

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 785**

51 Int. Cl.:
C08G 73/02 (2006.01)
D21H 17/55 (2006.01)
D21H 17/56 (2006.01)
D21H 27/10 (2006.01)
D21H 27/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07000112 .8**
96 Fecha de presentación: **12.06.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1770109**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.04.2007**

54 Título: **Proceso para preparar resinas de poliamina-epihalohidrina con contenido reducido de subproductos**

30 Prioridad:
11.06.1999 US 330200
30.07.1999 US 363224

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.11.2012

73 Titular/es:
HERCULES INCORPORATED (100.0%)
1313 N. MARKET STREET HERCULES PLAZA
WILMINGTON, DE 19894-0001, US

72 Inventor/es:
ALLEN, ANTHONY J.;
HOGLEN, JOHN, JAMES;
BUSINK, RONALD;
CHENG, HUAI, NAN;
HAANDRIKMAN, ALFRED, JACQUES;
CARLIN, FRANCIS, J.,JR.;
HOFBAUER, MICHAELA;
CRISP, MARK, T.;
LAPRE, JOHN, ARTHUR;
JABLONER, HAROLD y
RIEHLE, RICHARD, JAMES

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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).

ES 2 391 785 T3

DESCRIPCIÓN

Proceso para preparar resinas de poliamina-epihalohidrina con contenido reducido de subproductos

ANTECEDENTES DE LA INVENCION1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un proceso para preparar productos de resinas de poliamina-epihalohidrina, particularmente productos de resinas de poliamina-epihalohidrina que se pueden almacenar con formación reducida de productos residuales halogenados, como 3-cloropropanodiol (CPD). Además, la presente invención se refiere a la formación de resinas de poliamina-epihalohidrina que tienen formación reducida de productos residuales halogenados y a diversos usos de estas resinas, como agentes de resistencia en húmedo. Más específicamente, la
10 la presente invención se refiere a un proceso para preparar productos de resinas de poliamina-epihalohidrina que tienen niveles reducidos de formación de CPD tras su almacenamiento, como productos para la fabricación de papel.

2. Discusión de información de los antecedentes

15 Las resinas de poliamina-epihalohidrina, como resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina, son materiales catiónicos termoendurecibles usados para aumentar la resistencia en húmedo de un papel. Frecuentemente estos materiales contienen cantidades grandes de productos de hidrólisis de la epihalohidrina. Por ejemplo, las resinas comerciales de poliaminopoliamida-epiclorhidrina contienen típicamente 1-10% en peso (referido a peso seco) de 1,3-dicloropropanol (1,3-DCP), 2,3-dicloropropanol (2,3-DCP) y 3-cloropropanodiol (CPD), que son subproductos de la epiclorhidrina. La producción de resinas de resistencia en húmedo con niveles reducidos de subproductos de la
20 epihalohidrina ha sido objeto de mucha investigación. Cada vez son mayores las presiones medioambientales para producir resinas de resistencia en húmedo con niveles bajos de especies de halógeno orgánico adsorbible (AOX). "AOX" se refiere al contenido de halógeno orgánico adsorbible de la resina de resistencia en húmedo, que puede ser determinado por medio de adsorción sobre carbono. Las especies AOX incluyen epiclorhidrina y subproductos de la epihalohidrina (1,3-dicloropropanol, 2,3-dicloropropanol y 3-cloropropanodiol) así como halógeno orgánico unido a la estructura principal del polímero.
25

Las operaciones comerciales de fabricación de papel utilizan típicamente formulaciones para aumentar la resistencia en húmedo del papel, formulaciones que comprenden polímeros catiónicos termoendurecibles. En el proceso de fabricación de papel, el material residual se deposita frecuentemente en vertederos, etc. Es deseable reducir al nivel
30 más bajo posible el contenido de halógeno orgánico de estos materiales residuales. Estos materiales residuales son una masa sustancialmente sólida de material expuesto al medio ambiente. La exposición de estos materiales residuales al medio ambiente origina la selección de microorganismos que se alimentan de los componentes de los materiales residuales. Es sabido que hay microorganismos que se alimentan de los compuestos orgánicos halogenados presentes en los materiales residuales sólidos.

35 En el proceso de fabricación del papel se desprenden productos de hidrólisis de la epiclorhidrina al medio ambiente en el agua usada para fabricar el papel o al aire por evaporación durante la etapa de secado del papel o al propio papel o por una combinación de estos casos. Es deseable reducir y controlar al nivel más bajo posible estas emisiones al medio ambiente. Niveles reducidos de CPD son especialmente deseables en aplicaciones en las que el uso final son productos alimenticios.

40 Se han ideado diversas formas de reducir las cantidades de productos de hidrólisis de la epihalohidrina. La reducción de la cantidad de epihalohidrina usada en la etapa de síntesis es una alternativa descrita en la patente de los Estados Unidos número 5.171.795. Se necesita un tiempo de reacción mayor. El control sobre el proceso de fabricación se describe en la patente de los Estados Unidos número 5.017.642, dando composiciones de concentración reducida de productos de hidrólisis.

45 También se han descrito tratamientos posteriores a la síntesis. La patente de los Estados Unidos número 5.256.727, describe que la reacción de la epihalohidrina y sus productos de hidrólisis con fosfatos dibásicos o con alcanolaminas en proporciones equimolares convierte los compuestos orgánicos clorados en especies no cloradas. Para hacer esto es necesario realizar una segunda etapa de reacción durante por lo menos 3 horas, lo cual aumenta significativamente el coste y genera cantidades de materiales orgánicos no deseados en la composición de resistencia en húmedo. En composiciones que contienen cantidades grandes de epihalohidrina y de productos de hidrólisis de la epihalohidrina (por ejemplo, aproximadamente 1-6% en peso de la composición), la cantidad de material orgánico formado está igualmente presente en cantidades indeseablemente grandes.
50

La patente de los Estados Unidos número 5.516.885 y la solicitud WO 92/22601, describen que se pueden eliminar subproductos halogenados de productos que contienen niveles altos de subproductos halogenados así como niveles bajos de subproductos halogenados usando resinas de intercambio iónico. Sin embargo, por los datos presentados es evidente que hay pérdidas significativas de rendimiento de la composición de resistencia en húmedo y una
55 reducción de la eficacia en aumentar la resistencia en húmedo.

Es sabido que compuestos orgánicos halogenados exentos de nitrógeno se pueden convertir en una sustancia relativamente no perjudicial. Por ejemplo, se han tratado 1,3-dicloro-2-propanol, 3-cloro-1,2-propanodiol (conocido también como 3-cloropropanodiol, 3-monocloropropanodiol, monocloropropanodiol, cloropropano-diol, CPD, 3-CPD, MCPD y 3-MCPD) y epiclohidrina con un álcali para producir glicerol.

5 También es conocida la conversión de compuestos orgánicos halogenados exentos de nitrógeno con microorganismos que contienen una deshalogenasa. Por ejemplo, C. E. Castro et al. ("Biological Cleavage of Carbon-Halogen Bonds Metabolism of 3-Bromopropanol by *Pseudomonas* sp.", *Biochimica et Biophysica Acta*, 100, 384-392, 1965), describe el uso de *Pseudomonas* sp. aislada del suelo que metaboliza secuencialmente 3-bromopropanol a ácido 3-bromopropiónico, ácido 3-hidroxi-propiónico y CO₂.

10 Diversas patentes de los Estados Unidos describen también el uso de microorganismos para deshalogenar halohidrinás, por ejemplo, las patentes números 4.452.894, 4.477.570 y 4.493.895.

Las patentes de los Estados Unidos números 5.470.742, 5.843.763 y 5.871.616, describen el uso de microorganismos o enzimas obtenidas de microorganismos para eliminar, de composiciones de resistencia en húmedo, epihalohidrina o productos de hidrólisis de la epihalohidrina sin reducir su eficacia de aumentar la resistencia en húmedo. Se describen procesos de eliminación que eliminan hasta 2,6 por ciento en peso de subproducto halogenado, basado en el peso de la composición. La cantidad de microorganismo o enzima usada es directamente proporcional a la cantidad de subproducto halogenado presente. Así, cuando éste está presente en cantidades grandes (por ejemplo, más de aproximadamente 1% en peso de la composición), se necesita una proporción grande de microorganismo o enzima para eliminar adecuadamente el producto no deseado. Cantidades grandes de subproducto halogenado pueden ser tóxicas para los microbios empleados en dichos procesos de deshalogenación. Cada uno de estos documentos se incorpora en su totalidad en la presente memoria como referencia.

También la solicitud de los Estados Unidos número 08/482.398, actualmente patente número 5.972.691, y la solicitud WO 96/40967, describen el tratamiento de composiciones de resistencia en húmedo con una base inorgánica después de que se haya completado la etapa de síntesis (esto es, después de la reacción de polimerización que forma la resina) y se haya estabilizado la resina a un pH bajo, para reducir el contenido de halógeno orgánico de composiciones de resistencia en húmedo (por ejemplo, productos clorados de hidrólisis) a niveles moderados (por ejemplo, aproximadamente 0,5%, basado en el peso de la composición). La composición así formada puede ser tratada después con microorganismos o enzimas para producir económicamente composiciones de resistencia en húmedo con niveles muy bajos de epihalohidrinás y productos de hidrólisis de las epihalohidrinás.

También es sabido que las epihalohidrinás e hidrolizados de las epihalohidrinás pueden reaccionar con bases formando ion cloruro y alcoholes polihidroxilados. La patente de los Estados Unidos número 4.975.499 describe el uso de bases durante la etapa de síntesis para reducir el contenido de cloro orgánico de la composición de resistencia en húmedo a niveles moderados (por ejemplo, a niveles moderados de aproximadamente 0,11 a aproximadamente 0,16%) basados en el peso de la composición. La patente de los Estados Unidos número 5.019.606 describe hacer reaccionar composiciones de resistencia en húmedo con una base orgánica o inorgánica.

Además, las solicitudes de los Estados Unidos números 09/001.787 presentada el 31 de diciembre de 1997 y la 09/224.107 presentada el 22 de diciembre de 1998 por Riehle y la solicitud WO 99/33901, describen entre otras características un proceso para reducir el contenido de AOX de una resina inicial de resistencia en húmedo soluble en agua que comprende iones azetidinio y aminohalohidrina terciaria, proceso que incluye tratar la resina en solución acuosa con una base para formar resina tratada en la que por lo menos aproximadamente el 20% de la aminohalohidrina terciaria presente en la resina inicial se ha convertido en epóxido permaneciendo sustancialmente sin cambios el nivel de ion azetidinio, y la eficacia de la resina tratada de impartir resistencia en húmedo es por lo menos aproximadamente tan grande como la de resina inicial de resistencia en húmedo.

En las patentes de los Estados Unidos números 5.786.429 y 5.902.862, se describe el uso de agentes de terminación de los extremos para preparar prepolímeros de poliamidoamida de peso molecular controlado. Los agentes descritos de terminación de los extremos son ácidos carboxílicos monofuncionales, ésteres carboxílicos monofuncionales o aminas monofuncionales. Estas poliaminoamidas reaccionan posteriormente con una cantidad mínima de un enlazador interno para dar poliamidoaminas muy ramificadas que tienen un nivel nulo o muy bajo de funcionalidad reactiva.

La solicitud WO 99/09252 describe resinas termoendurecibles de resistencia en húmedo preparadas a partir de polímeros de poliaminoamidas con los extremos terminados. Los agentes usados de terminación de los extremos son ácidos monocarboxílicos o ésteres carboxílicos monofuncionales y se usan para controlar el peso molecular de la poliaminoamida y obtener resinas de resistencia en húmedo con un contenido alto de sólidos.

55 Cada una de las soluciones antes mencionadas ha proporcionado diversos resultados y todavía subsiste una necesidad de mejoras.

La solicitud WO 99/57175 describe un proceso para preparar un polímero de poliamidoamina-epihalohidrina que tienen un nivel bajo de subproductos de la epihalohidrina, comprendiendo el proceso hacer reaccionar un

prepolímero de poliamidoamina y una epihalohidrina a un pH de aproximadamente 7,5 a menos de aproximadamente 9,0.

5 El documento DE 197 28 789 (correspondiente a WO 00/40639) se refiere a un método para producir disoluciones de policondensado basadas en resinas de poliamidoamina/epiclorhidrina. Los autores reivindican que el método proporciona productos que un contenido muy bajo en compuestos orgánicos de cloro, especialmente productor con un contenido de 1,3-diclorofenol-2-propanol de < 0,1% a una eficacia alta y con buena estabilidad al almacenamiento.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

10 La presente invención se refiere a un proceso para obtener una resina de poliamina-epihalohidrina, estable durante su almacenamiento, según se define en la reivindicación 1.

La presente invención también se refiere a un proceso para preparar productos para la fabricación de papel que tienen niveles reducidos de formación de CPD tras su almacenamiento.

15 En un aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para hacer estable durante su almacenamiento a una resina de poliamina-epihalohidrina, proceso que comprende tratar con por lo menos un agente ácido una composición que contiene una resina de poliamina-epihalohidrina que incluye especies que forman CPD, para al menos uno de inhibir, reducir y eliminar las especies que forman CPD para obtener una resina estable durante su almacenamiento que forma una cantidad reducida de CPD por lo que la composición que contiene la resina de poliamina-epihalohidrina que forma una cantidad reducida de CPD, cuando se almacena durante 24 horas a 50°C y a un pH de 1, produce 500 ppm de CPD en base seca, preferiblemente menos de 250 ppm de CPD en base seca, 20 más preferiblemente menos de 150 ppm de CPD en base seca, aún más preferiblemente menos de 100 ppm de CPD en base seca, aún más preferiblemente menos de 75 ppm de CPD en base seca, aún más preferiblemente menos de 50 ppm de CPD en base seca, aún más preferiblemente menos de 25 ppm de CPD en base seca, aún más preferiblemente menos de 15 ppm de CPD en base seca, aún más preferiblemente menos de 5 ppm de CPD en base seca, aún más preferiblemente menos de 3 ppm de CPD en base seca y aún más preferiblemente menos de 1 25 ppm de CPD en base seca.

Además, la presente invención se refiere también a un proceso para preparar un papel, que comprende tratar con por lo menos un agente ácido una composición que contiene resina de poliamina-epihalohidrina que incluye especies que forman CPD, bajo condiciones para por lo menos una de inhibir, reducir y eliminar especies que forman CPD y obtener una resina estable durante su almacenamiento que forma una cantidad reducida de CPD, y 30 formar un papel con la resina de poliamina-epihalohidrina que forma una cantidad reducida de CPD por lo que el papel, cuando se corrige por adición de la resina que forma una cantidad reducida de CPD a un nivel de adición de 1% en peso, contiene menos de 250 ppb de CPD, preferiblemente menos de 100 ppb de CPD, aún más preferiblemente menos de 50 ppb de CPD, aún más preferiblemente menos de 10 ppb de CPD y aún más preferiblemente menos de 1 ppb de CPD.

35 La resina de poliamina-epihalohidrina puede comprender resina de poliaminopoliamida-epihalohidrina, preferiblemente resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina, y resina de poliaminoureileno-epihalohidrina, preferiblemente resina de poliaminoureileno-epiclorhidrina.

40 El al menos un agente ácido se añade para proporcionar un pH inicial menor que 1 o 1, la temperatura es al menos 30°C, preferiblemente 30°C a 140°C, más preferiblemente 40°C a 90°C, siendo las temperaturas preferidas al menos 50°C, y el tiempo es al menos 2 horas. El al menos un agente ácido se puede añadir para proporcionar un pH inicial de 1, la temperatura puede ser 50°C, y el tiempo puede ser 24 horas. El al menos un agente ácido se puede añadir para proporcionar un pH inicial de 1, la temperatura puede ser 60°C, y el tiempo puede ser 12 horas. El al menos un agente ácido se puede añadir para proporcionar un pH inicial de 1, la temperatura puede ser 70°C, y el tiempo puede ser 6 horas. El al menos un agente ácido se puede añadir para proporcionar un pH inicial de 1, la temperatura puede ser 80°C y el tiempo puede ser 3 horas. 45

El al menos un agente ácido puede comprender un ácido inorgánico no halogenado, preferiblemente ácido sulfúrico.

Tras el tratamiento con el al menos un agente ácido, se puede añadir al menos un agente básico para subir el pH de la disolución de resina hasta al menos 7, preferiblemente hasta al menos 8, con un intervalo preferido de 8 a 12. La disolución de resina durante el tratamiento base tiene preferiblemente una temperatura de 40°C a 70°C. Tras la adición de el al menos un agente básico, se puede añadir un agente ácido en una cantidad eficaz para estabilizar en estado de gel la disolución de resina. 50

Antes y/o después de tratar la resina de poliamina-epihalohidrina para obtener una resina que forma una cantidad reducida de CPD, la resina se puede poner en contacto con por lo menos un microorganismo o con por lo menos una enzima aislada del por lo menos un microorganismo, en una cantidad y a un pH y temperatura eficaces para deshalogenar cantidades residuales de halógeno unido orgánicamente. El por lo menos un microorganismo puede comprender por lo menos uno de *Arthrobacter histidinolvarans* HK1, *Agrobacterium radiobacter* biovar I y 55

Agrobacterium tumefaciens HK7. El por lo menos un microorganismo puede comprender una mezcla de *Arthrobacter histidinolovarans* HK1 y por lo menos uno de *Agrobacterium tumefaciens* HK7 y *Agrobacterium radiobacter* biovar I.

Además, antes y/o después de tratar la resina de poliamina-epihalohidrina para obtener una resina que forma una cantidad reducida de CPD, la resina se puede tratar para reducir por lo menos uno de epihalohidrinas, subproductos de hidrólisis de epihalohidrinas y halógeno orgánico unido a la estructura principal del polímero.

El papel puede comprender un papel que está en contacto con productos alimenticios, como bolsitas de té o filtros de café, o cartón de embalajes o tisú y toallita.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Salvo que se especifique lo contrario, todos los porcentajes, partes, proporciones, etc., son en peso.

Salvo que se especifique lo contrario, una referencia a un compuesto o componente incluye el compuesto o componente como tal así como combinado con otros compuestos o componentes, como en forma de mezclas de compuestos.

Además, cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se da en forma de lista de valores preferidos superiores y valores preferidos inferiores, se debe entender que se describen específicamente todos los intervalos formados desde cualquier par de un valor preferido superior y un valor preferido inferior, con independencia de si los intervalos se describen por separado.

Las resinas de poliamina-epihalohidrina utilizables en la presente invención incluyen resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina (conocidas también como resinas de poliaminoamida-epihalohidrina, resinas de poliamidopoliamina-epihalohidrina, resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina, resinas de aminopoliamida-epihalohidrina y resinas de poliamida-epihalohidrina), resinas de polialquilenpoliamina-epihalohidrina, resinas de poliaminourileno-epihalohidrina, resinas de copoliamida-poliureileno-epiclorhidrina y resinas de poliamido-poliureileno-epiclorhidrina, siendo preferiblemente en cada caso epiclorhidrina la epihalohidrina.

Esta invención también se refiere al uso y tratamiento de resinas de poliamina-epihalohidrina, como resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina, preparadas por reacción de una epihalohidrina, como epiclorhidrina, con un prepolímero (denominado también indistintamente en la presente memoria polímero), como un prepolímero de poliaminoamida. En el caso de resinas de poliaminopoliamida, se indica que el prepolímero de poliaminoamida se denomina también poliamidoamina, poliaminopoliamida, poliamidopoliamina, poliamidapoliamina, poliamida, poliamida básica, poliamida catiónica, aminopoliamida, amidopoliamina o poliaminoamida.

Sin desear estar ligado por teoría alguna, la presente invención se basa en el descubrimiento de que el CPD formado en resinas de poliamina-epihalohidrina, particularmente en resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina, después de su almacenamiento, se debe a especies que forman CPD asociadas con el componente oligomérico y/o polimérico de la resina. Así, se ha descubierto que las resinas de poliamina-epihalohidrina pueden ser tratadas durante y/o después de su producción de tal manera que se evita/inhíbe la formación de, y/o se eliminan, elementos asociados con la resina de poliamina-epihalohidrina que forman CPD tras su almacenamiento.

En otras palabras, las resinas obtenibles de acuerdo con la presente invención pueden ser almacenadas sin formación indebida de CPD. Más específicamente, como ejemplo, cuando se almacena una solución de resina con un contenido de sólidos de aproximadamente 13,5% en peso, la solución contendrá menos de 10 ppm (partes por millón), más preferiblemente menos de 5 ppm y lo más preferiblemente menos de 1 ppm de CPD. En el contexto de la presente invención, el término "sólidos de la resina" significa la poliamina-epihalohidrina activa de la composición.

Para determinar la estabilidad durante su almacenamiento de soluciones de resinas obtenibles de acuerdo con la presente invención, se realiza un ensayo de estabilidad de la solución de resina en el que se almacena la solución de resina durante un período de 2 semanas a 50°C y a un pH de 2,5 a 3,5, preferiblemente de 2,8, y se mide el contenido de CPD al término del período de 2 semanas. Así, una solución que contiene resina de poliamina-epihalohidrina de acuerdo con la presente invención será estable durante su almacenamiento si contiene menos de 250 ppm de CPD en base seca cuando se mide al término del período de dos semanas, más preferiblemente menos de 150 ppm de CPD en base seca cuando se mide al término del período de 2 semanas, más preferiblemente menos de 75 ppm de CPD en base seca cuando se mide al término del período de 2 semanas, aún más preferiblemente menos de 40 ppm de CPD en base seca cuando se mide al término del período de dos semanas y aún más preferiblemente menos de 10 ppm de CPD en base seca cuando se mide al término del período de 2 semanas.

El ensayo de estabilidad de la solución de resina se puede realizar en soluciones que contienen un porcentaje variable de contenido de sólidos; sin embargo, el CPD producido debe ser corregido según el contenido de sólidos. Por ejemplo, en una solución con un contenido de sólidos de 15% en peso que tiene un contenido medido de CPD de 15 ppm, el CPD corregido, en base seca, será 100 ppm en base seca (15 ppm / 0,15% en peso de contenido de sólidos).

- El ensayo de estabilidad de la solución de resina se realiza cargando una porción de la resina de poliamina-epihalohidrina en un recipiente que contenga un agitador. Se coloca el recipiente en un baño de agua a 50°C y se mantiene a 50°C agitando. Se saca del recipiente una parte alícuota y se somete a análisis de cromatografía de gases (GC) de acuerdo con el procedimiento detallado en el ejemplo comparativo 1. Típicamente, se usa primero un detector de ionización de llama (FID) para analizar la muestra. Se usa un detector de conductividad electrolítica (ELCD) o un detector específico de halógenos (XSD) cuando se necesite mayor sensibilidad, especialmente a menos de 20 ppm de la especie a analizar. Se pueden usar otros detectores sensibles, por ejemplo, detectores de captura de electrones. Este ensayo es un ensayo de envejecimiento acelerado para modelar el envejecimiento a períodos de tiempo mayores y a 32°C.
- Además, los papeles que contienen resinas obtenibles de acuerdo con la presente invención pueden ser almacenados sin formación indebida de CPD. Así, los papeles obtenibles de acuerdo con la presente invención pueden tener niveles iniciales bajos de CPD y pueden mantener niveles bajos de CPD durante un período largo de almacenamiento. Más específicamente, los papeles obtenibles de acuerdo con la presente invención fabricados con un nivel de adición de resina de 1% en peso contendrán menos de 250 partes por billón (ppb) de CPD, preferiblemente menos de 100 ppb de CPD, más preferiblemente menos de 50 ppb de CPD y aún más preferiblemente menos de 10 ppb de CPD cuando se almacenan durante períodos tan largos como 2 semanas, más preferiblemente tan largos como por lo menos 6 meses y aún más preferiblemente tan largos como por lo menos un año. Además, los papeles obtenibles de acuerdo con la presente invención fabricados con un nivel de adición de resina de aproximadamente 1% en peso tendrán un incremento del contenido de CPD menor que 250 ppb de CPD, preferiblemente menor que 100 ppb de CPD, más preferiblemente menor que 50 ppb de CPD, aún más preferiblemente menor que 10 ppb de CPD y aún más preferiblemente menor que 1 ppb de CPD cuando se almacenan durante períodos tan largos como 2 semanas, más preferiblemente tan largos como por lo menos 6 meses y aún más preferiblemente tan largos como por lo menos un año. En otras palabras, los papeles de acuerdo con la presente invención tienen estabilidad durante su almacenamiento y no generan un contenido excesivo de CPD en los papeles cuando estos se almacenan durante períodos tan cortos como un día y tan largos como mayores que un año. Así, las resinas obtenibles de acuerdo con la presente invención originan formación mínima de CPD en papeles, particularmente en los expuestos a ambientes acuosos, especialmente ambientes acuosos calientes, por ejemplo, bolsitas de té, filtros de café, etc. Otros ejemplos de tipos de papeles incluyen cartones para embalajes y tisúes.
- Se puede fabricar papel añadiendo la resina a niveles de adición distintos de 1% en peso; sin embargo, el contenido de CPD debe ser corregido según el nivel de adición. Por ejemplo, en un papel fabricado añadiendo la resina a un nivel de adición de 0,5% en peso y que tiene un contenido medido de CPD de 50 ppb, el contenido corregido de CPD sobre la base de un nivel de adición de 1% en peso, será 100 ppb (50 ppb / 0,5% de nivel de adición).
- Para medir el contenido de CPD en un papel, se extrae el papel con agua de acuerdo con el método descrito en la norma europea EN 647 de octubre de 1993. Después se disuelven 5,80 gramos de cloruro sódico en 20 ml del extracto acuoso. El extracto acuoso se transfiere a una columna Extrelut de 20 gramos de capacidad y se deja que la columna se sature durante 15 minutos. Después de la saturación de la columna y de tres lavados con 3 ml de acetato de etilo, la columna Extrelut se somete a elución hasta que se hayan recuperado aproximadamente 300 ml de eluyente en aproximadamente 1 hora. Los 300 ml del extracto en acetato de etilo se concentran a aproximadamente 5 ml usando un aparato concentrador Kuderna-Danish de 500 ml (si fuera necesario, se realiza una concentración adicional usando un microaparato Kuderna-Danish). El extracto concentrado se analiza por GC usando la instrumentación descrita en el ejemplo comparativo 1. Típicamente, se usa primero un detector de ionización de llama (FID) para analizar la muestra. Se usa un detector de conductividad electrolítica (ELCD) o un detector específico de halógenos (XSD) cuando se necesite mayor sensibilidad, especialmente a menos de aproximadamente 20 ppm de las especies a analizar. Se pueden usar otros detectores sensibles, por ejemplo, detectores de captura de electrones.
- Preferiblemente la resina obtenible de acuerdo con la presente invención, con un contenido total de sólidos de 13,5% en peso, contiene menos de 1 parte por millón (ppm) de epihalohidrina, por ejemplo, epiclorhidrina, 1,3-DCP y 2,3-DCP (de cada uno de estos compuestos) y menos de 10 ppm de CPD después de su almacenamiento, lo cual da, cuando la resina se aplica al papel a un nivel de dosificación de hasta 1% en peso referido a peso seco de fibras, un nivel menor que 30 ppb de contenido de epihalohidrina y subproductos de epihalohidrina, por ejemplo, epiclorhidrina, 1,3-DCP y 2,3-DCP y CPD, en el papel, y el papel es estable a ese nivel durante un almacenamiento de hasta 6 meses a temperatura ambiente por lo que, después de 6 meses, preferiblemente después de 1 año, el nivel de cada uno de estos compuestos será menor que 30 ppb.
- Las resinas de poliaminopoliamida-epiclorhidrina comprenden el producto polimérico soluble en agua de la reacción de epiclorhidrina y la poliamida derivada de una polialquilenpoliamina y un ácido carboxílico dibásico alifático saturado que contiene de 2 a 10 átomos de carbono. Se ha encontrado que las resinas de este tipo imparten resistencia en húmedo al papel fabricado en condiciones ácidas, alcalinas o neutras. Además, estas resinas son sustantivas a las fibras celulósicas por lo que pueden ser aplicadas económicamente cuando las fibras están en suspensiones acuosas diluidas de la consistencia usada en fábricas de papel.

En la preparación de las resinas catiónicas contempladas para uso en la presente invención, primero se hace reaccionar el ácido carboxílico dibásico con la polialquilenpoliamina bajo condiciones que produzcan una poliamida soluble en agua que contiene los grupos repetitivos



- 5 en los que cada uno de x y n son 2 o más y R es el radical hidrocarbonado divalente del ácido carboxílico dibásico. Después se hace reaccionar la poliamida soluble en agua con un epihalohidrina para formar las resinas termoendurecibles catiónicas solubles en agua.

Los ácidos dicarboxílicos contemplados para uso en la preparación de las resinas de la invención son los ácidos carboxílicos dibásicos alifáticos saturados que contienen de 2 a 10 átomos de carbono, como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, etc. Los preferidos son los ácidos dibásicos saturados que tienen de 4 a 8 átomos de carbono en la molécula, como los ácidos adípico y glutárico. También se pueden usar mezclas de dos o más ácidos carboxílicos dibásicos saturados. También se pueden usar en la presente invención derivados de ácidos carboxílicos dibásicos, como ésteres, semiésteres y anhídridos, como adipato de dimetilo, adipato de dietilo, glutarato de dimetilo, glutarato de dietilo, succinato de dimetilo y succinato de dietilo. También se pueden usar mezclas de dos o más derivados de ácidos carboxílicos dibásicos así como mezclas de uno o más derivados de ácidos carboxílicos dibásicos con ácidos carboxílicos dibásicos.

Se puede emplear una diversidad de polialquilenpoliaminas, incluidas polietilenpoliaminas, polipropilenpoliaminas, polibutilenpoliaminas, polipentilenpoliaminas, polihexilenpoliaminas, etc. y sus mezclas, de las que las polietilenpoliaminas representan una clase preferida económicamente. Más específicamente, las polialquilenpoliaminas contempladas para uso en la presente invención pueden ser representadas por poliaminas en las que los átomos de nitrógeno están unidos entre sí por grupos de fórmula $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ en la que n es número entero pequeño mayor que la unidad, variando este número en la molécula de dos a aproximadamente ocho. Los átomos de nitrógeno pueden estar unidos a átomos de carbono adyacentes del grupo $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ o a átomos de carbono más distantes pero no al mismo átomo de carbono. Esta invención contempla no sólo el uso de poliaminas tales como dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina y dipropilentiaina, que se pueden obtener en forma razonablemente pura, sino también de mezclas y de diversas poliaminas brutas. Por ejemplo, un material de partida satisfactorio es la mezcla de polietilenpoliaminas obtenida por reacción de amoniaco y dicloruro de etileno, refinada sólo en la extensión necesaria para eliminar cloruros, agua, amoniaco en exceso y etilendiamina. Por lo tanto, el término "polialquilenpoliamina" usado en las reivindicaciones se refiere e incluye cualquiera de las polialquilenpoliaminas antes citadas o una mezcla de estas polialquilenpoliaminas y derivados de estas. Poliaminas adicionales que son adecuadas para la presente invención incluyen: bis(hexametilentriamina) (BHMT), metilbis(aminopropilamina) (MBAPA) y otras polialquilenpoliaminas (por ejemplo, espermina y espermidina). Preferiblemente las poliaminas son dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina y dipropilentiaina.

En algunos casos es deseable incrementar la distancia entre grupos amino secundarios en la molécula de la poliamina para cambiar la reactividad del complejo de poliamida-epiclorhidrina. Esto se puede realizar sustituyendo una porción de la polialquilenpoliamina por una diamina, como etilendiamina, propilendiamina, hexametilentiamina, etc. Para este fin, hasta aproximadamente el 80% de la polialquilenpoliamina puede ser reemplazado por una cantidad molecularmente equivalente de la diamina. Usualmente para este fin sirve una sustitución de aproximadamente 50% o menos.

También son adecuados para incrementar la distancia en la presente invención ácidos aminocarboxílicos apropiados que contengan por lo menos tres átomos de carbono o lactamas de aquellos, por ejemplo, ácido 6-aminohexanoico y caprolactama.

También se contemplan en la presente invención resinas de poliaminoureileno-epihalohidrina, particularmente resinas de poliaminoureileno-epiclorhidrina, como las descritas en las patentes de los Estados Unidos números 4.487.884 y 3.311.594, como resinas del tipo Kymene[®] 450 (de Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware). Las resinas de poliaminoureileno contempladas para uso en la presente invención se preparan por reacción de epiclorhidrina y poliaminoureileno que contienen grupos amino libres. Estos poliaminoureileno son materiales solubles en agua que contienen grupos amino terciarios y/o mezclas de grupos amino terciarios con grupos amino primarios y/o secundarios y/o grupos amonio cuaternario. Sin embargo, los grupos amino terciarios deben constituir por lo menos el 70% de los grupos nitrogenados básicos presentes en el poliaminoureileno. Estos poliaminoureileno se pueden preparar por reacción de urea o tiourea con una poliamina que contenga por lo menos tres grupos amino, de los que por lo menos uno debe ser un grupo amino terciario. Si se desea, la reacción se puede realizar en un disolvente adecuado, como xileno.

La poliamina reaccionante debe tener preferiblemente por lo menos tres grupos amino, de los que por lo menos uno debe ser un grupo amino terciario. La poliamina reaccionante también puede tener grupos amino secundarios en cantidades limitadas. Poliaminas típicas de este tipo adecuadas para uso en la presente invención son metilbis(3-aminopropil)amina (MBAPA), metilbis(2-aminoetil)amina, N-(2-aminoetil)piperazina, 4,7-dimetiltrietilentetraamina, etc., que se pueden obtener en forma razonablemente pura, pero también se pueden usar mezclas de diversas poliaminas brutas.

Para preparar el prepolímero a partir del diácido y la polialquilenpoliamina, preferiblemente se calienta una mezcla de los reaccionantes a una temperatura de 125 a 200°C durante un tiempo de 0,5 a 4 horas y a presión atmosférica. Cuando se emplea una presión reducida, se pueden utilizar temperaturas más bajas, como de 75 a 150°C. Esta reacción de policondensación produce agua como subproducto, que se separa por destilación. Al término de esta reacción, el producto resultante se disuelve en agua a una concentración de 50% en peso de sólidos totales del polímero.

Cuando se usa un diéster en lugar de un diácido, se puede realizar la prepolimerización a una temperatura más baja, preferiblemente a 100-175°C a presión atmosférica. En este caso el subproducto será un alcohol, dependiendo el tipo de alcohol de la identidad del diéster. Por ejemplo, cuando se emplea un éster dimetilico el alcohol subproducto será metanol mientras que usando un éster dietílico el subproducto obtenido será etanol. Cuando se emplea una presión reducida, se pueden utilizar temperaturas más bajas, como de 75 a 150°C.

Para convertir la poliamida formada como se ha descrito anteriormente en una resina termoendurecible catiónica, se hace reaccionar la poliamida con epíclorhidrina a una temperatura superior a 0°C, más preferiblemente de 25 a 100°C y preferiblemente entre 35 y 70°C, hasta que la viscosidad de una solución de 20% de sólidos a 25°C sea aproximadamente C o mayor en la escala de Gardner-Holdt. Esta reacción se realiza preferiblemente en solución acuosa para moderar la reacción. Aunque no es necesario, se puede ajustar el pH para incrementar o disminuir el grado de reticulación.

Cuando se haya alcanzado la viscosidad deseada, se puede añadir agua suficiente para ajustar el contenido de sólidos de la solución de resina al valor deseado, esto es, a 15% en peso más o menos, y el producto se puede enfriar hasta 25°C y estabilizar para permitir su almacenamiento mejorando la estabilidad de gelificación añadiendo ácido suficiente para reducir el pH a menos de 6, preferiblemente a menos de 5 y lo más preferiblemente a menos de 4. Para estabilizar el producto se puede usar cualquier ácido inorgánico u orgánico adecuado, como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido fosfórico y ácido acético. Se prefieren ácidos no halogenados, como ácido sulfúrico.

En la reacción de la poliamida y epíclorhidrina se prefiere usar epíclorhidrina suficiente para convertir la mayoría de los grupos amino secundarios en grupos amino terciarios. En el caso de prepolímeros que contienen grupos amino terciarios, se prefiere usar epíclorhidrina suficiente para convertir la mayoría de los grupos amino terciarios en grupos amino cuaternarios. Sin embargo, se puede añadir más o menos epíclorhidrina para moderar o incrementar la velocidad de reacción. En general, se pueden obtener resultados satisfactorios utilizando de 0,5 moles a 1,8 moles de epíclorhidrina para cada grupo amina secundario de la poliamida. Se prefiere utilizar de 0,6 moles a 1,5 moles para cada grupo amina secundario de la poliamida.

La epíclorhidrina es la epihalohidrina preferida para uso en la presente invención. La presente solicitud se refiere a epíclorhidrina en ciertos casos; sin embargo, los expertos en la técnica deben reconocer que esta descripción se aplica a epihalohidrina en general.

Como con las especies que forman CPD, sin estar limitado por teoría alguna, se cree que los grupos ácidos, por ejemplo, de las poliaminopoliamidas, reaccionan con epíclorhidrina durante la producción, por ejemplo, de resinas de poliaminopoliamida-epíclorhidrina, formando una cantidad pequeña de especies de éster de clorhidroxipropilo (denominado en lo sucesivo éster de CPD) en la estructura principal de la resina. La hidrólisis del éster de CPD tras el envejecimiento da CPD y regenera el grupo ácido.

Sin desear estar limitado por teoría alguna, se indica que la epíclorhidrina es más reactiva con grupos amino secundarios que con grupos ácidos. Por lo tanto, si hay una cantidad menor de epihalohidrina, ésta reaccionará preferencialmente con la amina secundaria antes que con grupos ácidos. También, cuando se incrementa la proporción de epíclorhidrina a grupos amino secundarios, hay más especies que forman CPD y habrá más especies que forman CPD a eliminar. También, si hay un exceso de epíclorhidrina, después de que los grupos amino secundarios hayan reaccionado con la epíclorhidrina, todavía habrá epíclorhidrina para reaccionar con los grupos ácidos con lo que se pueden formar especies que forman CPD. En consecuencia, se prefiere que la proporción de epihalohidrina a grupos amino secundarios sea menor que 1, más preferiblemente menor que 0,975, siendo un intervalo preferido de 0,5 a 0,975 y siendo un intervalo más preferido de 0,8 a 0,975.

Se puede utilizar cualquier procedimiento para eliminar o reducir la cantidad producida de especies que forman CPD, incluidas especies que forman CPD que puedan estar ya presentes en la resina. Por ejemplo, se puede formar la resina bajo condiciones que eviten y/o reduzcan la formación de especies que forman CPD en la estructura principal del polímero y/o que inhiban la capacidad de formar CPD de especies ya producidas. Además, se puede tratar la resina, preferiblemente como etapa final de su producción o inmediatamente después de su producción, para eliminar, reducir y/o inhibir especies que forman CPD. Así, en un aspecto, la invención comprende procesos para reducir especies que forman CPD, especialmente en resinas que tienen cantidades bajas de por lo menos uno de epihalohidrininas, subproductos de hidrólisis de epihalohidrininas y halógeno orgánico unido a la estructura principal del polímero. En particular, la resina puede comprender cantidades bajas de resinas residuales como se describe en las patentes de los Estados Unidos números 5.189.142, 5.239.047, 5.364.927 y 5.516.885, solicitudes WO 92/22601 y 93/21384, solicitud de los Estados Unidos número 08/482.398 (actualmente patente de los Estados Unidos número

5.972.691), solicitud WO 96/40967 y patentes de los Estados Unidos números 5.470.742, 5.843.763 y 5.871.616. Por ejemplo, la concentración de hidrolizados en la composición de resistencia en húmedo puede ser preferiblemente menor que 100 ppm (partes en millón en peso con respecto al peso total de solución acuosa que contiene resinas de resistencia en húmedo), más preferiblemente menor que 50 ppm (partes por millón en peso con respecto al peso total de solución acuosa que contiene resinas de resistencia en húmedo), más preferiblemente menor que 10 ppm (partes por millón en peso con respecto al peso total de solución acuosa que contiene resinas de resistencia en húmedo), más preferiblemente menor que 5 ppm (partes por millón en peso con respecto al peso total de solución acuosa que contiene resinas de resistencia en húmedo) y aún más preferiblemente menor que 1 ppm (partes por millón en peso con respecto al peso total de solución acuosa que contiene resinas de resistencia en húmedo).

Para la eliminación, reducción y/o inhibición de especies que forman CPD en la resina, se indican los siguientes procedimientos. Se indica que los procedimientos para eliminar, reducir y/o inhibir las especies que forman CPD en la resina se pueden usar solos o combinados.

De acuerdo con la presente invención, las especies que forman CPD en la resina se reducen y/o eliminan tratando la resina con un ácido para bajar el pH de la solución a un valor menor que 1 ó 1, pudiendo ser el pH tan bajo como 0,5 o incluso tan bajo como 0,1, durante un período de tiempo suficiente y a una temperatura suficiente para eliminar y/o reducir especies que forman CPD en la resina y obtener un producto estable durante su almacenamiento. En particular, la temperatura es por lo menos 30°C, preferiblemente por lo menos 40°C y más preferiblemente por lo menos 50°C, siendo preferiblemente la temperatura superior menor que 140°C. La temperatura varía preferiblemente de 30 a 140°C, más preferiblemente de 40 a 90°C y lo más preferiblemente de 50 a 80°C. Se puede acortar el tiempo de tratamiento aumentando la temperatura y disminuyendo el pH. El tiempo de tratamiento es por lo menos 2 horas, preferiblemente 24 horas a 50°C y más preferiblemente 2 horas a 90°C. Las combinaciones preferidas de temperatura, tiempo y pH incluyen: a 50°C, un pH de 1 y un tiempo de tratamiento de 24 horas; a 60°C, un pH de 1 y un tiempo de tratamiento de 12 horas; a 70°C, un pH de 1 y un tiempo de tratamiento de 6 horas; y a 80°C, un pH de 1 y un tiempo de tratamiento de 3 horas.

Con respecto al pH, éste se refiere al pH de la solución inmediatamente después de la adición del agente ácido. El pH puede variar después de la adición del agente ácido o se puede mantener a su valor inicial. Preferiblemente se mantiene el pH inicial.

Los sólidos de la resina para el tratamiento ácido pueden ser por lo menos 1% en peso, preferiblemente por lo menos a 2% en peso, más preferiblemente por lo menos 6% en peso, más preferiblemente por lo menos 8% en peso y lo más preferiblemente por lo menos 10% en peso. Los sólidos de la resina pueden ser hasta 40% en peso, preferiblemente hasta 25% en peso.

En la presente invención se pueden usar tanto ácidos orgánicos como inorgánicos. Un ácido se define como cualquier donante de protones (véase Jerry March, *Advanced Organic Chemistry*, tercera edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1985, páginas 218-236, incorporado en la presente memoria como referencia). Los ácidos adecuados incluyen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido fosfórico y ácido acético. Se prefieren ácidos no halogenados, como ácido sulfúrico.

Se indica que el tratamiento ácido reduce la eficacia de la resina de impartir resistencia en húmedo. Sin embargo, la eficacia puede ser recuperada eficazmente por tratamiento con una base de la resina tratada con un ácido. Sin estar limitado por teoría alguna, se cree que el incremento de la eficacia se debe a un incremento del peso molecular del polímero durante el tratamiento de reticulación con una base. Además, parece que si la resina tratada con una base no fuera estabilizada a largo plazo por un tratamiento ácido contra la gelificación, probablemente habría un aumento adicional de la eficacia debido a la conversión de aminoclorhidrina en el epóxido más reactivo. El tratamiento con la base se realiza a un pH de por lo menos 7, más preferiblemente de por lo menos 8, siendo el intervalo preferido de 8 a 12. La temperatura del tratamiento con la base es preferiblemente 40°C, más preferiblemente 50°C, aún más preferiblemente 60°C, y puede ser tan alta como por lo menos 70°C e incluso tan alta como 100°C.

El tiempo del tratamiento con una base de determina por el nivel de reticulación deseado. La viscosidad Gardner-Holdt preferida depende del contenido de sólidos. Con un contenido de sólidos en la resina de 12% en peso, se prefiere una viscosidad Gardner-Holdt de aproximadamente A-M, siendo más preferida una viscosidad B-H. Dentro de estos límites, cuanto mayor sean la temperatura y el pH del tratamiento de reticulación, mayor será el grado de reticulación. Se prefiere realizar el tratamiento con una base durante un tiempo de 0,5 a 6 horas, más preferiblemente de 1 a 4 horas.

En el tratamiento con una base se pueden usar tanto bases orgánicas como inorgánicas. Una base se define como cualquier aceptor de protones (véase Jerry March, *Advanced Organic Chemistry*, tercera edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1985, páginas 218-236, incorporado en la presente memoria como referencia). Las bases típicas incluyen hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, trialkilaminas, hidróxidos de tetraalkilamonio, amoníaco, aminas orgánicas, sulfuros de metales alcalinos, sulfuros de metales alcalinotérreos, alcóxidos de metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalinotérreos y fosfatos de metales alcalinos, como fosfato sódico y fosfato potásico. Preferiblemente la base será un hidróxido de metal

alcalino (hidróxido de litio, hidróxido sódico o hidróxido potásico) o un carbonato de metal alcalino (carbonato sódico o carbonato potásico). Lo más preferiblemente la base comprende una base inorgánica, incluidos hidróxido sódico e hidróxido potásico, que se prefieren especialmente por su bajo coste y conveniencia.

5 La resina tratada con una base se puede usar sin ningún otro tratamiento adicional, especialmente cuando la resina se ha de usar sin almacenarla. Así, la resina puede ser tratada directamente antes de ser aplicada, por ejemplo, en la fabricación de papel. Sin embargo, si la resina ha de ser almacenada, se prefiere añadir un ácido a la resina tratada con una base para bajar el pH a menos de 6,0, siendo el intervalo preferido de 2,5 a 4,0. El ácido estabilizador puede ser cualquier ácido inorgánico u orgánico adecuado, como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido fosfórico y ácido acético. Se prefieren ácidos no
10 halogenados, como ácido sulfúrico.

15 La cantidad de especies que forman CPD puede ser determinada usando el siguiente ensayo. En un recipiente que contiene un agitador se carga una porción de la resina que se ha de ensayar. Se ajusta el pH a 1,0 con ácido sulfúrico del 96% en peso. El recipiente se cierra y se coloca en un baño de agua a 50°C y se mantiene a 50°C agitando. A las 24 horas se saca del recipiente una parte alícuota que se somete a análisis de GC de la manera descrita en el ejemplo comparativo 1 para proporcionar una indicación de las especies que forman CPD. Las especies que forman CPD producen a las 24 horas preferiblemente menos de 1.000 ppm de CPD en base seca, más preferiblemente menos de 750 ppm de CPD en base seca, aún preferiblemente menos de 500 ppm de CPD en base seca, aún más preferiblemente menos de 250 ppm de CPD en base seca, aún más preferiblemente menos de 150 ppm de CPD en base seca, aún preferiblemente menos de 100 ppm de CPD en base seca, aún más preferiblemente menos de 75 ppm de CPD en base seca, aún preferiblemente menos de 50 ppm de CPD en base seca, aún más preferiblemente menos de 25 ppm de CPD en base seca, aún más preferiblemente menos de 15 ppm de CPD en base seca, aún preferiblemente menos de 5 ppm de CPD en base seca, aún más preferiblemente menos de 3 ppm de CPD en base seca y aún más preferiblemente menos de 1 ppm de CPD en base seca.

25 La resina que tiene niveles reducidos de formación de CPD puede ser una resina producida en un proceso de síntesis de la resina sin ningún tratamiento adicional posterior. Además, la resina puede ser tratada por diversos procesos antes de la reducción y/o eliminación de especies que forman CPD. También, después del tratamiento para reducir y/o eliminar especies que forman CPD, la resina puede ser tratada por diversos procesos. Aún más, la resina puede ser tratada por diversos procesos antes de la reducción y/o eliminación de especies que forman CPD y la resina también puede ser tratada por diversos procesos después del tratamiento para reducir y/o eliminar especies que forman CPD. Por ejemplo, la resina puede ser tratada por diversos procesos, como procesos para eliminar, en la solución de la resina, epihalohidrina de peso molecular bajo y subproductos de la epihalohidrina, por ejemplo, epiclorhidrina y subproductos de la epiclorhidrina, por ejemplo, CPD. Sin limitar los tratamientos ni las resinas que se pueden utilizar, se indica que resinas tales como Kymene[®] SLX2, Kymene[®] 617 y Kymene[®] 557LX (disponibles de Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware) pueden ser tratadas antes y/o después de la
35 reducción o eliminación de especies que forman CPD con una columna básica de intercambio iónico, como se describe en la patente de los Estados Unidos número 5.516.885 y en la solicitud WO 92/22601; por adsorción sobre carbono, como se describe en la solicitud WO 93/21384; separación por membrana (por ejemplo, ultrafiltración), extracción (por ejemplo, con acetato de etilo), como se describe en el Registro Oficial de Invenciones de los Estados Unidos H1613; o por biodeshalogenación, como se describe en la solicitud de los Estados Unidos número 08/482.398 (actualmente patente número 5.972.691), en la solicitud WO 96/40967 y en las patentes de los Estados Unidos números 5.470.742, 5.843.763 y 5.871.616.

40 Por ejemplo, con respecto a la biodeshalogenación, como se describe en una cualquiera de las patentes de los Estados Unidos números 5.470.742, 5.843.763 y 5.871.616, o con respecto al tratamiento previo con una base y biodeshalogenación, como se describe en la solicitud de los Estados Unidos número 08/482.398 (actualmente patente número 5.972.691) y en la solicitud WO 96/40967, con o sin tratamiento previo con una base inorgánica, se puede hacer reaccionar la composición de resistencia en húmedo con un microorganismo o enzima en cantidades adecuadas para procesar hidrolizados de epihalohidrina a niveles muy bajos. Estos microorganismos usan enzimas deshalogenasas para liberar ion haluro de la epihalohidrina y haloalcohol y después usan más enzimas para descomponer finalmente los productos de la reacción a dióxido de carbono y agua.

50 Sin desear estar ligado por teoría alguna, se indica que cuando se eliminan o reducen especies que forman CPD, se libera CPD del componente oligomérico y/o polimérico de la resina y, por lo tanto, el CPD es un componente de la solución de resina. Teniendo esto en cuenta, preferiblemente la resina se somete a un tratamiento para eliminar o reducir especies que forman CPD y después la resina se biodeshalogenada. De esta manera, se pueden eliminar epihalohidrina e hidrolizados de epihalohidrina (denominados también subproductos de hidrólisis), incluido CPD
55 liberado, por ejemplo, por biodeshalogenación. Sin embargo, la resina puede ser tratada inicialmente, por ejemplo, por biodeshalogenación, y sometida después a un tratamiento para eliminar, inhibir y/o reducir especies que forman CPD. En particular, cualquier CPD liberado por el tratamiento debe ser fácilmente soluble y, por lo tanto, puede ser eliminado de la resina, al menos parcialmente, por lavado. Por ejemplo, cuando un papel incluye resina con CPD liberado, el CPD puede ser eliminado del papel, al menos parcialmente, por lavado y, debido al tratamiento, la resina presente en el papel no producirá CPD ni cantidades indeseables de CPD.
60

Se han encontrado ejemplos de microorganismos que contienen enzimas deshalogenantes capaces de deshalogenar haloalcoholes y epihalohidrinas en las siguientes especies:

| Nombre | Denominación en el depósito NCIMB* |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| <i>Arthrobacter histidinolovorans</i> | 40274 |
| <i>Arthrobacter erithii</i> | 40271 |
| <i>Agrobacterium tumefaciens</i> | 40272 |
| <i>Rhodococcus dehalogenans</i> | 40383 |
| <i>Pseudomonas cepacia</i> | 40273 |

* NCIMB = National Collection of Industrial and Marine Bacteria

(La NCIMB, con sede en 23 St. Machar Drive, Aberdeen AB2 1RY, Escocia, Reino Unido, es una organización del Reino Unido responsable de documentar y conservar muestras de bacterias presentadas en las solicitudes de patentes. En materia de patentes, la NCIMB entregará a las partes interesadas que lo soliciten muestras auténticas de bacterias reivindicadas en la bibliografía de patentes)

5 También se pueden emplear mezclas de los microorganismos antes citados. Se ha encontrado que varias cepas de microorganismos de estas especies generan enzimas adecuadas para el proceso. Las especies NCIMB 40271, 40272, 40273 y 40274 fueron depositadas el 2 de abril de 1990. La especie NCIMB 40383 fue depositada el 11 de marzo de 1991.

10 Estos microorganismos son convencionales y se pueden obtener mediante cultivo de enriquecimiento en continuo o en discontinuo. La inoculación de medios para el aislamiento por enriquecimiento con muestras tomadas de terrenos contaminados con halógeno orgánico origina comunidades microbianas mixtas que pueden ser subcultivadas en una pluralidad de etapas de subcultivo (preferiblemente 2 a 5 etapas de subcultivo) usando concentraciones crecientes del compuesto particular que contiene halógeno orgánico para el que se está haciendo la selección.

15 Los microorganismos que contienen enzimas adecuadas se usan convenientemente para deshalogenar los hidrolizados de epihalohidrinas contenidos en la composición de resistencia en húmedo, con o sin un tratamiento inicial con una base inorgánica. Las enzimas y microorganismos se mantienen a una concentración adecuada para metabolizar sustancialmente los hidrolizados a ion cloruro y finalmente a dióxido de carbono y agua. Así, la concentración de hidrolizados en la composición de resistencia en húmedo después del tratamiento es preferiblemente menor que 100 ppm (partes por millón en peso con respecto al peso total de la solución acuosa que contiene resinas de resistencia en húmedo después de la etapa de biorreacción), más preferiblemente menor que 50 ppm (partes por millón en peso con respecto al peso total de la solución acuosa que contiene resinas de resistencia en húmedo después de la etapa de biorreacción), más preferiblemente menor que 10 ppm (partes por millón en peso con respecto al peso total de la solución acuosa que contiene resinas de resistencia en húmedo después de la etapa de biorreacción), más preferiblemente menor que 5 ppm (partes por millón en peso con respecto al peso total de la solución acuosa que contiene resinas de resistencia en húmedo después de la etapa de biorreacción) y aún más preferiblemente menor que aproximadamente 1 ppm (partes por millón en peso con respecto al peso total de la solución acuosa que contiene resinas de resistencia en húmedo después de la etapa de biorreacción).

20 Para conseguir esto, la concentración de microorganismos debe ser por lo menos 5×10^7 células/ml, preferiblemente por lo menos 10^8 células/ml y lo más preferiblemente por lo menos 10^9 células/ml. Para mantener el contenido activo óptimo de células en el reactor, la reacción se realiza mejor a una temperatura de $30 \pm 5^\circ\text{C}$ en presencia de oxígeno (por ejemplo, una DOT de 5 a 100%) y nutrientes en un reactor tipo tanque agitado. En la presente memoria, el término "DOT" se refiere a "tensión de oxígeno disuelto" y es la cantidad de oxígeno, expresada como porcentaje, disuelto en un volumen dado de agua con respecto a agua saturada con oxígeno a la misma presión y temperatura. El tiempo de residencia se controla por el caudal y se sigue para asegurar que la reacción se ha completado. Así, en estado estacionario la concentración de hidrolizados de epihalohidrinas en el reactor será de 1 a 1.000 ppm.

35 La presente invención incluye también la reacción de una enzima con el compuesto organohalogenado en la que éste se deshalogena. En la presente memoria, el término "enzima" se refiere a cualquier deshalogenasa, esto es, cualquier enzima capaz de deshalogenar un compuesto organohalogenado exento de nitrógeno. Preferiblemente la enzima se obtiene de células vivas y después se usa para la deshalogenación de compuestos organohalogenados exentos de nitrógeno. Las enzimas adecuadas incluyen las producidas por los microorganismos antes identificados.

40 Aunque la identidad exacta de las enzimas del método no ha sido determinada, las enzimas que realizan el método pertenecen a la clase de enzimas denominadas indistintamente "haloalcohol deshalogenasas" o "deshalogenasas del tipo de haluro de hidrógeno liasas" o "halohidrin haluro de hidrógeno liasas".

Así, para la deshalogenación, la invención contempla el uso de células vivas o un extracto exento de células inmovilizadas no refinadas o deshalogenasa refinada. El término "biodeshalogenación" se refiere a la deshalogenación de un compuesto organohalogenado usando estos materiales.

5 En general, si se emplea una enzima, se puede añadir la enzima a la composición en una cantidad de $2,5 \times 10^{-6}$ a 1×10^{-4} por ciento en peso, basado en el peso de la composición. Sin embargo, la enzima se añade a la composición preferiblemente en una cantidad de $2,5 \times 10^{-5}$ a $0,75 \times 10^{-4}$ por ciento en peso y lo más preferiblemente en una cantidad de 4×10^{-5} a 6×10^{-5} por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

10 También se pueden emplear biocatalizadores adecuados. Estos biocatalizadores pueden ser seleccionados fácilmente por los expertos en la técnica. *Agrobacterium tumefaciens* HK7 (NCIMB 40313) representa otro biocatalizador para uso en el método de la presente invención. La bacteria NCIMB 40313 fue depositada el 30 de agosto de 1990. De acuerdo con ensayos recientes, la bacteria *Agrobacterium tumefaciens* HK7, depositada con el número NCIMB 40313, puede ser la *Agrobacterium radiobacter* biovar I, que los expertos en la técnica suponen tiene actividades similares que la *Agrobacterium tumefaciens* HK7. El biocatalizador más preferido para uso en el método de la presente invención es una mezcla de dos componentes: *Arthrobacter histidinovorans* con uno o los dos de *Agrobacterium tumefaciens* HK7 y *Agrobacterium radiobacter* biovar I. Para asegurar que las dos bacterias están presentes en el proceso de biodeshalogenación, se prefiere iniciar el proceso con *Agrobacterium tumefaciens* HK7 y/o *Agrobacterium radiobacter* biovar I y añadir posteriormente *Arthrobacter histidinovorans*. Esta sería especialmente la situación en la que el proceso de biodeshalogenación se realiza de modo continuo.

20 Como se ha indicado anteriormente, aunque no se han identificado exactamente las enzimas que hacen operativo el método, se cree que las enzimas que realizan el método pertenecen a la clase de enzimas denominadas "deshalogenasas del tipo de haluro de hidrógeno liasas".

25 El método de biodeshalogenación se realiza poniendo en contacto los microorganismos o un extracto enzimático exento de células con la composición acuosa que contiene los contaminantes organohalogenados no deseados. Este contacto se consigue típicamente formando una suspensión de los microorganismos o del extracto exento de células en la composición acuosa con agitación suficiente.

30 Si se desea, los microorganismos o enzimas se pueden separar de la corriente de producto por filtración, sedimentación, centrifugación u otros medios conocidos por los expertos en la técnica. Alternativamente, los microorganismos o enzimas pueden permanecer en el producto final y ser desactivados opcionalmente por esterilización térmica (por ejemplo, por tratamiento a 140°C durante 20 segundos) o por adición de una concentración adecuada de un agente biocida adecuado. Los agentes biocidas adecuados pueden ser seleccionados fácilmente por los expertos en la técnica. Así, la desactivación de los microorganismos puede ser realizada reduciendo el pH de la mezcla acuosa a 2,8 y añadiendo después un agente biocida apropiado (por ejemplo, Proxell[®] BD, que comprende 1,2-benzisotiazolin-3-ona) en cantidad suficiente, normalmente 0,02 a 0,1%, basado en el peso de la composición acuosa. El agente biocida puede ser añadido junto con sorbato potásico.

35 La separación de los microorganismos puede ser realizada por una o más etapas de filtración, centrifugación, sedimentación o cualesquiera otras técnicas conocidas de separación de microbios de una mezcla. Los microorganismos mineralizan los compuestos organohalogenados exentos de nitrógeno produciendo dióxido de carbono, agua y biomasa, sin dejar glicerol en la resina. Cuando el biocatalizador es una deshalogenasa inmovilizada, el producto de la reacción es glicidol.

40 Un problema asociado con la separación de microbios de una mezcla es que los métodos intensivos de separación, como microfiltración, separan no sólo microbios sino también partículas de polímero catiónico, con el resultado de que se reducen las propiedades de impartir resistencia en húmedo, lo cual no es deseable. Por lo tanto, es preferible dejar en la mezcla los microorganismos desactivados para evitar el problema de reducir las propiedades de impartir resistencia en húmedo.

45 Aunque los procesos antes mencionados están orientados a la eliminación de especies que forman CPD de la estructura principal del polímero en una etapa final de la síntesis de la resina, como se ha indicado anteriormente, hay otras soluciones orientadas a la inhibición, reducción y/o eliminación de la cantidad de especies que forman CPD, como éster de CPD, que se pueden formar durante la reacción de la epiclorhidrina. Sin desear estar ligado por teoría alguna, se forma éster de CPD por reacción de epiclorhidrina con grupos ácidos carboxílicos residuales presentes en el prepolímero, como un prepolímero de poliaminoamida. Usualmente los grupos ácidos carboxílicos son grupos finales. Reduciendo la cantidad de grupos ácidos carboxílicos residuales presentes en el prepolímero se originará una reducción de la cantidad de éster de CPD formado en la resina. Esto se puede conseguir reduciendo, minimizando o eliminando completamente grupos ácidos carboxílicos (denominados también grupos ácidos o ácidos carboxílicos) o funcionalidad de ácido carboxílico residual (denominada también funcionalidad ácida o funcionalidad carboxílica) en el prepolímero de poliaminoamida con lo que se obtiene, como se discutirá más adelante, un prepolímero con un índice de acidez bajo.

55 Preferiblemente la resina de poliaminopoliamida-epihalohidrina se produce a partir de un prepolímero de poliaminoamida que tiene una funcionalidad ácida menor que 0,5 miliequivalentes/gramo de prepolímero seco, más

preferiblemente menor que 0,25 miliequivalentes/gramo de prepolímero seco, aún más preferiblemente menor que 0,1 miliequivalentes/gramo de prepolímero seco, aún más preferiblemente menor que 0,07 miliequivalentes/gramo de prepolímero seco y aún más preferiblemente menor que 0,05 miliequivalentes/gramo de prepolímero seco y lo más preferiblemente será no detectable, esto es, se prefiere que la funcionalidad ácida sea cero o lo más próxima posible a cero.

Expresado de otra manera, la resina de poliaminopoliámidas-epihalohidrina se produce a partir de un prepolímero de poliaminoamida que tiene una concentración de grupos ácidos finales menor que 5% medida por análisis de RMN-¹³C, más preferiblemente menor que 2,5%, aún más preferiblemente menor que 1%, aún más preferiblemente menor que 0,7% y aún más preferiblemente menor que 0,5% y lo más preferiblemente será no detectable, esto es, se prefiere que la concentración de grupos ácidos finales sea cero o lo más próxima posible a cero.

La cantidad de grupos ácidos carboxílicos presentes en un prepolímero de poliaminoamida puede ser determinada por espectroscopia (RMN, IR) o por valoración. Preferiblemente los grupos ácidos carboxílicos se determinan utilizando RMN porque esta técnica es más sensible, especialmente para medir cantidades bajas de grupos ácidos en la resina, como cuando los grupos ácidos equivalen a 0,25 miliequivalentes/gramo de prepolímero seco o menos. Un procedimiento típico para determinar el índice de acidez del prepolímero por análisis de RMN-¹³C se describe en el ejemplo 6 referido a ácido adípico y dietilentriamina (DETA).

Además, como se ha indicado anteriormente, se puede utilizar una valoración para determinar el número de grupos ácidos, especialmente cuando el número de grupos ácidos es mayor que 0,25 miliequivalentes/gramo de prepolímero seco. El procedimiento para determinar la cantidad de grupos ácidos utilizando una valoración se especifica en el ejemplo 6.

En el ejemplo 6 también se especifica el procedimiento para determinar la viscosidad específica reducida (RSV).

Preferiblemente el prepolímero tiene una RSV de por lo menos 0,05 dl/g (decilitros por gramo), más preferiblemente de por lo menos 0,075 dl/g y aún más preferiblemente de por lo menos 0,1 dl/g. La RSV es preferiblemente menor que 0,5 dl/g, más preferiblemente menor que 0,25 dl/g, aún más preferiblemente menor que 0,2 dl/g y aún más preferiblemente menor que 0,15 dl/g. La RSV es preferiblemente 0,075 a 0,2 dl/g y más preferiblemente 0,1 a 0,15 dl/g.

Combinaciones preferidas de funcionalidad ácida y RSV del prepolímero a partir del que se produce la resina de poliaminopoliámidas son aquellas en las que el prepolímero tiene una funcionalidad ácida menor que 0,5 miliequivalentes/gramo de prepolímero seco y una RSV de 0,05 a 0,25 dl/g, más preferiblemente de 0,075 a 0,2 dl/g y aún más preferiblemente de 0,1 a 0,15 dl/g; el prepolímero tiene una funcionalidad ácida menor que 0,25 miliequivalentes/gramo de prepolímero seco y una RSV de 0,05 a 0,25 dl/g, más preferiblemente de 0,075 a 0,2 dl/g y aún más preferiblemente de 0,1 a 0,15 dl/g; el prepolímero tiene una funcionalidad ácida menor que 0,1 miliequivalentes/gramo de prepolímero seco y una RSV de 0,05 a 0,25 dl/g, más preferiblemente de 0,075 a 0,2 dl/g y aún más preferiblemente de 0,1 a 0,15 dl/g; el prepolímero tiene una funcionalidad ácida menor que 0,07 miliequivalentes/gramo de prepolímero seco y una RSV de 0,05 a 0,25 dl/g, más preferiblemente de 0,075 a 0,2 dl/g y aún más preferiblemente de 0,1 a 0,15 dl/g; y el prepolímero tiene una funcionalidad ácida menor que aproximadamente 0,05 miliequivalentes/gramo de prepolímero seco y una RSV de 0,05 a 0,25 dl/g, más preferiblemente de 0,075 a 0,2 dl/g y aún más preferiblemente de 0,1 a 0,15 dl/g.

Combinaciones preferidas de concentración de grupos ácidos finales medida por análisis de RMN-¹³C y RSV del prepolímero a partir del que se produce la resina de poliaminopoliámidas son aquellas en las que el prepolímero tiene una concentración de grupos ácidos finales menor que aproximadamente 5% y una RSV de 0,05 a 0,25 dl/g, más preferiblemente de 0,075 a 0,2 dl/g y aún más preferiblemente de 0,1 a 0,15 dl/g; el prepolímero tiene una concentración de grupos ácidos finales menor que 2,5% y una RSV de 0,05 a 0,25 dl/g, más preferiblemente de 0,075 a 0,2 dl/g y aún más preferiblemente de 0,1 a 0,15 dl/g; el prepolímero tiene una concentración de grupos ácidos finales menor que 1% y una RSV de 0,05 a 0,25 dl/g, más preferiblemente de 0,075 a 0,2 dl/g y aún más preferiblemente de 0,1 a 0,15 dl/g; el prepolímero tiene una concentración de grupos ácidos finales menor que 0,7% y una RSV de 0,05 a aproximadamente 0,25 dl/g, más preferiblemente de 0,075 a 0,2 dl/g y aún más preferiblemente de 0,1 a 0,15 dl/g; y el prepolímero tiene una concentración de grupos ácidos finales menor que 0,5% y una RSV de 0,05 a 0,25 dl/g, más preferiblemente de 0,075 a 0,2 dl/g y aún más preferiblemente de 0,1 a 0,15 dl/g.

La elección del ácido dicarboxílico o derivado del ácido dicarboxílico usado en la síntesis de la poliaminoamida puede tener un efecto significativo sobre la concentración de grupos ácidos finales de la poliaminoamida y de la resina de poliamidopoliámidas preparada a partir de aquella. En particular y sin desear estar ligado por teoría alguna, se supone que los ácidos dicarboxílicos alifáticos de 6 y 7 átomos de carbono y sus derivados, como los ácidos adípico y pimélico, y en menor grado los ácidos dicarboxílicos alifáticos de 8 átomos de carbono y sus derivados, como el ácido subérico, pueden experimentar reacciones secundarias durante el curso de la síntesis de la poliaminoamida que originarían niveles mayores de grupos ácidos finales. Se cree que estas reacciones secundarias se originan con una desprotonación del carbono en posición α con respecto al grupo carbonilo del ácido dicarboxílico, su derivado o estructura principal de la poliaminoamida. Las condiciones de la síntesis de la

poliaminoamida conducen a esta reacción de desprotonación debido a las condiciones básicas bajo las que se realiza la reacción. La reacción de desprotonación va seguida de una reacción intramolecular del anión resultante con el grupo carbonilo del resto diácido formándose un anillo de 5 miembros en el caso del ácido adípico, un anillo de 6 miembros en el caso del ácido pimélico y un anillo de 7 miembros en el caso del ácido subérico. Estos subproductos cíclicos pueden generar grupos ácidos carboxílicos finales bajo las condiciones de la síntesis de la poliaminoamida o cuando ésta se disuelva en agua. Los ácidos dicarboxílicos que tienen el potencial de formar anillos de 5, 6 y 7 miembros como resultado de este tipo de reacción intramolecular son menos preferidos que los ácidos dicarboxílicos que no forman estas estructuras. El uso del ácido glutárico o de sus derivados reduce significativamente la formación de estos subproductos cíclicos puesto que la reacción intramolecular originaría la formación de un anillo de 4 miembros que es mucho menos favorable energéticamente que la formación de anillos de 5, 6 y 7 miembros. Igualmente, se supone los ácidos succínico, malónico, oxálico y azelaico y sus derivados tienen una tendencia mucho menor a experimentar este tipo de reacciones secundarias. Además, se prefieren los ésteres a los ácidos. Por ejemplo, con respecto a lo anterior, se indica que el ácido glutárico proporciona una concentración menor de grupos ácidos finales que el ácido adípico, el glutarato de dimetilo proporciona una concentración menor de grupos ácidos finales que el ácido glutárico, el adipato de metilo se prefiere al ácido adípico y los ésteres preferidos incluyen glutarato de dimetilo y succinato de dimetilo. Ejemplos de materiales preferidos incluyen DBE 4, DBE 5 y DBE 9 que son respectivamente succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo y una mezcla 2/1 de glutarato de dimetilo y succinato de dimetilo, todos ellos disponibles de Dupont.

Un método para minimizar grupos ácidos carboxílicos es usar en la preparación del prepolímero agentes de terminación de los extremos (denominados en general en la presente memoria "terminación de los extremos" o "prepolímero con los extremos terminados"). Por ejemplo, cuando se prepara un prepolímero de poliaminoamida con los extremos terminados se puede reemplazar una porción del diácido por un ácido monofuncional y/o se puede reemplazar una porción de la polialquilenpoliamina por una amina monofuncional. Se pueden utilizar diversos procedimientos, condiciones y materiales cuando se prepara el prepolímero, que incluyen procedimientos, condiciones y materiales convencionales y los descritos en la presente memoria. Partiendo de una mezcla equimolar de diácido y polialquilenpoliamina, por cada mol consumido de diácido o polialquilenpoliamina se usa preferiblemente una cantidad de 2 moles de ácido monofuncional o de amina monofuncional. A este respecto, cuando los moles reemplazados de ácido monofuncional se reducen por debajo de 2, el prepolímero se termina con mayor número de grupos amino terminales mientras que, cuando los moles reemplazados de ácido monofuncional se aumentan por encima de 2, se disminuye el peso molecular del prepolímero. Por el contrario, cuando los moles reemplazados de amina monofuncional se disminuyen por debajo de 2, el prepolímero se termina con grupos ácidos mientras que, cuando los moles reemplazados de amina monofuncional se aumentan por encima de 2, se disminuye el peso molecular del prepolímero.

Se puede controlar el peso molecular de un polímero de condensación ajustando en el sistema las cantidades relativas de reaccionantes monofuncionales y bifuncionales (terminadores de los extremos). La teoría de control del peso molecular y el efecto de aditivos monofuncionales sobre polímeros de condensación son bien conocidos; véase, por ejemplo, P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", páginas 91-95, Cornell University Press, Ithaca N.Y. (1953). El término DP_n se define como grado medio numérico de polimerización o número medio de unidades de monómeros en la cadena de un polímero. La ecuación (1) define el DP_n en términos de relaciones molares de los componentes suponiendo reacción completa de todos los grupos funcionales:

$$DP_n = (1 + r) / (1 - r) \quad (1)$$

en la que r se define como la relación de unidades de monómeros y se calcula por la fórmula siguiente:

$$r = A / (B + 2C) \quad (2)$$

en la que A y B son los componentes monómeros difuncionales y C es el componente monofuncional (terminador de los extremos). El valor de r será siempre menor que 1.

En esta invención, se prepara un prepolímero de peso molecular controlado usando cantidades específicas de un reaccionante monofuncional. La composición del prepolímero puede ser definida en términos de una poliaminoamida preparada a partir de A partes de ácido dicarboxílico, B partes de polialquilenpoliamina y C partes de resto monofuncional terminador de los extremos, dándose todas las partes en cantidades molares.

Cuando $A > B$, el resto terminador de los extremos será una amina monofuncional y C será aproximadamente $2(A - B)$. Cuando $B > A$, el terminador de los extremos será un ácido monofuncional y C será aproximadamente $2(B - A)$. En este caso, la ecuación (2) se escribe así:

$$r = B / (A + 2C) \quad (3)$$

Los prepolímeros deben tener un peso molecular suficientemente alto para que la resina resultante pueda proporcionar suficiente resistencia en húmedo a un sustrato, como papel. Además, el peso molecular del prepolímero no debe ser tan alto que la resina resultante se convierta en gel. Preferiblemente los prepolímeros tienen un intervalo de DP_n de 5 a 50, más preferiblemente un intervalo de DP_n de 10 a 50 y lo más preferiblemente un intervalo de DP_n de 15 a 50.

En la reacción se pueden utilizar diversas temperaturas y tiempos de reacción, que incluyen las temperaturas y tiempos convencionales que forman prepolímeros. Se prefieren temperaturas entre 125 y 260°C, más preferiblemente entre 165 y 200°C, y las mezclas de reacción se deben mantener a estas temperaturas preferiblemente entre 3 y 12 horas, más preferiblemente entre 6 y 10 horas.

- 5 Las aminas monofuncionales adecuadas incluyen, pero sin carácter limitativo, aminas monofuncionales primarias (incluidas monoalquilaminas y monoalcanolaminas) y aminas monofuncionales secundarias (incluidas dialquilaminas y dialcanolaminas).

10 Las aminas monofuncionales primarias incluyen, pero sin carácter limitativo, butilamina, etanolamina (esto es, monoetanolamina o MEA), ciclohexilamina, 2-metilciclohexilamina, 3-metilciclohexilamina, 4-metilciclohexilamina, bencilamina, isopropanolamina (esto es, monoisopropanolamina), monosec-butanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, tris(hidroximetil)aminometano, tetrahidrofurfurilamina, furfurilamina, 3-amino-1,2-propanodiol, 1-amino-1-desoxi-D-sorbitol y 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol. Las aminas monofuncionales secundarias incluyen, pero sin carácter limitativo, dietilamina, dibutilamina, dietanolamina (DEA), di-n-propil-amina, diisopropilamina, disec-butanolamina y N-metilbencilamina.

15 Los ácidos carboxílicos monofuncionales adecuados para el prepolímero de poliaminoamida con los extremos terminados incluyen, pero sin carácter limitativo, ácido benzoico, ácido 2-hidroxibenzoico (ácido salicílico), ácido 3-hidroxibenzoico, ácido acético, ácido fenilacético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido oleico, ácido o-toluico, ácido m-toluico, ácido p-toluico, ácido o-metoxibenzoico, ácido m-metoxibenzoico y ácido p-metoxibenzoico.

20 Los ésteres de ácidos carboxílicos monofuncionales adecuados para el prepolímero de poliaminoamida con los extremos terminados incluyen, pero sin carácter limitativo, acetato de metilo, acetato de etilo, benzoato de metilo, benzoato de etilo, propionato de metilo, propionato de etilo, butirato de etilo, butirato de etilo, fenilacetato de metilo y fenilacetato de etilo.

25 La volatilidad del agente terminador de los extremos debe ser lo suficientemente baja para que este agente permanezca en la reacción de prepolimerización a la temperatura a la que se realiza esta reacción. En particular, cuando el prepolímero se prepara por policondensación realizada térmicamente, la volatilidad es una característica significativa del agente terminador de los extremos; en este caso, se prefiere un agente de menor volatilidad. El punto de ebullición del agente terminador de los extremos debe ser suficientemente alto para que, a la temperatura empleada para separar el producto de la condensación (esto es, agua en el caso de usar un diácido y alcohol en el caso de usar un diéster), no se separe también el agente.

30 Los prepolímeros de poliaminoamida con los extremos terminados se pueden convertir después en resinas de poliaminoamida-epihalohidrina, preferiblemente resinas de poliaminoamida-epiclorhidrina, de acuerdo con las prácticas y procedimientos antes descritos. Las resinas producidas a partir de estos prepolímeros de poliaminoamida también pueden ser sometidas a una biodeshalogenación para eliminar epihalohidrina, por ejemplo, epiclorhidrina, subproductos residuales basados, y estas resinas forman CPD en la solución de la resina de resistencia en húmedo o en el papel a una velocidad mucho más reducida. Además de la biodeshalogenación, las resinas de poliaminoamida-epiclorhidrina pueden ser tratadas para reducir o eliminar especies que forman CPD por cualquier tratamiento deseado, como utilizando el tratamiento ácido antes descrito, y/o pueden ser tratadas por cualquier procedimiento para eliminar componentes residuales halogenados.

40 Extendiéndose en lo anterior, se indica otra vez que se puede emplear cualquier combinación de tratamientos para conseguir los bajos niveles deseados de especies que forman CPD y/o los bajos niveles deseados de componentes residuales halogenados en la resina. Así, la resina con un contenido reducido de grupos ácidos puede ser tratada para reducir o eliminar especies que forman CPD y/o componentes residuales halogenados y obtener, por lo tanto, niveles aún menores de formación de CPD tras su almacenamiento o reducir el nivel de componentes residuales halogenados. Por ejemplo, la resina puede ser tratada por diversos procesos, como procesos para eliminar epihalohidrina de peso molecular bajo y subproductos de la epihalohidrina, por ejemplo, epiclorhidrina y subproductos de la epiclorhidrina, por ejemplo, CPD, en la solución de la resina y/o para eliminar especies que forman CPD que todavía puedan estar presentes en la resina. Sin limitar los tratamientos que se puedan utilizar, se indica que se pueden producir resinas de índice de acidez bajo por diversas técnicas, como los tratamientos ácidos descritos en la presente memoria y en la solicitud de los Estados Unidos número 09/330.200, para obtener una reducción aún mayor de especies que forman CPD. Aún más, las resinas pueden ser tratadas con una columna básica de intercambio iónico, como se describe en la solicitud WO 93/21384; por separación con membrana (por ejemplo, ultrafiltración); por extracción (por ejemplo, con acetato de etilo), como se describe en el Registro Oficial de Inventiones de los Estados Unidos H1613; o por biodeshalogenación, como se describe en la solicitud de los Estados Unidos número 08/482.398 (actualmente patente número 5.972.691), solicitud WO 96/40967 y patentes de los Estados Unidos números 5.470.742, 5.843.763 y 5.871.616.

Además, se pueden reducir los grupos por variación de la relación molar de ácido dicarboxílico/polialquilpoliamina y el perfil de calentamiento de la síntesis del prepolímero. Esta ruta de obtener prepolímeros de poliaminoamida con niveles bajos de grupos ácidos emplea un exceso de polialquilpoliamina en la síntesis. Esta variación se

denomina en general en la presente memoria "reacción con exceso de amina" o "prepolímero con exceso de amina". Esto implica usar una relación molar de polialquilenpoliamina a diácido mayor que 1, lo cual origina una poliaminoamida con predominio de grupos finales aminos. Además, se pueden utilizar diversos procedimientos, condiciones y materiales cuando se prepara el prepolímero, que incluyen procedimientos, condiciones y materiales convencionales y los descritos en la presente memoria.

Extendiéndose en lo anterior, se indica que alterando la estequiometría de polialquilenpoliamina a ácido dibásico, por ejemplo, de dietilentriamina a ácido adípico, para tener un exceso de la polialquilenpoliamina se convierten más grupos carboxilo en grupos amido por lo que se reduce la concentración de grupos ácidos en el prepolímero. La estequiometría de polialquilenpoliamina a ácido dibásico, por ejemplo, de dietilentriamina a ácido adípico, puede variar de mayor que 1,0:1,0 en base molar a 1,7:1,0, más preferiblemente de mayor que 1,01:1,0 a 1,4:1,0.

Quando se cambia la estequiometría de los reactivos para tener un exceso de polialquilenpoliamina se originan poliaminoamidas con concentraciones menores de grupos ácidos para un perfil dado de tiempo/temperatura de calentamiento y también se originan polímeros de menor peso molecular. Este menor peso molecular tiene un efecto perjudicial sobre la capacidad de la resina resultante de impartir al papel propiedades significativas de resistencia en húmedo. Para mantener las características deseadas de peso molecular en el polímero, se emplean tiempos y/o temperaturas de calentamiento mayores para obtener prepolímeros con concentraciones bajas de grupos ácidos. Por lo tanto, se usan temperaturas entre 125 y 260°C, preferiblemente entre 165 y 200°C, para calentar la mezcla de reacción del prepolímero y se mantienen las mezclas de reacción a estas temperaturas durante 3 a 12 horas, preferiblemente durante 6 a 10 horas. Estas condiciones originan poliaminoamidas con concentraciones reducidas de grupos ácidos. Como con la terminación de extremos antes descrita, los prepolímeros deben tener un peso molecular suficientemente alto para que la resina resultante pueda impartir suficiente resistencia en húmedo a un sustrato, por ejemplo, a un papel. Además, el peso molecular del prepolímero no debe ser tan alto que la resina resultante se convierta en gel. Así, como se ha discutido anteriormente en relación con la terminación de los extremos, los prepolímeros tienen preferiblemente un intervalo de DP_n de 5 a 50, más preferiblemente un intervalo de DP_n de aproximadamente 10 a 50 y lo más preferiblemente un intervalo de DP_n de 15 a 50.

Preferiblemente, la temperatura de la reacción que forma el prepolímero se varía desde una o más temperaturas más bajas durante una o más etapas iniciales de la reacción y se aumenta hasta una o más temperaturas más altas durante una o más etapas de la reacción. De esta manera, se puede obtener el peso molecular del prepolímero durante la etapa a temperaturas más bajas evitando la volatilización de especies de peso molecular bajo, por ejemplo, monómeros. Después se puede subir la temperatura para reducir o eliminar los grupos ácidos aumentándose el peso molecular. Por ejemplo, la reacción de prepolimerización se puede realizar inicialmente a temperaturas de 125 a 200°C, preferiblemente de 140 a 180°C, durante 0,5 a 5 horas, más preferiblemente durante 1 a 4 horas. Después se puede subir la temperatura de reacción hasta 150 a 260°C, más preferiblemente hasta 180 a 225°C, en una o más etapas, y mantener esta temperatura más alta durante 0,25 a 10 horas, más preferiblemente durante 0,5 a 5 horas.

Alternativamente, en lugar de subir la temperatura, para obtener el peso molecular del prepolímero se pueden utilizar tiempos de calentamiento mayores. Adicionalmente, se puede subir menos la temperatura, aumentando el tiempo de calentamiento.

El prepolímero con un exceso de amina se puede convertir después en resinas de poliaminoamida-epihalohidrina, como resinas de poliaminoamida-epiclorhidrina, de acuerdo con las prácticas y procedimientos antes descritos. Estas resinas también se pueden someter a cualquier tratamiento y/o combinación de tratamientos, como los discutidos anteriormente en relación con la terminación de los extremos. Por ejemplo, la resina se puede someter a cualquier tratamiento y/o combinación de tratamientos para reducir o eliminar especies que forman CPD y/o reducir y/o eliminar componentes residuales halogenados.

Otro método de preparar prepolímeros de poliaminoamida con niveles bajos de funcionalidad ácida residual es añadir una amina reactiva en las últimas etapas de la reacción de policondensación que forma el prepolímero, calentando continuamente para amidar cualesquiera grupos ácidos residuales. Este método se denomina en la presente memoria "reacción con amina añadida posteriormente" o "prepolímero con amina añadida posteriormente". Cuando se añade la amina reactiva, preferiblemente la reacción de policondensación se ha completado por lo menos un 70%, más preferiblemente se ha completado por lo un 80% y aún más preferiblemente se ha completado por lo menos un 90%. El grado de conversión y, por lo tanto, el grado de terminación de la reacción de policondensación se puede determinar siguiendo la cantidad de destilado, esto es, la cantidad de agua o alcohol, que se forma durante la reacción y comparando esta cantidad con el valor teórico.

Para facilitar la reacción con la amina reactiva, se puede aplicar vacío al reactor, por ejemplo, un vacío de ligero a alto, para ayudar a la separación de los subproductos formados en la reacción de policondensación de la amina reactiva con grupos ácidos carboxílicos. También se puede burbujear en el reactor un gas, por ejemplo, un gas inerte, como nitrógeno, argón y/o helio, para ayudar a la separación de subproductos de la policondensación. Este procedimiento se puede realizar aplicando vacío o bajo condiciones de presión atmosférica normal.

Sin desear estar ligado por teoría alguna, se pueden utilizar aminas monofuncionales en cuyo caso se formarían grupos finales de amido, alquilo y/o hidrocarburo. Además, se pueden utilizar aminas polifuncionales en cuyo caso se formarían amidas.

5 Las etapas iniciales de la reacción de formación del prepolímero se pueden realizar a temperaturas de 125 a 200°C, preferiblemente de 140 a 180°C, durante un tiempo de 0,5 a 5 horas, más preferiblemente de aproximadamente 1 a 4 horas. Después de que se haya completado la adición posterior de la amina, la temperatura se puede mantener o se puede subir hasta un valor de 150 a 225°C, más preferiblemente de 170 a 225°C, en una o más etapas, y mantener a estas temperaturas más altas durante un tiempo de 0,25 a 10 horas, más preferiblemente de 0,5 a 5 horas.

10 La amina añadida posteriormente se puede añadir en una cantidad tal que la cantidad molar total de polialquilenpoliamina más la amina añadida posteriormente sea mayor que la cantidad molar total de ácido dicarboxílico. La relación molar inicial de polialquilenpoliamina a ácido dicarboxílico puede variar de 0,6:1,0 a 1,4:1,0, preferiblemente de 0,8:1,0 a 1,2:1,0, más preferiblemente de 0,9:1,0 a 1,1:1,0 y lo más preferiblemente de 0,95:1,0 a 1,05:1,0. La amina añadida posteriormente se añade en una cantidad tal que la relación molar de polialquilenpoliamina a ácido dicarboxílico y amina añadida posteriormente está en el intervalo de 0,6:1,0:0,7 a 1,4:1,0:0,3, preferiblemente de 0,8:1,0:0,4 a 1,2:1,0:0,2, más preferiblemente de 0,9:1,0:0,2 a 1,1:1,0:0,1 y lo más preferiblemente de 0,95:1,0:0,1 a 1,05:1,0:0,05.

20 Una poliaminoamida preparada a partir de una mezcla equimolar de polialquilenpoliamina y diácido tendrá teóricamente un número igual de grupos aminos y ácidos carboxílicos. Añadiendo una amina reactiva en las últimas etapas de la reacción, se pueden amidar los grupos ácidos presentes en la poliaminoamida. La amina reactiva puede ser cualquier sustancia que contenga por lo menos una funcionalidad de amina primaria o secundaria y puede contener una mezcla de funcionalidades de amina primaria y secundaria. Esta amina reactiva puede ser una amina monofuncional, una amina difuncional o una amina polifuncional. La amina reactiva se denomina en la presente memoria "amina añadida posteriormente". Las aminas añadidas posteriormente son preferiblemente aminas alifáticas.

30 Las aminas monofuncionales primarias adecuadas incluyen, pero sin carácter limitativo, butilamina, amilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, etanolamina (esto es, monoetanolamina o MEA), ciclohexilamina, alilamina, 2-metilciclohexilamina, 3-metilciclohexilamina, 4-metilciclohexilamina, bencilamina, isopropanolamina (esto es, monoisopropanolamina), monosec-butanolamina, 2-(2-aminoetoxi)etanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, tris(hidroxi-metil)aminometano, tetrahidrofurfurilamina, furfurilamina, 3-amino-1,2-propanodiol, 1-amino-1-desoxi-D-sorbitol, morfolina, aminoetil morfolina y 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol. Entre las aminas monofuncionales secundarias son adecuadas dietilamina, dibutilamina, dietanolamina (DEA), di-n-propil-amina, diisopropilamina, disec-butanolamina, pirrolidina, piperidina, dialilamina y N-metil-bencilamina.

35 Ejemplos de diaminas adecuadas incluyen, pero sin carácter limitativo, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, 1,10-diaminodecano, 1,3-diamino-3-hidroxiopropano, 2-(2-aminoetilamino)etanol, 1,2-diaminodiclohexano, 1,10-diaminodecano y piperazina.

40 Aminas polifuncionales que se pueden usar como aminas añadidas posteriormente incluyen, pero sin carácter limitativo, aminoetilpiperazina y las polialquilenpoliaminas, incluidas polietilenpoliaminas, polipropilenpoliaminas, polibutilenpoliaminas, polipentilenpoliaminas, polihexilenpoliaminas, etc., y sus mezclas, de las que las polietilenpoliaminas representan una clase económicamente preferida. Más específicamente, las polialquilenpoliaminas contempladas para uso en la presente invención pueden ser representadas por poliaminas en las que los átomos de nitrógeno están unidos entre sí por grupos de fórmula $-C_nH_{2n}-$ en la que n es un número entero pequeño mayor que la unidad y el número de estos grupos en la molécula varía de dos a aproximadamente ocho. Los átomos de nitrógeno pueden estar unidos a átomos adyacentes del grupo $-C_nH_{2n}-$ o a átomos de carbono más distantes pero no al mismo átomo de carbono. Esta invención contempla no sólo el uso de poliaminas tales como dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilen-pentaamina y dipropilentriamina, que se pueden obtener en forma razonablemente pura, sino también el uso de mezclas y de diversas poliaminas brutas. Por ejemplo, un material de partida satisfactorio es la mezcla de polietilenpoliaminas obtenida por reacción de amoníaco y dicloruro de etileno, refinada sólo en la extensión necesaria para separar cloruros, agua, amoníaco en exceso y etilendiamina. Por lo tanto, el término "polialquilenpoliamina" empleado en las reivindicaciones se refiere e incluye cualquiera de las polialquilenpoliaminas citadas anteriormente o una mezcla de estas polialquilenpoliaminas y derivados de las mismas.

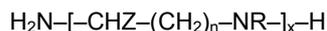
55 Las poliaminoamidas con los extremos terminados se pueden convertir después en resinas de poliaminoamida-epihalohidrina, como resinas de poliaminoamida-clorhidrina, de acuerdo con las prácticas y procedimientos antes descritos. Estas resinas también se pueden someter a cualquier tratamiento y/o combinación de tratamientos, como los discutidos en la presente memoria con respecto a la terminación de los extremos y tratamiento con exceso de amina durante la reacción. Por ejemplo, la resina se puede someter a cualquier tratamiento y/o combinación de tratamientos para reducir o eliminar especies que forman CPD y/o reducir y/o eliminar componentes residuales halogenados.

Además, se puede utilizar cualquier manera de proporcionar resinas de poliamina-epihalohidrina que tengan una cantidad reducida y/o nula de especies que forman CPD, sola o en combinación de acuerdo con la presente invención. Cuando se utiliza en combinación, las técnicas se pueden utilizar simultáneamente, secuencialmente o de manera solapada. Por ejemplo, y sin limitar las combinaciones de acuerdo con la presente invención, el tratamiento con un agente enzimático puede ir seguido de un tratamiento ácido o básico.

Además, se indica que se puede utilizar una mezcla de agentes de resistencia en húmedo de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, se indica que desde hace tiempo se conocen resinas catiónicas solubles en agua obtenidas por reacción de epihalohidrinatas, como epiclorhidrina, y polialquilenpoliaminas, como etilendiamina (EDA), bis(hexametilen)triamina (BHMT) y hexametilendiamina (HMDA). Estas resinas de polialquilenpoliamina-epihalohidrina se describen en patentes tales como la patente de los Estados Unidos número 3.655.506 concedida a M. Baggett et al., y patentes de los Estados Unidos números 3.248.353 y 2.595.935 concedidas a Daniel et al., de las que surge su descripción genérica de "resinas de Daniel".

Sin desear estar ligado por teoría alguna, estas resinas de poliamina-epihalohidrina no tienen grupos ácidos finales y, por lo tanto, no incluyen especies que forman CPD, por ejemplo, ésteres de CPD. Así, aunque su capacidad de impartir resistencia en húmedo es menor que la de resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina, es beneficioso incluir resinas de polialquilenamina-epihalohidrina mezcladas con resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina debido a su menor coste y a que no forman CPD tras su almacenamiento.

La polialquilenpoliamina empleada en la presente invención se puede seleccionar preferiblemente del grupo que consiste en polialquilenpoliaminas de fórmula



en la que:

$$n = 1-7,$$

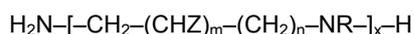
$$x = 1-6,$$

$$R = \text{H o CH}_2\text{Y},$$

$$Z = \text{H o CH}_3, \text{ e}$$

$$Y = \text{CH}_2\text{Z}, \text{ H}, \text{ NH}_2 \text{ o } \text{CH}_3$$

y polialquilenpoliaminas de fórmula



en la que:

$$m = 1-6, n = 1-6 \text{ y } (m + n) = 2-7,$$

$$R = \text{H o CH}_2\text{Y},$$

$$Z = \text{H o CH}_3, \text{ e}$$

$$Y = \text{CH}_2\text{Z}, \text{ H}, \text{ NH}_2 \text{ o } \text{CH}_3$$

y mezclas de las mismas.

Las resinas de polialquilenpoliamina-epihalohidrina comprenden el producto polimérico soluble en agua de la reacción de la epihalohidrina y la polialquilenpoliamina. Para preparar resinas de Daniel, se añade la polialquilenpoliamina a una mezcla acuosa de la epihalohidrina de modo que, durante la adición, la temperatura de la mezcla no exceda de 60°C. Temperaturas más bajas no originan ninguna mejora aunque una temperatura demasiado baja puede proporcionar al sistema una reactividad peligrosamente latente. Las temperaturas preferidas caen dentro del intervalo de 25 a 60°C. Un intervalo más preferido es de 30 a 45°C.

La alquilación de la poliamina se produce rápidamente formando aminas secundarias y terciarias, dependiendo de las cantidades relativas de epihalohidrina y poliamina. Los niveles de epihalohidrina y poliamina son tales que entre 50% y 100% de los sitios de nitrógeno activo disponibles se alquilan a aminas terciarias. Los niveles preferidos son entre 50% y 80% de alquilación de los sitios de nitrógeno activo. Un exceso de epihalohidrina fuera del requerido para alquilar completamente todos los sitios de nitrógeno activo a amina terciaria es menos preferido porque origina mayor producción de subproductos de la epihalohidrina.

Después de la adición completa de la poliamina, se deja subir la temperatura de la mezcla y/o se calienta la mezcla para realizar la reticulación y formación de azetidinio. La velocidad de reticulación es función de la concentración, temperatura, agitación y condiciones de la adición de la poliamina, todas las cuales pueden ser determinadas

fácilmente por los expertos en la técnica. Se puede acelerar la velocidad de reticulación por adición de pequeñas dosis instantáneas de la poliamina u otras poliaminas de la presente invención o por adición de diversos álcalis a una temperatura igual o próxima a la de reticulación.

5 La resina puede ser estabilizada contra la formación de gel por adición de un ácido, dilución con agua o por una combinación de ambas cosas. La acidificación a un pH de 5,0 o menos es adecuada en general.

Las poliaminas preferidas son bis(hexametilen)triamina, hexametilendiamina y sus mezclas.

Para describir más claramente la presente invención, se proporcionan los siguientes ejemplos no limitativos que se dan con fines representativos pero no limitativos del alcance de la invención. Todas las partes y porcentajes de los ejemplos son en peso salvo que se indique lo contrario. "ND" en los ejemplos indica "no detectado".

10 Ejemplos

Ejemplo comparativo 1

Envejecimiento acelerado de una resina de poliaminopoliámida-epiclorhidrina (control)

15 Se obtuvo de Voreppe, planta de Francia, resina de resistencia en húmedo Kymene[®] ULX2, una resina de poliaminopoliámida-epiclorhidrina que contiene menos de aproximadamente 5 ppm de DCP y menos de aproximadamente 50 ppm de CPD, con un contenido total de sólidos de 13,6% en peso y un pH de 2,7, disponible de Hercules Incorporated (Wilmington, DE). Esta resina Kymene[®] se denomina resina A. Se cargó una porción de resina A en un frasco que contenía un agitador magnético y se tapó. Se colocó el frasco en un baño de agua a 50°C y se mantuvo a 50°C. Periódicamente se sacó del frasco una parte alícuota que se sometió a análisis de cromatografía de gases (GC). Los resultados se indican en la tabla 1. Se cargó otra porción de resina A en otro frasco y se tapó. Este frasco se colocó en una estufa a 32°C y se mantuvo a 32°C. Periódicamente se sacó del frasco una parte alícuota que se sometió a análisis de GC. Los resultados se indican en la tabla 1.

25 Se usó GC para determinar epiclorhidrina y subproductos de epiclorhidrina en las resinas tratadas y no tratadas usando el método siguiente. La muestra de resina se absorbió sobre una columna Extrelut (disponible de EM Science, Extrelut QE, parte número 901003-1) y se extrajo pasando acetato de etilo a través de la columna. Una porción de la solución en acetato de etilo se cromatografió en una columna capilar de calibre ancho. Si se usa un detector de ionización de llama (FID), los componentes se cuantifican usando n-octanol como patrón interno. Si se usa un detector de conductividad electrolítica (ELCD) o un detector específico de halógenos (XSD), se emplea un método de patrón externo que usa cuantificación por coincidencia de máximos. El sistema de datos fue un Millennium 2010 o un HP ChemStation. El detector FID se obtuvo de Hewlett-Packard (HP) como parte de un modelo 5890 GC. El detector ELCD, modelo 5220, se obtuvo de OI Analytical. El detector XSD se obtuvo de OI Analytical, modelo 5360 XSD. El instrumento GC usado fue un HP modelo 5890, serie II. La columna fue una columna DB-WAX (Megabore, J & W Scientific Inc.) de 30 m x 0,53 mm con película de 1,5 micrómetros de espesor. Con los detectores FID y ELCD, el gas portador fue helio a un caudal de 10 ml/min. El programa de calentamiento fue 35°C durante 7 minutos, seguido de subida a 200°C a una velocidad de 8°C/min y mantenimiento a 200°C durante 5 minutos. El detector FID usó hidrógeno a una caudal de 30 ml/min y aire a un caudal de 400 ml/min a 250°C. El detector ELCD usó n-propanol como electrolito fijando el caudal del electrolito a un 50% y con una temperatura del reactor de 900°C. Se hizo funcionar el reactor XSD en modo oxidante a 1.100°C con un caudal de aire de alta pureza de 25 ml/min.

Tabla 1

| Temperatura (°C) | Tiempo (horas) | 1-3-DCP (ppm) | 2,3-DCP (ppm) | 3-CPD (ppm) |
|------------------|----------------|---------------|---------------|-------------|
| 20 | 0 | ND | 0,6 | 3,6 |
| 50 | 25 | ND | 0,6 | 13,3 |
| 50 | 70 | ND | 0,6 | 20,6 |
| 50 | 146 | ND | 0,6 | 28,8 |
| 50 | 217 | ND | 0,7 | 36,3 |
| 50 | 369 | ND | 0,7 | 43,, |
| 50 | 386 | ND | 0,8 | 47,0 |
| 50 | 482 | ND | 0,5 | 52,0 |

| Temperatura (°C) | Tiempo (horas) | 1-3-DCP (ppm) | 2,3-DCP (ppm) | 3-CPD (ppm) |
|------------------|----------------|---------------|---------------|-------------|
| 32 | 72 | ND | 0,6 | 11,0 |
| 32 | 96 | ND | 0,6 | 13,0 |
| 32 | 144 | ND | 0,7 | 16,1 |
| 32 | 240 | ND | 0,6 | 21,9 |
| 32 | 408 | ND | 0,5 | 28,7 |
| 32 | 576 | ND | 0,7 | 34,3 |
| 32 | 744 | ND | 0,8 | 36,8 |
| 32 | 1248 | ND | 0,8 | 46,3 |
| 17 | 1584 | ND | 0,8 | 48,3 |

Ejemplo comparativo 2

Biodeshalogenación de laboratorio de una resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina y envejecimiento acelerado

5 Se obtuvo de Voreppe, planta de Francia, resina de resistencia en húmedo Kymene® SLX2, una resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina disponible de Hercules Incorporated (Wilmington, DE) y que tenía un contenido total de sólidos de 13,0% en peso y un pH de 2,9. Esta resina Kymene® se designa resina B. Se cargó una porción de 200 g de resina B en un matraz de fondo redondo, de tres bocas y equipado con agitador magnético, condensador y burbujeo de aire. Se ajustó el pH a 5,8 con solución acuosa de hidróxido sódico del 10%. Se añadieron a la mezcla 100 gramos de una mezcla de microorganismos que comprendía un inóculo de una resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina biodeshalogenada. Esta mezcla representa un valor inicial de concentración de células de aproximadamente 10^5 a aproximadamente 10^6 células/ml. Este valor inicial corresponde a un nivel de tratamiento final de aproximadamente 10^9 células/ml cuando se desarrolla el proceso. Se añadió el inóculo junto con 2,4 gramos de una solución de nutrientes (la solución de nutrientes consistía en 8.026 ppm de dihidrogenofosfato potásico, 27.480 ppm de urea, 4.160 ppm de sulfato magnésico y 840 ppm de cloruro cálcico en agua del grifo). Los microorganismos usados fueron *Arthrobacter histidinovorans* (HK1) y *Agrobacterium tumefaciens* (HK7). Se colocó el matraz en un baño de agua a 30°C y se mantuvo a 30°C. El pH se mantuvo a 5,8 por adición periódica de solución acuosa de hidróxido sódico del 10%. Después de 28 horas, se sacó una muestra que se sometió a análisis de GC. La muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y el pH se ajustó a 3,0 con ácido sulfúrico del 10%. La resina se sometió a envejecimiento acelerado como se ha descrito en el ejemplo comparativo 1. Los resultados se indican en la tabla 2.

Tabla 2

| Temperatura (°C) | Tiempo (horas) | 1,3-DCP (ppm) | 2,3-DCP (ppm) | 3-CPD (ppm) |
|------------------|----------------|---------------|---------------|-------------|
| 20 | 0 | ND | 0,7 | 0,1 |
| 50 | 24 | 0,1 | 0,5 | 3,5 |
| 50 | 46 | 0,1 | 0,5 | 5,9 |
| 50 | 119 | 0,2 | 0,6 | 12,3 |
| 50 | 138 | 0,2 | 0,6 | 12,9 |
| 50 | 210 | 0,3 | 0,6 | 19,5 |
| 50 | 334 | 0,4 | 0,6 | 20,9 |
| 32 | 23 | 0,2 | 0,5 | 0,8 |
| 32 | 46 | 0,2 | 0,5 | 1,8 |
| 32 | 115 | 0,2 | 0,5 | 3,4 |

| Temperatura (°C) | Tiempo (horas) | 1,3-DCP (ppm) | 2,3-DCP (ppm) | 3-CPD (ppm) |
|------------------|----------------|---------------|---------------|-------------|
| 32 | 163 | 0,1 | 0,5 | 4,6 |
| 32 | 331 | 0,2 | 0,6 | 6,9 |
| 32 | 497 | 0,2 | 0,6 | 7,6 |
| 32 | 665 | 0,2 | 0,6 | 9,0 |
| 32 | 1001 | 0,2 | 0,5 | 13,1 |
| 32 | 1457 | 0,2 | 0,4 | 10,5 |

Ejemplo comparativo 3

Biodeshalogenación de laboratorio de una resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina y envejecimiento acelerado

5 Se cargó una muestra de 180 gramos de resina B en un matraz de fondo redondo, de tres bocas y equipado con agitador magnético, condensador, burbujeo de aire y pH-metro. Se ajustó el pH a 5,8 con 8,6 gramos de solución acuosa de hidróxido sódico del 10%. Se añadieron a la mezcla 18 g de una mezcla de microorganismos que comprendía un inóculo de una resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina biodeshalogenada. Esta mezcla representa un valor inicial de concentración de células de aproximadamente 10^5 a aproximadamente 10^6 células/ml. Este valor inicial corresponde a un nivel de tratamiento final de aproximadamente 10^9 células/ml cuando se desarrolla el proceso. Se añadió el inóculo junto con 1,6 gramos de una solución de nutrientes (la solución de nutrientes consistía en 8.026 ppm de dihidrogenofosfato potásico, 27.480 ppm de urea, 4.160 ppm de sulfato magnésico y 840 ppm de cloruro cálcico en agua del grifo). Los microorganismos usados fueron *Arthrobacter histidinolorans* (HK1) y *Agrobacterium tumefaciens* (HK7). Se colocó el matraz en un baño de agua a 30°C y se mantuvo a 30°C. El pH se mantuvo a 5,8 por adición periódica de solución acuosa de hidróxido sódico del 10%. Después de 28 horas, se enfrió la mezcla hasta la temperatura ambiente, se ajustó el pH a 3,0 con ácido sulfúrico del 10% y se añadieron 1,23 gramos de biocida [Proxel[®] BD, 1,2-benzisotiazolin-3-ona, de Zeneca Biocides (nombre CAS 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona, RN = 2634-33-5, 19,3% de sólidos activos)]. Se sacó una muestra que se sometió a análisis de GC. La muestra se enfrió hasta la temperatura ambiente y el pH se ajustó a 3,0 con ácido sulfúrico del 10%. La resina se sometió a envejecimiento acelerado como se ha descrito en el ejemplo comparativo 1. Los resultados se indican en la tabla 3.

Tabla 3

| Temperatura (°C) | Tiempo (horas) | 1,3-DCP (ppm) | 2,3-DCP (ppm) | 3-CPD (ppm) |
|------------------|----------------|---------------|---------------|-------------|
| 20 | 0 | ND | 0,6 | 0,1 |
| 50 | 18 | ND | 0,6 | 2,2 |
| 50 | 42 | ND | 0,6 | 4,0 |
| 50 | 137 | ND | 0,6 | 8,4 |
| 50 | 161 | ND | 0,6 | 9,0 |
| 50 | 233 | ND | 0,7 | 11,9 |
| 50 | 355 | ND | 0,7 | 14,2 |
| 50 | 526 | ND | 0,6 | 18,9 |
| 50 | 670 | ND | 0,6 | 18,7 |
| 32 | 41 | ND | 0,6 | 0,8 |
| 32 | 113 | ND | 0,6 | 3,2 |
| 32 | 335 | ND | 0,6 | 5,6 |
| 32 | 522 | ND | 0,3 | 3,3 |

| Temperatura (°C) | Tiempo (horas) | 1,3-DCP (ppm) | 2,3-DCP (ppm) | 3-CPD (ppm) |
|------------------|----------------|---------------|---------------|-------------|
| 32 | 671 | ND | 0,7 | 9,8 |
| 32 | 977 | ND | 0,7 | 11,3 |
| 32 | 1697 | ND | 0,7 | 7,8 |

Ejemplo 1

Biodeshalogenación de laboratorio de una resina de poliaminopoliamida-epi tratada con ácido y envejecimiento acelerado

- 5 Se cargó una porción de 250 gramos de resina B en un recipiente que contiene un agitador magnético. Se ajustó el pH a 1,0 con ácido sulfúrico del 96%. El recipiente se tapó y se puso en un baño de agua a 50°C y se mantuvo a 50°C. Periódicamente, se cogieron alícuotas del recipiente y se sometieron a análisis de GC. Tras 24 horas, se enfrió la resina y tenía un pH de 1,1 y unos sólidos totales de 14,1% en peso. Se cargó una muestra de 180 gramos de esta resina en un matraz de fondo redondo, de tres bocas y equipado con agitador magnético, condensador, burbujeo de aire y pH-metro. Se ajustó el pH a 5,8 con 23,2 gramos de solución acuosa de hidróxido sódico del 10%.
- 10 Se añadieron a la mezcla 18 g de una mezcla de microorganismos que comprendía un inóculo de una resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina biodeshalogenada. Esta mezcla representa un valor inicial de concentración de células de aproximadamente 10^5 a aproximadamente 10^6 células/ml. Este valor inicial corresponde a un nivel de tratamiento final de aproximadamente 10^9 células/ml cuando se desarrolla el proceso. Se añadió el inóculo junto con 1,6 gramos de una solución de nutrientes (la solución de nutrientes consistía en 8.026 ppm de dihidrogenofosfato potásico, 27.480 ppm de urea, 4.160 ppm de sulfato magnésico y 840 ppm de cloruro cálcico en agua del grifo). Los
- 15 microorganismos usados fueron *Arthrobacter histidinovorans* (HK1) y *Agrobacterium tumefaciens* (HK7). Se colocó el matraz en un baño de agua a 30°C y se mantuvo a 30°C. El pH se mantuvo a 5,8 por adición periódica de solución acuosa de hidróxido sódico del 10%. Después de 29 horas, se enfrió la mezcla hasta la temperatura ambiente, se ajustó el pH a 3,0 con ácido sulfúrico del 10% y se añadieron 0,57 gramos de biocida [Proxel® BD, 1,2-benzisotiazolin-3-ona, de Zeneca Biocides (nombre CAS 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona, RN = 2634-33-5), 19,3% de sólidos activos]. Se sacó una muestra y se sometió a análisis de GC. La resina se sometió a envejecimiento
- 20 acelerado como se ha descrito en el ejemplo comparativo 1. Los resultados se indican en la tabla 4.

Tabla 4

| Temperatura (°C) | Tiempo (horas) | 1,3-DCP (ppm) | 2,3-DCP (ppm) | 3-CPD (ppm) |
|------------------|----------------|---------------|---------------|-------------|
| 20 | 0 | 0,0 | 0,8 | 0,1 |
| 50 | 17 | 0,0 | 0,8 | 0,3 |
| 50 | 88 | ND | 0,9 | 1,5 |
| 50 | 160 | ND | 0,8 | 2,7 |
| 50 | 255 | ND | 1,0 | 3,1 |
| 50 | 328 | ND | 0,9 | 3,2 |
| 50 | 496 | ND | 0,8 | 3,8 |
| 32 | 160 | ND | 0,9 | 0,8 |
| 32 | 256 | ND | 0,9 | 1,3 |
| 32 | 328 | ND | 1,0 | 2,8 |
| 32 | 496 | ND | 0,9 | 1,5 |
| 32 | 664 | ND | 0,9 | 1,9 |
| 32 | 1001 | ND | 1,0 | 2,3 |
| 32 | 1774 | ND | 1,1 | 3,6 |

Ejemplo 2**Biodeshalogenación de laboratorio de una resina de poliaminopoliamida-epi tratada con ácido y envejecimiento acelerado**

Se obtuvo de Lilla Edet, planta de Suecia, resina de resistencia en húmedo Kymene® SLX2, que es una resina de poliaminopoliamida-epi disponible de Hercules Incorporated y que tenía un contenido total de sólidos de 13,5% en peso y un pH de 2,9. Esta Kymene® se designa como Resina C. Se cargó una porción de 900 gramos de Resina C en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un agitador de hélice y un condensador. Se ajustó el pH a 1,0 con 12,2 gramos de ácido sulfúrico del 96%. La mezcla de reacción se calentó a 50°C con un baño de agua y se mantuvo a 50°C. Periódicamente, se cogieron alícuotas del matraz y se sometieron a análisis de GC. Tras 24 horas, se enfrió la resina y tenía un pH de 1,1 y unos sólidos totales de 14,9% en peso. Se cargó una muestra de 800 gramos de esta resina tratada con ácido en un matraz de fondo redondo, de cuatro bocas y equipado con un agitador de hélice, condensador, burbujeo de aire y pH-metro. Se ajustó el pH a 5,8 con 66,5 gramos de solución acuosa de hidróxido sódico del 20%. Se añadieron a la mezcla 80 g de una mezcla de microorganismos que comprendía un inóculo de una resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina biodeshalogenada. Esta mezcla representa un valor inicial de concentración de células de aproximadamente 10^5 a aproximadamente 10^6 células/ml. Este valor inicial corresponde a un nivel de tratamiento final de aproximadamente 10^9 células/ml cuando se desarrolla el proceso. Se añadió el inóculo junto con 6,9 gramos de una solución de nutrientes (la solución de nutrientes consistía en 8.026 ppm de dihidrogenofosfato potásico, 27.480 ppm de urea, 4.160 ppm de sulfato magnésico y 840 ppm de cloruro cálcico en agua del grifo). Los microorganismos usados fueron *Arthrobacter histidinovorans* (HK1) y *Agrobacterium tumefaciens* (HK7). Se colocó el matraz en un baño de agua a 30°C y se mantuvo a 30°C. El pH se mantuvo a 5,8 por adición periódica de solución acuosa de hidróxido sódico del 10%. Después de 45 horas, se cogió una alícuota y se sometió a análisis de GC y se enfrió la mezcla hasta la temperatura ambiente. Una porción de 190 gramos se ajustó a pH 3,0 con 142 gramos de ácido sulfúrico del 96% y se añadieron 2,3 gramos de solución biocida [La solución biocida consistía en Proxel® BD (Zeneca Biocides) activo al 10% y sorbato de potasio al 1,67% en agua desionizada]. La resina se sometió a envejecimiento acelerado como se ha descrito en el ejemplo comparativo 1. Los resultados se indican en la tabla 5.

Tabla 5

| Temperatura (°C) | Tiempo (horas) | 1,3-DCP (ppm) | 2,3-DCP (ppm) | 3-CPD (ppm) |
|------------------|----------------|---------------|---------------|-------------|
| 20 | 0 | ND | 1,1 | ND |
| 50 | 92 | ND | 1,1 | 1,0 |
| 50 | 164 | ND | 2,0 | 2,0 |
| 50 | 332 | ND | 1,3 | 2,0 |
| 32 | 332 | ND | 1,3 | 1,1 |
| 32 | 668 | ND | 1,1 | 1,4 |
| 32 | 1004 | ND | 1,3 | 1,9 |

Ejemplo 3**Reticulación de ejemplo 2 a 60°C**

Se cargó una muestra de 175 gramos de la resina del ejemplo 2 en un matraz de fondo redondo, de 4 bocas, provisto de un agitador de hélice y un condensador. El pH se ajustó a 10,5 con 6,7 gramos de hidróxido de sodio acuoso al 20%. La mezcla de reacción se calentó a 60°C poniendo el matraz en un baño de agua de temperatura controlada. La mezcla de reacción se mantuvo a 60°C. Se supervisó la viscosidad de Gardner-Holdt a 25°C. Tras alcanzar la viscosidad Gardner-Holdt B (2,5 horas tras la adición de base), la reacción se paró rápidamente por la adición de 2,4 gramos de ácido sulfúrico del 96%. La mezcla de reacción se dejó enfriar a 25°C. El pH se ajustó a 2,8 con 0,12 gramos adicionales de ácido sulfúrico del 96% y se añadieron 2,1 gramos de solución biocida. [La solución biocida consistía en Proxel® BD (Zeneca Biocides) activo al 10% y sorbato de potasio al 1,67% en agua desionizada]. La resina tenía un contenido total de sólidos de 15,6% en peso y una viscosidad Brookfield de 95 cps (husillo nº 2 a 60 rpm usando un viscosímetro DV-II Brookfield a 25°C). La resina se sometió a envejecimiento acelerado como se ha descrito en el ejemplo comparativo 1. Los resultados se indican en la tabla 6.

Tabla 6

| Temperatura (°C) | Tiempo (horas) | 1,3-DCP (ppm) | 2,3-DCP (ppm) | 3-CPD (ppm) |
|------------------|----------------|---------------|---------------|-------------|
| 20 | 0 | 0,1 | 0,9 | 1,9 |
| 50 | 66 | 0,1 | 0,7 | 1,5 |
| 32 | 162 | 0,1 | 0,8 | 1,8 |
| 32 | 330 | 0,1 | 0,8 | 1,5 |
| 32 | 666 | 0,2 | 0,6 | 1,1 |

Ejemplo 4**Reticulación de ejemplo 2 a 50°C**

5 Se cargó una muestra de 175 gramos de la resina del ejemplo 2 en un matraz de fondo redondo, de 4 bocas, provisto de un agitador de hélice y un condensador. El pH se ajustó a 10,5 con 6,2 gramos de hidróxido de sodio acuoso al 20%. La mezcla de reacción se calentó a 50°C poniendo el matraz en un baño de agua de temperatura controlada. La mezcla de reacción se mantuvo a 50°C. Se supervisó la viscosidad de Gardner-Holdt a 25°C. Se añadieron 0,4 gramos adicionales de hidróxido de sodio acuoso del 20% 3,3 horas después de la adición de base.

10 Tras alcanzar la viscosidad Gardner-Holdt B-C (4,5 horas tras la adición de base inicial), la reacción se paró rápidamente por la adición de 2,3 gramos de ácido sulfúrico del 96%. La mezcla de reacción se dejó enfriar a 25°C. El pH se ajustó a 2,8 con 0,19 gramos adicionales de ácido sulfúrico del 96% y se añadieron 1,9 gramos de solución biocida. [La solución biocida consistía en Proxel® BD (Zeneca Biocides) activo al 10% y sorbato de potasio al 1,67% en agua desionizada]. La resina tenía un contenido total de sólidos de 15,7% en peso y una viscosidad Brookfield de 117 cps (husillo n° 2 a 60 rpm usando un viscosímetro DV-II Brookfield a 25°C). La resina se sometió a

15 envejecimiento acelerado como se ha descrito en el ejemplo comparativo 1. Los resultados se indican en la tabla 7.

Tabla 7

| Temperatura (°C) | Tiempo (horas) | 1,3-DCP (ppm) | 2,3-DCP (ppm) | 3-CPD (ppm) |
|------------------|----------------|---------------|---------------|-------------|
| 20 | 0 | 0,5 | 0,9 | 2,4 |
| 50 | 53 | 0,6 | 0,9 | 2,3 |
| 32 | 175 | 0,4 | 0,8 | 1,4 |
| 32 | 360 | 0,5 | 0,9 | 1,6 |

Ejemplo comparativo 4

20 Se obtuvo de Lilla Edet, planta de Suecia, resina de resistencia en húmedo Kymene® ULX2, que es una resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina disponible de Hercules Incorporated (Wilmington, DE) y que tenía un contenido total de sólidos de 13,3% y un pH de 2,7. Esta resina se designa resina D. Se sometió la resina D a envejecimiento acelerado como se ha descrito en el ejemplo comparativo 1. Los resultados se indican en la tabla 8.

Tabla 8

| Temperatura (°C) | Tiempo (horas) | 1,3-DCP (ppm) | 2,3-DCP (ppm) | 3-CPD (ppm) |
|------------------|----------------|---------------|---------------|-------------|
| 20 | 0 | ND | 0,4 | 7,6 |
| 50 | 24 | ND | 0,4 | 16,3 |
| 50 | 96 | ND | 0,5 | 28,8 |
| 50 | 168 | ND | 0,5 | 35,7 |
| 50 | 380 | ND | 0,5 | 45,9 |

| | | | | |
|----|-----|----|-----|------|
| 32 | 167 | ND | 0,5 | 22,3 |
| 32 | 432 | ND | ND | 34,9 |
| 32 | 864 | ND | 0,4 | 47,7 |

Ejemplo 5

Síntesis de una resina de poliaminopoliamida con alto contenido en sólidos seguido de tratamiento con ácido y biodeshalogenación

5 A un tanque de resina de 1l con camisa se le colocó un condensador, un pH-metro, un baño circulante de temperatura controlada, un embudo de adición y un agitador mecánico. Al tanque se añadieron 749,76 g de poli(ácido adípico-co-dietilentriamina) acuosa al 51,2% (disponible en Hercules Incorporated) y 209,9 g de agua. La solución se calentó a 30°C y después se añadieron 149,9g de epiclorhidrina (Aldrich, 99%) durante aproximadamente 3 minutos. Se dejó que la temperatura aumentara hasta 35°C y se mantuvo a esta temperatura.

10 Dos horas después de la adición de la epiclorhidrina, se añadieron 225g de agua y la temperatura se subió a 50°C. Se supervisó la viscosidad de Gardner-Holdt a 25°C. Tras alcanzar la viscosidad de Gardner-Holdt M, la reacción se paró rápidamente por la adición de 325g de agua que contiene 38,73g de ácido sulfúrico del 96%. La mezcla de reacción se dejó enfriar a 25°C. El pH se ajustó a 2,8 con 9,17 gramos adicionales de ácido sulfúrico del 96% y se añadieron 75gramos de agua. El contenido total de sólidos de esta resina fue 33,0% y se recuperaron 1687 gramos de resina. La resina se diluyó hasta un contenido en sólidos del 25% con 539,8 gramos de agua.

15 A un tanque de resina de 2l con camisa se le colocó un condensador, un pH-metro, un baño circulante de temperatura controlada y un agitador mecánico. Al tanque se añadieron 1944 gramos de esta resina y el pH se ajustó a 1,0 con 35,1 gramos de ácido sulfúrico del 96% y la temperatura se subió y se mantuvo en 50°C. Tras 24 horas, la mezcla de reacción se enfrió hasta 21°C y el pH se ajustó de 1,1 a 2,8 con 202,1 g de hidróxido de sodio acuoso al 10%. Se ajustó el pH de una muestra de 1440 gramos de esta resina a 5,8 con 176,4 gramos de hidróxido de sodio acuoso del 10%.

20 Se cargó en un matraz de fondo redondo, de cuatro bocas y equipado con un agitador de hélice, un condensador, burbujeo de aire y pH-metro una muestra de 800 gramos de esta resina y 80,0 gramos de una mezcla de microorganismos que comprendía un inóculo de una resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina biodeshalogenada. Esta mezcla representa un valor inicial de concentración de células de aproximadamente 10^5 a aproximadamente 10^6 células/ml. Este valor inicial corresponde a un nivel de tratamiento final de aproximadamente 10^9 células/ml cuando se desarrolla el proceso. Se añadió el inóculo junto con 6,9 gramos de una solución de nutrientes (la solución de nutrientes consistía en 8.026 ppm de dihidrogenofosfato potásico, 27.480 ppm de urea, 4.160 ppm de sulfato magnésico y 840 ppm de cloruro cálcico en agua del grifo). Los microorganismos usados fueron *Arthrobacter histidinolorans* (HK1) y *Agrobacterium tumefaciens* (HK7). Se colocó el matraz en un baño de agua a 30°C y se mantuvo a 30°C. El pH se mantuvo a 5,8 por adición periódica de solución acuosa de hidróxido sódico del 20%.

30 Después de 86 horas, se enfrió la mezcla hasta la temperatura ambiente y se refrigeró.

Ejemplo 6

Reticulación de ejemplo 5

35 Se cargó una muestra de 200 gramos de la resina del ejemplo 5 en un matraz de fondo redondo, de 4 bocas, provisto de un agitador de hélice y un condensador. El pH se ajustó a 9,1 con 6,0 gramos de hidróxido de sodio acuoso al 20%. La mezcla de reacción de calentó a 60°C poniendo el matraz en un baño de agua de temperatura controlada. La mezcla de reacción se mantuvo a 60°C. Se supervisó la viscosidad de Gardner-Holdt a 25°C. Tras alcanzar la viscosidad Gardner-Holdt K-L (144 minutos tras la adición de base), la reacción se paró rápidamente por la adición de 2,8 gramos de ácido sulfúrico del 96% en 30 gramos de agua desionizada. La mezcla de reacción se dejó enfriar a 25°C y se añadieron 98 gramos adicionales de agua desionizada. El pH se ajustó a 2,8 con 0,28 gramos adicionales de ácido sulfúrico del 96% y se añadieron 3,78 gramos de solución biocida. [La solución biocida consistía en Proxel® BD (Zeneca Biocides) activo al 10% y sorbato de potasio al 1,67% en agua desionizada]. La resina tenía un contenido total de sólidos de 13,6% en peso. La resina se sometió a envejecimiento acelerado como se ha descrito en el ejemplo comparativo 1. Los resultados se indican en la tabla 9.

Tabla 9

| Temperatura (°C) | Tiempo (horas) | 1,3-DCP (ppm) | 2,3-DCP (ppm) | 3-CPD (ppm) |
|------------------|----------------|---------------|---------------|-------------|
| 20 | 0 | ND | 1,3 | 1,3 |
| 50 | 72 | 0,2 | 1,7 | 1,5 |
| 50 | 168 | ND | 1,3 | 2,0 |

| Temperatura (°C) | Tiempo (horas) | 1,3-DCP (ppm) | 2,3-DCP (ppm) | 3-CPD (ppm) |
|------------------|----------------|---------------|---------------|-------------|
| 50 | 336 | ND | 1,0 | 1,9 |
| 32 | 168 | ND | 1,6 | 1,7 |
| 32 | 336 | ND | 1,6 | 1,9 |
| 32 | 672 | ND | 1,9 | 2,5 |

Ejemplo 7

Evaluación de hojas hechas a mano de los ejemplos 2,3,4,5, 6 y ejemplo comparativo 4

Se prepararon hojas de papel hechas a mano en un formador de hojas Noble and Wood a un pH de 7,5 con una mezcla 50/50 de pasta kraft blanqueada Rayonier/pasta kraft blanqueada de frondosas Crown Vantage, refinada a un grado de refinado canadiense de 500 ml. Se prepararon hojas que tenían un gramaje de 65 g/m² y que contenían 0,5-1,0% (basado en los sólidos de resina sin tratar) de resina tratada. Las hojas se prensaron en húmedo hasta un contenido de sólidos de 33% y se secaron un cilindro secador a 230°C durante 55 segundos dando una humedad de 3-5%. Algunas de las hojas de curaron en una estufa a 80°C durante 30 minutos. Las hojas de papel se acondicionaron de acuerdo con el método TAPPI T-402 y se ensayaron. La resistencia a la tracción en seco se determinó usando el método TAPPI T-494. La resistencia a la tracción en húmedo se determinó usando el método TAPPI T-456 con un tiempo de humectación de dos horas. Algunas de las hojas de papel se envejecieron de modo natural acondicionándolas durante más de dos semanas a 23°C y 50% de humedad relativa y se ensayaron. La resistencia a la tracción en seco se determinó usando el método TAPPI T-494. La resistencia a la tracción en húmedo se determinó usando el método TAPPI T-456 con un tiempo de humectación de dos horas. Para medir CPD en un papel, se extrajeron cinco gramos de papel con agua con agua de acuerdo con el método descrito en la norma europea EN 647 de octubre de 1993. Se disolvieron después 5,80 gramos de cloruro sódico en 20 ml del extracto acuoso. El extracto acuoso con sal añadida se transfirió a una columna Extrelut de 20 gramos de capacidad y se dejó que la columna se saturara durante 15 minutos. Después de la saturación de la columna y de tres lavados con 3 ml de acetato de etilo, la columna Extrelut se sometió a elución hasta recuperar 300 ml de eluyente en aproximadamente 1 hora. Los 300 ml del extracto en acetato de etilo se concentraron a aproximadamente 5 ml usando un aparato concentrador Kuderna-Danish de 500 ml (si fuera necesario, se puede concentrar más usando un microaparato Kuderna-Danish). El extracto concentrado se analizó por GC usando un detector específico de halógenos (XSD).

Los resultados para papel curado en la estufa se recogen en la Tabla 10 y para papel envejecido naturalmente en la Tabla 11. Aunque el tratamiento ácido reduce la eficacia de la resina (ejemplos 2 y 5), la mayoría de la eficacia se recuperó ajustando el pH de la resina con una base y dejándolo reticular (ejemplos 3, 4 y 6).

Tabla 10. Papel curado en estufa

| | | | Resistencia a la tracción (gramaje normalizado) | | | | |
|-------------|--------------------|-----|---|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| Ejemplo | Resina añadida (%) | pH | En seco (kg/cm) | En húmedo (kg/cm) | Relación en húmedo/en seco (%) | % con respecto al ej. comp. 4 | CPD en el papel (ppb) |
| Blanco | - | 7,5 | 3,3041 | 0,093 | 3 | 11 | <30 |
| Ej. comp. 4 | 0,50 | 7,5 | 4,492 | 0,868 | 19 | 100 | ---- |
| Ej. comp. 4 | 1,00 | 7,5 | 4,986 | 1,073 | 22 | 100 | 319 |
| Ejemplo 4 | 0,50 | 7,5 | 4,356 | 0,786 | 18 | 91 | ---- |
| Ejemplo 4 | 1,00 | 7,5 | 4,249 | 0,945 | 22 | 88 | <30 |
| Ejemplo 3 | 0,50 | 7,5 | 4,297 | 0,784 | 18 | 90 | ---- |
| Ejemplo 3 | 1,00 | 7,5 | 4,670 | 0,947 | 20 | 88 | <30 |
| Ejemplo 6 | 0,50 | 7,5 | 4,658 | 0,820 | 18 | 94 | ---- |
| Ejemplo 6 | 1,00 | 7,5 | 4,631 | 1,050 | 23 | 98 | 36 |

| | | | Resistencia a la tracción (gramaje normalizado) | | | | CPD en el papel (ppb) |
|-----------|--------------------|-----|---|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| | | | En seco (kg/cm) | En húmedo (kg/cm) | Relación en húmedo/en seco (%) | % con respecto al ej. comp. 4 | |
| Ejemplo | Resina añadida (%) | pH | | | | | |
| Ejemplo 2 | 0,50 | 7,5 | 4,054 | 0,525 | 13 | 61 | ---- |
| Ejemplo 2 | 1,00 | 7,5 | 4,027 | 0,723 | 18 | 67 | <30 |
| Ejemplo 5 | 0,50 | 7,5 | 3,977 | 0,579 | 15 | 67 | ---- |
| Ejemplo 5 | 1,00 | 7,5 | 4,176 | 0,796 | 19 | 74 | 39 |

Tabla 11 Papel envejecido natural

| | | | Resistencia a la tracción (gramaje normalizado) | | | | CPD en el papel (ppb) |
|-------------|--------------------|-----|---|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| | | | En seco (kg/cm) | En húmedo (kg/cm) | Relación en húmedo/en seco (%) | % con respecto al ej. comp. 4 | |
| Ejemplo | Resina añadida (%) | pH | | | | | |
| Blanco | - | 7.5 | 3,548 | 0,114 | 3 | 14 | ---- |
| Ej. comp. 4 | 0.50 | 7.5 | 4,472 | 0,832 | 19 | 100 | ---- |
| Ej. comp. 4 | 1.00 | 7.5 | 4,693 | 1,012 | 22 | 100 | 330 |
| Ejemplo 4 | 0.50 | 7.5 | 4,241 | 0,705 | 17 | 85 | ---- |
| Ejemplo 4 | 1.00 | 7.5 | 4,752 | 0,898 | 19 | 89 | <30 |
| Ejemplo 3 | 0.50 | 7.5 | 4,295 | 0,718 | 17 | 86 | ---- |
| Ejemplo 3 | 1.00 | 7.5 | 4,663 | 0,959 | 21 | 95 | ---- |
| Ejemplo 6 | 0.50 | 7.5 | 4,211 | 0,762 | 18 | 92 | ---- |
| Ejemplo 6 | 1.00 | 7.5 | 4,704 | 0,982 | 21 | 97 | 66 |
| Ejemplo 2 | 0.50 | 7.5 | 3,857 | 0,464 | 12 | 56 | ---- |
| Ejemplo 2 | 1.00 | 7.5 | 4,093 | 0,634 | 15 | 63 | ---- |
| Ejemplo 5 | 0.50 | 7.5 | 3,859 | 0,541 | 14 | 65 | ---- |
| Ejemplo 5 | 1.00 | 7.5 | 4,002 | 0,729 | 18 | 72 | --- |

Ejemplo comparativo 5

Biodeshalogenación en laboratorio de una resina de poliaminopoliamida-epi

- 5 Se cargó una muestra de 400 gramos de resina C en un matraz de fondo redondo y cuatro bocas, equipado con un agitador vertical, un condensador, burbujeo de aire y un pH-metro. Se ajustó el pH a 5,8 con 11,19 gramos de solución acuosa de hidróxido sódico del 20%. Se añadieron a la mezcla 40 g de una mezcla de microorganismos que comprendía un inóculo de una resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina biodeshalogenada. Esto representa un valor inicial de concentración de células de aproximadamente 105 a aproximadamente 106 células/ml. Este valor
- 10 inicial corresponde a un nivel de tratamiento final de aproximadamente 109 células/ml cuando se desarrolla el proceso. Se añadió el inóculo junto con 3,47 gramos de una solución de nutrientes (la solución de nutrientes consistía en 8.026 ppm de dihidrogenofosfato potásico, 27.480 ppm de urea, 4.160 ppm de sulfato magnésico y 840 ppm de cloruro cálcico en agua del grifo). Los microorganismos usados fueron *Arthrobacter histidinovorans* (HK1) y *Agrobacterium tumefaciens* (HK7). Se colocó el matraz en un baño de agua a 30°C y se mantuvo a 30°C. El pH se
- 15 mantuvo a 5,8 por adición periódica de solución acuosa de hidróxido sódico del 20%. Después de 46 horas, se tomó una muestra que se sometió a análisis por cromatografía de gases, se enfrió la mezcla hasta la temperatura ambiente, se ajustó el pH a 2,8 con 2,58 gramos de ácido sulfúrico de 96% y se añadieron 5,41 gramos de solución de biocida [La solución de biocida consistía en 10% de Proxel® BD activo (de Zeneca Biocides) y 1,67% de sorbato potásico en agua desionizada]. La resina tenía un contenido total de sólidos de 14,1% en peso.

Ejemplo 8**Biodeshalogenación en laboratorio de una resina de poliaminopoliamida-epi tratada con ácido y envejecimiento acelerado**

5 Se cargó una porción de 847 gramos de resina C en un matraz de fondo redondo y cuatro bocas, equipado con un agitador vertical y un condensador. Se ajustó el pH a 1,0 con 10,3 gramos de ácido sulfúrico de 96%. La mezcla se calentó a 80°C con un baño de agua y se mantuvo a 80°C. Periódicamente se tomaron del matraz partes alícuotas que se sometieron a análisis de cromatografía de gases. Después de 3 horas, la resina se enfrió y tenía un pH de 1,1. Se ajustó el pH a 2,9 con 27,3 gramos de solución acuosa de hidróxido sódico del 20%. Esta resina tenía un contenido total de sólidos de 14,5%. Se cargó una muestra de 400 gramos de esta resina tratada con ácido en un matraz de fondo redondo y cuatro bocas, equipado con un agitador vertical, un condensador, burbujeo de aire y un pH-metro. Se ajustó el pH a 5,8 con 14,13 gramos de solución acuosa de hidróxido sódico del 20%. Se añadieron a la mezcla 40 g de una mezcla de microorganismos que comprendía un inóculo de una resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina biodeshalogenada. Esto un valor inicial de concentración de células de aproximadamente 105 a aproximadamente 106 células/ml. Este valor inicial corresponde a un nivel de tratamiento final de aproximadamente 109 células/ml cuando se desarrolla el proceso. Se añadió el inóculo junto con 3,47 gramos de una solución de nutrientes (la solución de nutrientes consistía en 8.026 ppm de dihidrogenofosfato potásico, 27.480 ppm de urea, 4.160 ppm de sulfato magnésico y 840 ppm de cloruro cálcico en agua del grifo). Los microorganismos usados fueron *Arthrobacter histidinovorans* (HK1) y *Agrobacterium tumefaciens* (HK7). Se colocó el matraz en un baño de agua a 30°C y se mantuvo a 30°C. El pH se mantuvo a 5,8 por adición periódica de solución acuosa de hidróxido sódico del 20%. Después de 46 horas, se tomó una muestra que se sometió a análisis por cromatografía de gases y se enfrió la mezcla hasta la temperatura ambiente.

Ejemplo 9**Reticulación del ejemplo 8 a 60°C**

25 Se cargó una muestra de 175 gramos de la resina del ejemplo 8 en un matraz de fondo redondo y cuatro bocas, equipado con un agitador vertical, un condensador y un pH-metro. Se ajustó el pH a 10,5 con 5,94 gramos de solución acuosa de hidróxido sódico del 20%. La mezcla de reacción se calentó a 60°C colocando el matraz en un baño de agua a temperatura controlada. La mezcla de reacción se mantuvo a 60°C. Se siguió la viscosidad Gardner-Holdt a 25°C. Después de que la viscosidad Gardner-Holdt alcanzar el valor B-C (2,5 horas después de la adición de la base), la reacción se cortó por adición de 2,1 gramos de ácido sulfúrico de 96%. Se dejó que la mezcla de reacción se enfriara a 25°C. Se ajustó el pH a 2,8 con 0,25 gramos adicionales de ácido sulfúrico de 96% y se añadieron 2,1 gramos de solución de biocida [la solución de biocida consistía en 10% de Proxel BD® activo (de Zeneca Biocides) y 1,67% de sorbato potásico en agua desionizada]. La resina tenía un contenido total de sólidos de 15,4% en peso.

Ejemplo 10**5 Evaluación de las hojas de papel hechas a mano de los ejemplos 2, 4, 8 y 9 de los ejemplos comparativos 4 y 5**

40 Se usó el procedimiento del ejemplo 7 para evaluar los ejemplos 2, 4, 8 y 9 y los ejemplos comparativos 4 y 5. Los resultados del papel curado en estufa se indican en la tabla 12. Los resultados con dos condiciones diferentes de tratamiento ácido fueron similares [el ejemplo 4 (pH 1,0 a 50°C durante 24 horas) comparado con el ejemplo 9 (pH 1,0 a 80°C durante 3 horas)]. Aunque el tratamiento ácido reduce la eficacia de la resina (ejemplo 8), se recuperó la mayor parte de la eficacia ajustando el pH de la resina con un base y dejando que reticulara (ejemplo 9).

Tabla 12

| | | | Resistencia a la tracción (gramaje normalizado) | | | | CPD en el papel (ppb) |
|-------------|--------------------|-----|---|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| | | | En seco (kg/cm) | En húmedo (kg/cm) | Relación en húmedo/en seco (%) | % con respecto al ej, comp, 4 | |
| Ejemplo | Resina añadida (%) | pH | | | | | |
| Blanco | - | 7,5 | 3,777 | 0,116 | 3 | 16 | <30 |
| Ej, comp, 4 | 0,50 | 7,5 | 4,061 | 0,746 | 18 | 100 | |
| Ej, comp, 4 | 1,00 | 7,5 | 4,861 | 1,071 | 22 | 100 | 344 |
| Ejemplo 4 | 0,50 | 7,5 | 4,511 | 0,791 | 18 | 106 | |
| Ejemplo 4 | 1,00 | 7,5 | 4,816 | 0,971 | 20 | 91 | <30 |

| | | | Resistencia a la tracción (gramaje normalizado) | | | | CPD en el papel (ppb) |
|-----------|--------------------|-----|---|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| | | | En seco (kg/cm) | En húmedo (kg/cm) | Relación en húmedo/en seco (%) | % con respecto al ej, comp, 4 | |
| Ejemplo | Resina añadida (%) | pH | | | | | |
| Ejemplo 5 | 0,50 | 7,5 | 4,213 | 0,820 | 19 | 110 | |
| Ejemplo 5 | 1,00 | 7,5 | 4,220 | 0,971 | 23 | 91 | 269 |
| Ejemplo 8 | 0,50 | 7,5 | 3,839 | 0,511 | 13 | 68 | |
| Ejemplo 8 | 1,00 | 7,5 | 4,164 | 0,743 | 18 | 69 | 36 |
| Ejemplo 9 | 0,50 | 7,5 | 4,354 | 0,800 | 18 | 107 | |
| Ejemplo 9 | 1,00 | 7,5 | 4,372 | 0,916 | 21 | 85 | <30 |

Ejemplo 11**Ensayo de acidez**

La cantidad de especies que producen CPD se puede estimar usando el siguiente ensayo. Se cargó en un frasco que contenía un agitador magnético una porción de la resina a ensayar. Se ajustó el pH a 1,0 con ácido sulfúrico de 96%. El frasco se tapó y se colocó en baño de agua a 50°C y se mantuvo a 50°C agitando. Periódicamente se tomaron del frasco partes alícuotas que se sometieron a análisis de cromatografía de gases. El CPD producido después de 24 horas se usa para estimar la cantidad de especies que producen CPD. Este ensayo demuestra claramente la reducción de especies que producen CPD (los ejemplos 1-6 se comparan con las resinas A-D de los ejemplos comparativos en la tabla 13, expresando los resultados en base húmeda de la resina).

Tabla 13

| 12.1 Resina | Tiempo (horas) | Detector GC | 1,3-DCP (ppm) | 2,3-DCP (ppm) | 3-CPD (ppm) |
|----------------|----------------|-------------|---------------|---------------|-------------|
| Resina A | 0 | FID | ND | 1 | 10 |
| Resina A | 6 | FID | ND | 1 | 82 |
| Resina A | 24 | FID | ND | 1 | 204 |
| Resina A | 96 | FID | ND | 2 | 203 |
| Resina A | 168 | FID | ND | 1 | 205 |
| Resina B | 0 | FID | 475 | ND | 181 |
| Resina B | 6 | FID | 483 | ND | 357 |
| Resina B | 24 | FID | 459 | ND | 473 |
| Resina C | 0 | FID | 830 | 2 | 356 |
| Resina C | 2 | FID | 834 | 2 | 482 |
| Resina C | 6 | FID | 833 | 2 | 541 |
| Resina C | 24 | FID | 828 | 2 | 755 |
| Ejemplo 1 | 24 | XSD | ND | 0,9 | 13,9 |
| Ejemplo 1 | 192 | XSD | ND | 0,9 | 17,7 |
| Ejemplo 2 | 0 | XSD | ND | 0,1 | ND |
| Ejemplo 2 | 24 | XSD | ND | 1,3 | 4,5 |

| 12.1 | Tiempo (horas) | Detector GC | 1,3-DCP (ppm) | 2,3-DCP (ppm) | 3-CPD (ppm) |
|-----------|-------------------|----------------|------------------|------------------|----------------|
| Resina | | | | | |
| Ejemplo 2 | 48 | XSD | ND | 1,2 | 6,8 |
| Ejemplo 3 | 0 | XSD | 0,1 | 0,8 | 2,1 |
| Ejemplo 3 | 24 | XSD | 0,1 | 0,8 | 2,1 |
| Ejemplo 3 | 48 | XSD | 0,1 | 0,8 | 2,3 |
| Ejemplo 4 | 0 | XSD | 0,5 | 0,9 | 1,9 |
| Ejemplo 4 | 24 | XSD | 0,6 | 0,9 | 4,3 |
| Ejemplo 4 | 48 | XSD | 0,6 | 1,0 | 4,7 |
| Resina D | 0 | FID | ND | 1 | 13 |
| Resina D | 2 | FID | ND | ND | 50 |
| Resina D | 6 | FID | ND | ND | 115 |
| Resina D | 24 | FID | ND | ND | 242 |
| Resina D | 50 | FID | ND | ND | 290 |
| Ejemplo 5 | 0 | FID | ND | 5 | 4 |
| Ejemplo 5 | 24 | FID | ND | 4 | 25 |
| Ejemplo 5 | 48 | FID | ND | 3 | 32 |
| Ejemplo 6 | 0 | XSD | 0,1 | 1,7 | 1,0 |
| Ejemplo 6 | 24 | XSD | 0,1 | 1,8 | 8,9 |
| Ejemplo 6 | 48 | XSD | ND | 1,7 | |

Ejemplo 12 Preparación de prepolímero de poliaminoamida terminado en los extremos (referencia)

Un tanque de resina de 1.000 ml equipado con condensador, purgador Dean-Stark, termopar, embudo de adición y agitador mecánico se cargó con 309,51 g de dietilentriamina (DETA; 3,00 moles). Se añadió a este reactor gota a gota, a través del embudo de adición, 33,18 g de ácido hexanoico (ácido caproico; 0,2856 moles) y a continuación 5 417,55 g de ácido adípico (2,857 moles) a través de un embudo de polvos, agitando la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo por debajo de 125°C controlando la velocidad a la que se añade el ácido adípico a la reacción. La temperatura se subió a 170°C y se mantuvo a 170°C durante 4 horas. Durante todo este tiempo se aplicó un vacío de 190 mm de agua. Durante este tiempo se retiró destilado a través del purgador Dean-Stark. La cantidad total de destilado recogido fue 105 ml. La cantidad teórica de destilado debe ser 108 ml (6,0 moles de agua). Se añadió cuidadosamente al producto un volumen de 640 ml de agua caliente (a aproximadamente 70°C) y se agitó hasta que se disolvió el prepolímero. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se embotelló el producto. El contenido total de sólidos de este producto fue 50,51% en peso y la viscosidad específica reducida (VER) fue 0,1088 dl/g, medida en NH₄Cl 1,0N a una concentración de 2,0%.

El índice de amina y el índice de acidez se determinaron por valoración.

15 Las valoraciones del índice de amina se realizaron del modo siguiente. Este método se usa para la determinación del contenido total de grupos amino en prepolímeros de poliaminoamida. Se disuelve la muestra en una mezcla 1:1 de etilenglicol e isopropanol. La solución resultante se valora potenciométricamente con ácido clorhídrico 1N usando una combinación de electrodos de pH disponible de Beckman Instruments Inc., 2500 Harbor Blvd., Fullerton, CA 92634, número de catálogo 39.537, o equivalente, y un valorador automático equipado con una bureta de 20 ml. Más específicamente y por duplicado, una muestra de 3 a 4 gramos, pesada con una precisión de 0,0001 g, se añade a un vaso de 100-150 ml que contenía una pequeña varilla de agitación, como una varilla de agitación magnética de 3,8 cm de longitud. Se añade al vaso una mezcla 1:1 de etilenglicol e isopropanol [preparada combinando en un recipiente 1 litro de etilenglicol, calidad de laboratorio, disponible de VWR Scientific, número de catálogo JTL715, o de Fisher Scientific, número de catálogo E177, o equivalente, con 1 litro de isopropanol, por ejemplo, alcohol isopropílico (2-propanol), calidad de laboratorio, disponible de VWR Scientific, número de catálogo VW3250, o equivalente]. Se coloca el vaso sobre un agitador magnético, como un agitador magnético disponible de

VWR Scientific Co., y se agita para disolver. Para acelerar la disolución se coloca el vaso en un baño de vapor de agua o en un baño de agua caliente. Se inserta el electrodo en la solución y se pone en marcha el valorador para valoraciones de mV. Se fija la velocidad de valoración a aproximadamente 2 ml/min. La solución de la muestra se valora potenciométricamente con solución normalizada de HCl 1N [preparada añadiendo aproximadamente 400 ml de la mezcla 1:1 de etilenglicol e isopropanol a un matraz aforado de 1 litro, añadiendo 92 ml de ácido clorhídrico concentrado, como ácido clorhídrico concentrado, calidad de laboratorio, disponible de VWR Scientific, número de catálogo VW3110, o equivalente, mezclando a fondo, dejando enfriar la solución hasta la temperatura ambiente y diluyendo hasta el enrase con etilenglicol-isopropanol 1:1, solución que se valora usando 2 a 3 gramos de tri(hidroximetil)aminometano (THAM), manteniendo la agitación pero evitando que la muestra salpique a las paredes del vaso]. Se determina el volumen de solución de valoración consumido en el punto de equivalencia, que es el punto medio de la inflexión mayor (NOTA: Por ejemplo, cuando el tamaño de la muestra es 3,5 gramos, se consumen aproximadamente 7,2 ml de HCl 1,16N para alcanzar el punto de equivalencia). Se calcula la concentración de grupos amino en la muestra, en meq/g sobre base seca, usando la ecuación 4.

$$\text{meq/g de grupos amino totales} = (V \times N \times 100) / (W \times S) \quad (4)$$

V = volumen de ácido clorhídrico consumido por la muestra (ml)

N = normalidad del ácido clorhídrico usado en la valoración

W = peso de la muestra (gramos)

S = porcentaje de sólidos de la muestra de prepolímero (%)

Las valoraciones del índice de acidez se realizan del modo siguiente:

Se examina visualmente la muestra. Si la muestra ha empezado a cristalizar y aparece turbia, se calienta suavemente en un recipiente colocado en un baño de agua caliente, en una estufa o en un baño de vapor de agua hasta que quede transparente y homogénea.

En vasos o matraces distintos se pesan dos porciones de 5 g de muestra con una precisión de 0,0001 g. Se añade a cada porción alcohol etílico neutralizado (como alcohol etílico desnaturalizado del 90%, disponible de VWR Scientific, número de catálogo VW0470, o de Fisher Scientific, número de catálogo A995-4, o equivalente, que se neutraliza con solución alcohólica de hidróxido potásico 0,1N usando como indicador solución de fenoltaleína de 1% hasta obtener un color rosa pálido) en una cantidad de 60-100 ml para cubrir el electrodo y se agita para disolver la muestra. Se inserta en la solución el electrodo (una combinación de electrodos de pH, como uno disponible de Beckman Instruments, 2500 Harbor Blvd., Fullerton, CA 92634, número de catálogo 39537, o equivalente) y se pone en marcha el agitador para mantener un torbellino suave de solución agitada y, usando un valorador automático equipado con agitador y una bureta de 20 ml, se valora cada muestra con solución alcohólica de KOH 1N hasta pasar el punto final de inflexión y se determina el volumen de KOH consumido en el punto medio de inflexión, midiendo el volumen de valoración con una precisión de 0,01 ml). Parámetros de valoración típicos para un valorador Metrohm son: velocidad de valoración = 2 ml/min para una bureta de 20 ml e intervalo de registro = escala total 14 de pH). Se calcula la concentración de grupos ácidos de las muestras, en meq/g sobre base seca, usando la ecuación 5.

$$\text{meq/g de grupos ácidos} = (V \times N \times 100) / (W \times S) \quad (5)$$

en la que:

V = volumen de KOH consumido hasta el punto final (ml)

N = normalidad del KOH usado en la valoración

W = peso de la muestra de prepolímero (gramos)

S = porcentaje de sólidos totales de la muestra de prepolímero (%)

Este material tenía un índice de amina de 5,25 meq/g y un índice de acidez de 0,356 meq/g, determinado como se ha descrito anteriormente.

La viscosidad específica reducida (RSV) del prepolímero se determina utilizando una solución del 2% en peso del polímero en cloruro amónico 1N (obtenido añadiendo 53,5±0,1 g de NH₄Cl a un recipiente de 1 litro y diluyendo hasta ese volumen con agua destilada) a 25°C usando un viscosímetro Ubbelohde, esto es, tubos de viscosímetro Ubbelohde número 1 con una constante del viscosímetro C = 0,01, disponible de Visco Systems, Yonkers, N.Y., de Schott, Hofheim, Alemania, o de Brinkmann Instruments, Westbury, N.Y. Se midieron tiempos de flujo de la solución de 2% en peso del polímero y de cloruro amónico puro (disolvente) y se calculó la viscosidad relativa (rel). La viscosidad reducida se calcula a partir de la viscosidad relativa. El método se basa en la norma ASTM D446.

Ejemplo 56. Biodeshalogenación- Procedimiento general para la biodeshalogenación a escala de laboratorio de resinas de resistencia en húmedo de poliamina-epiclorhidrina y poliaminoamida-epiclorhidrina en modo continuo

1) Preparación de precultivo de HKC en Kymene® 617

5 Se ajustó el pH de 50ml de Kymene® 617 a un valor de 5,8 por la adición de solución de hidróxido de sodio al 25% peso/peso. A esto se añadieron después 0,5ml de un paquete de nutriente (que consiste en 33g de urea; 5g de dihidrógenofosfato potásico; 5,0g de sulfato de magnesio heptahidratado y 1,0g de cloruro de calcio monohidratado disuelto en 1 litro de agua desmineralizada), y 100µl de una solución de extracto de levadura estéril del 10% (de Difco). Esta mezcla se transfirió después a un matraz Erlenmeyer de 250ml. A esto se añadieron después 0,25ml de solución madre de HKC. Después se puso el matraz en un agitador orbital (200-250rpm), y se dejó incubar el material a 30°C durante veinticuatro horas.

2) Biodeshalogenación de resina de resistencia en húmedo de poliaminoamida-epiclorhidrina

15 Se ajustó del pH de 25 ml de la resina de poliaminoamida-epiclorhidrina a 5,8 por la adición de solución de hidróxido de sodio al 25% peso/peso. A esto se añadieron después 0,25ml de un paquete de nutriente (que consiste en 33g de urea; 5g de dihidrógenofosfato potásico; 5,0g de sulfato de magnesio heptahidratado y 1,0g de cloruro de calcio monohidratado disuelto en 1 litro de agua desmineralizada), 100µl de una solución de extracto de levadura del 10% y 5ml de agua esterilizada. Esta mezcla se transfirió después a un matraz Erlenmeyer de 250ml y se inoculó después con 1ml del precultivo de Kymene® 617 preparado en el procedimiento anterior . Después se puso el matraz en un agitador orbital (200-250rpm), y se dejó incubar el material a 30°C durante cuarenta y ocho horas

20 Tras cuarenta y ocho horas, la resina se transfirió a un tubo Falcon de 50 ml y después se ajustó el pH a un valor de 2,8 mediante la adición gota a gota de ácido sulfúrico del 96% peso/peso. Después se añadieron a la resina 53µl de solución de sorbato potásico (94 mg/ml) y 50µl de Proxel® BD (de Zeneca Biocides) y se agitó bien la mezcla mediante un mezclador de cizalla elevada.

Ejemplo 59: Evaluación de las hojas de papel hechas a mano (Referencia)

25 FABRICACIÓN DEL PAPEL

Se preparó una pasta a partir de una mezcla 50/50 de frondosas/coníferas [pasta TCF de abedul (de Scogcell) y pasta TCF de pino (de Encel)]. Para la preparación de la pasta se usó agua con una dureza de 100 ppm de CaCO₃, una alcalinidad de 50 ppm de CaCO₃ y un pH de 6,8-7,0. El papel se hizo a temperatura ambiente. El refinado se realizó en una pila holandesa a una consistencia de 2,07% durante 22 minutos con 12 kg de peso hasta un grado de refinado de 31°SR.

En una máquina manual de fabricación de papel Noble & Wood se hicieron a mano hojas con un gramaje de 100 g/m². El contenido de materia seca después del prensado en húmedo fue 32,4%. El tiempo de contacto sobre el cilindro secador fue 75 segundos a 105°C, secándose la hoja hasta un contenido de humedad final de 4,3%.

35 Ambas resinas, las experimentales y de control se añadieron en una cantidad de 1 y 2% (sobre base seca). El contenido de CPD en el papel se midió mediante el procedimiento descrito en el ejemplo 7.

Ejemplo 60: Preparación y evaluación de una resina de poliamidoamida-epiclorhidrina a partir de un prepolímero de poliaminoamida con un nivel bajo de funcionalidad residual de ácido carboxílico (Referencia)

Se cargó en un reactor de acero inoxidable de 350 litros 80,0 kg (775,4 moles) de dietilentriamina. Después de purgar el reactor con nitrógeno, se añadieron al reactor 107,9 kg (738,5 moles) de ácido adípico a una velocidad de adición de aproximadamente 2,7 kg/min. La velocidad de adición se eligió para mantener la temperatura por debajo de 120°C. Después de la adición del ácido adípico, se calentó el reactor a una temperatura de 150°C mediante aplicación controlada de vapor de agua de alta presión (9 bares) y aceite caliente (a una temperatura de 180°C). Una vez alcanzados los 150°C, se siguió calentando para subir más la temperatura. Entre 150 y 160°C la mezcla de reacción empezó a formar espuma y burbujas durante unos pocos minutos y después se "calmó". Después de esto, apareció agua condensada en el sistema de destilación del reactor y la temperatura cayó a 155°C. La mezcla de reacción se calentó después a 170°C lo más rápidamente posible usando la regulación máxima de calentamiento del reactor. Durante este período de calentamiento, se continuó recogiendo agua condensada en el sistema de destilación del reactor. El reactor alcanzó una temperatura de 170°C noventa y cinco minutos después de haberse recogido la primera agua condensada. En este momento se había recogido el 81,8% del agua condensada teórica. La temperatura del reactor se mantuvo después a 170°C durante 90 minutos. Después de este período de mantenimiento de la temperatura, se había recogido el 91,8% del agua condensada teórica. La temperatura se subió después a 178°C, alcanzándose esta temperatura en setenta y cinco minutos. Una vez alcanzada la temperatura de 178°C, se había recogido el 94% del agua condensada teórica. El reactor se mantuvo después a una temperatura entre 178 y 180°C durante seis horas, a cuyo término se había recogido el 99,3% del agua condensada teórica. La mezcla de reacción se "mató" después por adición de 86,9 kg de agua. Después de enfriar a 90°C, la solución de polímero se descargó a un depósito de almacenamiento y se diluyó más por adición de 74,4 kg de agua. Se

ES 2 391 785 T3

determinó el índice de acidez de esta solución de polímero, siendo 0,14 meq/g de polímero seco, usando análisis de RMN-13C como sigue:

Se carga una cantidad conocida de prepolímero [0,75 ± 0,001 g (sobre base seca)] en un tubo Eppendorf de 2 ml. Se añaden aproximadamente 0,2 g de agua y a continuación 0,2 g de óxido de deuterio (D2O) y después se mezcla a fondo dando una solución viscosa de polímero de 65% en peso. Se añade a esta solución una cantidad conocida de solución de ácido fórmico (0,1±0,01 g) y a continuación 2-3 gotas de acetonitrilo puro. Se mezcla a fondo y se transfiere la muestra a un tubo seco de RMN.

Se pueden usar los siguientes parámetros espectrales de un espectrómetro RMN de 300 Mhz Varian Gemini 2000 (disponible de Varian B.V., Boerhavenplein 7, 4624 Bergen op Zoom, Países Bajos) en modo automático de adquisición.

| | | |
|----|----------------------------|--|
| 5 | Frecuencia de resonancia | 300,105 MHz (desacoplamiento 1H) 75,469 MHz (13C) |
| | Puntos de datos adquiridos | 15.360 |
| | Tiempo de adquisición | 409,3 microsegundos |
| 15 | Retraso de la relajación | 2,0 segundos |
| | Ancho del impulso | 16,7 microsegundos |
| | Número de escaneos | 2.048 |
| | Ancho espectral | 18.761,7 Hz |
| | Ensanchamiento de líneas | 3,18 Hz |
| 20 | Temperatura de la sonda | Ambiente (21°C) |

El espectro se integra entre 160 y 190 ppm, haciéndose las siguientes asignaciones a las señales mayores de esta región.

Grupos ácidos del polímero δ = 182,2-182,5 ppm

Grupos amido del polímero δ = 177-176 ppm

25 Grupo carboxilo del ácido fórmico δ = 170,3 ppm

El índice de acidez del polímero se determina conociendo la integral del pico de ácido del polímero, la integral del pico de ácido fórmico, la masa de polímero añadido y la molaridad y masa de la solución añadida de ácido fórmico. Para calcular el índice de acidez se puede usar la siguiente ecuación:

$$\frac{\int_{(\text{ácido fórmico})} * (\text{masa de polímero seco})}{\int_{(\text{grupos ácidos del polímero})} * \text{masa de solución de ácido fórmico} * \text{molaridad de la solución de ácido fórmico}}$$

30 Ejemplo:

Por RMN:

$$\frac{19,26 * 0,7487\text{g}}{2,45 * 0,1163\text{g} * 7,3\text{M}} = 0,144 \text{ meq/g}$$

Por valoración:

$$\frac{3,33 \text{ mls} * 0,100\text{N} * 100}{4,9893 * 50,5\%} = 0,132 \text{ meq/g}$$

35

$$\frac{3,61 \text{ mls} * 0,100\text{N} * 100}{5,0650 * 50,5\%} = 0,141 \text{ meq/g}$$

Valor medio = 0,137 meq/g

En un reactor de acero inoxidable de 350 litros se cargaron 67,6 kg de la solución de polímero preparada en el procedimiento anterior y, a continuación, 46,0 kg de agua para preparar una solución de polímero con un contenido total de sólidos de 30%. La temperatura de esta solución era 22°C. Se añadieron a esta solución de polímero 16,0 kg (172,9 moles) de epiclorhidrina en un período de un minuto. La reacción exotérmica que se originó subió la temperatura a 40°C en 15 minutos. Se aplicó entonces agua de refrigeración al reactor para mantener la temperatura en 40°C. Dos horas después de la adición de la epiclorhidrina, se añadió al reactor lo más rápidamente posible una mezcla de 1,33 kg de ácido sulfúrico de 96% (peso/peso) (p/p) disuelto en 92,9 kg de agua. Se subió después la temperatura del reactor a 70°C por aplicación de agua caliente (a 85°C) al serpentín del reactor. Esta temperatura se alcanzó en treinta y cinco minutos. Se mantuvo el reactor a 70°C durante una hora y cuarenta y cinco minutos, después de lo cual la mezcla de reacción se “mató” por adición de una mezcla de 1,6 kg de ácido sulfúrico de 96% (p/p) disuelto en 22,5 kg de agua. La mezcla de reacción se enfrió después a 30°C por aplicación de agua fría al serpentín del reactor. Después de conseguir esta temperatura, se descargó la mezcla a un depósito de almacenamiento y se diluyó más por adición de 150 kg de agua. Se ajustó después el pH de la mezcla a un valor de 2,6 por adición de 340 g de ácido sulfúrico de 96% (p/p).

Después, se biodeshalogenaron 100ml de resina en modo continuo según los procedimientos descritos anteriormente en el ejemplo 56, ajustándose los pesos específicos y medidas a una mayor escala.

El papel se hizo con esta resina deshalogenada de resistencia en húmedo de poliaminoamida-epiclorhidrina, según los procedimientos descritos en el ejemplo 59. El papel también se hizo con Kymene® ULX2 con fines comparativos. La resistencia en húmedo de estos papeles, tras el curado en estufa (80°C durante treinta minutos) y acondicionado a 23°C y una humedad relativa del 50% durante veinticuatro horas, se evaluó según los procedimientos descritos en el ejemplo 7. También se determinó el CPD en las muestras de papel según los procedimientos también descritos en el ejemplo 7. Los resultados de esta evaluación se resumen en la Tabla 17.

Tabla 17

| | % adición en base seca | Tracción en húmedo (kNm ⁻¹) | CPD en papel (ppb) |
|--------------|------------------------|---|--------------------|
| Ejemplo 60 | 1,0 | 1,488 | 59 |
| Kymene® ULX2 | 1,0 | 1,292 | 149 |

25 **Ejemplo 68: Reducción de la liberación de CPD en papel por tratamiento de la resina Kymene® ULX2 con una base (Referencia)**

El ejemplo siguiente muestra que se puede reducir drásticamente el CPD liberado de resina Kymene® ULX2 por tratamiento de ésta con una base antes de su uso. Se preparó de la manera siguiente una muestra de resina Kymene® ULX2 tratada con una base.

Se obtuvo de Voreppe, planta de Francia, resina de resistencia en húmedo Kymene® ULX2, que es una resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina disponible de Hercules Incorporated (Wilmington, DE). En un matraz de 100 ml, de tres bocas y equipado con un agitador magnético se calentaron 50 ml de resina Kymene® ULX2 en un baño de agua a 55°C agitando. Se añadieron de una sola vez 3 g de una solución de hidróxido sódico del 25% (0,0028 moles de base/gramo de resina seca). Inmediatamente después de la adición de la base, se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente y se ajustó el pH a 2,6 con ácido sulfúrico del 96% (peso/peso). Se usó el producto para hacer a mano hojas de papel el mismo día.

FABRICACIÓN DEL PAPEL

Se preparó una pasta a partir de una mezcla 50/50 de frondosas/coníferas [pasta TCF de abedul (de Scogcell) y pasta TCF de pino (de Encel)]. Para la preparación de la pasta se usó agua con una dureza de 100 ppm de CaCO₃, una alcalinidad de 50 ppm de CaCO₃ y un pH de 6,8-7,0. El papel se hizo a temperatura ambiente. El refinado se realizó en una pila holandesa a una consistencia de 2,07% durante 22 minutos con 12 kg de peso hasta un grado de refinado de 31°SR.

45 **Ejemplo 70: Reducción de la liberación de CPD en papel por tratamiento de la resina Kymene® 617 con ácido**

Se obtuvo de Zwijndrecht, planta de Netherlands, resina de resistencia en húmedo Kymene® 617, que es una resina de poliaminopoliamida-epic disponible de Hercules Incorporated (Wilmington, DE). Se acidificaron 40 ml de esta resina con ácido sulfúrico del 96% peso/peso hasta un pH final de 1. La muestra se almacenó en una estufa a 50°C durante 24 horas. Después, el pH de la muestra se ajustó a 5,8 con NaOH al 30% peso/peso y la muestra se biodeshalogenó en modo continuo como se ha descrito en el ejemplo 56.

ES 2 391 785 T3

La muestra biodeshalogenada se usó para hacer hojas de papel a mano como se ha descrito en el ejemplo 68. Se midieron después los niveles de CPD en las hojas hechas a mano como se ha descrito en el ejemplo 7. Los resultados se resumen en la Tabla 25.

Tabla 25

| Muestra de resina | CPD en papel a una adición de resina en base seca del 1% | CPD en papel a una adición de resina en base seca del 2% |
|----------------------|--|--|
| Kymene® ULX2 Control | 221ppb | 407ppb |
| Ejemplo 780 | 74ppb | 138ppb |

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para hacer estable durante su almacenamiento a una resina de poliamina-epihalohidrina, que comprende tratar una composición que contiene una resina de poliamina-epihalohidrina que incluye especies que forman 3-cloropropanodiol (CPD), con al menos un agente ácido, para proporcionar un pH inicial de menos de 1 ó 1, a una temperatura de al menos 30°C y durante un tiempo de al menos 2 horas para al menos una de inhibir, reducir y eliminar las especies que forman CPD para obtener una resina estable durante su almacenamiento durante la gelación, que forma una cantidad reducida de CPD, de modo que una composición que contiene la resina de poliamina-epihalohidrina que forma una cantidad reducida de CPD, cuando se almacena a un pH 1 durante 24 horas a 50°C y medida a las 24 horas, produce menos de 500 ppm de CPD en base seca.
- 10 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina de poliamina-epihalohidrina comprende una resina de poliaminopoliamida-epihalohidrina.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un agente ácido comprende un ácido inorgánico no halogenado.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el ácido inorgánico no halogenado es ácido sulfúrico.
- 15 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que siguiendo al tratamiento con el al menos un agente ácido, se añade al menos un agente básico para subir el pH de la solución de resina a al menos 7.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el pH de la solución de resina se sube hasta un intervalo de 8 a 12.
- 20 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, antes de tratar la resina de poliamina-epihalohidrina para obtener una resina que forma una cantidad reducida de CPD, la resina se pone en contacto con por lo menos un microorganismo o con por lo menos una enzima aislada del por lo menos un microorganismo, en una cantidad y a un pH y temperatura eficaces para deshalogenar cantidades residuales de halógeno unido orgánicamente.
- 25 8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, después de tratar la resina de poliamina-epihalohidrina para obtener una resina que forma una cantidad reducida de CPD, la resina se pone en contacto con por lo menos un microorganismo o con por lo menos una enzima aislada del por lo menos un microorganismo, en una cantidad y a un pH y temperatura eficaces para deshalogenar cantidades residuales de halógeno unido orgánicamente.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que el al menos un microorganismo comprende al menos uno de *Arthrobacter histidinovorans* HK1, *Agrobacterium radiobacter* biovar 1 y *Agrobacterium tumefaciens* HK7.
- 30 10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el al menos un microorganismo comprende una mezcla que comprende al menos uno de *Agrobacterium tumefaciens* HK7 y *Agrobacterium radiobacter* biovar 1, y *Arthrobacter histidinovorans* HK1.
- 35 11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, antes de tratar la resina de poliamina-epihalohidrina para obtener una resina que forma una cantidad reducida de CPD, la resina se trata para reducir por lo menos uno de epihalohidrinas, subproductos de hidrólisis de epihalohidrinas y halógeno orgánico unido a la estructura principal del polímero.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, después de tratar la resina de poliamina-epihalohidrina para obtener una resina que forma una cantidad reducida de CPD, la resina se trata para reducir por lo menos uno de epihalohidrinas, subproductos de hidrólisis de epihalohidrinas y halógeno orgánico unido a la estructura principal del polímero.
- 40 13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura es 40°C a 90°C.
14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición que contiene la resina de poliamina-epihalohidrina que forma una cantidad reducida de CPD, cuando se almacena a un pH 1 durante 24 horas a 50°C y medida a las 24 horas, produce menos de 250 ppm de CPD en base seca.
- 45 15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la composición que contiene la resina de poliamina-epihalohidrina que forma una cantidad reducida de CPD, cuando se almacena a un pH 1 durante 24 horas a 50°C y medida a las 24 horas, produce menos de 75 ppm de CPD en base seca.
16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que la composición que contiene la resina de poliamina-epihalohidrina que forma una cantidad reducida de CPD, cuando se almacena a un pH 1 durante 24 horas a 50°C y medida a las 24 horas, produce menos de 50 ppm de CPD en base seca.
- 50 17. Un proceso para preparar un papel, que comprende tratar una composición que contiene resina de poliamina-epihalohidrina que incluye especies que forman CPD, con al menos un agente ácido, para proporcionar un pH inicial de menos de 1 ó 1, a una temperatura de al menos 30°C y durante un tiempo de al menos 2 horas para al menos

- 5 una de inhibir, reducir y eliminar las especies que forman CPD para obtener una resina estable durante su almacenamiento durante la gelación, que forma una cantidad reducida de CPD y formar un papel con la resina de poliamina-epihalohidrina que forma una cantidad reducida de CPD, de modo que un papel cuando se corrige para añadir a aproximadamente un nivel de adición del 1% en peso de la resina que forma una cantidad reducida de CPD, contiene menos de 250ppb de CPD.
18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el papel contiene menos de 50 ppb de CPD.
19. El proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que la resina de poliamina-epihalohidrina comprende una resina de poliaminopoliamida-epihalohidrina.