

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 825**

51 Int. Cl.:

D21H 11/18 (2006.01)
D21H 17/25 (2006.01)
D21H 21/10 (2006.01)
D21H 21/20 (2006.01)
C08B 15/10 (2006.01)
C08L 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2015 PCT/FI2015/050849**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016 WO16102753**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2015 E 15808256 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 3237676**

54 Título: **Un método para producir un material de red polimérica interpenetrante, un producto del mismo y uso del producto**

30 Prioridad:

22.12.2014 FI 20146134

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

12.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CARCELLER, ROSA;
LUNDIN, TOM y
HIETANIEMI, MATTI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 741 825 T3

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

Un método para producir un material de red polimérica interpenetrante, un producto del mismo y uso del producto

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un material de red polimérica interpenetrante y un producto del mismo. La presente invención se refiere además al uso del material de red polimérica interpenetrante en la industria del papel.

Técnica anterior

- 10 La industria del papel se esfuerza continuamente por mejorar la calidad del papel y el cartón, aumentar la velocidad de proceso, reducir los costes de fabricación, etc. Se utilizan diversos productos químicos, sintéticos y naturales, para tratar la pulpa con el fin de mejorar, por ejemplo, la retención y el drenaje, y para crear propiedades físicas tales como la resistencia en húmedo y en seco del producto de papel final.

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

- 15 Los aditivos de drenaje son materiales que aumentan la velocidad de drenaje del agua procedente de la suspensión de pulpa sobre un alambre. Los aditivos de drenaje comunes son el almidón catiónico y la poliacrilamida.

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

- 20 Los aditivos de resistencia en seco son sustancias químicas que mejoran la resistencia del papel en condiciones normales o no húmedas. Los productos químicos típicos utilizados son el almidón y los derivados de poliacrilamida (PAM). Los derivados de almidón y PAM pueden estar cargados aniónicamente o catiónicamente. Al usar almidón catiónico o PAM, las fibras cargadas negativamente se pueden unir con el almidón catiónico o PAM y, por lo tanto, aumentar las interconexiones entre las fibras y, por lo tanto, la resistencia.

- 25 Por ejemplo, el documento de patente US 8.647.470 describe un método para producir papel, cartulina y cartón que tenga una resistencia en seco mejorada. La resistencia en seco mejorada se obtiene mediante la adición a una disolución madre de una mezcla acuosa que comprende nanocelulosa y al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en los polímeros aniónicos y los polímeros catiónicos solubles en agua, el drenaje del papel y el secado los productos de papel.

- 30 Una red polimérica interpenetrante (IPN) es un polímero, también conocido como material de IPN, que comprende dos o más redes que están entrelazadas al menos parcialmente a escala molecular, pero que no están unidas covalentemente entre sí. La red no se puede separar a menos que se rompan los enlaces químicos. Puede estar contemplado que las dos o más redes se enreden de tal manera que se concatenen y no se puedan separar, pero que no estén unidas entre sí por ningún enlace químico.

- 35 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 se reticula en presencia inmediata del otro o de los otros.

La simple mezcla de dos o más polímeros no crea una red polimérica interpenetrante (sino una combinación de polímeros), ni crea una red polimérica a partir de al menos un tipo de uno o más monómeros que están unidos entre sí para formar una red (heteropolímero o copolímero).

- 40 El documento de Chang et al., *Polymers for Advanced Technologies* (2011), 22 (9), 1329-1334, describe la estructura y las propiedades de los hidrogeles de doble red de celulosa/poli(N-isopropilacrilamida) preparados por el método de IPN. El hidrogel de celulosa se prepara reticulando químicamente celulosa en una disolución acuosa de NaOH/urea, que se emplea como primera red. La segunda red se obtiene posteriormente mediante polimerización/reticulación *in situ* de N-isopropilacrilamida en el hidrogel de celulosa. El método crea hidrogel de doble red, que combina colectivamente polímero natural y poli(N-isopropilacrilamida) sintetizada en un solo sistema.

- 45 A pesar de que hay celulosa disponible que contiene IPN, todavía existe la necesidad de nuevos celulósicos que contengan materiales de IPN para utilizar como aditivos en la producción de papel y cartón con propiedades mejoradas.

Compendio de la invención

- 50 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un material de red polimérica interpenetrante de acuerdo con la reivindicación 1.

La presente invención también se refiere a un material de red polimérica interpenetrante de acuerdo con la reivindicación 8.

Además, la presente invención también se refiere al uso del material de red polimérica interpenetrante de acuerdo con la reivindicación 14.

5 Los autores de la presente invención han descubierto sorprendentemente que un material de red polimérica interpenetrante que comprende celulosa microcristalina (MCC), celulosa microfibrilada (MFC) o una mezcla de las mismas y al menos un polímero que forma la red polimérica interpenetrante junto con el MCC, MFC o una mezcla de las mismas se pueden usar como un aditivo en la industria del papel para aumentar la velocidad de proceso y mejorar la calidad de los productos finales. Por ejemplo, el material de IPN de la presente invención mejora el tiempo de drenaje
10 significativamente en comparación con la poli(acrilamida) catiónica (cPAM).

El material de la red polimérica interpenetrante (IPN) tiene como ventaja que el material de IPN tiene propiedades de todos los componentes (MCC/MFC y el o los otros polímeros). Además, el material de IPN se produce fácilmente con el método de la presente invención.

15 El material de IPN se utiliza en la industria del papel como aditivo. Dado que el material de IPN de la presente invención contiene material de celulosa (MFC/MCC), el material de IPN tiene mejor adherencia, absorción, etc., a la celulosa que un polímero sintético solo. El material de IPN tiene las propiedades tanto de las MCC/MFC como de los otros polímeros.

Breve descripción de las figuras

20 La Figura 1 presenta el tiempo de drenaje con el material de IPN (HM-MFC) de la presente invención en comparación con la poli(acrilamida) catiónica (HM-0).

Descripción detallada

La expresión "material de red polimérica interpenetrante (IPN)" significa una combinación de MCC, MFC o una mezcla de las mismas y al menos un polímero, en la que al menos un polímero se sintetiza (polimeriza) o se reticula o se sintetiza y se reticula en presencia inmediata de MCC, MFC o una mezcla de las mismas (*in situ*).

25 La expresión "al menos un polímero" significa uno, dos, tres, o más tipos de polímeros distintos de MCC o MFC.

La expresión "al menos un monómero" significa 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 uno o más copolímeros.
30

En un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir un material de red polimérica interpenetrante (IPN).

Más particularmente, se proporciona un procedimiento para producir un material de red polimérica interpenetrante (IPN), que comprende

- 35
- i) proporcionar una disolución acuosa que comprende celulosa microcristalina (MCC), celulosa microfibrilada (MFC) o una mezcla de las mismas y al menos un monómero;
 - ii) polimerizar *in situ* el al menos un monómero para formar IPN junto con la MCC, la MFC o una mezcla de las mismas, en donde al menos uno de dichos monómeros es acrilamida; y
 - iii) Obtener el material de IPN.

40 En la etapa i) se proporciona una disolución acuosa que comprende celulosa microcristalina (MCC), celulosa microfibrilada (MFC) o una mezcla de las mismas y al menos un monómero.

La celulosa microfibrilada (MFC) también se puede denominar celulosa nanofibrilar (NFC), nanocelulosa, celulosa nanofibrilada, nanofibra de celulosa, celulosa fibrilada a escala nanométrica, celulosa microfibrilar, nanofibrillas de celulosa (CNF) o cualquier fibra fibrilada a base de madera (SR > 75). Las fibrillas de MFC se aíslan de las fibras a base de madera y el ancho y la longitud de las fibras de MFC varían según el procedimiento de fabricación específico.
45 Un ancho típico de MFC es de aproximadamente 3 nm a aproximadamente 3 µm, preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 300 nm, tal como de aproximadamente 3 a aproximadamente 100 nm, de aproximadamente 10 a aproximadamente 300 nm, de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 nm, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 nm; y una longitud típica es de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 700 µm, preferiblemente de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 200 µm, tal como de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 50 µm, de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 40 µm, de aproximadamente 400 nm a aproximadamente 30 µm, de aproximadamente 500 nm a aproximadamente 20 µm, de
50

aproximadamente 500 nm a aproximadamente 10 µm, de aproximadamente 500 nm a aproximadamente 100 µm, o aproximadamente 1-50 µm.

5 La celulosa microcristalina (MCC), que también se puede denominar microcristal de celulosa (CMC), es un tipo de material nanoestructurado de celulosa que suele tener un diámetro de aproximadamente 10-15 µm, contiene un grado de cristalinidad, y está compuesto de haces agregados de celulosa. La MCC se fabrica típicamente despolimerizando parcialmente celulosa de alta pureza, tiene típicamente un grado de polimerización, típicamente inferior a 400, está compuesta típicamente de partículas donde no más del 10 % de las cuales tienen diámetros inferiores a 5 µm y generalmente tiene una relación de aspecto inferior a 2.

10 La MFC y la MCC se pueden producir con métodos conocidos. Además, la MCC y la MFC están disponibles comercialmente.

La MFC y la MCC también se pueden modificar, por ejemplo, mediante la introducción de cargas aniónicas o cargas catiónicas en la MFC y la MCC.

La disolución acuosa se puede obtener mezclando la MFC, la MCC o una mezcla de las mismas en agua junto con al menos un monómero.

15 En una realización, la MFC, la MCC o una mezcla de las mismas se mezcla primero con agua, seguido de la adición de al menos un monómero y se mezcla la mezcla formada.

En otra realización, primero el al menos un monómero se mezcla con agua, seguido de la adición de la MFC, la MCC o una mezcla de las mismas y se mezcla la mezcla formada.

20 En aún otra realización, la MFC, la MCC o una mezcla de las mismas 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 disolución acuosa que comprende la MFC, la MCC o una mezcla de las mismas y al menos un monómero

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

25 El mezclado se puede realizar también a temperatura elevada. En una realización, la MFC, la MCC o una mezcla de las mismas se mezcla con agua, por ejemplo, durante un período de 30 minutos, a una temperatura elevada tal como de 95 °C hasta que la disolución sea translúcida. Y seguido de la adición de al menos un monómero.

El al menos un monómero puede ser cualquier monómero o monómeros adecuados que se puedan polimerizar en una disolución acuosa.

30 Los ejemplos de monómeros adecuados son acrilamida, *N*-metilolacrilamida, *N*-metilol(met)acrilamida, *N,N*-dimetilaminopropilacrilamida, *N,N*-dimetilaminopropilmetacrilamida, *N,N*-dimetilaminoetilacrilamida, y *N*-[2-(dimetilamino)-1,1-dimetiletil]acrilamida.

El monómero también puede ser monómero catiónico o aniónico.

35 Los ejemplos de monómeros catiónicos adecuados son cloruro de 2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio, acrilato de 2-(dietilamino)etilo, acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, cloruro de [2-(metacrililoiloxi)etil]trimetilamonio y cloruro de [3-(metacrililoilamino)propil]trimetilamonio.

Los ejemplos de monómeros aniónicos adecuados son ácido acrílico, cloruro de acrililoilo, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico y 2-(acrililoilamino)2-metil-1-propanosulfonato de sodio.

Preferiblemente, al menos un monómero se selecciona de un grupo que consiste en

40 acrilamida, *N*-metilolacrilamida, *N*-metilol(met)acrilamida, *N,N*-dimetilaminopropilacrilamida, *N,N*-dimetilaminopropilmetacrilamida, *N,N*-dimetilaminoetilacrilamida, *N*-[2-(dimetilamino)-1,1-dimetiletil] acrilamida, monómeros catiónicos seleccionados de un grupo que consiste en cloruro de 2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio, acrilato de 2-(dietilamino)etilo, acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, cloruro de [2-(metacrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililoilamino)propil] trimetilamonio, monómeros aniónicos seleccionados de un grupo que consiste en ácido acrílico, cloruro de acrililoilo, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, 2-(acrililoilamino)2-metil-1-propanosulfonato de sodio, o mezclas de los mismos.

45 En una realización, el monómero o los monómeros son acrilamida y monómero catiónico o aniónico, preferiblemente acrilamida y monómero catiónico seleccionado de un grupo que consiste en cloruro de 2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de (3-acrilamidopropilo)trimetilamonio, cloruro de [2-(metacrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililoilamino)propil]trimetilamonio.

En una realización preferida, el al menos un monómero se selecciona de acrilamida, cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, al menos un monómero es/son acrilamida y cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio.

5 Opcionalmente, se puede añadir un ácido, tal como el ácido adípico, o una base a la disolución acuosa para controlar el pH de la disolución. El pH se establece preferiblemente en la región ácida, más preferiblemente en un valor de 2-4 tal como de 3.

En la etapa ii) el al menos un monómero se polimeriza para formar IPN junto con la MCC, la MFC o una mezcla de las mismas, en la que al menos uno de dichos monómeros es acrilamida.

10 El al menos un monómero se polimeriza en la disolución acuosa en presencia de la MCC, la MFC o una mezcla de las mismas, para formar el material de IPN. Es decir, el al menos un monómero se polimeriza *in situ*.

El polímero formado puede ser homopolímero o copolímero, dependiendo de los monómeros.

En una realización, el polímero formado se reticula *in situ* para formar una IPN reticulada junto con la MCC, la MFC o una mezcla de las mismas.

15 En una realización, después de la polimerización que forma la IPN con la MCC, la MFC o una mezcla de las mismas, se añade al menos un monómero adicional a la disolución que contiene el material de IPN formado, y se polimeriza *in situ* para formar material de IPN doble.

20 La polimerización de la etapa ii) se puede iniciar con uno o más iniciadores adecuados. Preferiblemente, el iniciador se selecciona de un grupo que consiste en diclorhidrato de 2,2'-azo-bis(2-metilpropionamida), diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), peróxidos, perácidos, persulfatos tales como persulfato de potasio y persulfato de amonio, sulfatos, sulfitos o mezclas de los mismos, preferiblemente persulfato de amonio.

La etapa ii) se puede llevar a cabo bajo una atmósfera inerte, preferiblemente bajo una atmósfera de N₂. La etapa ii) también se puede llevar a cabo a temperaturas reducidas o aumentadas, o como una reacción adiabática.

25 En la etapa iii) se obtiene el material de IPN. El material de IPN obtenido se seca opcionalmente con cualquier método convencional, tal como mediante 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 el material de IPN seco.

30 La cantidad de la MCC, la MFC o una mezcla de las mismas en la disolución se puede elegir según las propiedades deseadas del material de IPN. En una realización, la cantidad de la MCC, la MFC o una mezcla de las mismas es de 0,5 a 15 % en peso, preferiblemente de 1 a 10 % en peso, más preferiblemente de 1 a 5 % en peso, e incluso más preferiblemente de 1 a 3 % en peso, tal como de 1,6 % en peso basado en la cantidad del material de IPN.

35 En una realización preferida, el procedimiento para producir el material de red polimérica interpenetrante (IPN) comprende mezclar MCC o MFC a una temperatura de 80-100 °C, tal como de 95 °C, durante 15-60 min, tal como 30 min, en agua, preferiblemente hasta que la disolución sea translúcida. Opcionalmente, se enfría la disolución acuosa de MCC o MFC. Al menos un monómero, tal como dos monómeros (por ejemplo, una disolución de acrilamida y cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio), se añaden a la disolución acuosa y se agitan. Opcionalmente, se añade un ácido, tal como el ácido adípico, después de los monómeros para ajustar el pH de la disolución a la región ácida, tal como de 2-4. Opcionalmente, el recipiente de reacción se sella y la polimerización se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte, tal como en una atmósfera de N₂. Preferiblemente, se añade uno o más iniciadores, tal como persulfato de amonio. Se obtiene el material de IPN formado y, opcionalmente, se seca y se muele para producir material de IPN en forma de polvo. La reacción de polimerización puede tener lugar durante un período de tiempo de 15 minutos a 5 horas, tal como de 3 horas.

En el segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un material de red polimérica interpenetrante (IPN).

45 El material de la red polimérica interpenetrante (IPN) es una combinación de MCC, MFC o una mezcla de las mismas y al menos un polímero, en el que al menos un polímero se sintetiza (polimeriza) o se reticula o se sintetiza y se reticula en presencia inmediata de MCC, MFC o mezclas de las mismas (*in situ*), en el que dicho al menos un polímero se forma en una reacción de polimerización de al menos un monómero y en el que al menos uno de dichos monómeros es acrilamida.

Más particularmente, se proporciona un material de red polimérica interpenetrante (IPN) que comprende

celulosa microcristalina (MCC), celulosa microfibrilada (MFC) o una mezcla de las mismas; y

50 al menos un polímero que forma la IPN junto con la MCC, la MFC o una mezcla de las mismas, en el que dicho al menos un polímero se forma en una reacción de polimerización de al menos un monómero y en el que al menos uno de dichos monómeros es acrilamida.

- La celulosa microfibrilada (MFC) también se puede denominar celulosa nanofibrilar (NFC), nanocelulosa, celulosa nanofibrilada, nanofibra de celulosa, celulosa fibrilada a escala nanométrica, celulosa microfibrilar, nanofibrillas de celulosa (CNF) o cualquier fibra fibrilada a base de madera (SR > 75). Las fibrillas de MFC se aíslan de las fibras a base de madera y el ancho y la longitud de las fibras de MFC varían según el procedimiento de fabricación específico.
- 5 Un ancho típico de la MFC es de aproximadamente 3 nm a aproximadamente 3 µm, preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 300 nm, tal como de aproximadamente 3 a aproximadamente 100 nm, de aproximadamente 10 a aproximadamente 300 nm, de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 nm, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 nm; y una longitud típica es de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 700 µm, preferiblemente de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 200 µm, tal como de
- 10 aproximadamente 100 nm a aproximadamente 50 µm, de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 40 µm, de aproximadamente 400 nm a aproximadamente 30 µm, de aproximadamente 500 nm a aproximadamente 20 µm, de aproximadamente 500 nm a aproximadamente 10 µm, de aproximadamente 500 nm a aproximadamente 100 µm, o de aproximadamente 1-50 µm.
- La celulosa microcristalina (MCC), que también se puede denominar microcristal de celulosa (CMC), es un tipo de material nanoestructurado de celulosa que suele tener un diámetro de aproximadamente 10-15 µm, contiene un grado de cristalinidad, y está compuesto de haces agregados de celulosa. La MCC se fabrica típicamente despolimerizando parcialmente celulosa de alta pureza, que tiene típicamente un grado de polimerización, típicamente inferior a 400, está compuesta típicamente de partículas donde no más del 10 % de las cuales tienen diámetros por debajo de 5 µm y generalmente tiene una relación de aspecto inferior a 2.
- 15 La MFC y la MCC también se pueden modificar, por ejemplo, mediante la introducción de cargas aniónicas o cargas catiónicas en la MFC y la MCC.
- 20 La MCC y la MFC se pueden producir con métodos conocidos. Además, la MCC y la MFC están disponibles comercialmente.
- El al menos un polímero puede ser cualquier polímero adecuado. El polímero puede ser homopolímero o copolímero. El polímero puede ser aniónico o catiónico, preferiblemente catiónico.
- 25 Los ejemplos de homopolímero o homopolímeros adecuados son poli(acrilamida), poli(met)acrilamida, poli(*N*-metilolacrilamida), poli(*N*-metilol(met)acrilamida), poli(*N,N*-dimetilaminopropil-acrilamida), poli(*N,N*-dimetilaminopropil-acrilamida), poli(*N,N*-dimetilaminopropil-metacrilamida), poli(*N,N*-dimetilamino-etilacrilamida), poli(*N*-[2-(dimetilamino)-1,1-dimetiletil]-acrilamida), o mezclas de los mismos.
- 30 En una realización, el al menos un polímero es un polímero o copolímero que se forma en una reacción de polimerización de al menos un monómero seleccionado de un grupo que consiste en
- acrilamida, *N*-metilolacrilamida, *N*-metilol(met)acrilamida, *N,N*-dimetilaminopropil-acrilamida, *N,N*-dimetilaminopropil-acrilamida, *N,N*-dimetil-aminopropil-metacrilamida, *N,N*-dimetilaminoetil-acrilamida, *N*-[2-(di-metilamino)-1,1-dimetiletil]acrilamida, monómeros catiónicos seleccionados de un grupo que consiste en cloruro de 2-(acrilol-oxi)etil]trimetilamonio, cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio, acrilato de 2-(dielamino)etil]o, cloruro de [2-(metacriloloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrilolamino)propil]trimetilamonio, monómeros aniónicos seleccionados de un grupo que consiste en ácido acrílico, cloruro de acrilol, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, 2-(acrilolamino)2-metil-1-propanosulfonato de sodio,
- 35 o mezclas de los mismos.
- 40 En una realización, el al menos un polímero es un copolímero, preferiblemente un copolímero de acrilamida y un monómero catiónico seleccionado de un grupo que consiste en cloruro de 2-(acriloloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio, cloruro de [2-(metacriloloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrilolamino)propil]trimetilamonio, y más preferiblemente un copolímero de acrilamida y cloruro de [2-(acriloloxi)etil]trimetilamonio.
- 45 La viscosidad de la sal del material de IPN a un husillo de 18/6 es preferiblemente de 100-60 cP, más preferiblemente de 95-65 cP.
- En una realización, la densidad de carga (meq/g (Mutek)) del material de IPN es de 1,5-1,1 meq/g, preferiblemente de 1,45-1,15 meq/g a un pH ácido; y de 1,3-0,1 meq/g, preferiblemente de 1,2-0,2 a un pH neutro. Las densidades de carga se miden en una disolución acuosa al 0,5 % en peso.
- En una realización preferida, el material de IPN está en forma de polvo.
- 50 La cantidad de la MCC, la MFC o una mezcla de las mismas en el material de IPN es del 0,5 al 15 % en peso, preferiblemente del 1 al 10 % en peso, más preferiblemente del 1 al 5 % en peso, e incluso más preferiblemente del 1 al 3 % en peso, tal como del 1,6 % en peso, basado en la cantidad del material de IPN.
- El al menos un polímero puede estar opcionalmente reticulado. Cuando el polímero está reticulado, el material de IPN comprende además el reticulante. Se puede usar cualquier agente de reticulación adecuado.

El material de IPN puede comprender también uno o más iniciadores.

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

En el tercer aspecto de la presente invención, se proporciona el uso del material de red polimérica interpenetrante (IPN).

- 5 Más particularmente, se proporciona el uso del material de red polimérica interpenetrante (IPN) en la industria del papel.

El material de red polimérica interpenetrante (IPN) descrito anteriormente o el material de red polimérica interpenetrante (IPN) producido con el procedimiento descrito anteriormente se puede usar como aditivo para drenaje, deshidratación, resistencia en húmedo o resistencia en seco en la industria del papel.

- 10 En una realización, la dosificación del material de IPN como aditivo de drenaje es de 0,1 a 1 kg/tonelada, preferiblemente de 0,2 a 0,8 kg/tonelada de pasta seca.

- 15 En el cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir papel o cartón, que comprende las etapas de proporcionar una suspensión de pulpa, añadir el material de IPN de acuerdo con la presente invención o el material de IPN producido por el procedimiento de acuerdo con la presente invención a la suspensión de pulpa, deshidratar dicha suspensión de pulpa sobre un alambre, y formar un papel a partir de dicha suspensión de pulpa deshidratada.

En el quinto aspecto de la presente invención, se proporciona un método para mejorar el drenaje en la producción de papel o cartón, caracterizado por añadir el material de IPN de acuerdo con la presente invención o el material de IPN producido por el procedimiento de acuerdo con la presente invención a una suspensión de pulpa.

20 Ejemplos

Preparación del material de IPN de la presente invención

- 25 Se cocinó celulosa microcristalina (MCC) al 30 % (96,27 g) de Kemira a 95 °C durante 30 minutos en 300 g de agua hasta que la disolución fuera translúcida. A continuación, se enfrió la disolución acuosa de celulosa y se puso en un matraz Dewar de 1 L. Se añadieron en el matraz y se agitaron monómeros de acrilamida al 50 % (448 g) de Kemira y una disolución de cloruro de [2-(acrililoxi)etil]trimetilamonio al 80% (81 g) de Kemira. Se añadió ácido adípico (14 g) después de los monómeros. El matraz se cerró herméticamente con papel film para mantener la atmósfera de N₂ y se insertaron dos tubos de desgasificación con flujo constante de nitrógeno. Se desgasificó la disolución durante 1 h. Se añadió iniciador (V-50 y persulfato de amonio) de Aldrich. La disolución comenzó a espesarse. Se continuó burbujeando nitrógeno hasta que se formó el gel. Se dejó el matraz durante 3 h. Se sacó el gel formado del matraz y se cortó en trozos y se introdujo en una picadora. Se dejó secar el gel picado. Después del secado, se molió el gel seco para producir el material de IPN en forma de polvo.
- 30

Preparación de poliacrilamida catiónica, y mezcla de poliacrilamida catiónica/celulosa microcristalina (Ejemplos comparativos)

- 35 Se preparó la poliacrilamida catiónica de la misma manera que el material de IPN, pero sin MCC. Es decir, la poliacrilamida catiónica se preparó en agua, no en una dispersión acuosa de MCC. El producto obtenido fue poliacrilamida catiónica en polvo.

Una porción de la poliacrilamida catiónica preparada y la MCC sólida de Kemira se disolvieron y dispersaron en agua con agitación (1 hora), usando las mismas cantidades que se usaron cuando se preparó el material de IPN con el procedimiento descrito anteriormente.

40 Caracterización

Las viscosidades, los insolubles y las cargas se midieron a partir del material de IPN preparado, la poliacrilamida catiónica y la combinación de muestras de poliacrilamida y de celulosa microcristalina.

- 45 Se midió la viscosidad de la sal (cP) utilizando el viscosímetro Brookfield LVTDV-II o LVTDV-I. Se preparó el 0,5 % en peso de la muestra en disolución acuosa mezclando la muestra con agua desionizada con un agitador magnético durante 60 minutos. Se añadió NaCl (5 % en peso) a la disolución de muestra acuosa, y se mezcló durante 5 minutos. Se vertieron 8 ml de la disolución de muestra en el adaptador de muestra a 25 °C y se midió la viscosidad utilizando un husillo de 18 a 30 rpm.

- 50 Se midieron los insolubles utilizando un tamiz de acero inoxidable con una apertura de 500 micrómetros. Se llenó el tamiz con la disolución de muestra acuosa (preparada mediante el método anterior en la medición de la viscosidad de la sal) y se dejó drenar. Se lavó el tamiz con 1.000 ml de agua fría. El tiempo total de drenaje no debía exceder los 5 minutos. Se contaron visualmente los geles y/o partículas que quedaron en el tamiz.

Para medir las cargas, se utilizó un dispositivo Mutek PCD 03 o PCD o Mettler DL25. Para la valoración de los polímeros catiónicos, se utilizó polielectrolito aniónico, ácido polietilensulfónico de sodio y PES-Na. Para la valoración de los polímeros aniónicos, se utilizó polielectrolito catiónico, poli(cloruro de dialildimetilamonio), pDADMAC.

Resultados

- 5 En la Tabla 1 se comparan las propiedades de la poliacrilamida catiónica (muestra HM-0), el material de IPN de la presente invención (muestra HM-MCC-10) y la mezcla de poliacrilamida y celulosa microcristalina (muestra HM-0 + MCC).

Tabla 1

Muestra	Viscosidad de la sal, cP		Insolubles	Cargas Meq/g (Mutek)	
	18/6	18/30		pH = ácido (2,5)	pH = neutro
HM-0	81	40	5	1,40	1,19
HM-MCC-10	68,5	35,2	3	1,35	0,35
HM-0 + MCC	27	18,8	0	2,13	0,91

HM-0 es poliacrilamida catiónica seca.

HM-MCC-10 es un material de IPN de la presente invención preparado mediante el procedimiento de la presente invención.

HM-0 + MCC, es una mezcla de HM-0 y MCC, en las mismas cantidades que en HM-MCC-10.

- 10 Como se puede observar en la Tabla 1, el material de IPN (HM-MCC-10) de la presente invención tiene propiedades diferentes a las de la poliacrilamida catiónica y la mezcla de poliacrilamida catiónica/celulosa microcristalina. Por lo tanto, el material de IPN es un producto diferente a la poliacrilamida catiónica y la mezcla de poliacrilamida catiónica/celulosa microcristalina.

Ensayo de drenaje

- 15 El drenaje se estudió comparando el tiempo de drenaje con diferentes dosis de HM-0 (PAM catiónica) y HM-MFC (material de IPN según la presente invención).

La PAM catiónica se produjo con el método descrito anteriormente.

El HM-MFC se produjo con el mismo método que el descrito anteriormente, pero en lugar de MCC, se utilizó MFC.

- 20 El ensayo de drenaje al vacío utilizó la disolución madre de papel tratado vertida en el embudo Hartley, y el tiempo de drenaje al vacío se midió junto con el peso en húmedo de la alfombra formada después del drenaje y el peso de la alfombra seca. A partir de las últimas dos lecturas se determinó un porcentaje de nivel de sólidos. Cuanto más altos eran los sólidos de la alfombra, más seca estaría la hoja de papel al entrar en la sección de prensa.

Como se puede observar en la Figura 1, el HM-MFC (material de IPN de la presente invención) presentó un tiempo de drenaje mejorado con diferentes dosis en comparación con la poliacrilamida catiónica (HM-0).

25

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un material de red polimérica interpenetrante (IPN), que comprende
 - i) proporcionar una disolución acuosa que comprende celulosa microcristalina (MCC), celulosa microfibrilada (MFC) o una mezcla de las mismas y al menos un monómero, en la que al menos uno de dichos monómeros es acrilamida;
 - 5 ii) polimerizar *in situ* el al menos un monómero para formar IPN junto con la MCC, la MFC o una mezcla de las mismas; y
 - iii) obtener el material de IPN.
 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos un monómero es monómero catiónico o aniónico.
 - 10 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el al menos un monómero se selecciona de un grupo que consiste en

acrilamida, *N*-metilolacrilamida, *N*-metilol(met)acrilamida, *N,N*-dimetilaminopropilacrilamida, *N,N*-dimetilaminopropilacrilamida, *N,N*-dimetilaminopropilmetacrilamida, *N,N*-dimetilaminoetilacrilamida, y *N*-[2-(dimetilamino)-1,1-dimetiletil]acrilamida.
 - 15 monómeros catiónicos seleccionados de un grupo que consiste en cloruro de 2-(acrililoixi)etil]trimetilamonio, cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio, cloruro de [2-(metacrililoixi)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacriloilamino)propil]trimetilamonio, acrilato de 2-(dietilamino)etilo, acrilato de 2-(dimetilamino)etilo.
 - monómeros aniónicos seleccionados de un grupo que consiste en ácido acrílico, cloruro de acrililo, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico y 2-(acriloilamino)2-metil-1-propanosulfonato de sodio,
 - 20 o mezclas de los mismos.
 - preferiblemente los monómeros son acrilamida y monómero catiónico seleccionado de un grupo que consiste en cloruro de 2-(acrililoixi)etil]trimetilamonio, cloruro de (3- acrilamidopropil)trimetilamonio, cloruro de [2-(metacrililoixi)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacriloilamino)propil]trimetilamonio,
 - y más preferiblemente los monómeros son acrilamida y cloruro de [2-(acrililoixi)etil]trimetilamonio.
 - 25 4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el pH de la disolución acuosa en la etapa i) se establece en la región ácida, preferiblemente a un valor de pH de 2-4, más preferiblemente en la región ácida con ácido adípico.
 5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la polimerización de ii) se inicia con uno o más iniciadores seleccionados de un grupo que consiste en diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-
 - 30 metilpropionamida), diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), peróxidos, perácidos, persulfatos tales como persulfato de potasio y persulfato de amonio, sulfatos o mezclas de los mismos, preferiblemente persulfato de amonio.
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el material de IPN obtenido de iii) se seca, preferiblemente se seca y se muele.
- 35 7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la cantidad de MCC, MFC o una mezcla de las mismas es del 0,5 al 15 % en peso, preferiblemente del 1 al 10 % en peso, más preferiblemente del 1 al 5 % en peso, e incluso más preferiblemente del 1 al 3 % en peso, tal como del 1,6 % en peso, basado en la cantidad de material de IPN.
8. Un material de red polimérica interpenetrante (IPN) que comprende celulosa microcristalina (MCC), celulosa microfibrilada (MFC) o una mezcla de las mismas; y al menos un polímero que forma el IPN junto con la MCC, la MFC o una mezcla de las mismas, en el que dicho al menos un polímero se forma en una reacción de polimerización de al menos un monómero y en el que al menos uno de dichos monómeros es acrilamida.
- 40 9. El material de red polimérica interpenetrante (IPN) de acuerdo con la reivindicación 8, en el que al menos un polímero es catiónico o aniónico, preferiblemente catiónico.
- 45 10. El material de red polimérica interpenetrante (IPN) de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en el que el copolímero es un copolímero de acrilamida y monómero catiónico seleccionado de un grupo que consiste en cloruro de 2-(acrililoixi)etil]trimetilamonio, cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio, cloruro de [2-(metacrililoixi)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacriloilamino)propil]trimetilamonio, acrilato de 2-(dietilamino)etilo, acrilato de 2-(dimetilamino)etilo,

preferiblemente un copolímero de acrilamida y monómero catiónico seleccionado de un grupo que consiste en cloruro de 2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio, cloruro de [2-(metacrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililoilamino)propil]trimetilamonio,

más preferiblemente un copolímero de acrilamida y cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio.

- 5 11. El material de red polimérica interpenetrante (IPN) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en el que la densidad de carga (Mutek) del material de IPN es de 1,5-1,1 meq/g, preferiblemente de 1,45-1,15 meq/g a un pH ácido y/o de 1,3-0,1 meq/g, preferiblemente de 1,2-0,2 a un pH neutro, cuando se mide a partir de una disolución acuosa al 0,5 % en peso.
- 10 12. El material de red polimérica interpenetrante (IPN) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-11, en el que el material de IPN está en forma de polvo.
13. El material de red polimérica interpenetrante (IPN) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-12, en el que la viscosidad de la sal del material de IPN es de 100-60 cP, preferiblemente de 95-65 cP (disolución acuosa al 0,5 % en peso, NaCl al 5 % en peso, husillo 18/6, 30 rpm).
- 15 14. El material de red polimérica interpenetrante (IPN) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-13, en el que la cantidad de la MCC, la MFC o una mezcla de las mismas es del 0,5 al 15 % en peso, preferiblemente del 1 al 10 % en peso, más preferiblemente del 1 al 5 % en peso, e incluso más preferiblemente del 1 al 3 % en peso, tal como del 1,6 % en peso, basado en la cantidad de material de IPN.
- 20 15. El uso del material de IPN de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-14 o el material de IPN producido por el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 como aditivo para drenaje, deshidratación, resistencia en húmedo o en seco en la industria del papel.
16. El método para producir papel o cartón, que comprende las etapas de proporcionar una suspensión de pulpa, añadir material de IPN de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-14 o el material de IPN producido por el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-7 a la suspensión de pulpa, deshidratar dicha suspensión de pulpa en un alambre, y formar un papel a partir de dicha suspensión de pulpa deshidratada.

25

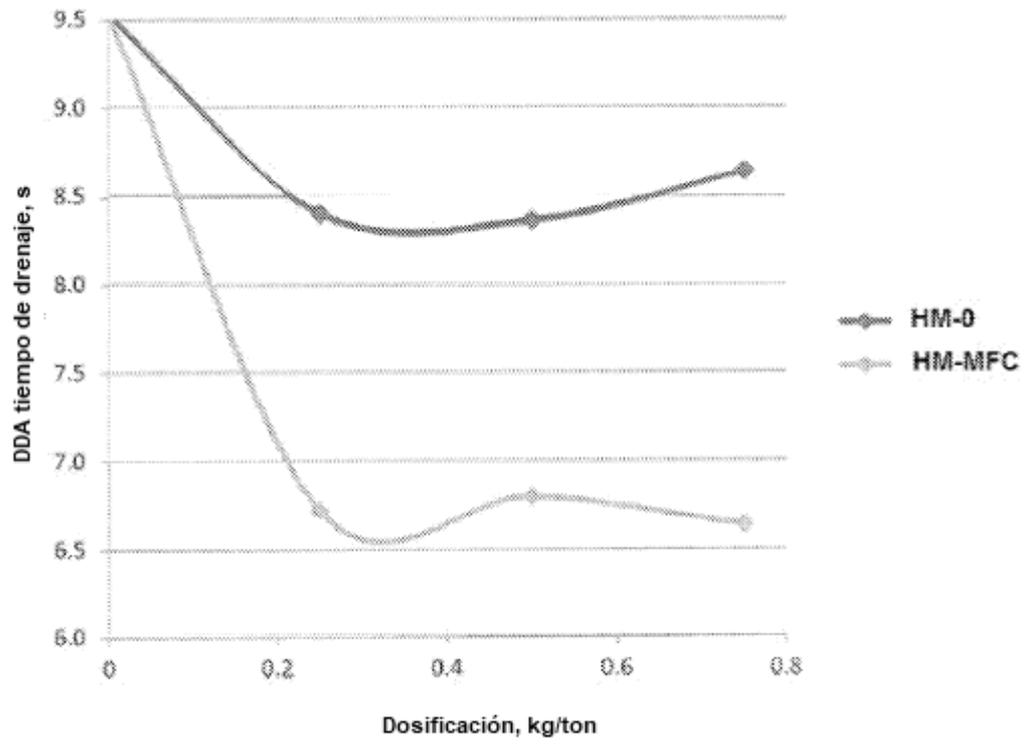


FIG. 1