(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 894 776**

(51) Int. CI.:

C08F 271/00 (2006.01)
D21H 17/33 (2006.01)
D21H 17/54 (2006.01)
D21H 21/10 (2006.01)
C08L 33/02 (2006.01)
C08L 33/26 (2006.01)
C08L 39/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.05.2016 PCT/FI2016/050310**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016 WO16207480**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2016 E 16723789 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.08.2021 EP 3313908**

(54) Título: **Material de interpenetración de red**

(30) Prioridad:

25.06.2015 FI 20155500

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.02.2022

(73) Titular/es:

KEMIRA OYJ (100.0%)
Energiakatu 4
00180 Helsinki, FI

(72) Inventor/es:

CARCELLER, ROSA;
HIETANIEMI, MATTI;
LEGRAND, SACHA y
ZABIHIAN, MARI

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material de interpenetración de red

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un material de red de polímero interpenetrante (de sus siglas en inglés, IPN). La presente invención se refiere además al uso del material de IPN en la industria del papel.

Antecedentes de la técnica

La industria del papel se esfuerza continuamente por mejorar la calidad del papel y el cartón, aumentar la velocidad del proceso, reducir los costos de fabricación, etc. Se utilizan varios productos químicos, sintéticos y naturales, para tratar la pulpa con el fin de mejorar, por ejemplo, la retención, la fijación y el drenaje, y para crear propiedades físicas tales como resistencia en húmedo y en seco del producto final de papel. Normalmente, los productos químicos sintéticos, los polímeros sintéticos, se adaptan para un propósito, por ejemplo, para dar resistencia o propiedades de drenaje.

Un agente de retención es un producto químico de proceso que mejora la retención de un producto químico funcional en un sustrato. El resultado es que se utilizan menos productos químicos para obtener el mismo efecto del químico funcional y se desperdician menos productos químicos.

Los aditivos de drenaje son materiales que aumentan la velocidad de drenaje del agua de la pulpa en un alambre. Los aditivos de drenaje comunes son almidón catiónico y poliacrilamida.

Los aditivos de resistencia en húmedo aseguran que cuando el papel se moja, conserva su resistencia. Esto es especialmente importante en un papel tisú. Ejemplos de aditivos de resistencia en húmedo son urea-formaldehído (UF), melamina-formaldehído (MF) y poliamidoamida-epiclorhidrina (PAE).

Los aditivos de resistencia en seco son productos químicos que mejoran la resistencia del papel en condiciones normales o no húmedas. Los productos químicos típicos utilizados son almidón y derivados de poliacrilamida (PAM). El almidón y los derivados de PAM pueden tener carga aniónica o catiónica. Al usar almidón catiónico o PAM, las fibras cargadas negativamente pueden unirse con el almidón catiónico o PAM y así aumentar las interconexiones entre las fibras y, por lo tanto, la resistencia.

Por ejemplo, el documento US 4,421,602 describe el uso de homopolímeros parcialmente hidrolizados de N-vinilformamida como coadyuvante de retención y drenaje y floculante en la fabricación de papel. El documento EP 438707 describe el uso de homopolímeros o copolímeros hidrolizados de N-vinilformamida como agente de fijación en la fabricación de papel.

El documento US 2008/0000601 A1 describe un proceso para la producción de papel, cartón y cartón mediante el drenaje de una pasta de papel sobre un alambre en presencia de al menos un polímero como ayuda de retención con la formación de la hoja y el secado de las hojas, en el que la formación de la hoja se lleva a cabo en ausencia de inorgánicos como coadyuvantes de retención se utilizan floculantes y (a) polímeros que comprenden unidades de vinilamina y/o polivinilformamida, y (b) al menos una poliacrilamida catiónica o no iónica y/o una polimetacrilamida catiónica o no iónica.

El documento US 5753759 describe un polímero de injerto que comprende unidades de vinilamina y vinilformamida en la base de injerto, y monómeros monoetilénicamente insaturados injertados en la base de injerto (p. ej., ácido acrílico y acrilamida) que se pueden usar, p. ej., como dispersantes, aditivos, detergentes y agentes de limpieza.

Una red de polímeros interpenetrantes (IPN) es un material con una red de al menos dos polímeros que están al menos parcialmente entrelazados a escala molecular. Los polímeros no se pueden separar a menos que se rompan los enlaces químicos. Se puede imaginar que los polímeros se entrelacen de tal manera que estén concatenados y no puedan separarse, sino que sustancialmente no se unan entre sí mediante enlaces químicos. En otras palabras, las redes poliméricas interpenetrantes son una combinación de al menos dos polímeros, en la que al menos uno de los polímeros se sintetiza (polimeriza) y/o reticula en presencia inmediata del otro u otros.

La simple mezcla de dos o más polímeros no crea una red de polímeros interpenetrantes sino una mezcla de polímeros, ni tampoco crea una red de polímeros a partir de al menos un tipo de monómero (s) que están unidos entre sí para formar una red (heteropolímero o copolímero).

Por ejemplo, el documento CN104311841 se refiere a un método para preparar una red polimérica interpenetrante. El método comprende las siguientes etapas: mezclar acrilamida y alginato de sodio, añadir un agente reticulante y un iniciador, realizar la polimerización de acrilamida, formar una red de gel de poliacrilamida con alginato de sodio.

Aunque existen materiales IPN disponibles, todavía existe la necesidad de utilizar nuevos materiales IPN como aditivos en la producción de papel y cartón con propiedades mejoradas.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un material de red de polímero interpenetrante (IPN) según la reivindicación 1.

Además, la presente invención también se refiere al uso del material de IPN según la reivindicación 8.

Los inventores han descubierto sorprendentemente que un material de red polimérica interpenetrante IPN) que comprende un copolímero de vinilamina-vinilformamida y un homopolímero o un copolímero de al menos un monómero seleccionado entre acrilamida o derivados de la misma, ácido acrílico o derivados de los mismos, o una mezcla de los mismos que forman el material de IPN junto con el copolímero de vinilamina-vinilformamida se puede utilizar como aditivo en la industria del papel para aumentar la velocidad del proceso y mejorar la calidad de los productos finales.

Por ejemplo, el material de IPN de la presente invención mejora el tiempo de drenaje, la resistencia y la fijación. El material genera un mejor rendimiento, como resistencia y drenaje, en comparación con los polímeros mezclados convencionales. El material tiene como ventaja que el material tiene propiedades de todos los componentes (copolímero de vinilamina-vinilformamida y el homopolímero o copolímero). Es decir, el material de la presente invención aporta simultáneamente, por ejemplo, propiedades tanto de resistencia como de drenaje. Además, el material de IPN se produce fácilmente.

Descripción detallada

Por la expresión "un material de red polimérica interpenetrante (IPN)" se entiende una combinación de un copolímero de vinilamina-vinilformamida y un homo o copolímero producido a partir de al menos un monómero seleccionado de un grupo que consiste en acrilamida o derivados de la misma, ácido acrílico o derivados de los mismos, o una mezcla de los mismos que forman el material de IPN junto con el copolímero de vinilamina-vinilformamida. El homopolímero o copolímero se produce (polimeriza) o polimeriza y reticula en presencia inmediata del copolímero de vinilamina-vinilformamida (*in situin situ*) para formar el material de IPN.

El término "al menos un monómero" se refiere a un monómero de tipo único, dos tipos diferentes de monómeros, tres tipos diferentes de monómeros o más tipos diferentes de monómeros. En otras palabras, el monómero puede ser de un tipo o los monómeros pueden ser de dos o más tipos diferentes. La polimerización de monómero de tipo único produce homopolímero. La polimerización de dos o más tipos diferentes de monómeros produce copolímero(s).

Se puede producir un material de red de polímero interpenetrante (IPN) con un método que comprende

i) proporcionar una solución acuosa que comprende un copolímero de vinilamina-vinilformamida y al menos un monómero seleccionado de un grupo que consiste en acrilamida o derivados de la misma, ácido acrílico o derivados del mismo, o una mezcla de los mismos;

ii) polimerizar *in situin situ* el al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en acrilamida o derivados del mismo, ácido acrílico o derivados del mismo, o una mezcla de los mismos para formar el material de IPN junto con el copolímero de vinilamina-vinilformamida; y

iii) obtener el material de IPN.

En la etapa i) se proporciona una solución acuosa que comprende un copolímero de vinilamina-vinilformamida y al menos un monómero seleccionado de un grupo que consiste en acrilamida o derivados de la misma, ácido acrílico o derivados del mismo, o una mezcla de los mismos.

La solución acuosa se puede obtener mezclando el copolímero de vinilamina-vinilformamida en agua junto con el al menos un monómero.

En un ejemplo, el copolímero de vinilamina-vinilformamida se mezcla primero con agua, seguido de la adición del al menos un monómero y mezcla de la mezcla formada.

En otro ejemplo, primero se mezcla el al menos un monómero con agua, seguido de la adición de un copolímero de vinilamina-vinilformamida y se mezcla la mezcla formada.

En otro ejemplo más, el copolímero de vinilamina-vinilformamida se mezcla con agua, y el al menos un monómero se mezcla por separado con agua, y las dos mezclas se combinan para obtener la solución acuosa que comprende el copolímero de vinilamina-vinilformamida y el al menos un monómero.

El método de mezcla puede ser cualquier método de mezcla adecuado, tal como un agitador magnético.

El al menos un monómero se selecciona del grupo que consiste en acrilamida o de la misma derivados, ácido acrílico o derivados del mismo, o una mezcla de los mismos.

El derivado de acrilamida se selecciona preferiblemente de un grupo que consiste en N-metilolacrilamida, *N*-metilol(met)acrilamida, *N,N*-dimetilaminopropil acrilamida, *N,N*-dimetilaminopropilacrilamida, *N,N*-dimetilaminopropilmetacrilamida, *N,N*-dimetilaminoetilacrilamida, *N*-[2-(dimetilamino)-1,1-dimetiletil] acrilamida.

El derivado de ácido acrílico es preferiblemente un derivado de ácido acrílico catiónico o un derivado de ácido acrílico aniónico.

Preferiblemente, el derivado de ácido acrílico catiónico se selecciona de un grupo que consiste en cloruro de 2-(acriloiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio, acrilato de 2-(dietilamino) etilo, acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, [2-cloruro de (metacriloiloxi)etil]-trimetilamonio, cloruro de [3-(metacriloiloxi)propil] trimetilamonio; más preferiblemente cloruro de [2-(metacriloiloxi)etil]-trimetilamonio.

Preferiblemente, el derivado de ácido acrílico aniónico se selecciona de un grupo que consiste en ácido acrílico, cloruro de acriloílo, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, 2-(acriloilamino) 2-metil-1-propanosulfonato de sodio o ácido itacónico.

En un ejemplo, el al menos uno de los monómeros es acrilamida y un derivado de ácido acrílico catiónico. La relación molar de acrilamida y derivado de ácido acrílico catiónico es 20:1 - 1:20, preferiblemente 12:1-1:12, y más preferiblemente 10:1-1:10, tal como 9,5:1. Lo más preferiblemente, el al menos uno de los monómeros es acrilamida y cloruro de [2-(acriloiloxi)etil]-trimetilamonio.

Opcionalmente, se puede añadir un ácido, tal como HCl, o una base a la solución acuosa para controlar el pH de la solución. El pH se ajusta preferiblemente a 2-9, más preferiblemente a 2-8.

Las propiedades del material de IPN se pueden alterar alterando el grado de hidrólisis del copolímero de vinilamina-vinilformamida. Tales propiedades son cationicidad, hidrofilicidad/hidrofobicidad, estructura en el espacio e interacción con otras funcionalidades químicas.

El copolímero de vinilamina-vinilformamida puede tener un grado de hidrólisis del 1-99%, preferiblemente del 5-95%, más preferiblemente del 14-55%, incluso más preferiblemente del 21-50%. Es decir, parte del (los) grupo(s) NHCOH del copolímero de vinilamina-vinilformamida se ha hidrolizado a NH_2.

En un ejemplo, el copolímero de vinilamina-vinilformamida tiene un grado de hidrólisis del 99-100%. Cuando el grado de hidrólisis es del 100%, todos los grupos NHCOH del copolímero de vinilamina-vinilformamida se han hidrolizado a NH_2. En otras palabras, el copolímero de vinilamina-vinilformamida que tiene un grado de hidrólisis del 100% es un homopolímero de vinilamina.

El grado de hidrólisis se puede determinar usando Espectroscopía de ^1H NMR. Después de la hidrólisis, se forma ácido fórmico y se usa el pico característico del ácido fórmico (aldehído) para determinar el grado de hidrólisis.

La masa molecular del copolímero de vinilamina-vinilformamida es preferiblemente 200 000-8 000 000 Da, más preferiblemente 600 000-5 000 000 Da, incluso más preferiblemente 1 200 000-4 500 000 Da.

En un ejemplo, el copolímero de vinilamina-vinilformamida se produce con una reacción de hidrólisis ácida de poli(N-vinilformamida) antes de la etapa i). El copolímero de vinilamina-vinilformamida también está disponible comercialmente.

La cantidad de copolímero de vinilamina-vinilformamida en la solución puede elegirse dependiendo de las propiedades deseadas del material de IPN. En un ejemplo, la cantidad de copolímero de vinilamina-vinilformamida es 0,1-75% en peso, preferiblemente 1-20% en peso basado en el peso de los monómeros en la solución.

En la etapa ii) se polimeriza al menos un monómero (*in situ*) para formar el material de IPN junto con el copolímero de vinilamina-vinilformamida.

El al menos un monómero se polimeriza en la solución acuosa en presencia del copolímero de vinilamina-vinilformamida para formar el material de IPN. Es decir, se polimeriza el al menos un monómero *in situ.*

El polímero polimerizado (polímero formado) *in situ* puede ser homopolímero o copolímero, dependiendo de los monómeros.

En un ejemplo, el polímero formado está reticulado. *in situ* para formar material de IPN reticulado junto con el copolímero de vinilamina-vinilformamida. Preferiblemente, el agente de reticulación se selecciona de un grupo que consiste en N,N'-metilenbisacrilamida 1,4-bis(acriloil)piperazina, N,N'-(1-metil-1,2-etanodiil)bis(2-propenamida), N,N'-propilidenbis(2-propenamida), N,N'-butilidenbis(2-propenamida), N,N'-1,12-dodecanodiilbis(2-propenamida), N,N'-1,9-nonanodiilbis(2-propenamida), N,N'-1,5-pentanodiilbis(2-propenamida), N,N'-1,4-butanodiilbis(2-propenamida), N,N'-1,6-hexanodiilbis(2-propenamida), N,N'-etilidenbis(2-propenamida), N,N'-1,3-propanodiilbis(2-propenamida), N,N'-1,2-(2-propenamida), N,N'-1,4-ciclohexanodiilbis(2-propenamida), N,N'-1,8-octanodiilbis(2-propenamida), N,N'-bisacriloilimidazolina, dimetacrilato de etilenglicol, 1,4-diacroil piperazina, pentaeritritol triacrilato, trimetilacrilato de

trimetilpropano, tetraacrilato de pentaeritritol, preferiblemente N,N'-metilenbisacrilamida, preferiblemente N,N'-metilenbisacrilamida.

En un ejemplo, después de la polimerización que forma el material de IPN con el copolímero de vinilamina-vinilformamida, se añade al menos un monómero adicional a la solución que contiene el material de IPN formado y se polimeriza. *in situ* para formar un material de IPN de tres polímeros.

La polimerización de la etapa ii) puede iniciarse con uno o más iniciadores adecuados. Los iniciadores se pueden seleccionar entre iniciadores de pares redox e iniciadores térmicos. Ejemplos de iniciadores de pares redox son peróxidos tales como *t*-hidroperóxido de butilo (TBHP), cumeno, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido, peróxido de di-t-butilo, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 2,5-dimetilhexano-2,5-dihidroperóxido, peróxido de benzoilo y peróxido de metiletilcetona, persulfatos como persulfato de amonio, persulfato de sodio y persulfato de potasio, sulfatos como sulfato de amonio ferroso, peracetatos como peracetato de potasio y peracetato de sodio, persulfatos, perácidos, percarbonato de sodio y percarbonato de sodio , bromato de sodio, sulfito de sodio, permanganato de potasio, metabisulfito de sodio o mezclas de los mismos, preferiblemente el iniciador del par redox es *t*-hidroperóxido de butilo (TBHP).

Ejemplos de iniciadores térmicos son azoiniciadores tales como azo-bis-isobutironitrilo, ácido 4,4-azobis-4-cianovalérico, 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina)diclorhidrato, 2,2'-azobis-(2, 4-dimetilvaleronitrilo) (ABDV), 2,2'-azobis(metil isobutirato), 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) diclorhidrato, 2,2'-azobis [2- (2-imidazolin-2-il) propano] dihidrocloruro, 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) y 2,2'-azobis (ciclohexilcarbonitrilo) (ABCC), peróxido de benzoilo, peróxido de acetilo, peróxido de cumilo, peróxido de t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumilo y perbenzoato de t-butilo, o mezclas de los mismos, preferiblemente el iniciador térmico es AIBN.

La etapa ii) se puede realizar bajo una atmósfera inerte, preferiblemente bajo atmósfera N_2. La etapa ii) también se puede realizar a temperatura baja o elevada, o como una reacción adiabática.

En la etapa iii) se obtiene el material de IPN. El material de IPN obtenido se seca opcionalmente con cualquier método convencional, tal como un horno. El material de IPN seco se puede moler opcionalmente para obtener el material de IPN en forma de polvo. En una realización preferida, se muele material de IPN seco.

En un ejemplo, el proceso para producir el material de IPN comprende mezclar un copolímero de vinilamina-vinilformamida que tiene un grado de hidrólisis de 30-45% junto con acrilamida y ácido acrílico catiónico y opcionalmente un agente de reticulación y agua. Opcionalmente, el pH de la solución se ajusta a neutro. La mezcla se mezcla durante 10-60 min a temperatura elevada. Opcionalmente, el recipiente de reacción se sella y la polimerización se realiza bajo atmósfera inerte, como atmósfera de N_2. Preferiblemente, se añaden iniciadores y la mezcla de reacción se agita durante 15 min a 8 horas a temperatura elevada. Se obtiene material de IPN formado y, opcionalmente, se seca y se muele para producir material de IPN en forma de polvo.

La presente invención proporciona un material de IPN.

El material de IPN es una combinación de copolímero de vinilamina-vinilformamida y un homopolímero o un copolímero de al menos un monómero seleccionado de un grupo que consiste en acrilamida o sus derivados, ácido acrílico o sus derivados, o una mezcla de los mismos, en donde el homopolímero o el copolímero se sintetiza (polimeriza) o se sintetiza y reticula en presencia inmediata del copolímero de vinilamina-vinilformamida (*in situ*).

Más particularmente, se proporciona un material de IPN que comprende

un copolímero de vinilamina-vinilformamida; y

un homopolímero o un copolímero de al menos un monómero seleccionado entre acrilamida o sus derivados, ácido acrílico o sus derivados, o una mezcla de los mismos formando el material de IPN junto con el copolímero de vinilaminavinilformamida.

El homopolímero o copolímero puede ser catiónico o aniónico, preferiblemente catiónico.

El derivado de acrilamida se selecciona preferiblemente de un grupo que consiste en *N*-metilolacrilamida, *N*-metilol (met) acrilamida, *N,N*-dimetilaminopropil acrilamida, *N,N*-dimetilaminopropilacrilamida, *N,N*-dimetilaminopropilmetacrilamida, *N,N*-dimetilaminoetilacrilamida, *N*-[2-(dimetilamino)-1,1-dimetiletil] acrilamida.

El derivado de ácido acrílico es preferiblemente un derivado de ácido acrílico catiónico o un derivado de ácido acrílico aniónico.

Preferiblemente, el derivado de ácido acrílico catiónico se selecciona de un grupo que consiste en cloruro de 2-(acriloiloxi)etil] trimetilamonio, cloruro de (3-acrilamidopropil) trimetilamonio, acrilato de 2-(dietilamino) etilo, acrilato de 2-(dimetilamino) etilo, [2-cloruro de (metacriloiloxi)etil]-trimetilamonio, cloruro de [3-(metacriloiloxi)propil] trimetilamonio; más preferiblemente cloruro de [2-(metacriloiloxi)etil]-trimetilamonio.

Preferiblemente, el derivado de ácido acrílico aniónico se selecciona de un grupo que consiste en ácido acrílico, cloruro de acriloílo, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, 2-(acriloilamino) 2-metil-1-propanosulfonato de sodio o ácido itacónico.

En una realización, el polímero es un copolímero de acrilamida y un derivado de ácido acrílico catiónico. La relación molar de acrilamida y derivado de ácido acrílico catiónico es 20:1 - 1:20, preferiblemente 12:1-1:12, y más preferiblemente 10:1-1:10, tal como 9,5:1. Lo más preferiblemente, el al menos uno de los monómeros es acrilamida y cloruro de [2-(acriloiloxi)etil]-trimetilamonio.

La viscosidad estándar del material de IPN es preferiblemente de 1-5 cP.

La viscosidad estándar se mide a partir de una solución acuosa que tiene 0,16% en peso del material de IPN. El material de IPN se dispersa en agua durante 5 minutos y luego se agita durante 25 minutos a 350 rpm. A continuación, se añaden 117,5 g de solución acuosa de sal de NaCl (17,5% en peso) y se agita durante 5 minutos. La solución se filtra a través de un tamiz de malla de acero inoxidable de 250 micras y 10 cm de diámetro. Se miden 16 ml de la solución filtrada en un viscosímetro Brookfield usando el adaptador UL a 25ºC.

En una realización, la densidad de carga (meq/g (Mutek)) del material de IPN es 4,1-0,4 meq/g a pH ácido (pH = 3); y 2,5-0,4 meq/g a pH neutro (pH = 7). Las densidades de carga se miden a partir de una solución acuosa al 0,5% en peso.

La cantidad del copolímero de vinilamina-vinilformamida en el material de IPN es 0,1-75% en peso, preferiblemente 1-20% en peso basado en el peso del material de IPN.

Las propiedades del material de IPN se pueden alterar alterando el grado de hidrólisis del copolímero de vinilamina-vinilformamida. Tales propiedades son cationicidad, hidrofilicidad/hidrofobicidad, estructura en el espacio e interacción con otras funcionalidades químicas.

El copolímero de vinilamina-vinilformamida puede tener un grado de hidrólisis del 1-99%, preferiblemente del 5-95%, más preferiblemente del 14-55%, incluso más preferiblemente del 21-50%. Es decir, parte del (los) grupo(s) NHCOH del copolímero de vinilamina-vinilformamida se ha hidrolizado a NH_2.

En una realización, el copolímero de vinilamina-vinilformamida tiene un grado de hidrólisis del 99-100%. Cuando el grado de hidrólisis es del 100%, todos los grupo(s)NHCOH del copolímero de vinilamina-vinilformamida se han hidrolizado a NH_2. En otras palabras, el copolímero de vinilamina-vinilformamida que tiene un grado de hidrólisis del 100% es un homopolímero de vinilamina.

La masa molecular del copolímero de vinilamina-vinilformamida es preferiblemente 200 000-8 000 000 Da, más preferiblemente 600 000-5 000 000 Da, incluso más preferiblemente 1 200 000-4 500 000 Da.

Opcionalmente, el homopolímero o copolímero puede estar reticulado. Cuando el homopolímero o copolímero está reticulado, el material con el material de IPN comprende adicionalmente el reticulante. El agente de reticulación se puede seleccionar de un grupo que consiste en N,N'-metilenbisacrilamida 1,4-bis(acriloil)piperazina, N,N'-(1-metil-1,2-etanodiil)bis(2-propenamida), N,N'-propilidenbis(2-propenamida), N,N'-butilidenbis(2-propenamida), N,N'-1,12-dodecanodiilbis(2-propenamida), N,N'-1,9-nonanodiilbis(2-propenamida), N,N'-1,5-pentanodiilbis(2-propenamida), N,N'-1,4-butanodiilbis(2-propenamida), N,N'-1,6-hexanodiilbis(2-propenamida), N, N'-etilidenbis(2-propenamida), N,N'-1,3-propanodiilbis(2-propenamida), N,N'-1,2-etanodiilbis(2-propenamida), N, N'-1,4-ciclohexanodiilbis(2-propenamida), N,N'-1,8-octanodiilbis(2-propenamida), N,N'-bisacriloilimidazolina, dimetacrilato de etilenglicol, 1,4-diacroil piperazina, triacrilato de pentaeritritol, trimetilacrilato de trimetilpropano, tetraacrilato de pentaeritritol, preferiblemente N,N'-metilenbisacrilamida, preferiblemente N,N'-metilenbisacrilamida.

El material de IPN puede comprender también iniciador(es). Los iniciadores se pueden seleccionar entre iniciadores de pares redox e iniciadores térmicos.

Ejemplos de iniciadores de pares redox son peróxidos tales como *t*-hidroperóxido de butilo (TBHP), cumeno, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido, peróxido de di-t-butilo, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 2,5-dimetilhexano-2,5 -dihidroperóxido, peróxido de benzoilo y peróxido de metiletilcetona, persulfatos tales como persulfato de amonio, persulfato de sodio y persulfato de potasio, sulfatos tal como sulfato de amonio ferroso, peracetatos tales como peracetato de potasio y peracetato de sodio, persulfatos, perácidos, percarbonato de sodio y percarbonato de sodio , bromato de sodio, sulfito de sodio, permanganato de potasio, metabisulfito de sodio o mezclas de los mismos, preferiblemente el iniciador del par redox es *t*-hidroperóxido de butilo (TBHP).

Ejemplos de iniciadores térmicos son azoiniciadores tales como azo-bis-isobutironitrilo, ácido 4,4-azobis-4-cianovalérico, 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) diclorhidrato, 2,2'-azobis-(2,4-dimetil valeronitrilo) (ABDV), 2,2'-azobis (metil isobutirato), 2,2'-azobis (2-metilpropionamidina) diclorhidrato, 2,2'-azobis [2-(2-imidazolin-2-ilo)propano] dihidrocloruro, 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) y 2,2'-azobis (ciclohexilcarbonitrilo) (ABCC), peróxido de benzoilo,

peróxido de acetilo, peróxido de cumilo, peróxido de t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumilo, y perbenzoato de t-butilo, o mezclas de los mismos, preferiblemente el iniciador térmico es AIBN.

El material de IPN puede estar en forma de emulsión, solución, dispersión o sólido, preferiblemente en forma de polvo.

Preferiblemente, el material de IPN se produce con el proceso descrito anteriormente.

En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona el uso del material de IPN.

Más particularmente, se proporciona el uso del material de IPN en la industria del papel.

El material de IPN descrito anteriormente o el material de IPN producido con el proceso descrito anteriormente puede usarse como aditivo de drenaje, deshidratación, retención, fijación, deshidratación de lodos, encolado o resistencia en seco en la industria del papel.

En una realización, la dosis del material de IPN es de 0,1-5 kg como material seco/tonelada de pulpa seca, preferiblemente de 0,1-2 kg como material seco/tonelada de pulpa seca, y más preferiblemente de 0,2-0,9 kg como material seco/tonelada de pulpa seca.

El material de IPN generalmente se añade a la pulpa antes de la formación de la banda. Puede añadirse al material espeso (la consistencia de la pulpa es superior al 2%) o al material fino (la consistencia de la pulpa es como máximo del 2%).

En una realización, el material de IPN se usa en procesos en los que se usan fibras recicladas. La fibra puede tener condiciones de alta conductividad de más de 3 mS/cm y/o un alto contenido de cenizas de más del 15%.

El material de IPN puede usarse junto con o sin micropartículas, o junto con un copolímero de acrilamida aniónico o catiónico adicional. El material de IPN también se puede usar sin un agente fijador.

Ejemplos

Procedimiento general para la preparación de un material de red de polímero interpenetrante (IPN) de acuerdo con la presente invención

La reacción se realizó con flujo continuo de nitrógeno gaseoso. En un matraz, se mezcló el copolímero de vinilamina-vinilformamida junto con acrilamida, ácido acrílico catiónico, MBA y agua. El pH de la solución se ajustó a neutro. La reacción se mezcló bien durante 30 min a temperatura elevada. Se añadió un iniciador y la solución se mantuvo a temperatura elevada durante 2 h. El producto polimérico formado (el material de IPN) se enfrió luego a temperatura ambiente y se analizó el producto polimérico formado.

Preparación de poliacrilamida catiónica y mezcla de poliacrilamida catiónica y copolímero de vinilamina-vinilformamida (ejemplos comparativos)

La poliacrilamida catiónica se preparó de la misma forma que el material de IPN, pero con la única diferencia de que el copolímero de vinilamina-vinilformamida no estaba presente en la mezcla de reacción. Es decir, la poliacrilamida catiónica se preparó en agua, no en una solución acuosa que contenía un copolímero de vinilamina-vinilformamida. El producto obtenido fue poliacrilamida catiónica en polvo.

Una porción de la poliacrilamida catiónica preparada y el copolímero de vinilamina-vinilformamida se dispersaron en agua con agitación, usando las mismas cantidades que se usaron cuando se preparó el material de IPN con el procedimiento descrito anteriormente, para producir una mezcla de poliacrilamida y copolímero de vinilamina-vinilformamida.

Caracterización

Se midieron las viscosidades, insolubilidades y las cargas a partir del material de IPN preparado de la presente invención y poliacrilamida catiónica.

La viscosidad de la sal (cP) se determinó usando un viscosímetro digital Brookfield siguiendo las instrucciones estándar (manual M/92-021-P405).

Los insolubles se midieron usando un tamiz de acero inoxidable con una apertura de 500 micrones. El tamiz se llenó con la solución de muestra acuosa (preparada con el método anterior en la medición de la viscosidad de la sal) y se dejó escurrir. El tamiz se lavó con 1000 ml de agua fría. El tiempo total de drenaje no debe exceder los 5 minutos. Se contaron visualmente los geles y/o partículas que quedaban en el tamiz.

La medición de la densidad de carga (meq/g) se determinó usando un detector de carga de partículas Mütek ™ (PCD-03) de BTG Mütek GmbH. Los estándares utilizados fueron la solución catiónica poli-DADMAC (c = 0,001 mol/L) y la solución aniónica PES-Na (polietenosulfonato sódico; c = 0,001 mol/L).

Resultados

En la Tabla 1 se comparan las propiedades del material de IPN de la presente invención y la poliacrilamida catiónica.

Tabla 1.

Muestra	**% en peso de copolímero de vinilamina-vinilformamida (basado en% en peso de monómeros acrilamida y ácido acrílico catiónico)**	**Viscosidad de la sal (cP)**		**Insolubles**	**Cargos (meq/g) (Mutek)**	
		18/6	**18/3 0**		**pH = ácido (2,5)**	**pH = neutro**
HM-0	0	81	40	5	1,40	1,19
HM-1	5,2	44,5	27	0	1,72	1,42
HM-2	3,6	28	19,3	13	1,63	0,98
HM-0 es poliacrilamida catiónica seca						

HM-1 y HM-2 son el material de IPN de la presente invención (poliacrilamida catiónica que forma el material de IPN junto con el copolímero de vinilamina-vinilformamida) en solución acuosa.

Como puede verse en la Tabla 1, el HM-1 y HM-2 de la presente invención tienen propiedades diferentes a las de la poliacrilamida catiónica y, por tanto, un producto diferente al de la poliacrilamida catiónica (HM-0).

Prueba de fuerza SCT

La resistencia - SCT se estudió comparando la resistencia - SCT del material de IPN de la presente invención (HM-3) con poliacrilamida catiónica (HM-0), copolímero de vinilamina-vinilformamida (PV-500) y mezcla (HM-0 y PV-500) de poliacrilamida catiónica y copolímero de vinilamina-vinilformamida.

El material de IPN de la presente invención, la poliacrilamida catiónica y la mezcla se produjeron con los métodos descritos anteriormente. La mezcla tenía las mismas cantidades de poliacrilamida catiónica y copolímero de vinilamina-vinilformamida que el material de IPN de la presente invención.

La prueba de compresión en corto (de sus siglas en inglés, SCT) es un equipo horizontal con una distancia de 0,7 mm entre las patas de fijación. El equipo de Lorentzen & Wettre utiliza tiras de prueba rectas. Mide la resistencia a la compresión del revestimiento y las estrías. Los detalles sobre las medidas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2.

Medición	**Dispositivo**	**Estándar**
Peso base	Mettler Toledo	ISO 536
SCT (prueba de compresión en corto)	Comprobador de resistencia a la compresión Lorentzen & Wettre	ISO 9895
Resistencia al estallido	Comprobador de resistencia al estallido Lorentzen & Wettre	ISO 2758

Preparación de la pulpa: se cortó primero papel (stock de OCC desintegrado) en trozos de 2x2 cm. Se calentó agua a 50 °C y se utilizaron 2,7 litros por lote. Se añadió papel al agua hasta que se alcanzó una consistencia del 2% (papel

20 g/l de agua). Se añadió biocida Fennosan GL 10 (100 ppm) si la prueba continuaba al día siguiente (se añadieron 100 ppm de biocida cada 24 horas). El tiempo de espera fue de 10 minutos antes de que comenzara la desintegración. El número de rotaciones en desintegración fue de 50 000. La pulpa se cortó con un desintegrador húmedo en la mañana del día de la prueba.

La Tabla 3 presenta los resultados de las mediciones de fuerza SCT.

Tabla 3. Resistencia SCT (índice SCT 14% ceniza, Nm/g).

Muestra	**Dosificación, 0 kg/t seco**	**Dosificación, 0,4 kg/t seco**
HM-0	19,64	19,59
PV-500	19,64	20,39
HM-3	19,64	20,61
HM-0 y PV-500 (92,5/7,5)	19,64	20,33

Como puede verse en la Tabla 3, el HM-3 (el material de IPN de la presente invención) presenta una resistencia SCT mejorada en comparación con las otras muestras analizadas.

Prueba de drenaje

El drenaje se estudió comparando el tiempo de drenaje del material de IPN de la presente invención (HM-3) con poliacrilamida catiónica (HM-0), copolímero de vinilamina-vinilformamida (PV-500) y mezcla (HM-0 y PV-500) de poliacrilamida catiónica y copolímero de vinilamina-vinilformamida con diferentes dosificaciones.

El material de IPN de la presente invención, la poliacrilamida catiónica y la mezcla se produjeron con los métodos descritos anteriormente. La mezcla tenía las mismas cantidades de poliacrilamida catiónica y copolímero de vinilamina-vinilformamida que el material de IPN de la presente invención.

Se utilizó un analizador de drenaje dinámico, DDA, (AB Akribi Kemikonsulter, Suecia) para medir el drenaje. Se calibraron el vacío y el agitador de DDA y se realizaron los ajustes necesarios a la configuración. El DDA se conectó a una computadora para medir el tiempo entre una aplicación de vacío y el punto de ruptura del vacío. Un cambio del vacío expresa el tiempo de formación de una red de fibra húmeda hasta que el aire atraviesa la red de espesamiento, lo que indica el tiempo de drenaje. La velocidad de mezcla fue de 1200 rpm y el alambre fue de 0,25 mm. Los productos químicos se añadieron 15 s antes del drenaje. El vacío es de 300 mbar y el tiempo de succión es de 30 s. Después del drenaje, se mide el peso de la hoja. Se colocan dos hojas de papel en ambos lados. La hoja se prensa durante un minuto a 4 bar de presión, inmediatamente después del drenaje. La hoja se pesa después del prensado en húmedo, se seca en un secador de placa caliente Lorentzen & Wettre durante 10 min entre papel de plotter en cada lado de la hoja y 1 min adicionalmente sin papel de plotter. Luego, la hoja se pesa nuevamente. La pulpa, que se probó, tenía las siguientes propiedades (Tabla 4).

Tabla 4.

Característica		**Dispositivo/estándar**
pH	6,76	Knick Portamess 911
Conductividad (µS/cm)	3540	Knick Portamess 911
Carga (µekv/l)	- 364	Mütek PCD 03
Potencial zeta (mV)	- 5,4	Mütek SZP 06
Consistencia (g/l)	3,55	ISO 4119
Ceniza (%)	18,27	ISO 1762

En la Tabla 5 se muestran los resultados de las mediciones de drenaje.

Tabla 5.

	sólidos de alambre, %	**sólidos de prensa, %**
0-prueba	23,9	50,1
HM-0	24,4	50,5
Fennopol K3400R	23,9	49,7
PV500	23,8	50,7
HM-3	24,8	51,2
HM-0 + PV-500	24,2	50,5

Como puede verse en la Tabla 5, el HM-3 (el material de IPN de la presente invención) presenta un drenaje mejorado en comparación con otras muestras ensayadas.

REIVINDICACIONES

1. Un material de red de polímeros interpenetrantes (IPN) que comprende

copolímero de vinilamina-vinilformamida; y

un homopolímero o un copolímero de al menos un monómero seleccionado entre acrilamida o sus derivados, ácido acrílico o sus derivados, o una mezcla de los mismos, que se ha polimerizado en presencia del copolímero de vinilamina-vinilformamida, en el que el copolímero de vinilamina-vinilformamida tiene un grado de hidrólisis 14 - 55%.

2. El material de IPN según la reivindicación 1, en el que el homopolímero o el copolímero es catiónico o aniónico, preferiblemente catiónico.

3. El material de IPN según la reivindicación 1 o 2, en el que el polímero es un copolímero de acrilamida y ácido acrílico catiónico, y preferiblemente un copolímero de acrilamida y cloruro de [2-(acriloiloxi)etil] -trimetilamonio.

4. El material de IPN de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el material de IPN está en forma de emulsión, solución, dispersión o sólido, preferiblemente en forma de polvo.

5. El material de IPN según cualquiera de las reivindicaciones 11-14, en el que la viscosidad estándar del material de IPN es 1-5 cP, medida con un viscosímetro Brookfield usando un adaptador UL a 25ºC.

6. El material de IPN de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la cantidad del copolímero de vinilamina-vinilformamida es de 0,1-75% en peso, preferiblemente de 1-20% en peso basado en el peso del material de IPN.

7. El material de IPN según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el copolímero de vinilamina-vinilformamida tiene un grado de hidrólisis del 21-50%.

8. Uso del material de IPN según cualquiera de las reivindicaciones 1-7 como aditivo de drenaje, deshidratación, retención, fijación, deshidratación de lodos, encolado o resistencia en seco en la industria del papel.

9. El uso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la dosificación del material de IPN es de 0,1-5 kg/tonelada, preferiblemente de 0,1-2 kg/tonelada, más preferiblemente de 0,2-0,9 kg/tonelada de pulpa seca.