(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107743533 A
(43)申请公布日 2018.02.27

(21)申请号 201680036816.7

(22)申请日 2016.05.11

(30)优先权数据
20155500 2015.06.25 FI

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.12.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FI2016/050310 2016.05.11

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/207480 EN 2016.12.29

(71)申请人 凯米罗总公司
地址 芬兰赫尔辛基

(72)发明人 R.卡塞勒 M.希伊塔尼伊米
S.勒格兰德 M.扎比希安

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 段菊兰 李炳爱

(51)Int.Cl.
D21H 17/33(2006.01)
C08F 220/56(2006.01)
C08F 220/06(2006.01)
C08F 271/00(2006.01)
C08L 39/02(2006.01)
C08L 33/02(2006.01)
D21H 21/10(2006.01)
C08L 33/26(2006.01)
D21H 17/54(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

用于生产具有至少两种聚合物的网络的材料的方法、其产品及该产品的用途

(57)摘要

本发明涉及一种互穿聚合物网络(IPN)材料，其包含乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物以及与所述乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物一起形成所述IPN材料的选自丙烯酰胺或其衍生物、丙烯酸或其衍生物、或其混合物的至少一种单体的均聚物或共聚物。本发明还涉及生产所述IPN材料的方法，并涉及IPN材料在造纸工业中的用途。

CN 107743533 A

1.一种用于生产互穿网络(IPN)材料的方法,其包括

i) 提供包含乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物,和选自丙烯酰胺或其衍生物、丙烯酸或其衍生物、或其混合物的至少一种单体的水溶液;

ii) 原位聚合所述选自丙烯酰胺或其衍生物、丙烯酸或其衍生物、或其混合物的至少一种单体,以与所述乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物一起形成所述IPN材料;和

iii) 获得所述IPN材料。

2.根据权利要求1所述的方法,其中

所述丙烯酰胺衍生物选自*N*-羟甲基丙烯酰胺、*N*-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、*N*,*N*-二甲基氨丙基丙烯酰胺、*N*,*N*-二甲基氨丙基丙烯酰胺、*N*,*N*-二甲基氨丙基甲基丙烯酰胺、*N*,*N*-二甲基氨乙基丙烯酰胺、*N*-[2-(二甲氨基)-1,1-二甲基乙基]丙烯酰胺;且

所述丙烯酸衍生物选自阳离子丙烯酸或阴离子丙烯酸。

3.根据权利要求2所述的方法,其中所述阳离子丙烯酸选自[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、(3-丙烯酰胺丙基)三甲基氯化铵、丙烯酸2-(二乙氨基)乙酯、丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]三甲基氯化铵。

4.根据权利要求2所述的方法,其中所述阴离子丙烯酸选自丙烯酸、丙烯酰氯、甲基丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸、2-(丙烯酰氨基)2-甲基-1-丙磺酸钠。

5.根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述至少一种单体是丙烯酰胺和阳离子丙烯酸;并且优选丙烯酰胺和[2-(丙烯酰氧基)乙基]-三甲基氯化铵。

6.根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物具有1-99 %、优选1-95 %、更优选14-55 %、且甚至更优选21-50 %的水解度。

7.根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物具有99-100 %的水解度。

8.根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其中在步骤ii)中存在交联剂,优选存在于步骤ii)中的所述交联剂选自N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、1,4-双(丙烯酰基)哌嗪、N,N'-(1-甲基-1,2-乙烷二基)双(2-丙烯酰胺)、N,N'-亚丙基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-亚丁基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,12-十二烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,9-壬烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,5-戊烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,4-丁烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,6-己烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-亚乙基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,3-丙烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,2-乙烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,4-环己烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,8-辛烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-双丙烯酰基咪唑啉、二甲基丙烯酸乙二醇酯、1,4-二丙烯酰基哌嗪、三丙烯酸季戊四醇酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四丙烯酸季戊四醇酯,优选N,N'-亚甲基双丙烯酰胺。

9.根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中将自iii)获得的IPN材料进行干燥,优选进行干燥并研磨。

10.根据权利要求1-9中任一项所述的方法,其中基于所述溶液中的单体的重量,所述乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物的量为0.1-75 wt.%、优选1-20 wt.%。

11.一种互穿聚合物网络(IPN)材料,其包含

乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物;和

与所述乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物一起形成所述IPN材料的选自丙烯酰胺或其衍生物、丙烯酸或其衍生物、或其混合物的至少一种单体的均聚物或共聚物。

12.根据权利要求11所述的IPN材料，其中所述均聚物或所述共聚物是阳离子或阴离子的，优选是阳离子的。

13.根据权利要求11或12所述的IPN材料，其中所述聚合物是丙烯酰胺和阳离子丙烯酸的共聚物，并优选丙烯酰胺和[2-(丙烯酰氧基)乙基]-三甲基氯化铵的共聚物。

14.根据权利要求11-13中任一项所述的IPN材料，其中所述IPN材料呈乳液、溶液、分散体或固体形式，优选呈粉末形式。

15.根据权利要求11-14中任一项所述的IPN材料，其中所述IPN材料的标准粘度是1-5 cP，其用使用超低粘度适配器的布氏粘度计在25 °C下测量。

16.根据权利要求11-15中任一项所述的IPN材料，其中基于所述IPN材料的重量，所述乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物的量为0.1-75 wt.%、优选1-20 wt.%。

17.根据权利要求11-16中任一项所述的IPN材料，其中所述乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物具有1-99 %、优选1-95 %、更优选14-55 %、且甚至更优选21-50 %的水解度。

18.根据权利要求11-16中任一项所述的IPN材料，其中所述乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物具有99-100 %的水解度。

19.根据权利要求11-18中任一项所述的IPN材料或通过根据权利要求1-10中任一项所述的方法生产的所述IPN材料作为造纸工业中的排水、脱水、留着、固定、污泥脱水、施胶或干强度添加剂的用途。

20.根据权利要求19所述的用途，其中所述IPN材料的用量为0.1-5千克/吨、优选0.1-2千克/吨、更优选0.2-0.9千克/吨的干浆。

用于生产具有至少两种聚合物的网络的材料的方法、其产品及该产品的用途

[0001] 发明领域

本发明涉及用于生产互穿聚合物网络(IPN)材料的方法及其产品。本发明还涉及IPN材料在造纸工业中的用途。

背景技术

[0002]

造纸工业持续努力改善纸和纸板品质、增加加工速度、降低制造成本等等。使用合成及天然存在的各种化学品来处理纸浆,以便改善例如留着、固定和排水,并产生例如最终纸产品的湿强度和干强度的物理性质。通常使合成化学品、合成聚合物适应于一个目的,例如用于产生强度或排水性质。

[0003] 留着剂(retention agent)是一种加工化学品,其改善基材中功能化学品的留着。结果是使用完全更少的化学品来得到功能化学品的相同效果,并且更少的化学品被浪费。

[0004] 排水添加剂是增加水从造纸网(wire)上的纸浆浆料中排出速率的材料。常见的排水添加剂是阳离子淀粉和聚丙烯酰胺。

[0005] 湿强度添加剂确保当纸变湿时,其保留其强度。这在薄页纸中尤其重要。湿强度添加剂的实例是脲醛(UF)、三聚氰胺-甲醛(MF)和聚酰氨基酰胺-表氯醇(PAE)。

[0006] 干强度添加剂是改善正常或不湿条件下的纸强度的化学品。所用的典型的化学品是淀粉和聚丙烯酰胺(PAM)衍生物。淀粉和PAM衍生物可带阴离子电荷或带阳离子电荷。通过使用阳离子淀粉或PAM,带负电荷的纤维可与阳离子淀粉或PAM结合,并因此增加纤维之间的互连,从而增加强度。

[0007] 例如,US 4,421,602公开了N-乙烯基甲酰胺的部分水解均聚物作为造纸中的留着和排水助剂以及絮凝剂的用途。EP 438707公开了N-乙烯基甲酰胺的水解均聚物或共聚物作为造纸中的固定剂的用途。

[0008] US 2008/0000601 A1公开了一种通过在至少一种作为留着助剂的聚合物的存在下使造纸网上的造纸原料排水(伴随纸张成形),并干燥纸张而生产纸、纸板和卡纸板的方法,其中所述纸张成形在不存在无机絮凝剂的情况下进行,并且(a)包含乙烯基胺单元的聚合物和/或聚乙烯基甲酰胺,和(b)至少一种阳离子或非离子聚丙烯酰胺和/或一种阳离子或非离子聚甲基丙烯酰胺用作留着助剂。

[0009] 互穿聚合物网络(IPN)是具有至少两种聚合物的网络的材料,所述聚合物在分子级上至少部分交错。除非化学键断裂,否则聚合物不可分开。可以想象聚合物以这样的方式缠结,以致它们连结并且不可拉开,但基本上通过化学键彼此未键合。换句话说,互穿聚合物网络是至少两种聚合物的组合,其中至少一种聚合物在另一聚合物的即时存在下合成(聚合)和/或交联。

[0010] 简单地将两种或更多种聚合物混合并不产生互穿聚合物网络,而是产生聚合物共混物,也不产生用彼此键合以形成一种网络的至少一种单体形成的聚合物网络(杂聚物或

共聚物)。

[0011] 例如,CN104311841涉及制备互穿聚合物网络的方法。该方法包括以下步骤:混合丙烯酰胺和藻酸钠、添加交联剂和引发剂、进行丙烯酰胺的聚合、形成具有藻酸钠的聚丙烯酰胺凝胶网络。

[0012] 虽然存在可用的IPN材料,但是仍存在对于新颖IPN材料的需要,所述材料用作具有改善的性质的纸和纸板生产中的添加剂。

发明内容

[0013]

本发明涉及根据权利要求1的用于生产互穿聚合物网络(IPN)材料的方法。

[0014] 本发明还涉及根据权利要求11的IPN材料。

[0015] 另外,本发明还涉及根据权利要求19的IPN材料的用途。

[0016] 发明人已意料之外地发现包含乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物,以及与乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物一起形成IPN材料的选自丙烯酰胺或其衍生物、丙烯酸或其衍生物、或其混合物的至少一种单体的均聚物或共聚物的互穿聚合物网络(IPN)材料可用作造纸工业中的添加剂,用于增加加工速度和改善最终产品的品质。

[0017] 例如,本发明的IPN材料改善了排水时间、强度和固定。相比于常规的共混聚合物,该材料产生更好的性能,例如强度和排水。该材料具有作为优点的,即该材料具有所有组分(乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物以及所述均聚物或共聚物)的性质。即,本发明的材料同时带来例如强度性质和排水性质二者。另外,用本发明的方法容易生产该IPN材料。

[0018] 详述

用词“互穿聚合物网络(IPN)材料”表示乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物以及由与所述乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物一起形成IPN材料的选自丙烯酰胺或其衍生物、丙烯酸或其衍生物、或其混合物的至少一种单体生产的均聚物或共聚物的组合。该均聚物或共聚物在乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物的即时存在下(原位)产生(聚合)或聚合并交联,以形成IPN材料。

[0019] 术语“至少一种单体”表示单一类型的单体、两种不同类型的单体、三种不同类型的单体或更多种不同类型的单体。换句话说,单体可为一种类型,或单体可为两种或更多种不同的类型。单一类型的单体的聚合产生均聚物。两种或更多种不同类型的单体的聚合产生共聚物。

[0020] 在本发明的第一方面,提供了用于生产互穿聚合物网络(IPN)材料的方法。

[0021] 更特别地,提供了用于生产IPN材料的方法,其包括

i) 提供包含乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物和选自丙烯酰胺或其衍生物、丙烯酸或其衍生物、或其混合物的至少一种单体的水溶液;

ii) 原位聚合选自丙烯酰胺或其衍生物、丙烯酸或其衍生物、或其混合物的至少一种单体,以与乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物一起形成IPN材料;和

iii) 获得IPN材料。

[0022] 在步骤i)中,提供了包含乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物和选自丙烯酰胺或其衍生物、丙烯酸或其衍生物、或其混合物的至少一种单体的水溶液。

[0023] 可通过将在水中的乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物与所述至少一种单体混合在一起获得所述水溶液。

[0024] 在一个实施方案中，首先将乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物与水混合，接着添加所述至少一种单体并混合所形成的混合物。

[0025] 在其它实施方案中，首先将所述至少一种单体与水混合，接着添加乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物并混合所形成的混合物。

[0026] 在另一实施方案中，将乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物与水混合，并将所述至少一种单体与水单独混合，和将所述两种混合物组合以获得包含乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物和所述至少一种单体的水溶液。

[0027] 混合方法可为任何合适的混合方法，例如磁力搅拌器。

[0028] 所述至少一种单体选自丙烯酰胺或其衍生物、丙烯酸或其衍生物、或其混合物。

[0029] 所述丙烯酰胺衍生物优选选自*N*-羟甲基丙烯酰胺、*N*-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、*N*,*N*-二甲基氨丙基丙烯酰胺、*N*,*N*-二甲基氨丙基丙烯酰胺、*N*,*N*-二甲基氨丙基甲基丙烯酰胺、*N*,*N*-二甲基氨乙基丙烯酰胺、*N*-[2-(二甲氨基)-1,1-二甲基乙基]丙烯酰胺。

[0030] 所述丙烯酸衍生物优选是阳离子丙烯酸衍生物或阴离子丙烯酸衍生物。

[0031] 优选阳离子丙烯酸衍生物选自[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、(3-丙烯酰胺丙基)三甲基氯化铵、丙烯酸2-(二乙氨基)乙酯、丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]三甲基氯化铵；更优选[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵。

[0032] 优选阴离子丙烯酸衍生物选自丙烯酸、丙烯酰氯、甲基丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸、2-(丙烯酰氨基)2-甲基-1-丙磺酸钠或衣康酸。

[0033] 在一个实施方案中，所述至少一种单体是丙烯酰胺和阳离子丙烯酸衍生物。丙烯酰胺和阳离子丙烯酸衍生物的摩尔比是20:1-1:20、优选12:1-1:12、且更优选10:1-1:10，例如9.5:1。最优选所述至少一种单体是丙烯酰胺和[2-(丙烯酰氧基)乙基]-三甲基氯化铵。

[0034] 任选地，可将酸(例如HCl)或碱加入所述水溶液中，用于控制溶液的pH。优选将pH调节至2-9，更优选至2-8。

[0035] 可通过改变乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物的水解度来改变IPN材料的性质。此类性质为阳离子度、亲水性/疏水性、空间结构以及与其它化学官能团的相互作用。

[0036] 乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物可具有1-99 %、优选5-95 %、更优选14-55 %、甚至更优选21-50 %的水解度。即，乙烯基胺-乙烯基甲酰胺共聚物的一部分NHCOH基团水解成NH_2。

[0037] 在一个实施方案中，乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物具有99-100 %的水解度。当水解度为100 %时，乙烯基胺-乙烯基甲酰胺共聚物的所有NHCOH基团已水解成NH_2。换句话说，具有100 %水解度的乙烯基胺-乙烯基甲酰胺共聚物是乙烯基胺均聚物。

[0038] 可使用^{1}H NMR光谱学来确定水解度。在水解之后，形成甲酸，并使用来自甲酸(醛)的特征峰来确定水解度。

[0039] 乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物的分子量优选为200 000-8 000 000 Da、更优选600 000-5 000 000 Da、甚至更优选1 200 000-4 500 000 Da。

[0040] 在一个实施方案中，在步骤i)之前用聚(N-乙烯基甲酰胺)的酸水解反应产生乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物。乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物也是市售可得的。

[0041] 可根据IPN材料的所需性质来选择溶液中乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物的量。在一个实施方案中，基于溶液中单体的重量，乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物的量为0.1-75 wt.%、优选1-20 wt.%。

[0042] 在步骤ii)中，所述至少一种单体(原位)聚合以与乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物一起形成IPN材料。

[0043] 所述至少一种单体在乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物的存在下在水溶液中聚合，以形成IPN材料。也就是说，所述至少一种单体原位聚合。

[0044] 取决于单体，该原位聚合的聚合物(成形的聚合物)可为均聚物或共聚物。

[0045] 在一个实施方案中，成形的聚合物原位交联，以与乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物一起形成交联的IPN材料。优选交联剂选自N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、1,4-双(丙烯酰基)哌嗪、N,N'-(1-甲基-1,2-乙烷二基)双(2-丙烯酰胺)、N,N'-亚丙基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-亚丁基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,12-十二烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,9-壬烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,5-戊烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,4-丁烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,6-己烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-亚乙基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,3-丙烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,2-(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,4-环己烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,8-辛烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-双丙烯酰基咪唑啉(bisacryloyly imidazoline)、二甲基丙烯酸乙二醇酯、1,4-二丙烯酰基哌嗪、三丙烯酸季戊四醇酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(trimethylpropane trimethylacrylate)、四丙烯酸季戊四醇酯，优选N,N'-亚甲基双丙烯酰胺，优选N,N'-亚甲基双丙烯酰胺。

[0046] 在一个实施方案中，在与乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物形成IPN材料的聚合之后，将至少一种额外的单体加入含有成形的IPN材料的溶液中，并原位聚合以形成三种聚合物的IPN材料。

[0047] 可用一种或更多种合适的引发剂引发步骤ii)的聚合。引发剂可选自氧化还原对引发剂和热引发剂。

[0048] 氧化还原对引发剂的实例是过氧化物，例如过氧化氢叔丁基(TBHP)、枯烯、过氧化氢、氢过氧化物、二叔丁基过氧化物、氢过氧化二异丙苯、萜烷过氧化氢、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、2,5-二甲基-2,5双(过氧化氢)己烷、过氧化苯甲酰和过氧化甲乙酮、过硫酸盐，例如过硫酸铵、过硫酸钠和过硫酸钾、硫酸盐，例如硫酸亚铁铵、过乙酸盐，例如过乙酸钾和过乙酸钠、过硫酸盐、过酸、过碳酸盐，例如过碳酸钾和过碳酸钠、溴酸钠、亚硫酸钠、高锰酸钾、焦亚硫酸钠、或其混合物，优选氧化还原对引发剂是过氧化氢叔丁基(TBHP)。

[0049] 热引发剂的实例是偶氮引发剂，例如偶氮二异丁腈、4,4-偶氮双-4-氰基戊酸、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈)(ABDV)、2,2'-偶氮双(异丁酸甲酯)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)和2,2'-偶氮双(环己基甲腈)(ABCC)、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、枯基过氧化物、叔丁基过氧化物、过氧化氢叔丁基、枯基过氧化氢以及过苯甲酸叔丁酯，或其混合物，优选热引发剂是AIBN。

[0050] 可在惰性气氛下，优选在N_2气氛下进行步骤ii)。还可在降低或升高的温度下进行

步骤ii)，或将其作为绝热反应进行。

[0051] 在步骤iii)中获得IPN材料。任选采用任何常规方法(例如烘箱)来干燥所获得的IPN材料。可任选将干燥的IPN材料研磨，以获得呈粉末形式的IPN材料。在优选的实施方案中，将干燥的IPN材料研磨。

[0052] 在示例性实施方案中，生产IPN材料的方法包括将具有30-45 %的水解度的乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物与丙烯酰胺和阳离子丙烯酸以及任选的交联剂和水混合在一起。任选将溶液的pH调节至中性。将混合物在高温下混合10-60 min。任选密封反应容器，并在惰性气氛(例如N_2气氛)下进行聚合。优选添加引发剂并在高温下搅拌反应混合物15min至8h。获得成形的IPN材料，并任选将其干燥并研磨，以产生呈粉末形式的IPN材料。

[0053] 在本发明的第二方面，提供了IPN材料。

[0054] IPN材料是乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物以及选自丙烯酰胺或其衍生物、丙烯酸或其衍生物、或其混合物的至少一种单体的均聚物或共聚物的组合，其中所述均聚物或共聚物在乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物的即时存在下(原位)合成(聚合)或合成并交联。

[0055] 更特别地，提供了IPN材料，其包含

乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物；和

与所述乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物一起形成IPN材料的选自丙烯酰胺或其衍生物、丙烯酸或其衍生物、或其混合物的至少一种单体的均聚物或共聚物。

[0056] 所述均聚物或共聚物可为阳离子或阴离子的，优选阳离子的。

[0057] 所述丙烯酰胺衍生物优选选自*N*-羟甲基丙烯酰胺、*N*-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、*N*,*N*-二甲基氨丙基丙烯酰胺、*N*,*N*-二甲基氨丙基丙烯酰胺、*N*,*N*-二甲基氨丙基甲基丙烯酰胺、*N*,*N*-二甲基氨乙基丙烯酰胺、*N*-[2-(二甲氨基)-1,1-二甲基乙基]丙烯酰胺。

[0058] 所述丙烯酸衍生物优选阳离子丙烯酸衍生物或阴离子丙烯酸衍生物。

[0059] 优选阳离子丙烯酸衍生物选自2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、(3-丙烯酰胺丙基)三甲基氯化铵、丙烯酸2-(二乙氨基)乙酯、丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]三甲基氯化铵；更优选[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵。

[0060] 优选阴离子丙烯酸衍生物选自丙烯酸、丙烯酰氯、甲基丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸、2-(丙烯酰氨基)2-甲基-1-丙磺酸钠或衣康酸。

[0061] 在一个实施方案中，所述聚合物是丙烯酰胺和阳离子丙烯酸衍生物的共聚物。丙烯酰胺和阳离子丙烯酸衍生物的摩尔比为20:1-1:20、优选12:1-1:12、且更优选10:1-1:10，例如9.5:1。最优选所述至少一种单体是丙烯酰胺和[2-(丙烯酰氧基)乙基]-三甲基氯化铵。

[0062] IPN材料的标准粘度优选1-5 cP。

[0063] 标准粘度由具有0.16 wt%的IPN材料的水溶液测量。将IPN材料分散在水中5分钟，且在那之后将其在350 rpm下搅拌25 min。随后，添加117.5 g的NaCl盐水溶液(17.5 wt%)并搅拌5分钟。将溶液过滤通过10 cm直径、250 μm不锈钢网筛。在使用超低粘度适配器的布氏粘度计(Brookfield viscometer)上在25 °C下测量16 ml的过滤溶液。

[0064] 在一个实施方案中，IPN材料的电荷密度(meq/g (Mutek))在酸性pH (pH=3)下是

4.1-0.4 meq/g;并且在中性pH (pH=7)下是2.5-0.4 meq/g。由0.5 wt.%水溶液测量电荷密度。

[0065] 基于IPN材料的重量,乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物在IPN材料中的量是0.1-75 wt.%、优选1-20 wt.%。

[0066] 可通过改变乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物的水解度来改变IPN材料的性质。此类性质是阳离子度、亲水性/疏水性、空间结构以及与其它化学官能团的相互作用。

[0067] 乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物可具有1-99 %、优选5-95 %、更优选14-55 %、甚至更优选21-50 %的水解度。即,乙烯基胺-乙烯基甲酰胺共聚物的一部分NHCOH基团已水解成NH_2。

[0068] 在一个实施方案中,乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物具有99-100 %的水解度。当水解度为100 %时,乙烯基胺-乙烯基甲酰胺共聚物的所有NHCOH基团已水解成NH_2。换句话说,具有100 %水解度的乙烯基胺-乙烯基甲酰胺共聚物是乙烯基胺均聚物。

[0069] 乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物的分子量优选为200 000-8 000 000 Da、更优选600 000-5 000 000 Da、甚至更优选1 200 000-4 500 000 Da。

[0070] 所述均聚物或共聚物可任选交联。当所述均聚物或共聚物交联时,具有IPN材料的材料额外包含交联剂。所述交联剂可选自N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、1,4-双(丙烯酰基)哌嗪、N,N'-(1-甲基-1,2-乙烷二基)双(2-丙烯酰胺)、N,N'-亚丙基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-亚丁基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,12-十二烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,9-壬烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,5-戊烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,4-丁烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,6-己烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-亚乙基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,3-丙烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,2-乙烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,4-环己烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-1,8-辛烷二基双(2-丙烯酰胺)、N,N'-双丙烯酰基咪唑啉、二甲基丙烯酸乙二醇酯、1,4-二丙烯酰基哌嗪、三丙烯酸季戊四醇酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四丙烯酸季戊四醇酯,优选N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,优选N,N'-亚甲基双丙烯酰胺。

[0071] IPN材料还可包含引发剂。所述引发剂可选自氧化还原对引发剂和热引发剂。

[0072] 氧化还原对引发剂的实例是过氧化物,例如过氧化氢叔丁基(TBHP)、枯烯、过氧化氢、氢过氧化物、二叔丁基过氧化物、氢过氧化二异丙苯、萜烷过氧化氢、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、2,5-二甲基-2,5双(过氧化氢)己烷、过氧化苯甲酰和过氧化甲乙酮、过硫酸盐,例如过硫酸铵、过硫酸钠和过硫酸钾、硫酸盐,例如硫酸亚铁铵、过乙酸盐,例如过乙酸钾和过乙酸钠、过硫酸盐、过酸、过碳酸盐,例如过碳酸钾和过碳酸钠、溴酸钠、亚硫酸钠、高锰酸钾、焦亚硫酸钠、或其混合物,优选氧化还原对引发剂是过氧化氢叔丁基(TBHP)。

[0073] 热引发剂的实例是偶氮引发剂,例如偶氮二异丁腈、4,4-偶氮双-4-氰基戊酸、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐、2,2′-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈)(ABDV)、2,2′-偶氮双(异丁酸甲酯)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)和2,2'-偶氮双(环己基甲腈)(ABCC)、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、枯基过氧化物、叔丁基过氧化物、过氧化氢叔丁基、枯基过氧化氢以及过苯甲酸叔丁酯,或其混合物,优选热引发剂是AIBN。

[0074] IPN材料可呈乳液、溶液、分散体或固体形式,优选呈粉末形式。

[0075] 优选用上述方法生产IPN材料。

[0076] 在本发明的第三方面，提供IPN材料的用途。

[0077] 更特别地，提供IPN材料在造纸工业中的用途。

[0078] 上述IPN材料或用上述方法生产的IPN材料可用作造纸工业中的排水、脱水、留着、固定、污泥脱水、施胶或干强度添加剂。

[0079] 在一个实施方案中，IPN材料的用量为0.1-5 kg干物质/吨干浆、优选0.1-2 kg干物质/吨干浆、且更优选0.2-0.9 kg干物质/吨干浆。

[0080] 通常在纸幅形成之前将IPN材料加入纸浆中。可将其加入浓稠原料(纸浆的浓度大于2%)或稀薄原料(纸浆的浓度最多2%)。

[0081] 在一个实施方案中，在使用回收纤维的过程中使用IPN材料。所述纤维可具有超过3 mS/cm的高导电率条件和/或超过15%的高灰分含量。

[0082] 可将IPN材料与微粒一起或不与微粒一起使用，或与额外的阴离子或阳离子丙烯酰胺共聚物一起使用。还可在没有固定剂的情况下使用IPN材料。

[0083] 实施例

根据本发明制备互穿聚合物网络(IPN)材料的一般工序

使用连续的氮气流进行反应。在烧瓶中，将乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物与丙烯酰胺、阳离子丙烯酸、MBA和水混合在一起。将溶液的pH调节成中性。在高温下将反应充分混合30 min。添加引发剂并将溶液在高温下保持2 h。随后将成形的聚合物产物(IPN材料)冷却至室温，并分析成形的聚合物产物。

[0084] 阳离子聚丙烯酰胺、以及阳离子聚丙烯酰胺和乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物的共混物的制备(比较例)

采用与IPN材料相同的方式制备阳离子聚丙烯酰胺，但区别仅在于乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物不存在于反应混合物中。即，在水中，而不是在含有乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物的水溶液中制备阳离子聚丙烯酰胺。所获得的产物是粉末阳离子聚丙烯酰胺。

[0085] 使用与用上述工序制备IPN材料时使用的相同的量，将制备的阳离子聚丙烯酰胺和乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物的一部分在搅拌下分散于水中，用于生产聚丙烯酰胺和乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物的共混物。

[0086] 表征

由制备的本发明的IPN材料和阳离子聚丙烯酰胺测量粘度、不溶物和电荷。

[0087] 使用布氏数字粘度计按照标准说明书(手册M/92-021-P405)测定盐粘度(cP)。

[0088] 使用具有500μm孔径的不锈钢筛测量不溶物。将筛用样品水溶液(用上述盐粘度测量中的方法制备)填充并允许排水。用1000 ml冷水洗涤筛。总排水时间不超过5分钟。视觉计数留在筛上的凝胶和/或颗粒。

[0089] 使用来自BTG Mütek GmbH的Mütek™颗粒电荷检测器(PCD-03)测定电荷密度测量(meq/g)。使用的标准是阳离子溶液聚-DADMAC (c = 0.001 mol/L)和阴离子溶液PES-Na(聚乙烯磺酸钠;c = 0.001 mol/L)。

[0090] 结果

表1中是本发明的IPN材料和阳离子聚丙烯酰胺的对比性质。

[0091] 表1.

样品	乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物的 wt.% (基于单体丙烯酰胺和阳离子丙烯酸的 wt.%)	盐粘度 (cP)		不溶物	电荷 (meq/g) (Mutek)	
		18/6	18/30		pH=酸(2.5)	pH=中性
HM-0	0	81	40	5	1.40	1.19
HM-1	5.2	44.5	27	0	1.72	1.42
HM-2	6.6	28	19.3	13	1.63	0.98

HM-0是干阳离子聚丙烯酰胺

HM-1和HM-2是在水溶液中的本发明的IPN材料(与乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物一起形成IPN材料的阳离子聚丙烯酰胺)。

[0092] 如从表1中可见的,本发明的HM-1和HM-2具有与阳离子聚丙烯酰胺不同的性质,并因此是不同于阳离子聚丙烯酰胺(HM-0)的产品。

[0093] SCT强度测试

通过比较本发明的IPN材料(HM-3)与阳离子聚丙烯酰胺(HM-0)、乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物(PV-500)以及阳离子聚丙烯酰胺和乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物的共混物(HM-0 & PV-500)的SCT强度来研究SCT强度。

[0094] 采用上述方法生产本发明的IPN材料、阳离子聚丙烯酰胺以及所述共混物。所述共混物具有与本发明的IPN材料相同量的阳离子聚丙烯酰胺和乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物。

[0095] 短距压缩测试(SCT)是在固定腿之间具有0.7 mm距离的卧式装置。来自Lorentzen & Wettre的装置使用直测试条。它测量裱面纸(liner)和瓦楞芯纸(fluting)的压缩强度。关于测量的细节显示于表2中。

[0096] 表2.

测量	设备	标准
定量	Mettler Toledo	ISO 536
SCT (短距压缩测试)	Lorentzen & Wettre压缩强度测试仪	ISO 9895
耐破强度	Lorentzen & Wettre耐破强度测试仪	ISO 2758

纸浆的制备:首先将纸(解离OCC原料)切成2x2 cm小片。将水加热至50°C,并使用2.7升/批次。向水中添加纸,直至达到2%浓度(20 g纸/1水)。若第二天继续测试,则添加Biocide Fennosan GL 10 (100 ppm) (每24小时添加100 ppm的杀生物剂)。在开始解离之前的等待时间为10 min。解离中的旋转数为50 000。在测试日的早晨用湿解离机打浆。

[0097] 表3呈现SCT强度测量的结果。

[0098] 表3. SCT强度(SCT指数14%灰分,Nm/g)。

样品	用量,0 kg/t干燥	用量,0.4 kg/t干燥
HM-0	19.64	19.59
PV-500	19.64	20.39

HM-3	19.64	20.61
HM-0 & PV-500 (92.5 / 7.5)	19.64	20.33

[0099] 如从表3中可见的，与其它测试样品相比较，HM-3 (本发明的IPN材料)展现改善的SCT强度。

[0100] 排水测试

通过比较不同用量的本发明的IPN材料(HM-3)与阳离子聚丙烯酰胺(HM-0)、乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物(PV-500)以及阳离子聚丙烯酰胺和乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物的共混物(HM-0 & PV-500)的排水时间来研究排水。

[0101] 采用上述方法生产本发明的IPN材料、阳离子聚丙烯酰胺和所述共混物。所述共混物具有与本发明的IPN材料相同量的阳离子聚丙烯酰胺和乙烯基胺-乙烯基甲酰胺的共聚物。

[0102] 使用动态排水分析仪(DDA) (AB Akribi Kemikonsulter，瑞典)来测量排水。校正DDA的真空和搅拌器并对设置作出必要的调节。将DDA连接到电脑上，以便测量真空的施加和真空断点之间的时间。真空的改变表示湿纤维纸幅的成形时间，直至空气突破增稠纸幅，表示排水时间。混合速度为1 200 rpm，并且造纸网为0.25 mm。在排水之前15 s添加化学品。真空为300毫巴，且抽吸时间为30 s。在排水之后，测量纸张的重量。将两张制图纸放在两侧上。在排水之后即刻在4巴压力下将纸张加压1分钟。在湿压之后称量纸张，将其在纸张各侧上的制图纸之间在Lorentzen & Wettre热板式干燥器中干燥10 min，并在没有制图纸的情况下额外干燥1 min。随后，再次称量纸张。测试的纸浆具有以下性质(表4)。

[0103] 表4.

特性		设备/标准
pH	6.76	Knick Portamess 911
导电率(μS/cm)	3540	Knick Portamess 911
电荷(μekv/l)	- 364	Mütek PCD 03
ζ电势(mV)	- 5.4	Mütek SZP 06
浓度(g/l)	3.55	ISO 4119
灰分(%)	18.27	ISO 1762

在表5中显示了排水测量的结果。

[0104] 表5.

	造纸网固体，%	加压固体，%
0-测试	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

如从表5中可见的，与其它测试样品相比较，HM-3 (本发明的IPN材料)展现改善的排水。