吨到 4,500g/ 公吨、或 250g/ 公吨到 4,000g/ 公吨、或 300g/ 公吨到 3,500g/ 公吨,其中所述公吨优选基于含有所述纤维素材料的总体组合物,并且所述克优选分别基于所述干和 / 或湿强度聚合物本身(活性成分含量)。

[0258] 在特别优选的实施方案中,将干和 / 或湿强度聚合物给予到纤维素材料以达到下列浓度:500g/ 公吨到 10,000g/ 公吨、或 500g/ 公吨到 9,000g/ 公吨、或 500g/ 公吨到 8,000g/ 公吨、或 500g/ 公吨到 7,000g/ 公吨、或 500g/ 公吨到 6,000g/ 公吨、或 500g/ 公吨到 5,000g/ 公吨、或 500g/ 公吨到 4,500g/ 公吨、或 500g/ 公吨到 4,000g/ 公吨、或 500g/ 公吨到 3,750g/ 公吨、或 500g/ 公吨到 3,500g/ 公吨、或 500g/ 公吨到 3,250g/ 公吨、或 500g/ 公吨到 3,000g/ 公吨、或 500g/ 公吨到 2,500g/ 公吨、或 500g/ 公吨到 2,000g/ 公吨,其中所述公吨优选基于含有所述纤维素材料的总体组合物,并且所述克优选分别基于所述干和 / 或湿强度聚合物本身(干活性成分含量)。

[0259] 优选地,干和 / 或湿强度聚合物属于下列三个类别中的任一个:

[0260] (i) 能够与淀粉和 / 或纤维素纤维仅形成氢键的聚合物,例如某些聚丙烯酰胺,

[0261] (ii) 能够与淀粉和 / 或纤维素纤维另外形成离子键的聚合物,例如高度阳离子性聚乙烯基胺,

[0262] (iii) 能够共价键结到纤维素纤维的聚合物,例如乙醛酸化聚丙烯酰胺和表氯醇聚酰胺基-聚胺。

[0263] 干和 / 或湿强度聚合物可为非离子性、阳离子性、阴离子性或两性。

[0264] 对本说明书而言,术语“阳离子性聚合物”优选是指具有净正电荷的水溶性和 / 或水溶胀性聚合物,优选水溶性聚合物。阳离子性聚合物可为支化的或未支化的、交联的或未交联的、接枝的或未接枝的。

[0265] 对本说明书而言,术语“阴离子性聚合物”优选是指具有净负电荷的水溶性和 / 或水溶胀性聚合物,优选水溶性聚合物。阴离子性聚合物可为支化的或未支化的、交联的或未交联的、接枝的或未接枝的。

[0266] 本领域技术人员知道术语“支化的聚合物”、“未支化的聚合物”、“交联的聚合物”和“接枝聚合物”的含义。这些术语的定义可优选在 A. D. Jenkins 等, Glossary of Basic Terms in Polymer Science. Pure & Applied Chemistry 1996, 68, 2287-2311 中找到。

[0267] 对本说明书而言,术语“水溶胀性”优选是指与水摄取相关的聚合物粒子的体积的增加(参见 D. H. Everett. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. Appendix II, Part I: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Pure & Applied Chemistry 1972, 31, 579-638)。

聚合物的溶胀性质可在不同的温度和 pH 值下在水中测量。在去除表面水后以一定间隔测定聚合物的溶胀重量,直到获得平衡溶胀。优选通过下列公式计算溶胀百分比:溶胀 $\%$  $=100 \times [(W_t - W_0) / W_0]$ ,其中  $W_0$  是初始重量并且  $W_t$  是时间  $t$  时的最终凝胶重量(参见 I. M. El-Sherbiny 等 Preparation, characterization, swelling and in vitro drug release behaviour of poly[N-acryloylglycine-chitosan]interpolymeric pH and thermally-responsive hydrogels. European Polymer Journal 2005, 41, 2584-2591)。

[0268] 根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物可优选表现至少 2.5%、或至少 5.0%、或至少 7.5%、或至少 10%、或至少 15%、或至少 20% 的溶胀%,所述溶胀%是在获得平衡溶胀后在磷酸盐缓冲液中在 20°C 和 pH7.4 的脱矿物质水中测量。

[0269] 对本说明书而言,术语“聚合物”优选是指由含有 >10 个单体单元的大分子构成的材料(参见 G. P. Moss 等 Glossary of Class Names of Organic Compounds and Reactive Intermediates Based on Structure. Pure & Applied Chemistry 1995, 67, 1307-1375)。

[0270] 干和 / 或湿强度聚合物可各自由单一类型的干和 / 或湿强度聚合物组成或可含于包含不同干和 / 或湿强度聚合物的组合物中。

[0271] 干和 / 或湿强度聚合物可为均聚物,其优选包含离子性、优选阳离子性单体单元作为唯一单体组分。此外,干和 / 或湿强度聚合物也可作为共聚物,即二元聚合物、三元聚合物、四元聚合物等,其包含例如不同的离子、优选阳离子性单体单元;或离子性、优选阳离子性以及非离子性单体单元。

[0272] 对本说明书而言,术语“均聚物”优选是指衍生自一种单体的聚合物并且术语“共聚物”优选是指衍生自一种以上单体的聚合物。通过两种单体物质共聚获得的共聚物称为二聚物,由三种单体获得的那些称为三元聚合物,由四种单体获得的那些称为四元聚合物等(参见 A. D. Jenkins 等 Glossary of Basic Terms in Polymer Science. Pure Applied Chemistry 1996, 68, 2287-2311)。

[0273] 在干和 / 或湿强度聚合物为共聚物的情况下,优选无规共聚物、统计共聚物、嵌段共聚物、周期共聚物或交替共聚物,更优选无规共聚物。在特别优选的实施方案中,干和 / 或湿强度聚合物是共聚单体中的一个分别为丙烯酰胺或乙烯基胺和乙烯酰胺的共聚物。因此,优选根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物优选基于聚丙烯酰胺或聚乙烯基胺,其进而可通过完全或部分地水解聚乙烯酰胺获得。

[0274] 本领域技术人员知道术语“无规共聚物”、“统计共聚物”、“周期共聚物”、“嵌段共聚物”和“交替共聚物”的含义。这些术语的定义可优选在 A. D. Jenkins 等, Glossary of Basic Terms in Polymer Science. Pure & Applied Chemistry 1996, 68, 2287-2311 中找到。

[0275] 对本说明书而言,术语“电离度”应是指聚合物的净电荷以及其离子性单体单元基于单体单元的总含量的数量、优选摩尔含量,优选以摩尔%表示。

[0276] 优选地,干和 / 或湿强度聚合物包含衍生自自由基可聚合的烯键式不饱和单体的单体单元。因此,在优选实施方案中,干和 / 或湿强度聚合物的聚合物主链为不被杂原子(例如氮或氧)中断的碳链。

[0277] 优选地,干和 / 或湿强度聚合物相互独立地衍生自优选自由基可聚合的烯键式不饱和单体。

[0278] 优选地,干和 / 或湿强度聚合物为离子性聚合物,更优选阳离子性、阴离子性或两性聚合物。优选地,离子性干和 / 或湿强度聚合物的电离度相对于单体单元的总量为最多 95 摩尔 %、或最多 90 摩尔 %、或最多 85 摩尔 %、或最多 80 摩尔 %、或最多 75 摩尔 %、或最多 70 摩尔 %、或最多 65 摩尔 %、或最多 60 摩尔 %、或最多 55 摩尔 %、或最多 50 摩尔 %、或最多 45 摩尔 %、或最多 40 摩尔 %、或最多 35 摩尔 %、或最多 30 摩尔 %、或最多 25 摩尔 %、或最多 20 摩尔 %、或最多 15 摩尔 %、或最多 10 摩尔 %、或最多 5 摩尔 %。如果根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物为两性,即包含阴离子性以及阳离子性单体单元,那些优选电离度优选是指包括阴离子性和阳离子性单体单元的离子性单体单元的总含量。

[0279] 根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物的优选电离度、优选阳离子电离度 (cationicity) 或阴离子电离度 (anionicity) 作为实施方案 C<sup>1</sup> 到 C<sup>8</sup> 汇总于下表 3 中:

[0280] 表 3:

[0281]

[ 摩尔 %]	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>8</sup>
优选地	5.0±4.5	10±8	20±18	30±28	40±38	50±48	60±58	80±78
更优选地	5.0±4.0	10±7	20±16	30±25	40±34	50±43	60±52	80±70
仍更优选地	5.0±3.5	10±6	20±14	30±22	40±30	50±38	60±46	80±62
再更优选地	5.0±3.0	10±5	20±12	30±19	40±26	50±33	60±40	80±54
甚至更优选地	5.0±2.5	10±4	20±10	30±16	40±22	50±28	60±34	80±46
最优选地	5.0±2.0	10±3	20±8	30±13	40±18	50±23	60±28	80±38
特别地	5.0±1.5	10±2	20±6	30±10	40±14	50±18	60±22	80±30

[0282] 优选地,干和 / 或湿强度聚合物的重均分子量为最多 1,500,000g/mol、或最多 1,400,000g/mol、或最多 1,300,000g/mol、或最多 1,200,000g/mol、或最多 1,100,000g/mol、或最多 1,000,000g/mol、或最多 900,000g/mol、或最多 800,000g/mol、或最多 700,000g/mol、或最多 600,000g/mol、或最多 500,000g/mol、或最多 400,000g/mol、或最多 300,000g/mol。

[0283] 根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物的优选重均分子量作为实施方案 D<sup>1</sup> 到 D<sup>6</sup> 汇总于下表 4 中:

[0284] 表 4:

[0285]

[ × 10 <sup>3</sup> g/mol]	D <sup>1</sup>	D <sup>2</sup>	D <sup>3</sup>	D <sup>4</sup>	D <sup>5</sup>	D <sup>6</sup>
优选地	75±70	150±130	250±200	500±450	750±700	1000±900
更优选地	75±65	150±120	250±180	500±400	750±600	1000±800



仍更优选地	75±60	150±110	250±160	500±350	750±500	1000±700
再更优选地	75±55	150±100	250±140	500±300	750±400	1000±600
甚至更优选地	75±50	150±90	250±120	500±250	750±300	1000±500
最优选地	75±45	150±80	250±100	500±200	750±200	1000±400
特别地	75±40	150±70	250±80	500±150	750±100	1000±300

[0286] 根据本发明的方法的特别优选的实施方案涉及如表3中所汇总的实施方案C<sup>1</sup>到C<sup>8</sup>中的任一个与如表4中所汇总的实施方案D<sup>1</sup>到D<sup>6</sup>中的任一个的组合；特别是C<sup>1</sup>+D<sup>1</sup>、C<sup>2</sup>+D<sup>1</sup>、C<sup>3</sup>+D<sup>1</sup>、C<sup>4</sup>+D<sup>1</sup>、C<sup>5</sup>+D<sup>1</sup>、C<sup>6</sup>+D<sup>1</sup>、C<sup>7</sup>+D<sup>1</sup>、C<sup>8</sup>+D<sup>1</sup>；C<sup>1</sup>+D<sup>2</sup>、C<sup>2</sup>+D<sup>2</sup>、C<sup>3</sup>+D<sup>2</sup>、C<sup>4</sup>+D<sup>2</sup>、C<sup>5</sup>+D<sup>2</sup>、C<sup>6</sup>+D<sup>2</sup>、C<sup>7</sup>+D<sup>2</sup>、C<sup>8</sup>+D<sup>2</sup>；C<sup>1</sup>+D<sup>3</sup>、C<sup>2</sup>+D<sup>3</sup>、C<sup>3</sup>+D<sup>3</sup>、C<sup>4</sup>+D<sup>3</sup>、C<sup>5</sup>+D<sup>3</sup>、C<sup>6</sup>+D<sup>3</sup>、C<sup>7</sup>+D<sup>3</sup>、C<sup>8</sup>+D<sup>3</sup>；C<sup>1</sup>+D<sup>4</sup>、C<sup>2</sup>+D<sup>4</sup>、C<sup>3</sup>+D<sup>4</sup>、C<sup>4</sup>+D<sup>4</sup>、C<sup>5</sup>+D<sup>4</sup>、C<sup>6</sup>+D<sup>4</sup>、C<sup>7</sup>+D<sup>4</sup>、C<sup>8</sup>+D<sup>4</sup>；C<sup>1</sup>+D<sup>5</sup>、C<sup>2</sup>+D<sup>5</sup>、C<sup>3</sup>+D<sup>5</sup>、C<sup>4</sup>+D<sup>5</sup>、C<sup>5</sup>+D<sup>5</sup>、C<sup>6</sup>+D<sup>5</sup>、C<sup>7</sup>+D<sup>5</sup>、C<sup>8</sup>+D<sup>5</sup>；C<sup>1</sup>+D<sup>6</sup>、C<sup>2</sup>+D<sup>6</sup>、C<sup>3</sup>+D<sup>6</sup>、C<sup>4</sup>+D<sup>6</sup>、C<sup>5</sup>+D<sup>6</sup>、C<sup>6</sup>+D<sup>6</sup>、C<sup>7</sup>+D<sup>6</sup>和C<sup>8</sup>+D<sup>6</sup>。

[0287] 干和/或湿强度聚合物已经在造纸工业使用多年。根据本发明的干和/或湿强度聚合物的优选实例包括但不限于天然聚合物或半合成聚合物（例如淀粉，呈其天然或化学改性形式）及合成聚合物。

[0288] 用于改进纸的干强度和/或湿强度的优选合成聚合物包括丙烯酰胺的共聚物。这种化学物质的阴离子和阳离子形式现在是比较常用的，其通常与阳离子促进剂组合，以辅助纸纤维上的吸附。聚丙烯酰胺技术可通过增加醛反应性来提高。乙醛酸化的聚丙烯酰胺可通过使用潜在反应性醛基来改进强度，所述醛基在80-100℃干燥纸张期间经历聚合物间交联。

[0289] 用于改进纸的干强度和/或湿强度的优选合成聚合物还包括聚酰胺基聚胺聚合物，其进一步与表氯醇反应，也已经作为湿强度树脂在造纸工业中成功使用多年。这些添加剂尤其在大于约5、特别是大于约6的pH值和30℃到60℃的温度下极具反应性。聚合物链之间的交联发生在经处理纸张内，从而降低树脂的可溶性并且防止水破坏纤维间的氢键结合。对本说明书而言，这些聚合物涵盖并且也称为聚酰胺聚胺表氯醇聚合物、聚酰胺基胺表氯醇聚合物和聚氨基胺表氯醇聚合物。

[0290] 本发明可与其它聚合物组分组合使用以进一步改进纸产品的强度性质。所述聚合物组分可为阳离子性，或阴离子性或两性，或非离子性合成或天然聚合物，或其组合。实例包括但不限于阳离子性淀粉或两性淀粉；阴离子性聚合物，例如聚丙烯酸、丙烯酰胺与丙烯酸的共聚物和羧甲基纤维素；阳离子性聚合物，例如交联聚酰胺基胺、聚二烯丙基二甲基氯化铵、直链或支链聚胺、聚氮丙啶、完全或部分地水解的聚乙烯基胺、二烯丙基二甲基氯化铵与丙烯酰胺的共聚物、2-丙烯酰基乙基三甲基氯化铵与丙烯酰胺的共聚物、阳离子瓜尔胶(cationic guar)和其它天然胶；聚合的醛官能化合物，例如乙醛酸化的聚丙烯酰胺、醛纤维素和醛官能多糖；两性聚合物，例如丙烯酰胺、丙烯酸与二烯丙基二甲基氯化铵或丙烯酰胺、丙烯酸与2-丙烯酰基乙基三甲基氯化铵的三元聚合物；大体上非离子性水溶性聚合物，例如非离子性聚环氧乙烷或聚丙烯酰胺；和水不溶性胶乳，例如聚乙酸乙烯酯或苯乙烯-丁二烯共聚物。

[0291] 对本说明书而言,“大体上非离子性聚合物”是所有单体单元分别带有离子基团的电离度为最多 2 摩尔%、更优选最多 1 摩尔%、即最多 1 摩尔%且最多 2 摩尔%的聚合物。

[0292] 在根据本发明的方法的优选实施方案中,干和 / 或湿强度聚合物选自由下列组成的组

[0293] (i) 非离子性、阴离子性、阳离子性或两性纤维素反应性聚合物,其能够优选通过干和 / 或湿强度聚合物的醛官能团和 / 或 3- 羟基 - 氮杂环丁烷 (azetidinium) 官能团与纤维素形成聚合物间共价交联;和

[0294] (ii) 天然或合成的非离子性、阴离子性、阳离子性或两性聚合物。

[0295] 本领域技术人员认识到,上述类别 (i) 和 (ii) 的聚合物的组合也可有利地用于根据本发明的方法中。

[0296] 优选地, (i) 非离子性、阴离子性、阳离子性或两性纤维素反应性聚合物为

[0297] - 包含单体单元的离子性或非离子性、线性或支化的、交联的或未交联的均聚物或共聚物,其任选地完全或部分地水解,所述单体单元衍生自乙酰胺、和 / 或衍生自形成聚酰胺和 / 或聚酰胺 (例如聚亚烷基聚胺) 和二元酸的其它单体、和 / 或衍生自 (甲基) 丙烯酸酰胺;或多糖与

[0298] - 表卤代醇、优选表氯醇,或与包含至少一个醛官能团、优选乙二醛的纤维素反应剂的反应产物。

[0299] 当干和 / 或湿强度聚合物是表卤代醇与聚合物的反应产物时,后者优选聚胺或聚酰胺基酰胺。

[0300] 当干和 / 或湿强度聚合物是包含至少一个醛官能团的纤维素反应剂与聚合物的反应产物时,后者优选为聚丙烯酰胺或丙烯酰胺与一或多种优选选自聚二烯丙基二甲基氯化铵和 2- 丙烯酰基乙基三甲基氯化铵的离子性、优选阳离子性单体的共聚物。

[0301] 优选地,用于合成根据本发明的纤维素反应性干和 / 或湿强度聚合物的纤维素反应剂包含至少一个能够与所述聚合物反应的官能团和至少一个醛官能团,所述醛官能团在所述纤维素反应剂已通过能够与所述聚合物反应的官能团共价连接到所述聚合物后仍未反应。所述未反应的醛官能团使由此获得的聚合物纤维素具有反应性。对本说明书而言,这些聚合物也称为醛官能聚合物。

[0302] 在优选实施方案中,能够与所述聚合物反应的官能团也是醛官能团。因此,优选地,纤维素反应剂包含至少两个醛官能团并且优选选自乙二醛、戊二醛、丁二醛、呋喃二醛、2- 羟基己二醛、二醛淀粉和其组合组成的组。

[0303] 聚合的醛官能聚合物优选包含乙醛酸化的聚丙烯酰胺、乙醛酸化的聚乙烯酰胺、富醛纤维素、醛官能多糖和醛官能阳离子性、阴离子性或非离子性淀粉。实例性材料包括在下列专利中公开的那些:US4,035,229;US4,129,722;US4,217,425;US5,085,736;US5,320,711;US5,674,362;US5,723,022;US6,224,714;US6,245,874;US6,274,667;US6,749,721;US7,488,403;US7,589,153;US7,828,934;US7,897,013;US2011/0083821、W000/43428;W000/50462A1;W001/34903A1,所有这些专利都以引用方式并入本文中。

[0304] 聚合的醛官能聚合物的分子量可为约 10,000g/mol 或更大、更具体地约 100,000g/mol 或更大且更具体地约 500,000g/mol 或更大。或者,聚合的醛官能化合物的分子量可低于约 200,000g/mol,例如低于约 60,000g/mol。

[0305] 用于本发明中的醛官能聚合物的其它实例包括二醛瓜尔胶、进一步包含羧基的醛官能湿强度添加剂,如 W001/83887 中所公开;二醛菊粉;和 W000/11046 中所公开的二醛改性的阴离子性和两性聚丙烯酰胺;其以引用方式并入本文。也可使用如 US6,306,249 中所公开的含醛表面活性剂。

[0306] 当用于本发明中时,醛官能聚合物优选具有至少 5 毫当量 (meq) 醛 /100 克聚合物、更具体地至少 10meq、仍更具体地约 20meq 或更大且最具体地约 25meq/100 克聚合物或更大。

[0307] 富醛纤维素可包括经高碘酸盐溶液氧化的纤维素,如 US5,703,225 中所公开;经酶处理的纤维素,例如 W097/27363 中所公开的纤维素酶处理的纤维素;和 EP1,077,286-A1 中所公开的醛改性的纤维素产物,所有这些都以引用方式并入本文中。

[0308] 在优选实施方案中,聚合的醛官能聚合物是乙醛酸化的聚丙烯酰胺,例如阳离子性乙醛酸化的聚丙烯酰胺。所述化合物包括 US3,556,932 和 US3,556,933 中所述的氯醛酸化 (chloroxylated) 聚丙烯酰胺,所述专利以引用方式并入本文中。乙醛酸化聚丙烯酰胺的另一实例是乙醛酸化聚(丙烯酰胺-共-二烯丙基二甲基氯化铵)。有时利用高和低分子量乙醛酸化聚丙烯酰胺的混合物来获得期望效应可能有利。

[0309] 在特别优选的实施方案中,纤维素反应性干和 / 或湿强度聚合物选自乙醛酸化聚丙烯酰胺 (GPAM)、乙醛酸化聚乙烯基胺 (GPVAm)、聚胺-表卤代醇聚合物和聚氨基-聚酰胺表氯醇聚合物 (PAE)。

[0310] 乙醛酸化聚丙烯酰胺 (GPAM) 通常是通过用乙二醛处理聚丙烯酰胺、优选丙烯酰胺与离子性共聚单体(例如聚二烯丙基二甲基氯化铵或 2-丙烯酰基乙基三甲基氯化铵)的离子性、更优选阳离子性共聚物来制备。乙二醛中的一个醛官能团与丙烯酰胺的酰胺官能团反应,从而通过游离醛基将所述聚合物官能化。

[0311] 官能化、优选乙醛酸化的聚乙烯基胺 (GPVAm) 可通过使起始聚乙烯基胺至少与二醛反应来制备,其中所述起始聚乙烯基胺是由 N-乙基基甲酰胺或 N-乙基基乙酰胺形成的聚合物,所述聚合物在与所述二醛反应之前至少部分地水解以赋予伯氨基的官能度。这一类型的实例性干和 / 或湿强度聚合物包括在 US2009/0126890 中公开的那些,所述专利以引用方式并入本文中。

[0312] 根据本发明的优选乙醛酸化聚丙烯酰胺 (GPAM) 是乙醛酸化阳离子性共聚物、优选(甲基)丙烯酰胺与选自聚二烯丙基二甲基氯化铵和 2-丙烯酰基乙基三甲基氯化铵的阳离子性共聚单体的共聚物,并且优选具有

[0313] a) 在  $200,000 \pm 150,000$  g/mol、优选  $200,000 \pm 100,000$  g/mol 范围内的重均分子量;和最多 10 摩尔%、优选在  $3.0 \pm 2.9$  摩尔%范围内的电离度;或

[0314] b) 在  $200,000 \pm 150,000$  g/mol、优选  $200,000 \pm 100,000$  g/mol 范围内的重均分子量;和在  $25 \pm 20$  摩尔%范围内、优选在  $25 \pm 10$  摩尔%范围内的电离度。

[0315] 在优选实施方案中,带有氨基的聚合物与表卤代醇、优选表氯醇反应,从而获得另一类型能够与纤维素形成共价键的聚合物。在这点上,可以在聚胺表卤代醇聚合物、聚酰胺表卤代醇聚合物和聚胺-聚酰胺表卤代醇聚合物之间进行区分,所有这些聚合物都是根据本发明的优选的干和 / 或湿强度聚合物。根据本发明的优选聚胺-表卤代醇聚合物和聚氨基聚酰胺-表卤代醇聚合物包括聚氨基酰胺-表卤代醇聚合物、聚酰胺聚胺-表卤代醇聚

合物、聚胺聚酰胺-表卤代醇聚合物、氨基聚酰胺-表卤代醇聚合物和聚酰胺-表卤代醇聚合物；聚亚烷基聚胺-表卤代醇聚合物；聚氨基亚脲基-表卤代醇聚合物；共聚酰胺-聚亚脲基-表氯醇聚合物；和聚酰亚胺-聚亚芳基-表氯醇聚合物。这一类型的实例性干和/或湿强度聚合物包括在下列专利中公开的那些：US2,926,154、US3,125,552、US3,311,594、US3,332,901、US3,700,623、US3,772,076、US3,833,531、US3,855,158、US3,887,510、US3,992,251、US4,035,229、US4,129,528、US4,147,586、US4,450,045、US4,501,862、US4,515,657、US4,537,657、US4,722,964、US5,082,527、US5,316,623、US5,318,669、US5,502,091、US5,525,664、US5,614,597、US5,633,300、US5,656,699、US5,674,358、US5,904,808、US5,972,691、US6,179,962、US6,355,137、US6,376,578、US6,429,253、US7,175,740 和 US7,291,695,所有这些专利都以引用方式并入本文中。

[0316] 聚氨基-聚酰胺表氯醇聚合物 (PAE) 通常是通过两步法来制备,所述方法涉及 1.) 聚亚烷基聚胺(一般为二亚乙基三胺)与二元酸(一般为己二酸)之间的缩合反应,用以形成在聚合物主链内含有多个仲胺官能团的较低分子量的聚酰胺;和 2.) 用表氯醇处理这一较低分子量的聚酰胺,主要通过仲胺官能团处的反应进行,用以形成阳离子反应性 3-羟基氮杂环丁烷氯化物并进一步增加分子量。不期望副产物(例如二氯丙醇和氯丙二醇)的形成通常受到抑制,并且优选地,二氯丙醇的含量低于 1000ppm,更优选低于 100ppm 且最优选低于 10ppm。

[0317] 根据本发明的干和/或湿强度聚合物、优选纤维素反应性聚合物优选包含一种纤维素反应性聚合物,优选作为唯一聚合物组分;或含于包含下列聚合物的组合物中:两种不同的纤维素反应性聚合物,优选作为唯一聚合物组分;或三种纤维素反应性聚合物,优选作为唯一聚合物组分;或四种纤维素反应性聚合物,优选作为唯一聚合物组分;或甚至四种以上的纤维素反应性聚合物,优选作为唯一聚合物组分。

[0318] 根据用于制备干和/或湿强度聚合物、优选纤维素反应性聚合物的程序,其可包含其它物质,例如多官能醇、水溶性盐、螯合剂、自由基引发剂和/或其各自的降解产物、还原剂和/或其各自的降解产物、氧化剂和/或其各自的降解产物等。

[0319] 在优选实施方案中,(ii) 天然或合成的非离子性、阴离子性、阳离子性或两性聚合物选自由下列组成的组

[0320] a) 天然或化学改性的多糖;优选选自天然淀粉、阳离子性淀粉、阴离子性淀粉、非离子性淀粉和羧甲基纤维素;

[0321] b) 阴离子性均聚物或共聚物,其包含衍生自(甲基)丙烯酸的阴离子性单体单元;所述阴离子性单体单元任选地与衍生自(甲基)丙烯酰胺的非离子性单体单元组合;

[0322] c) 阳离子性均聚物或共聚物,其包含优选衍生自乙烯基胺、聚二烯丙基二甲基氯化铵、2-丙烯酰基乙基三甲基氯化铵和/或氮丙啶的阳离子性单体单元;所述阳离子性单体单元任选地与衍生自乙烯酰胺和/或(甲基)丙烯酰胺的非离子性单体单元组合;

[0323] d) 两性聚合物;优选包含衍生自(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸和二烯丙基二甲基氯化铵或 2-丙烯酰基乙基三甲基氯化铵的单体单元的三元聚合物;

[0324] e) 大体上非离子性水溶性聚合物;优选选自非离子性聚环氧乙烷和聚丙烯酰胺;和

[0325] f) 水不溶性胶乳;优选选自聚乙酸乙烯酯和苯乙烯-丁二烯共聚物。

[0326] 根据本发明的群组 b) 的优选阴离子性均聚物或共聚物是阴离子聚丙烯酰胺, 优选 (甲基) 丙烯酸与 (甲基) 丙烯酰胺的共聚物, 并且优选具有

[0327] (i) 在  $300,000 \pm 200,000 \text{g/mol}$ 、优选  $300,000 \pm 150,000 \text{g/mol}$  范围内的重均分子量; 和在  $10 \pm 7.5$  摩尔 % 范围内、优选在  $10 \pm 5.0$  摩尔 % 范围内的电离度; 或

[0328] (ii) 在  $300,000 \pm 200,000 \text{g/mol}$ 、优选  $300,000 \pm 150,000 \text{g/mol}$  范围内的重均分子量; 和在  $30 \pm 25$  摩尔 % 范围内、优选在  $30 \pm 20$  摩尔 % 范围内的电离度; 或

[0329] (iii) 在  $1,300,000 \pm 250,000 \text{g/mol}$ 、优选  $1,300,000 \pm 100,000 \text{g/mol}$  范围内的重均分子量; 和在  $10 \pm 7.5$  摩尔 % 范围内、优选在  $10 \pm 5.0$  摩尔 % 范围内的电离度; 或

[0330] (iv) 在  $1,300,000 \pm 250,000 \text{g/mol}$ 、优选  $1,300,000 \pm 100,000 \text{g/mol}$  范围内的重均分子量; 和在  $30 \pm 25$  摩尔 % 范围内、优选在  $30 \pm 20$  摩尔 % 范围内的电离度。

[0331] 根据本发明的群组 c) 的优选阳离子性均聚物或共聚物是阳离子性聚丙烯酰胺, 优选 (甲基) 丙烯酰胺与选自聚二烯丙基二甲基氯化铵与 2- 丙烯酰基乙基三甲基氯化铵的阳离子性单体的共聚物, 并且优选具有

[0332] (i) 在  $400,000 \pm 150,000 \text{g/mol}$ 、优选  $400,000 \pm 100,000 \text{g/mol}$  范围内的重均分子量; 和在  $25 \pm 23$  摩尔 % 范围内、优选在  $20 \pm 18$  摩尔 % 范围内的电离度; 或

[0333] (ii) 在  $1,200,000 \pm 350,000 \text{g/mol}$ 、优选  $1,200,000 \pm 150,000 \text{g/mol}$  范围内的重均分子量; 和在  $25 \pm 23$  摩尔 % 范围内、优选在  $20 \pm 18$  摩尔 % 范围内的电离度。

[0334] 在优选实施方案中, 干和 / 或湿强度聚合物是聚乙烯基胺 (PVAm), 优选重均分子量为最多  $1,500,000 \text{g/mol}$ 、更优选最多  $1,000,000 \text{g/mol}$ 、仍更优选最多  $500,000 \text{g/mol}$  的聚乙烯基胺。聚乙烯基胺优选是通过聚乙烯基甲酰胺的水解制得, 从而获得部分或完全水解的聚乙烯基甲酰胺。PVAm 聚合物极具反应性, 在宽 pH 范围内起作用并且对于亚硫酸盐、pH 和碱性的影响不敏感。PVAm 聚合物使纸具有强度的机理尚不清楚。PVAm 聚合物是含胺聚合物, 所述聚合物是通常不会自我交联的聚合物并且明显缺少与纸浆纤维上的羟基或羧基共价键结的官能团。所提出的机理包括与纤维素链端的多氢键结合、多离子键结合、形成低温酰胺和形成缩醛胺。根据最近发现, 干强度和 / 或湿强度似乎源于两个纤维的原纤维缠结, 所述纤维因此相互键结。

[0335] 实例性的基于聚乙烯基胺 (PVAm) 的干和 / 或湿强度聚合物包括在下列专利中公开的那些干和 / 或湿强度聚合物: US4,818,341、US4,940,514、US4,957,977、US6,616,807、US7,902,312、US7,922,867、US2009/0145566、US2010/0108279, 所有这些专利都以引用方式并入本文中。

[0336] 干强度和 / 或湿强度最佳是通过添加 PVAm 与基于聚乙烯基甲酰胺的阴离子共聚物的组合来提高。这一组合的强度提高效应与在单侧常规施胶压制机中获得的强度一致。组合施加两种化学品提供改进网状部分和压制部分中的脱水、降低蒸汽消耗水平和具有较高速度的额外益处。

[0337] 优选地, 这些干和 / 或湿强度聚合物具有低分子量 (中等结构) 且可优选为支化的。剂量优选在  $250 \text{g/吨干纸}$  到  $5,000 \text{g/吨干纸}$ 、更优选  $500 \text{g/吨干纸}$  到  $5,000 \text{g/吨干纸}$  范围内。

[0338] 在根据本发明的方法的特别优选的实施方案中, 干和 / 或湿强度聚合物选自由下列组成的组

[0339] (i) 非离子性、阴离子性、阳离子性或两性纤维素反应性聚合物,其能够优选通过干和 / 或湿强度聚合物的选自下列的官能团与纤维素形成聚合物间共价交联,

[0340] - 醛官能团,优选乙醛酸化聚丙烯酰胺 ;和 / 或

[0341] -3- 羟基 - 氮杂环丁烷官能团,优选聚胺 - 表卤代醇聚合物和聚氨基聚酰胺 - 表卤代醇聚合物 ;和

[0342] (ii) 合成的非离子性、阴离子性、阳离子性或两性聚合物,其包含乙烯基胺单元和 / 或 ( 甲基 ) 丙烯酰胺单元并且重均分子量为最多 1,500,000g/mol、更优选最多 1,000,000g/mol、仍更优选最多 500,000g/mol,优选非离子性、阴离子性、阳离子性或两性聚乙烯基胺聚合物或非离子性、阴离子性、阳离子性或两性聚 ( 甲基 ) 丙烯酰胺聚合物。

[0343] 在优选实施方案中,将具有相同或相反电荷的两种干和 / 或湿强度聚合物添加到纤维素材料。优选地,干和 / 或湿强度聚合物具有相反电荷并且基于淀粉、羧甲基纤维素、聚丙烯酰胺、聚乙烯基胺或这些组分的组合。

[0344] 优选地,两种聚合物组分都在精制之后添加并且相互间隔开。优选进料点是在成浆池进料泵之前和之后。双组分间隔得越远,通常结果越好。

[0345] 优选地,将其它化合物添加到纤维素材料以改进干和 / 或湿强度聚合物的性能。所述其它化合物的典型实例包括促进剂。

[0346] 干和 / 或湿强度聚合物的干强度性能和 / 或湿强度性能可取决于干和 / 或湿强度聚合物在其使用时的寿命和品质、湿端造纸条件和干燥条件,如果干和 / 或湿强度聚合物具有纤维素反应性,那么所述条件可影响干和 / 或湿强度聚合物与纤维素纤维的反应。

[0347] 当纤维素材料具有高含量的不能容易地通过洗涤去除的阴离子性杂质 ( 阴离子性废料 ) 时,可将固定剂或所谓的“阴离子性废料捕集剂”(ATC) 添加到纤维素材料,然后添加干和 / 或湿强度聚合物。优选“阴离子性废料捕集剂”选自由聚胺、polyDADMAC、聚氯化铝、水合氯化铝和明矾组成的组。

[0348] 当干和 / 或湿强度聚合物为纤维素反应性聚氨基 - 聚酰胺表氯醇聚合物 (PAE) 时,优选阴离子性废料捕集剂优选为添加到纤维素材料上游的聚氨基 - 聚酰胺表氯醇聚合物。这些捕集聚氨基 - 聚酰胺表氯醇聚合物的阴离子性废料的阳离子电荷优选显著高于随后作为干和 / 或湿强度聚合物添加的聚氨基 - 聚酰胺表氯醇聚合物 (PAE)。

[0349] 当使用阴离子性干和 / 或湿强度聚合物时,通常具有强阳离子促进剂以确保将干和 / 或湿强度聚合物固定到阴离子性纤维。在酸性造纸条件的情况下,这种促进剂优选明矾或聚氯化铝。在中性和碱性造纸条件下,优选使用合成的阳离子性添加剂,例如单独的聚胺,其优选添加到纤维素材料上游,即在将干和 / 或湿强度聚合物添加到纤维素材料之前。优选精制之后的进料点。

[0350] 当采用阳离子性干和 / 或湿强度聚合物时,例如聚胺等阳离子促进剂也可能具有益处且因此优选将其添加到纤维素材料。

[0351] 除添加与阴离子性杂质形成络合物的高阳离子性添加剂以外,所述阴离子性杂质原本会损害干和 / 或湿强度聚合物在纤维素纤维上的吸附,也优选添加阴离子性聚合物以进一步增加干和 / 或湿强度聚合物的保留。羧甲基纤维素和阴离子聚丙烯酰胺属于优选添加剂。优选在添加干和 / 或湿强度聚合物之后将阴离子性聚合物添加到稠浆料。也可添加到稀浆料,但不太优选,因为这可能导致形成沉积物。阳离子性干和 / 或湿强度聚合物与阴

离子性聚合物之间的比率可能至关重要并且需要进行调节以避免形成沉积物。

[0352] 根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物也可与额外的助留剂组合使用。如本文所使用, 术语“助留剂”是指一或多种在施加到纤维素材料浆料时与不存在助留剂的纤维素材料浆料相比改进保留的组分。

[0353] 可与根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物组合使用的适宜的助留剂优选阳离子性聚合物, 包括聚乙烯基胺聚合物, 或阴离子性微粒材料, 包括阴离子性无机粒子、阴离子性有机粒子、水溶性阴离子乙烯基加成聚合物, 铝化合物和其组合。然而, 干和 / 或湿强度聚合物也可完全或部分地替代助留剂, 因为其本身可能具有助留剂的性质。

[0354] 可与根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物组合使用的阴离子性无机粒子包括基于硅石的阴离子性粒子和蒙皂石 (smectite) 类型的粘土。

[0355] 基于硅石的阴离子粒子, 即基于  $\text{SiO}_2$  或硅酸的粒子, 包括胶态硅石、不同类型的聚硅酸、铝改性的胶态硅石、硅酸铝和其混合物。基于硅石的阴离子粒子一般是以水性胶态分散液 (所谓的溶胶) 的形式供应。

[0356] 适于与根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物组合使用的蒙皂石类型的粘土包括蒙脱石 (montmorillonite) / 膨润土 (bentonite)、水辉石 (hectorite)、贝得石 (beidelite)、绿脱石 (nontronite) 和皂石 (saponite), 优选膨润土。

[0357] 优选与根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物组合使用的阴离子性有机粒子包括高度交联的阴离子性乙烯基加成聚合物和共聚物, 其可衍生自阴离子性单体, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸和磺化乙烯基加成单体, 所述阴离子性单体可与非离子性单体 (例如 (甲基) 丙烯酰胺或 (甲基) 丙烯酸烷基酯) 共聚; 和阴离子性缩合聚合物, 例如三聚氰胺 - 磺酸溶胶。

[0358] 优选与根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物一起使用的铝化合物包括明矾、铝酸盐 (例如铝酸钠)、氯化铝、硝酸铝和聚铝化合物。适宜聚铝化合物例如聚氯化铝、聚硫酸铝、含有氯离子和硫酸根离子两者的聚铝化合物、聚硅硫酸铝、聚铝化合物和其混合物。聚铝化合物也可含有其它阴离子, 包括衍生自磷酸、硫酸、柠檬酸和草酸的阴离子。

[0359] 优选地, 干和 / 或湿强度聚合物和额外助留剂的使用比率使得与单独含有干和 / 或湿强度聚合物或额外助留剂的纤维素材料相比改进了保留。

[0360] 在本发明的优选实施方案中, 所述方法包含采用通常用于造纸中的辅助添加剂的额外 (j) 步骤。

[0361] 本发明可与其它组合物组合使用以进一步改进纸产品的强度性质。可与本发明组合使用的组合物可为阳离子性、或阴离子性、或两性、或非离子性的合成或天然的聚合物或其组合。例如, 本发明可与阳离子性淀粉或两性淀粉一起使用。

[0362] 在优选实施方案中, 根据本发明的方法不涵盖将纤维素分解酶添加到纤维素材料, 优选不将至少一种纤维素分解酶组合物和至少一种阳离子性聚合物组合物大约在同时引入到造纸纸浆以形成处理的纸浆。

[0363] 干和 / 或湿强度聚合物优选作为粉末或作为基于水的溶液供应, 有时作为乳液供应。因此, 根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物可为固体, 例如呈粉末形式, 呈溶液、分散液、乳液或悬浮液形式。

[0364] 对本说明书而言, 术语“分散液”优选包含水性分散液、油包水分散液和水包油

分散液。本领域技术人员知道这些术语的含义；在这方面，其也可参照 EP 1 833 913、WO 02/46275 和 WO 02/16446。

[0365] 优选地，将根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物溶解、分散、乳化或悬浮于适宜溶剂中。所述溶剂可为水、有机溶剂、水与至少一种有机溶剂的混合物或有机溶剂的混合物。

[0366] 在另一优选实施方案中，根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物呈溶液形式，其中将所述聚合物溶解在作为唯一溶剂的水或包含水和至少一种有机溶剂的混合物中。

[0367] 更优选地，根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物呈分散液、乳液或悬浮液形式，其中将所述干和 / 或湿强度聚合物分散、乳化或悬浮于包含水和至少一种有机溶剂的混合物中。优选地，所述干和 / 或湿强度聚合物呈分散液、乳液或悬浮液形式，其中将所述干和 / 或湿强度聚合物分散、乳化或悬浮于作为唯一溶剂（即不存在有机溶剂）的水中。在本发明的另一优选实施方案中，根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物呈分散液形式，其中将所述干和 / 或湿强度聚合物分散于作为唯一溶剂的水或包含水和至少一种有机溶剂的混合物中。尤其优选地，根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物分散液显著地不含油。

[0368] 适宜有机溶剂优选低分子量醇（例如，甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇等）、低分子量醚（例如，二甲醚、二乙醚、二 - 正丙醚、二 - 异丙醚等）、低分子量酮（例如丙酮、丁 -2- 酮、戊烷 -2- 酮、戊烷 -3- 酮等）、低分子量烃（例如，正戊烷、正己烷、石油醚、里格苦因 (ligroin)、苯等）或卤化低分子量烃（例如，二氯甲烷、氯仿等）或其混合物。

[0369] 根据本发明的干和 / 或湿强度聚合物也可为固体，即呈微粒形式，例如呈颗粒、球粒或粉末形式。

[0370] 呈溶液、分散液、乳液、悬浮液、颗粒、球粒或粉末形式的干和 / 或湿强度聚合物在添加到纤维素材料之前优选分散、乳化、悬浮、溶解或稀释于适宜溶剂（例如水、有机溶剂、水与至少一种有机溶剂的混合物或至少两种有机溶剂的混合物）中。

[0371] 在根据本发明的方法的特别优选的实施方案中，

[0372] - 一或多种杀生物剂包含无机铵盐与卤素来源（优选氯来源，更优选次氯酸或其盐）的组合；优选  $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NaOCl}$ （第一杀生物剂）；其优选在制浆之前或期间添加；和

[0373] - 有机、优选非氧化性杀生物剂（另外的杀生物剂），其优选独立于第一杀生物剂添加；并且

[0374] - 干和 / 或湿强度聚合物能够与优选选自乙醛酸化聚（甲基）丙烯酸酰胺和聚氨基 - 聚酰胺表氯醇聚合物的纤维素纤维形成共价键。

[0375] 在根据本发明的方法的特别优选的实施方案中，

[0376] (i) 在步骤 (b) 中将一或多种杀生物剂连续地或不连续地以一定量添加到纤维素材料，使得

[0377] - 在连续操作的造纸设备上处理 1 个月之后，与在首次添加杀生物剂之前或在开始添加高于常规用量的杀生物剂之前立即优选在相同位置，优选在造纸机的湿端入口测量的 pH 值相比，即与微生物已正在降解淀粉的情形相比，已使纤维素材料的水相的 pH 值已增加了至少 0.2pH 单位；和 / 或

[0378] - 在连续操作的造纸设备上处理 1 个月之后，与在首次添加杀生物剂之前或在开始添加高于常规用量的杀生物剂之前立即优选在相同位置，优选在造纸机的湿端入口测量



的电导率相比,即与微生物已正在降解淀粉的情形相比,已使纤维素材料的水相的电导率降低了至少 5%、优选至少 20%、更优选至少 50%;和 / 或

[0379] - 在连续操作的造纸设备上 48 小时之后,优选在 8 小时之后,与在首次添加杀生物剂之前或在开始添加高于常规用量的杀生物剂之前立即优选在相同位置,优选在造纸机的湿端入口测量的消光率相比,即与微生物已正在降解淀粉的情形相比,已使纤维素材料的水相中所含淀粉的消光率(对应于游离淀粉的浓度)增加了至少 5%;和 / 或

[0380] - 在连续操作的造纸设备上 48 小时之后,优选在 8 小时之后,与在首次添加杀生物剂之前或在开始添加高于常规用量的杀生物剂之前立即优选在相同位置,优选在造纸机的湿端入口测量的 ATP 浓度相比,即与微生物已正在降解淀粉的情形相比,已使纤维素材料的水相中的 ATP 浓度降低了至少 5%;和 / 或

[0381] - 在连续操作的造纸设备上 48 小时之后,优选在 8 小时之后,已使纤维素材料的水相的氧化还原电势增加到至少  $-75\text{mV}$  的绝对值;

[0382] 和 / 或

[0383] (ii) 一或多种杀生物剂包含铵盐(优选  $\text{NH}_4\text{Br}$ )与卤素来源(优选氯来源,更优选次氯酸或其盐)的组合;和 / 或一或多种杀生物剂包含铵盐(优选  $\text{NH}_4\text{Br}$ )与次氯酸或其盐的组合(作为第一杀生物剂)和有机、优选非氧化性杀生物剂(作为另外的杀生物剂);

[0384] (iii) 一或多种杀生物剂包含氧化性杀生物剂,所述氧化性杀生物剂的使用浓度等效于至少 0.005% 呈  $\text{Cl}_2$  形式的活性物质 / 吨所产生的纸、更优选至少 0.010% 呈  $\text{Cl}_2$  形式的活性物质 / 吨所产生的纸的浓度;和 / 或

[0385] (iv) 将一或多种杀生物剂添加到稠浆料,优选将其至少一部分添加到用于制浆机的稀释水;和 / 或

[0386] (v) 起始材料包含未用过的纸浆或再循环纸浆。

[0387] 在连续操作的造纸设备上,其中可任选地短暂地停止造纸以用于维护目的,本发明的优选实施方案包括下列步骤:

[0388] (A) 在造纸设备的预定位置,优选在稠浆料区域或稀浆料区域中的位置,测量纤维素材料的水相的选自由下列组成的组中的性质:电导率、氧化还原电势、pH 值、ATP 的浓度和游离淀粉的浓度;

[0389] (B) 通过根据本发明的方法制造纸、纸板或硬纸板,所述方法包括步骤 (a)、(b)、(h1) 和任选地有 (h<sub>2</sub>);

[0390] (C) 在时间  $\Delta t$  之后,优选在至少 1 天、2 天、3 天、4 天、5 天、10 天、14 天、21 或 28 天后,优选在相同位置,优选在如步骤 (A) 中的造纸设备的造纸机的湿端入口,测量与步骤 (A) 中所测量相同的性质,并且比较步骤 (C) 中测量的值与步骤 (A) 中测量的值;和

[0391] (D) 依据步骤 (C) 中进行的比较的结果,调节、优选优化步骤 (b) 中添加的杀生物剂的剂量和 / 或步骤 (h) 中添加的干和 / 或湿强度聚合物的剂量。

[0392] 对本说明书而言,优化优选意指以杀生物剂的最少消耗防止测量值 ( $m_2$  对  $m_1$ ) 的实质性改变。

[0393] 根据本发明的方法适于制造纸、纸板或硬纸板。优选地,纸、纸板或硬纸板的面积重量小于  $150\text{g}/\text{m}^2$ ,为  $150\text{g}/\text{m}^2$  到  $600\text{g}/\text{m}^2$  或超过  $600\text{g}/\text{m}^2$ 。在优选实施方案中,面积重量在  $15 \pm 10\text{g}/\text{m}^2$ 、或  $30 \pm 20\text{g}/\text{m}^2$ 、或  $50 \pm 30\text{g}/\text{m}^2$ 、或  $70 \pm 35\text{g}/\text{m}^2$  或  $150 \pm 50\text{g}/\text{m}^2$  范围内。

[0394] 本发明的另一方面涉及如上文所定义的干和 / 或湿强度聚合物在制造纸、纸板或硬纸板的方法中的用途,其用以增加纸、纸板或硬纸板的强度。上文已结合根据本发明的方法描述的所有优选实施方案也适用于本发明的这一方面且因此在下文中不再赘述。

[0395] 本发明的又一方面涉及如上文所定义的杀生物剂或杀生物剂组合用于在纸、纸板或硬纸板的制造中降低纤维素材料的水相的电导率的用途。上文已结合根据本发明的方法描述的所有优选实施方案也适用于本发明的这一方面且因此在下文中不再赘述。

[0396] 本发明的再一方面涉及如上文所定义的杀生物剂在制造纸、纸板或硬纸板的方法中的用途,其用以增加纸、纸板或硬纸板的强度。上文已结合根据本发明的方法描述的所有优选实施方案也适用于本发明的这一方面且因此在下文中不再赘述。

[0397] 下列实施例进一步说明本发明,不应将所述实施例视为限制本发明的范围。

### 具体实施方式

[0398] 实施例

[0399] 实施例 1 :

[0400] 下列实验是在欧洲各地不同的商业造纸机上运行。实施例 1 和 4 是在闭合系统上运行,而其它实施例是在开放系统上运行。起始材料在每一情况下都是 100% 再循环纸。下列杀生物剂的是在如表 5 中所汇总的下列剂量和进料点下采用 :

[0401] 表 5 :

[0402]

设置 A、B、C 和 D 的参数	设置 A	设置 B	设置 C	设置 D
配料类型[CEPI]	1.02	1.02	1.02	1.02
	1.04	1.04	1.04	1.04
	4.01			4.01
				1.01
NH <sub>4</sub> Br 杀生物剂				
-剂量[等效于元素氯的活性物质的浓度,以呈 Cl <sub>2</sub> 形式的活性物质 %/吨所产生的纸表示]	0.020	0.019	0.019	0.017
- 进料点	制浆机稀释水、白水 2、白水 1、澄清喷淋水	制浆机稀释水、白水 1、清滤液、澄清入口	制浆机稀释水、白水 1、清滤液、澄清入口	制浆机稀释水、白水 2、白水 1、澄清喷淋水
有机杀生物剂				
-剂量[g/吨纸]	830	258	258	200
- 进料点	制浆机出口、纤维澄清入口	制浆机出口、纤维澄清入口	制浆机出口、纤维澄清入口	制浆机出口

[0403] CEPI - 欧洲纸业联盟 (Confederation of European Paper Industries)

[0404] 出于比较目的,应注意,溴化铵杀生物剂常规地是以 0.005% 到 0.008% 呈 Cl<sub>2</sub> 形式的活性物质 / 吨所产生的纸的剂量采用,即根据本发明所使用的剂量是常规剂量的 2 到 10

倍。

[0405] 测量 pH 值和电导率并且将结果汇总于下表 6 中：

[0406] 表 6：

	设置 A	设置 B	设置 C	设置 D
pH 变化 (平均值)				
- 常规杀生物剂	6.21 <sup>1</sup>	6.87 <sup>2</sup>	6.97 <sup>2</sup>	6.93 <sup>2</sup>
[0407] - 本发明的杀生物剂	7.30 <sup>3</sup>	7.54 <sup>3</sup>	7.54 <sup>3</sup>	7.57 <sup>3</sup>
电导率变化 (平均值, [ $\mu$ S/cm])				
- 常规杀生物剂	15,190 <sup>1</sup>	3,520 <sup>2</sup>	3,520 <sup>2</sup>	2,500 <sup>2</sup>
- 本发明的杀生物剂	7,860 <sup>3</sup>	1,775 <sup>3</sup>	1,775 <sup>3</sup>	1,370 <sup>3</sup>

[0408] <sup>1</sup> 常规量的有机杀生物剂, 不存在  $\text{NH}_4\text{Br}$  杀生物剂

[0409] <sup>2</sup> 常规量的  $\text{NH}_4\text{Br}$  杀生物剂, 不存在有机杀生物剂

[0410] <sup>3</sup> 如表 3 中所陈述的增加量的  $\text{NH}_4\text{Br}$  杀生物剂与有机杀生物剂的组合

[0411] 从表 6 的实验结果可以看出, 当以足够剂量并且在分布于造纸设备上方的适宜进料点处添加杀生物剂时, 可以实现电导率的显著降低和 pH 的增加。

[0412] 图 1 显示在造纸机 (设置 A) 上进行的一个实验中氧化还原电势 (图 1A)、pH 值 (图 1B) 和电导率 (图 1C) 对杀生物剂的剂量的依赖性。在第 1 个月期间, 常规有机杀生物剂是以常规量给予。在第 2 个月和第 3 个月期间, 杀生物剂是根据本发明添加。在第 4 个和第 5 个月期间, 常规有机杀生物剂再次是以常规量给予。从第 6 个月开始, 杀生物剂再次是根据本发明添加。从图 1A、1B 和 1C 可以看出, 当以足够剂量并且在分布于造纸设备上方的适宜进料点处添加杀生物剂, 可以实现氧化还原电势和 pH 值的显著增加以及电导率的显著降低。

[0413] 实施例 2:

[0414] 于已采用常规低量的杀生物剂 ( $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NaOCl}$ , <400g/t) 的造纸机处进行另一实验。当增加这种杀生物剂的进料率并添加作为另外的杀生物剂的有机非氧化性杀生物剂时, 仅在一天内就可能显示, 可以显著地降低系统的电导率。

[0415] 图 2 显示, 增加杀生物剂剂量立即导致电导率仅在 1 天内就从约 2000  $\mu$  S/cm 显著降低到约 1500  $\mu$  S/cm。左侧的垂直虚线指示开始根据本发明的杀生物剂剂量的时间, 即  $\text{NH}_4\text{Br}$  杀生物剂的常规添加变为根据本发明的杀生物剂添加的时间, 并且右侧的垂直虚线指示终止根据本发明的杀生物剂剂量的时间, 即重新开始  $\text{NH}_4\text{Br}$  杀生物剂的常规添加的时间。在两条垂直虚线之间的时间间隔下, 根据本发明添加有机杀生物剂与  $\text{NH}_4\text{Br}$  杀生物剂。

[0416] 实施例 3:

[0417] 分析在 19 台造纸机处进行的 36 个实验的干和 / 或湿强度聚合物的性能对电导率的依赖性。用于实验中的干和 / 或湿强度聚合物是两种不同的乙醛酸化聚丙烯酰胺产物 (GPAM), 并且 GPAM 相对于纤维素材料的剂量在 1.5kg/t db 与 4kg/t db 之间变化, 平均值为 2.8kg/t db。

[0418] 将结果汇总于图 3 中。趋势线具有 0.72 的  $R^2$  值（标准偏差）。

[0419] 图 3 显示干和 / 或湿强度聚合物的性能依赖于纤维素材料的水相的电导率的依赖性。以考虑干和 / 或湿强度聚合物的 CMT（康克拉（concora）中试结果）、爆裂强度、拉伸强度和剂量的增加的效率比表示干和 / 或湿强度聚合物的性能。依据干和 / 或湿强度聚合物的强度增加（%）和剂量来计算效率。高剂量的具有低的纸强度增加的干和 / 或湿强度聚合物得到差的效率，而低剂量的具有高的纸强度增加的干和 / 或湿强度聚合物得到好的效率。

[0420] 从图 3 明显看出，无论剂量怎样，当电导率较低时，效率比都好得多。从实验数据，特别是从湿端的效率比对电导率的曲线，可以看出：低电导率导致干和 / 或湿强度聚合物的高效率，而高电导率导致干和 / 或湿强度聚合物的低效率。

[0421] 因此，当借助根据本发明的杀生物剂添加降低电导率时，可以令人惊讶地提高干和 / 或湿强度聚合物的性能。

[0422] 实施例 4：

[0423] 在造纸机处进行这一实验以进一步证实本发明在工业条件下的优势。

[0424] 在没有全环路杀生物剂控制的情况下运行比较试验 C，使得平衡的电导率为 3500  $\mu$  S/cm。

[0425] 在有全环路杀生物剂控制（杀生物剂 Spectrum<sup>®</sup> XD3899, Ashland 公司；于制浆机稀释水、白水 1 和 2 和澄清喷淋水处添加）的情况下运行本发明的试验 I，使得平衡电导率为 1950  $\mu$  S/cm。

[0426] 每一试验包括不存在强度助剂时的实验（分别为“C<sub>0</sub>”和“I<sub>0</sub>”）以及存在强度助剂时的实验（分别为“C<sub>GPAM</sub>”和“I<sub>GPAM</sub>”）。

[0427] 所有其它实验参数均保持恒定。实验结果显示于下表中：

[0428]

等级:	比较试验(186 g/m <sup>2</sup> )			本发明的试验 (186 g/m <sup>2</sup> )		
	C <sub>0</sub>	C <sub>GPAM</sub>	增益%	I <sub>0</sub>	I <sub>GPAM</sub>	增益%
配料(CEPI 标准) (Cepi 1.05 =旧瓦楞纸箱)	1.05	1.05		1.05	1.05	
定量的平均值:	183.7	185.8		184.8	185.4	
湿度:	8.0	8.0		8.0	8.5	
短回路的电导率(μS/cm):	3500	3500	(*)	1950	1950	
短回路的 ORP (mV)	-453	-453	(*)	45	54	
短回路的 pH	6.24	6.24	(*)	6.93	6.93	
短回路的 ATP	158120	158120	(*)	23572	27476	
GPAM g/t 活性物质	0	1731		0	1734	
顶层的 PAM 给予点	---	水准箱		---	水准箱	
底层的 PAM 给予点	---	水准箱		---	水准箱	
NH <sub>4</sub> Br 杀生物剂 <sup>1</sup>	0	0		0.016	0.016	
NH <sub>4</sub> Br 杀生物剂给予点	---	---		制浆机稀释水; 白水 2; 白水 1; 澄清喷淋水		
顶层的助留剂	cat. PAM	cat. PAM		cat. PAM	cat. PAM	
底层的助留剂:	cat. PAM	cat. PAM		cat. PAM	cat. PAM	
顶层的助留剂 g/吨:	500	500		500	500	
底层的助留剂 g/吨:	500	500		500	500	
爆裂 kPa	482	494	2.5	488	550	12.6
SCT q kN/m	3.30	3.44	4.3	3.33	3.66	9.9

[0429] <sup>1</sup> Spectrum<sup>®</sup> XD3899, 剂量 [ 等效于元素氯的活性物质的浓度, 以呈 Cl<sub>2</sub> 形式的活性物质 %/ 吨所产生的纸表示 ]

[0430] (\*) 在试验时测量

[0431] 从以上实验结果明显看出, 由于本发明的实施例 I 中的全环路杀生物剂控制, 因此

[0432] - 电导率从 3500 μ S/cm(C<sub>0</sub> 和 C<sub>GPAM</sub>) 降低到 1950 μ S/cm(I<sub>0</sub> 和 I<sub>GPAM</sub>) ;

[0433] - 短回路中的氧还原电势 (ORP) 从 -453mV(C<sub>0</sub> 和 C<sub>GPAM</sub>) 增加到 +45(I<sub>0</sub> 和 I<sub>GPAM</sub>) ;

[0434] - 短回路中的 pH 值从 6.24(C<sub>0</sub> 和 C<sub>GPAM</sub>) 增加到 6.93(I<sub>0</sub> 和 I<sub>GPAM</sub>) ;

[0435] - 短回路中的 ATP 水平从约 158,000(C<sub>0</sub> 和 C<sub>GPAM</sub>) 降低到约 25,000(I<sub>0</sub> 和 I<sub>GPAM</sub>) 。

[0436] 此外, 可以明显看出, 在不存在全环路杀生物剂控制时, GPAM 强度助剂

[0437] - 将爆裂值改进了仅 2.5%(C<sub>0</sub>=482kPa ;C<sub>GPAM</sub>=494kPa) ;并且

[0438] - 将短跨距压缩 (short span compression) (SCT) 改进了仅 4.3%(C<sub>0</sub>=3.30 ; C<sub>GPAM</sub>=3.44) 。

[0439] 然而, 在本发明条件下, 强度助剂的性能显著地好于在比较条件下。在全环路杀生

物剂控制下, GPAM 强度助剂

[0440] - 将爆裂值改进了 12.6% ( $I_0=488\text{kPa}$  ;  $I_{\text{GPAM}}=550\text{kPa}$ ) ; 并且

[0441] - 将短跨距压缩 (SCT) 改进了 9.9% ( $I_0=3.33$  ;  $I_{\text{GPAM}}=3.66$ )。

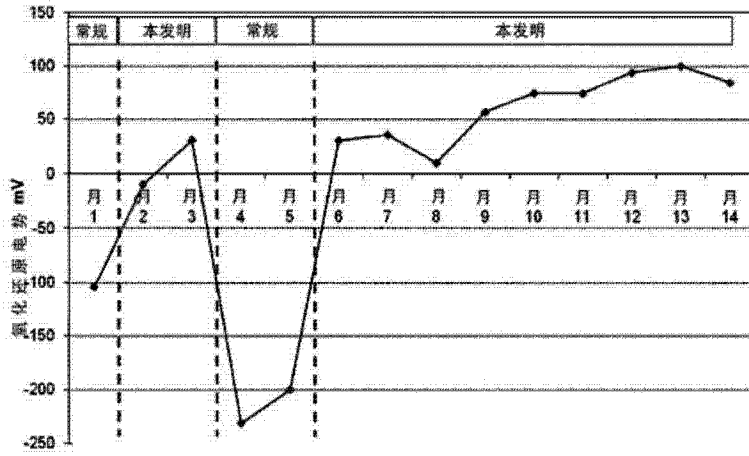


图 1A

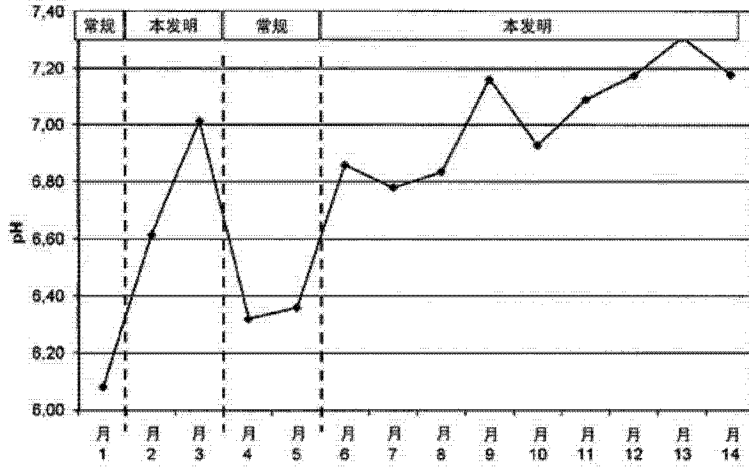


图 1B

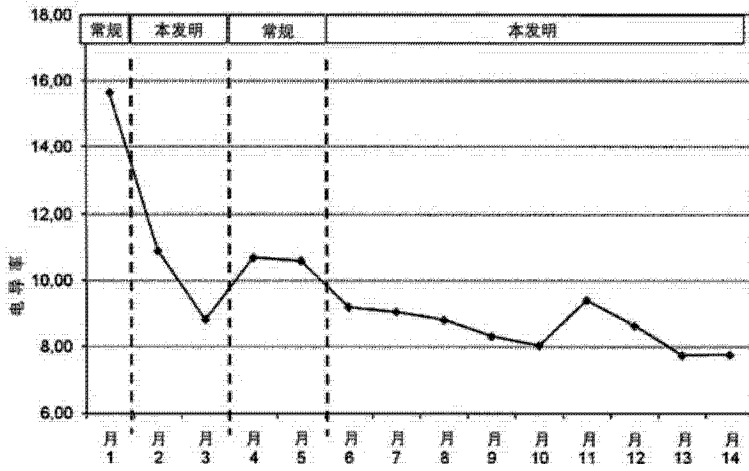


图 1C

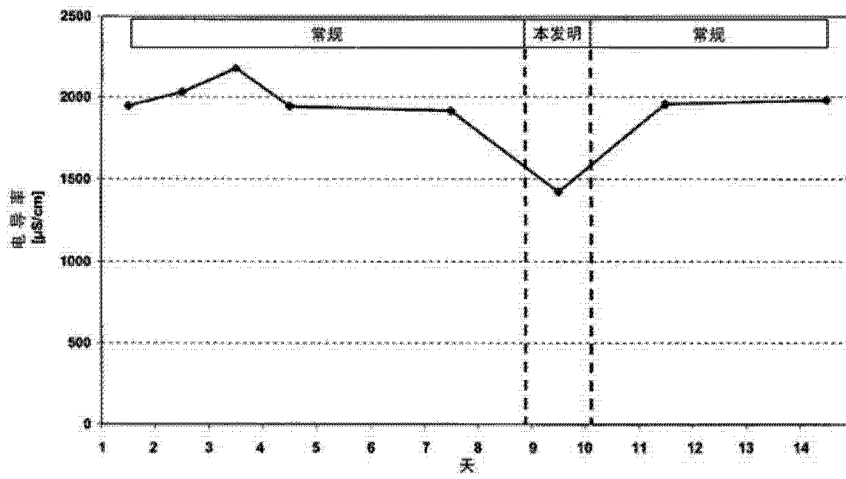


图 2

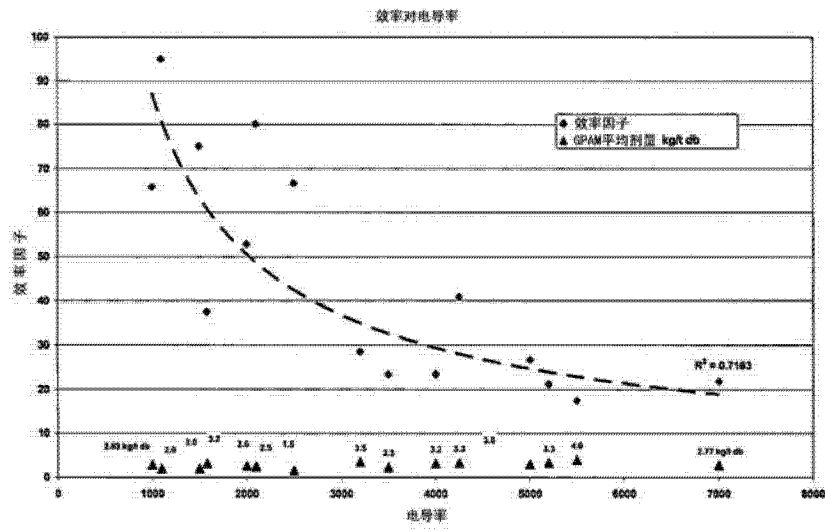


图 3