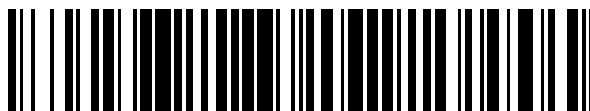


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 128**

51 Int. Cl.:

C08G 73/00 (2006.01)

C08G 73/02 (2006.01)

D21H 17/00 (2006.01)

D21H 17/56 (2006.01)

D21H 21/00 (2006.01)

D21H 21/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2007 E 07838372 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2012 EP 2064265**

54 Título: **Proceso de separación por membrana para eliminar residuos de resinas de poliamina-epihalohidrina**

30 Prioridad:

18.09.2006 US 826009 P

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

13.03.2013

73 Titular/es:

**HERCULES INCORPORATED (100.0%)
500 Hercules Road
Wilmington, DE 19808 / US , US**

72 Inventor/es:

**RIEHLE, RICHARD, J. y
VINCIGUERRA, STEPHEN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 398 128 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso de separación por membrana para eliminar residuos de resinas de poliamina-epihalohidrina

La presente invención se refiere a procesos para la retirada de residuos, tales como especies de AOX, sales, y otras especies de bajo peso molecular, de resinas de poliamina-epihalohidrina y de composiciones que comprenden tales resinas. La pérdida de resina durante estos procesos se limita a menos de 5% en peso. La presente invención también se refiere a resinas de poliamina-epihalohidrina que tienen un bajo contenido de residuos que se preparan de acuerdo con el proceso de la presente invención, así como a composiciones y productos de las mismas, incluyendo agentes de resistencia húmeda, agentes de resistencia en seco, adhesivos de crepado para productos de papel, y agentes de endurecimiento para adhesivos de productos de madera. En ciertas realizaciones las resinas de poliamina-epihalohidrina preparadas de acuerdo con el proceso de la presente invención, y las composiciones y los productos de las mismas, mantienen bajos niveles de residuos durante el almacenamiento y poseen niveles reducidos de especies de AOX y de cloruros inorgánicos.

Antecedentes

Las resinas de resistencia húmeda se añaden a menudo en la fabricación del papel y del cartón para aumentar la resistencia de estos productos cuando se humedecen. El papel fabricado con resinas de resistencia húmeda retiene al menos de 10 a 50 por ciento de su resistencia cuando se humedecen. Por el contrario, el papel fabricado sin tales resinas normalmente solo mantiene de 3 a 4 por ciento de su resistencia después de humedecerse. El papel que tiene un aumento de resistencia húmeda es útil en una amplia variedad de aplicaciones, tales como tela para toallas, cartones de leche y zumo, bolsas de papel, y cubiertas de cartón para envases ondulados.

Las resinas de resistencia húmeda también aumentan la resistencia en seco del papel. La resistencia en seco es una propiedad crucial del papel, particularmente a la luz de la reciente tendencia de los productores de papel de utilizar pulpa de madera de alto rendimiento en el papel para conseguir una disminución de los costes. Estas pulpas de madera de alto rendimiento proporcionan generalmente papel con una considerable reducción de la resistencia en seco en comparación con el papel fabricado a partir de pulpa altamente refinada.

Las resinas similares a las utilizadas para aumentar la resistencia del papel también se utilizan a menudo como adhesivos de crepado. En la fabricación de productos de papel tales como pañuelos faciales, pañuelos para baño, o toallas de papel, la tira de papel se somete convencionalmente a un proceso de crepado para darle unas características de textura deseables, tales como suavidad y grosor. El proceso de crepado involucra típicamente adherir una tira (una tira de celulosa en el caso del papel) a un cilindro rotatorio de crepado, tal como un secador Yankee, y a continuación desalojar la tira adherida con una rasqueta. El impacto de la tira contra la rasqueta rompe algunos de los enlaces fibra-fibra en la tira y causa que la tira se arrugue o se pliegue.

La extensión de esta ruptura depende de una diversidad de factores, incluyendo el grado de adhesión entre la tira y la superficie del cilindro de crepado. Una mayor adhesión resulta en un aumento de la suavidad, aunque generalmente con cierta pérdida de resistencia. Para aumentar la adhesión, se puede utilizar un adhesivo de crepado para aumentar cualquier adhesión de origen natural que pueda tener la tira debido a su contenido en agua, que puede variar ampliamente dependiendo del grado de secado previo de la tira.

Un adhesivo de crepado deseable es el que adhiere la hoja con la suficiente firmeza al tambor para conseguir un buen crepado, a la vez que le confiere absorbancia y suavidad con la menor pérdida posible de resistencia del papel. Si la adhesión al tambor del secador es demasiado fuerte, la hoja puede forzar o incluso "obturar" la rasqueta (es decir, quedar empotrada), y envolver el tambor del secador. Si la adhesión es insuficiente, la hoja se despegará con demasiada facilidad y experimentará muy poco crepado. Además de controlar el grado de crepado, los adhesivos de crepado también previenen el deterioro de la superficie del secador, proporcionan lubricación entre la rasqueta y la superficie del secador y reducen la corrosión química.

Las resinas también se pueden utilizar como adhesivos o agentes de endurecimiento para formulaciones adhesivas utilizadas en la producción de productos modificados de la madera, tales como tabloncillos prensados, tabloncillos de fibra orientada (OSB), tabloncillos de oblea, fibra vulcanizada (incluyendo fibra vulcanizada de densidad media y de densidad alta), madera de hebra paralela (PSL), madera de hebra laminada (LSL), y productos similares. Tales composiciones adhesivas también se pueden utilizar para producir madera contrachapada o madera chapada laminada (LVL). Los productos modificados de la madera también se pueden describir como composiciones de base lignocelulósica, que se basan en partículas de madera más pequeñas unidas entre sí mediante un adhesivo. La aplicación de estos adhesivos cuando se fabrican productos modificados de la madera y otros tipos de materiales útiles se puede conseguir mediante revestimiento por rodillo, revestimiento por cuchillo, extrusión, revestimiento por cortina, revestidores de espuma, y revestidores de pulverización, por ejemplo, un aplicador de resina de disco giratorio. Las resinas se combinan con una fuente de proteína, tal como harina de soja o aislados de proteína de soja para formar un adhesivo. Las resinas de poliamina-epihalohidrina contienen típicamente funcionalidades tanto azetidinio como aminoclorohidrina y estos grupos funcionales reaccionan con aminas, alcoholes, y ácidos carboxílicos disponibles en el sistema adhesivo/lignocelulósico cuando se calientan.

Las resinas de poliamina-epihalohidrina, tales como las resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina (PAE), se

emplean de forma común en la industria de la fabricación del papel como resinas de resistencia húmeda, resinas de resistencia en seco, y adhesivos de crepado. Tales resinas a menudo contienen grandes cantidades de productos de hidrólisis de las epihalohidrinas y cloruros inorgánicos, que no son deseables por razones medioambientales y de seguridad en el puesto de trabajo. Por ejemplo, las resinas comerciales de poliamida-epiclorohidrina contienen típicamente de 0,5 a 10 por ciento en peso (en base seca) de productos secundarios de epiclorohidrina tales como 1,3-dicloropropanol (1,3-DCP), 2,3-dicloropropanol (2,3-DCP), y 3-cloropropanodiol (CPD). La producción de tales resinas con niveles reducidos de productos secundarios de epiclorohidrina ha sido sujeto de una intensa investigación. Se han incrementado las presiones medioambientales y de la seguridad en el puesto de trabajo para producir resinas con niveles más bajos de productos secundarios de epiclorohidrina y de otras especies de halógenos orgánicos adsorbibles (AOX). AOX es el contenido de halógenos orgánicos adsorbibles de la resina, que se puede determinar por medio de adsorción sobre carbono. Las especies de AOX incluyen epiclorohidrina y sus productos secundarios 1,3-DCP, 2,3-DCP, y CPD, así como halógenos orgánicos unidos al esqueleto de polímero de la resina. La retirada de los cloruros inorgánicos (por ejemplo, las sales de cloruro) reduce la corrosividad de las resinas de poliamina-epihalohidrina y minimiza la pérdida de la funcionalidad reactiva deseada (es decir, los restos de azetidinio del esqueleto de polímero de la resina).

Se han ideado varios métodos para la reducción de la cantidad de especies de AOX en las resinas de poliamina-epihalohidrina en el curso de su fabricación. Un método es reducir la cantidad de epihalohidrina utilizada en la síntesis de la resina, como se desvela en los documentos de Patente de los Estados Unidos de América números 5.171.795 y 5.714.552. Otro es mantener el control sobre el proceso de fabricación de la resina, como se desvela en el documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 5.017.642. Aún otro es el tratamiento de la resina con una amina no polimérica durante su proceso de fabricación, como se desvela en el documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 5.614.597. Los residuos de clorohidrina también se pueden retirar mediante la adición tanto de bases inorgánicas como de aminas después de que tenga lugar un aumento de la viscosidad, como se desvela en el documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 5.019.606; el documento de Publicación de Patente de Alemania N° 41 14 657; y el documento de Patente Europea N° 0 512 423. Además, los documentos de Patente de los Estados Unidos de América números 5.189.142, 5.239.047, y 5.364.927 desvelan niveles reducidos de cloro unido de forma orgánica en las resinas de poliamina-epihalohidrina.

También se conocen tratamientos posteriores a la síntesis para reducir las cantidades de las especies de AOX en las resinas de poliamina-epihalohidrina. Por ejemplo, se pueden tratar 1,3-dicloro-2-propanol, 3-cloro-1,2-propanodiol, y epiclorohidrina con una base para producir glicerol. Se pueden hacer reaccionar la epihalohidrina y los hidrolizados de epihalohidrina con bases para formar ion cloruro y alcoholes polihídricos, como se desvela en los documentos de Patente de los Estados Unidos de América números 4.975.499 y 5.019.606. El documento Patente de los Estados Unidos de América N° 5.256.727 desvela la reacción de epihalohidrina y sus productos de hidrólisis con sales de fosfato dibásicas o alcanolaminas en cantidades equimolares para convertir los compuestos orgánicos clorados en especies no cloradas. Los documentos de Patente de los Estados Unidos de América números 5.470.742; 5.843.763; y 5.871.616 desvelan el uso de microorganismos o de enzimas derivadas de microorganismos para retirar epihalohidrina y productos de hidrólisis de epihalohidrina de composiciones de resistencia húmeda sin una reducción de la eficacia de la resistencia húmeda. El documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 5.972.691 y el documento de Patente WO 96/40967 desvelan tratamientos posteriores a la síntesis de composiciones de resistencia húmeda con una base inorgánica para reducir el contenido de organohalógenos después de haber estabilizado la resina a un pH bajo, seguido del tratamiento con microorganismos o enzimas. Los documentos de Patente de los Estados Unidos de América números 6.056.855; 6.057.420; 6.342.580 B1, y el documento de Patente WO 01/18093 A1 desvelan tratamientos de resinas con adsorbentes de carbono. Los documentos de Patente de los Estados Unidos de América números 5.516.885 y 6.376.578 B1, y el documento de Patente WO 92/22601 desvelan la retirada de productos secundarios halogenados de las resinas utilizando resinas de intercambio iónico.

El documento de Patente EP 1 135 427 B1 describe un proceso para la producción de poliamidoaminas reticuladas con epiclorohidrina con un contenido reducido de AOX mediante la ultrafiltración de las soluciones acuosas de la resina. El documento de Patente EP 1 135 427 B1 no desvela la retirada de sales o la retirada selectiva de cloruro. El documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 5.009.789 se desvela un método para la separación y la reutilización de resinas sintéticas solubles en agua, tales como resinas urea-formaldehído, resinas melamina-formaldehído, y resinas poliamidoamina-epiclorohidrina, de diferente peso molecular producidas en una zona de polimerización. El documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 5.009.789 desvela que la separación se lleva a cabo de modo que al menos un cinco por ciento en peso del contenido seco original de la resina se elimina por separación en el permeado. El documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 6.056.967 y el documento de Patente WO 00/67884 desvelan procesos para someter a una solución acuosa de una mezcla de aductos o condensados solubles en agua que contienen amino y que tienen una distribución inicial de pesos moleculares a ultrafiltración a través de membranas, en los que los condensados o aductos se seleccionan de una diversidad de resinas. The Journal of Applied Polymer Science, vol. 30, pp. 4099-4111, (1985) desvela que las resinas de poliamidoamina-epiclorohidrina se pueden separar en una pluralidad de fracciones mediante ultrafiltración. El documento de Publicación de Solicitud Patente de los Estados Unidos de América N° 2001/0034406 limita el proceso de ultrafiltración a las fracciones de más bajo peso molecular, menor o igual a 10000 daltons y el documento de Patente JP 2002-201267 limita el proceso de ultrafiltración a un intervalo de peso molecular de 3000 a

30000 daltons. El documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 5.643.430 desvela un proceso para la reducción del contenido de halógeno orgánico e inorgánico en una solución acuosa de una resina basada en epihalohidrina que contiene nitrógeno, caracterizado porque la solución acuosa se somete a un tratamiento de electrodiálisis.

- 5 Incluso a la vista de los enfoques anteriores, continúa existiendo una necesidad de mejora adicional en la preparación de resinas de poliamina-epihalohidrina, específicamente una necesidad para la mejora adicional en el proceso de retirada de residuos tales como especies de AOX, sales de cloruro y otras especies de bajo peso molecular de las resinas. En particular, existe una necesidad de un método más eficaz y rentable para la retirada de residuos de composiciones basadas en resina de poliamina-epihalohidrina, tales como agentes de resistencia
- 10 húmeda, agentes de resistencia en seco, adhesivos de crepado, y adhesivos de productos de madera. También existe una necesidad de resinas de poliamina-epihalohidrina y de composiciones de resina de poliamina-epihalohidrina, que tengan un bajo contenido de AOX y cloruro inorgánico, así como productos de papel y productos de madera que comprendan tales resinas.

Realizaciones de la invención

- 15 En una realización, la presente invención se refiere a procesos para la preparación de resinas de poliamina-epihalohidrina que tienen niveles reducidos de residuos que comprenden (a) la carga de un aparato de separación de membrana de nanofiltración con una composición acuosa que comprende al menos una resina de poliamina-epihalohidrina y (b) la separación de dicha composición acuosa en un permeado y un retenido al pasar dicha composición acuosa a través de la membrana de nanofiltración de dicho aparato de separación de membrana, en la
- 20 que dicho retenido comprende una composición acuosa que comprende al menos una resina de poliamina-epihalohidrina que tiene niveles bajos de residuos sobre la misma base de componente activo que la composición acusa de (a), en la que dicho permeado comprende residuos retirados de la composición acuosa de (a) y menos del 5% en peso del componente activo de dicha al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, y en la que la membrana de nanofiltración tiene un valor nominal de corte de peso molecular menor de 1000 daltons.

- 25 Otra realización es el proceso de la presente invención, en el que dichos residuos se seleccionan entre el grupo que consiste en epiclorohidrina, DCP, CPD, sales, especies de bajo peso molecular, y las combinaciones de los mismos.

Otra realización es el proceso de la presente invención, en el que dichas sales comprenden iones cloruro.

Otra realización es el proceso de la presente invención, en el que dicha resina de poliamina-epihalohidrina comprende una resina de poliaminopoliamida-epiclorohidrina.

- 30 Otra realización es el proceso de la presente invención, en el que el contenido de CPD de las resinas de poliamina-epihalohidrina que tienen unos niveles reducidos de residuos es menor de 50 ppm en 12,5% del componente activo de dicha al menos una resina de poliamina-epihalohidrina.

- Otra realización es el proceso de la presente invención, en el que el contenido de DCP de las resinas de poliamina-epihalohidrina que tienen unos niveles reducidos de residuos es menor de 100 ppm en 12,5% del componente activo de dicha al menos una resina de poliamina-epihalohidrina.
- 35

Aún otra realización es un producto de papel o una composición adhesiva para su uso en la producción de productos de madera que comprende la resina preparada de acuerdo con el proceso de la presente invención.

- En aún otra realización, la presente invención se refiere al proceso de la presente invención que comprende de forma adicional (c) el tratamiento del retenido con al menos un agente básico en unas condiciones para la reducción y/o la retirada de especies formadoras de CPD, en el que el retenido tratado con la base produce menos de 250 ppm en base seca de CPD cuando se almacena a pH 1 durante 24 horas a 50°C.
- 40

Otra realización es el proceso de la presente invención, que comprende de forma adicional el tratamiento del retenido de (c) con al menos un agente ácido en condiciones suficientes para obtener una composición de gelificación almacenable estable.

- 45 Otra realización es el proceso de la presente invención, en el que el agente ácido de dicha etapa adicional es un ácido que no contiene halógenos.

- En aún otra realización, la presente invención se refiere al proceso de la presente invención, que comprende, anterior a la etapa (a), la etapa (0) de tratamiento de al menos una resina de poliamina-epihalohidrina con al menos un agente básico en unas condiciones para la reducción y/o la retirada de especies formadoras de CPD, en el que el retenido produce menos de 250 ppm en base seca de CPD cuando se almacena a pH 1 durante 24 horas a 50°C.
- 50

Otra realización es el proceso de la presente invención, que comprende de forma adicional el tratamiento de la composición tratada con una base de (0) anterior a (a) con al menos un agente ácido en condiciones suficientes para obtener una composición de gelificación almacenable estable.

Otra realización es el proceso de la presente invención, en el que el agente ácido de dicha etapa adicional es un

ácido que no contiene halógenos.

Descripción de la invención

5 Como se usa en la presente memoria y a menos que se indique otra cosa: (1) todos los porcentajes, partes, proporciones, etc., son en peso; (2) la referencia a un compuesto o componente puede hacer referencia al compuesto o componente en sí mismo o al compuesto o componente en combinación con otros compuestos o componentes, tales como mezclas de compuestos, soluciones, y composiciones; (3) la lista de los valores superiores preferentes y de los valores inferiores preferentes de una cantidad, concentración, u otro valor o parámetro desvela todos los intervalos formados a partir de cualquier parte de un valor superior preferente y de un valor inferior preferente, independientemente de si se desvelan por separado intervalos adicionales; (4) la definición del término "composición" incluye soluciones; (5) el término "sólidos totales" se define como los productos sólidos que permanecen después de que se hayan retirado los productos volátiles (por ejemplo, disolventes) de al menos una resina de poliamina-epihalohidrina o de una composición de la misma; (6) el término "sólidos activos" se define como la parte de los sólidos totales que corresponde a la al menos una resina de poliamina-epihalohidrina.

15 La presente invención se refiere a procesos para la retirada de residuos de resinas de poliamina-epihalohidrina, así como de las composiciones de las mismas, mediante separación de membrana con una pérdida mínima del componente activo. Este proceso da como resultado resinas de poliamina-epihalohidrina y composiciones de las mismas que tienen una mayor eficacia y niveles más bajos de residuos, que mejora el rendimiento de estabilidad y que reduce la corrosividad de la resina o de la composición que comprende dicha resina. Además, esta tecnología es también más rentable que otras tecnologías usadas para la retirada de residuos, tales como intercambio iónico básico, biodeshalogenación, absorción sobre carbono, y extracción con disolventes.

20 En general, las resinas de poliamina-epihalohidrina, o las composiciones de las mismas, que tienen niveles reducidos de residuos se pueden preparar de acuerdo con el proceso de la presente invención mediante la carga de un aparato de separación de membrana con una composición acuosa inicial que comprende al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, seguido de la separación de esta composición acuosa inicial en un permeado y un retenido mediante su paso a través de la membrana del aparato de separación de membrana. El retenido es la parte de la composición inicial que no pasa a través de la membrana. El permeado es la parte de la composición inicial que se recoge después de haber pasado a través de la membrana. El retenido comprende una composición acuosa que comprende al menos una resina de poliamina-epihalohidrina que tiene niveles más bajos de residuos sobre la misma base de componente activo que la composición acuosa inicial. El permeado comprende residuos retirados de la composición acuosa inicial y menos de 5% en peso del componente activo de la resina de poliamina-epihalohidrina contenida en la composición acuosa original.

25 De esta manera, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de resinas de poliamina-epihalohidrina, o de composiciones de las mismas, que tienen niveles reducidos de residuos, que comprende (a) la carga de un aparato de separación de membrana con una composición acuosa que comprende al menos una resina de poliamina-epihalohidrina; y (b) la separación de dicha composición acuosa en un permeado y un retenido mediante el paso de dicha composición acuosa a través de la membrana de dicho aparato de separación de membrana, en la que dicho retenido comprende una composición acuosa que comprende al menos una resina de poliamina-epihalohidrina que tiene niveles más bajos de residuos sobre la misma base de componente activo que la composición acuosa de (a), y en la que dicho permeado comprende residuos retirados de la composición acuosa de (a) y menos de 5% en peso del componente activo de dicha al menos una resina de poliamina-epihalohidrina.

30 El nivel de residuos en el retenido y en el permeado depende de la membrana. Las membranas tienen diferentes niveles de "rechazo". Por ejemplo, una membrana preferente de la presente invención "rechazará" un sulfato respecto a un cloruro y por lo tanto el retenido tendrá un nivel más bajo de cloruro que el permeado. En otro ejemplo de una membrana preferente, el retenido y el permeado tendrán el mismo nivel de DCP y CPD que la composición acuosa cargada en el aparato de separación de membrana. En otro ejemplo de una membrana preferente, el retenido tendrá un bajo nivel de DCP y CPD y el permeado tendrá un alto nivel de DCP y CPD con respecto al de la composición acuosa cargada en el aparato de separación de membrana. En la presente invención, el retenido tiene niveles más bajos de residuos sobre la misma base de componente activo que la composición acuosa de partida.

35 De acuerdo con el proceso de la presente invención, el permeado comprende menos de 5% en peso del componente activo de la al menos una resina de poliamina-epihalohidrina de la composición acuosa inicial. En otras palabras, se puede conseguir la retirada de residuos de resinas de poliamina-epihalohidrina, o de las composiciones de las mismas, mediante el proceso de la presente invención en el que pérdida de la fracción polimérica y oligomérica en el permeado se limita a menos de 5% en peso del polímero y del oligómero contenido en la composición inicial. El proceso de la presente invención también se puede emplear para la retirada de residuos de resinas de poliamina-epihalohidrina, o de las composiciones de las mismas, mientras se limita la pérdida de la fracción polimérica y oligomérica a menos de 4% en peso, menos de 3% en peso, menos de 2% en peso, menos de 1% en peso, menos de 0,5% en peso, menos de 0,4% en peso, menos de 0,3% en peso, menos de 0,2% en peso, menos de 0,1% en peso, o menos de 0,05% en peso.

Como ya se ha indicado, el proceso de la presente invención se puede utilizar para la retirada de residuos de resinas

de poliamina-epihalohidrina y de las composiciones de las mismas. Como se usa en la presente memoria, los residuos incluyen especies de AOX, tales como epihalohidrina y los productos secundarios de epihalohidrina 1,3-dicloropropanol (1,3-DCP), 2,3-dicloropropanol (2,3-DCP), y 3-cloropropanodiol (CPD); sales orgánicas e inorgánicas, tales como sales de cloruro; y otras especies de bajo peso molecular, tales como compuestos monoméricos. Como se usa en la presente memoria, las especies de bajo peso molecular se definen como moléculas, iones, y radicales que tienen un peso molecular menor de 1000 daltons.

Las sales inorgánicas, preferentemente las sales de cloruro, se pueden retirar de las resinas de poliamina-epihalohidrina, y de las composiciones de las mismas, mediante el proceso de la presente invención con una pérdida mínima del componente activo. Con respecto a los sólidos totales de la composición, mediante el proceso de la presente invención se puede conseguir un porcentaje de retirada del contenido de sales inorgánicas de la composición de resina de poliamina-epihalohidrina que puede ser mayor de 20% en peso, mayor de 40% en peso, mayor de 60% en peso, mayor de 80% en peso, mayor de 90% en peso, mayor de 95% en peso, mayor de 98% en peso, o mayor de 99% en peso.

La retirada de sales de cloruro es especialmente deseable para reducir la corrosividad de la composición acuosa y para minimizar la pérdida de funcionalidad azetidinio en el tiempo, particularmente en las resinas de poliamina-epihalohidrina y en otras resinas basadas en epiclohidrina. De esta manera, las resinas de poliamina-epihalohidrina, y las composiciones de las mismas, preparadas acuerdo con el proceso de la presente invención experimentan una pérdida reducida de azetidinio durante su envejecimiento. De acuerdo con el proceso de la presente invención, también se pueden retirar las sales de cloruro de las resinas de poliamina-epihalohidrina, y de las composiciones de las mismas, con una pérdida mínima de componente activo. Con respecto a los sólidos totales de la al menos una resina de poliamina-epihalohidrina o de la composición de la misma, mediante el proceso de la presente invención se puede conseguir un porcentaje de retirada del contenido de sal de cloruro de la resina de poliamina-epihalohidrina mayor de 20% en peso, mayor de 30% en peso, mayor de 40% en peso, mayor de 50% en peso, mayor de 60% en peso, mayor de 70% en peso, mayor de 80% en peso, mayor de 90% en peso, mayor de 95% en peso, mayor de 98% en peso, mayor de 99% en peso, o de 100% en peso. Las sales de cloruro se retiran de forma selectiva con respecto a otras sales, por ejemplo las sales de sulfato. La proporción en peso de la retirada selectiva del contenido de sal de cloruro con respecto al contenido total de sales de las resinas de poliamina-epihalohidrina puede ser 1,1:1,0, 1,5:1,0, 2,0:1,0, 3,0:1,0, 4,0:1,0, 5,0:1,0, 6,0:1,0, 7,0:1,0, 8,0:1,0, 9,0:1,0, 10:1,0, 15:1,0, 20:1,0, 30:1,0, 40:1,0, 50:1,0, 60:1,0, 70:1,0, 80:1,0, 90:1,0, o 100:1.

De acuerdo con el proceso de la presente invención, la retirada de componentes residuales de las resinas de poliamina-epihalohidrina y de las composiciones de las mismas se consigue mediante separación de membrana, por ejemplo, mediante nanofiltración y ultrafiltración, de las soluciones de dichas resinas. Se pueden utilizar en la presente invención multitud de procesos y modos de operación de separación de membrana diferentes. Los modos de operación preferentes incluyen discontinuo, discontinuo modificado, etapas continuas en serie, diafiltración a volumen constante, y diafiltración discontinua. Los factores principales en la selección de una membrana incluyen el tipo de residuos que se van a retirar, el potencial de obstrucción de la membrana, la alimentación y el pH del producto, la pérdida de rendimiento, la eficacia de la membrana, y el caudal de permeado. El caudal de permeado es un flujo volumétrico, es decir, el flujo de los disolventes y solutos que pasan a través de la membrana. El flujo volumétrico se expresa típicamente en volumen/área de membrana/tiempo o l/mh (litros/m²/h) o GFD (galones/pie²/día). El flujo volumétrico es función de la diferencia de presión hidrostática, de la presión osmótica, del coeficiente de permeabilidad, de la temperatura, y de la membrana. En general, se ha descubierto que las membranas de nanofiltración exhiben todos los atributos deseables para una retirada de residuos eficaz de las resinas de poliamina-epihalohidrina y de las composiciones de las mismas, aunque también se pueden utilizar las membranas de ultrafiltración. La nanofiltración se sitúa entre la ósmosis inversa y la ultrafiltración con respecto al tamaño molecular de los componentes que pueden retirar. El valor nominal de corte de peso molecular para la nanofiltración es menor o igual a 1000 daltons. Además, los nanofiltros operan típicamente a presiones más elevadas que los ultrafiltros.

Se ha descubierto que las membranas de nanofiltración con un valor nominal de corte de peso molecular de 150 daltons a 1000 daltons son eficaces para la retirada de residuos de las resinas de poliamina-epihalohidrina y de las composiciones de las mismas con una pérdida mínima de rendimiento de producto. Para un tipo particular de membrana, la pérdida de rendimiento de producto aumenta típicamente a medida que aumenta el valor de corte de peso molecular. Las membranas de ultrafiltración también son capaces de retirar residuos de las resinas de poliamina-epihalohidrina y de las composiciones de las mismas a costa de retirar una mayor cantidad de la preparación de alimentación de partida, que resulta en una pérdida de rendimiento adicional y en una carga orgánica adicional en el permeado. La carga orgánica adicional en el permeado no es deseable si el permeado se desecha, especialmente si se trata en una planta de aguas residuales.

La presión y la temperatura de operación del proceso de separación de membrana de la presente invención se determinan fundamentalmente mediante los límites de la membrana utilizada. No obstante, las presiones de operación del proceso de separación de membrana de la presente invención pueden variar de 69 kPa a 13800 kPa, de 103,5 kPa a 10350 kPa, de 138 kPa a 6900 kPa, de 207 kPa a 5520 kPa, de 276 kPa a 4830 kPa, de 345 kPa a 3450 kPa, de 690 kPa a 2760 kPa, de 690 kPa a 3450 kPa, de 690 kPa a 4830 kPa, de 690 kPa a 5520 kPa, de 690 kPa a 6900 kPa, de 690 kPa a 10350 kPa, de 690 kPa a 13800 kPa, de 1380 kPa a 2760 kPa, de 1380 kPa a 3450

ES 2 398 128 T3

kPa, de 1380 kPa a 4830 kPa, de 1380 kPa a 5520 kPa, de 1380 kPa a 6900 kPa, de 1380 kPa a 10350 kPa, o de 1360 kPa a 13800 kPa. Una membrana en particular tendrá su propio intervalo óptimo de presión de operación. Se pueden alcanzar caudales mayores a mayores temperaturas de operación. A medida que aumenta la temperatura del proceso de separación de membrana, aumenta el caudal de permeado. Cuanto mayor es el caudal de permeado, mayor es la eficacia del proceso. Es preferente operar a una temperatura elevada, pero la temperatura elevada es perjudicial para la resina de poliamina-epihalohidrina, causando la pérdida de funcionalidad azetidinio y cambiando el peso molecular.

La temperatura de operación del proceso de separación de membrana de la presente invención puede ser de 0°C a 90°C, de 5°C a 80°C, de 10°C a 70°C, de 15°C a 60°C, de 20°C a 50°C, de 15°C a 90°C, de 15°C a 80°C, de 15°C a 70°C, de 15°C a 60°C, de 15°C a 50°C, de 15°C a 40°C, de 20°C a 40°C, de 20°C a 60°C, de 20°C a 70°C, de 25°C a 40°C, de 25°C a 60°C, o de 25°C a 70°C.

Los disolventes preferentes son agua y disolventes y soluciones acuosas. Para los propósitos del proceso de la presente invención y a menos que se indique otra cosa, además de agua, los disolventes acuosos y las soluciones acuosas pueden comprender de forma adicional sólidos y gases disueltos, así como otros disolventes tales como metanol, etanol y acetato de etilo. Se puede variar la proporción del disolvente de alimentación para conseguir el nivel deseado de residuos. La proporción del disolvente de alimentación depende tanto de la concentración de residuos de partida en la alimentación como de la cantidad objetivo de residuos en el producto final. Las proporciones típicas varían de 0,1:1 a 100:1, de 0,2:1 a 60:1, de 0,5:1 a 40:1, de 1:1 a 20:1, de 2:1 a 15:1, de 3:1 a 10:1, de 0,5:1 a 20:1, de 0,5:1 a 10:1, de 0,5:1 a 5:1, de 1:1 a 10:1, de 1:1 a 5:1. Se puede hacer referencia a un volumen igual de disolvente de alimentación como 1 lavado o 1 volumen. Los volúmenes típicos varían de 0,2 a 50, de 0,5 a 40, de 1 a 20, de 2 a 10, de 3 a 5, de 0,2 a 20, de 0,2 a 10, de 0,2 a 5, de 0,5 a 20, de 0,5 a 10, de 0,5 a 5, de 1 a 20, del 1 a 10, o de 1 a 5.

El proceso de separación de membrana de la presente invención proporciona resinas de poliamina-epihalohidrina con niveles reducidos de residuos. El nivel de la reducción de estos residuos depende de la cantidad de alimentación y de la cantidad de disolvente. Con respecto a la alimentación inicial antes de la dilución con disolvente, el nivel de DCP y CPD de las resinas de poliamina-epiclorohidrina preparadas de acuerdo con el proceso de la presente invención se puede reducir en 99,99%, en 99,9%, en 99,5%, en 99%, en 95%, en 90%, en 80%, en 70%, en 60%, en 50%, en 40%, en 30%, en 20% y en 10%.

En la presente invención, después de la separación de la composición acuosa cargada inicialmente que comprende al menos una resina de poliamina-epihalohidrina en un retenido y un permeado, el retenido tiene un nivel más alto de componente activo que la composición acuosa cargada inicialmente. El nivel de residuos del retenido puede ser superior o inferior al nivel de residuos de la composición acuosa cargada inicialmente. Sin embargo, si el componente activo se normaliza al mismo nivel, entonces el retenido tiene niveles más bajos de residuos que la composición acuosa cargada inicialmente. Para la presente invención, se define la misma base de componente activo como la normalización de los niveles de componente activo de modo que el nivel de componente activo sea el mismo en las composiciones que se están comparando. Por ejemplo, si se separan 200 kg de composición acuosa cargada inicialmente con 10% de componente activo en 100 kg de composición de retenido con 20% de componente activo y 100 kg de permeado, la composición acuosa cargada inicialmente y el retenido tienen la misma base de componente activo.

El nivel de DCP de las resinas de poliamina-epiclorohidrina preparadas de acuerdo con el proceso de la presente invención puede ser inferior a 5000 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 2000 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 1000 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 800 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 700 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 600 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 500 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 400 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 300 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 200 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 100 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 50 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 20 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 10 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 5 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 1 ppm en 12,5% de componente activo, o inferior a 0,5 ppm en 12,5% de componente activo de al menos una resina de poliamina-epihalohidrina.

El nivel de CPD de las resinas de poliamina-epiclorohidrina preparadas de acuerdo con el proceso de la presente invención puede ser inferior a 1000 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 800 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 700 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 600 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 500 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 400 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 300 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 200 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 100 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 50 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 20 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 10 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 5 ppm en 12,5% de componente activo, inferior a 1 ppm en 12,5% de componente activo, e inferior a 0,5 ppm en 12,5% de componente activo de al menos una resina de poliamina-epihalohidrina.

En una realización, una solución acuosa salina sin cloruro es un disolvente preferente para aumentar la retirada de iones cloruro. Preferentemente, la solución salina sin cloruro comprende sulfato sódico, hidrogenosulfato sódico,

nitrito sódico, dihidrogenofosfato sódico, sulfato potásico, hidrogenosulfato potásico, nitrito potásico, y/o dihidrogenofosfato potásico. Preferentemente, la solución salina sin cloruro comprende sulfato sódico e hidrogenosulfato sódico.

5 El proceso de separación de membrana de la presente invención se puede ejecutar de modo discontinuo o continuo. El agua de dilución se puede añadir toda de una vez, de forma escalonada, o como una proporción fija con la alimentación en un proceso continuo, con o sin reciclado. Son aceptables las membranas de flujo espiral, tubular, o de flujo cruzado de vibración. Es aceptable cualquier equipo o aparato que use membranas de nanofiltración o ultrafiltración.

10 Los modos de operación de la membrana incluyen discontinuo, discontinuo modificado, etapas continuas en serie, diafiltración a volumen constante, y diafiltración discontinua. Estos son modos de operación conocidos para un experto en la materia de la separación de membrana. Las etapas varían normalmente de 1 a 5 y se pueden aumentar si se desea. La temperatura puede variar de etapa a etapa. Los modos de operación se pueden mezclar. Por ejemplo, la diafiltración se puede continuar con una etapa de concentración en una operación discontinua o continua. La elección óptima del modo de operación depende del caudal de membrana que es función de la
15 concentración, de la temperatura, de la presión, y de la reducción de impurezas deseada.

La concentración de sólidos totales y/o de sólidos activos en la composición del retenido puede ser inferior, igual, o superior a la concentración inicial de sólidos. Los sólidos de la alimentación inicial pueden variar de 0,5% a 50%, de 1% a 30%, de 2% a 25%, de 3% a 20%, de 4% a 15%, de 5% a 10%, de 3% a 30%, de 3% a 25%, de 3% a 20%, de 3% a 15%, de 3% a 10%, de 4% a 20%, de 4% a 10%, de 5% a 20%, de 5% a 15%, de 1% a 25%, de 1% a 20%, de 1% a 15%, de 1% a 10%, de 2% a 25%, de 2% a 20%, de 2% a 15%, o de 2% a 10%. Los sólidos del producto final pueden variar de 4% a 50%, de 5% a 40%, de 10% a 30%, de 10% a 25%, de 12,5% a 25%, de 12,5% a 20%, o de 15% a 20%.

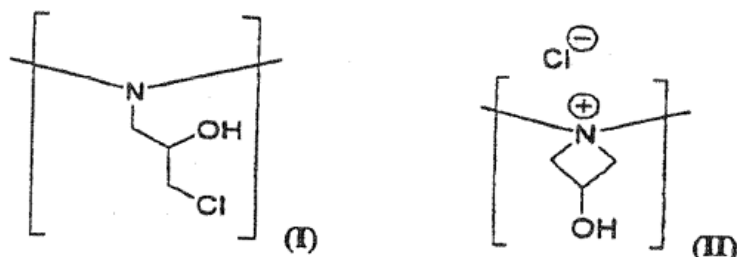
25 El equipo de membrana se diseña para minimizar los efectos de la obstrucción de la membrana. La obstrucción de la membrana reduce el caudal de permeado necesitándose una mayor área de membrana, con un coste adicional, para conseguir el mismo nivel de productividad. Además de la optimización del diseño del equipo, los protocolos de limpieza para minimizar los efectos de la obstrucción de la membrana son importantes para conseguir un proceso económicamente viable. Típicamente, el sistema de membrana se deberá limpiar cada 8-24 horas con una composición de limpieza. Para la presente invención, las soluciones acuosas de ácidos, preferentemente ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico y/o ácido cítrico son más eficaces para la eliminación de la obstrucción (y de esta manera para la recuperación del caudal de permeado) que el agua. Típicamente, la
30 composición de limpieza mejora su eficacia a medida que disminuye el pH y aumenta la temperatura, pero el material de construcción de la membrana limita el valor de pH mínimo permitido y la temperatura máxima permitida. Preferentemente, el pH de la composición de limpieza es menor de 4, preferentemente un pH menor de 3. Preferentemente, la temperatura de la composición de limpieza es mayor de 30°C, preferentemente mayor de 40°C y preferentemente mayor de 50°C. La composición de limpieza también puede contener tensioactivos. Una etapa de limpieza cáustica, preferentemente a pH 10-12 y conteniendo tensioactivos de forma opcional, después de una etapa de limpieza ácida es también un proceso de limpieza preferente.

Las resinas de poliamina-epihalohidrina, particularmente las utilizadas con el propósito de conferir resistencia húmeda al papel, se pueden tratar de acuerdo con el proceso de separación de membrana de la presente invención.
40 Las resinas de poliamina-epihalohidrina a las que generalmente se hace referencia en la presente memoria incluyen, pero no están limitadas a, resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina, resinas de polialquilenpoliamina-epihalohidrina, resinas de poliaminaurileno-epihalohidrina, resinas de copoliamida-poliurileno-epihalohidrina, resinas de poliamida-poliurileno-epihalohidrina, siendo la epihalohidrina preferentemente epiclorohidrina en cada ejemplo. No obstante, la epihalohidrina puede ser epifluorohidrina, epiclorohidrina, epibromohidrina, epiyodohidrina, o las mezclas de las mismas. Las resinas particularmente preferentes para los propósitos de la presente invención incluyen resinas de resistencia húmeda de poliaminoamida-epiclorohidrina como las descritas en los documentos de Patente de los Estados Unidos de América números 2.926.154; 3.332.901; 3.891.589; 3.197.427; 4.240.935, 4.857.586; 6.554.961; 7.081.512; en el documento de Publicación de Patente Europea 0 349 935; en el documento de Patente de Gran Bretaña 865.727; y en los documentos de Solicitud de Patente de los Estados Unidos de
50 América con Números de Serie 09/629.629; 09/592.681; 09/363.224; y 09/330.200. Estas resinas incluyen resinas basadas en epiclorohidrina y polímeros catiónicos que contienen nitrógeno, derivando ambas de reactivos de epiclorohidrina. Además, la resina de poliaminoamida-epiclorohidrina tratada mediante el proceso de separación de membrana de la presente invención puede ser una resina de poliaminoamida-epiclorohidrina de nombre comercial Kymene®, tal como las resinas de resistencia húmeda Kymene® 557H, Kymene® 621, Kymene® 821, Kymene® 557LX, Kymene® SLX2, Kymene® 617, Kymene® 625, Kymene® 624, Kymene® 20 X-Cel, Kymene® 217LX, Kymene® G3 X-Cel, Kymene® Plus, Kymene® 450, y Kymene® 736, disponibles en Hercules Incorporated, Wilmington, Del. Los procesos para preparar estas resinas conocidas también se desvelan en las referencias citadas anteriormente.

60 El peso molecular de las resinas de poliamina-epihalohidrina preparadas de acuerdo con el proceso de la presente invención es mayor de 2000 daltons, preferentemente mayor de 5000 daltons. Preferentemente, el peso molecular de las resinas de poliamida-epihalohidrina preparadas de acuerdo con el proceso de la presente invención es de

5000 daltons a 1000000 daltons, más preferentemente de 10000 daltons a 500000 daltons. El peso molecular de las resinas de poliamina-epihalohidrina preparadas de acuerdo con el proceso de la presente invención puede ser de 10000 daltons a 2000000 daltons, de 20000 daltons a 2000000 daltons, de 50000 daltons a 2000000 daltons, de 100000 daltons a 2000000 daltons, de 20000 daltons a 1000000 daltons, de 50000 daltons a 1000000 daltons, de 100000 daltons a 1000000 daltons, de 20000 daltons a 500000 daltons, de 50000 daltons a 500000 daltons, o de 100000 daltons a 500000 daltons.

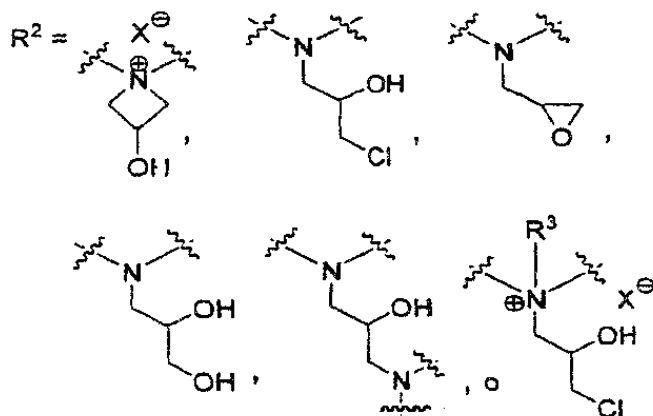
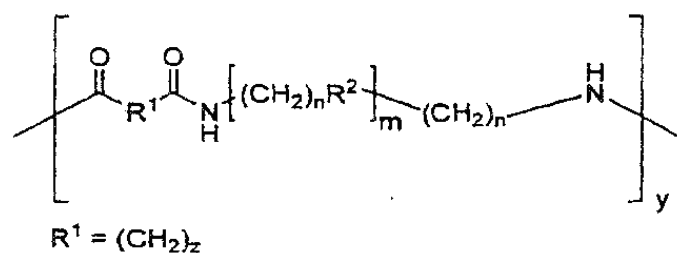
Las resinas que contiene epiclorohidrina que se pueden tratar de acuerdo con el proceso de la presente invención se caracterizan por la presencia de grupos N-clorohidrina de fórmula (I) y grupos isómeros de cloruro de 3-hidroxiacetidinio de fórmula (II):



Las poliaminas preferentes que se pueden usar en la preparación de las resinas de poliamina-epihalohidrina que se van a tratar de acuerdo con el proceso de separación de membrana de la presente invención se preparan por reacción de un ácido dicarboxílico, o un derivado del mismo o, con metil bis(3-aminopropil) amina o con una polialquilenpoliamina que contiene de dos a cuatro grupos alquileo que tienen de dos a cuatro carbonos, dos grupos amina primaria, y de uno a tres grupos amina secundaria. Los derivados de ácido dicarboxílico adecuados para la preparación de las poliaminoamidas incluyen ésteres, anhídridos y haluros de ácido. Los procedimientos para la preparación de poliaminoamidas a partir de polialquilenpoliaminas se describen en el documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 2.926.154. Los procedimientos para el uso de metil bis(3-aminopropil) amina en la preparación de poliaminoamidas se describen en los documentos de Patente de los Estados Unidos de América números 5.338.807 y 5.994.449.

Como extensión de lo anterior, las resinas de poliaminopoliamida-epiclorohidrina comprenden el producto polimérico soluble en agua de la reacción de epiclorohidrina y poliamida derivada de polialquilenpoliamina y ácidos carboxílicos dibásicos alifáticos que contienen de 2 a 10 átomos de carbono. Las poliaminoamidas preferentes para la presente invención se producen por reacción de un ácido dicarboxílico, o un derivado del mismo, con una polialquilenpoliamina que contiene de dos a cuatro grupos alquileo que tienen de dos a cuatro carbonos, dos grupos amina primaria, y de uno a tres grupos amina secundaria. Los derivados de ácido dicarboxílico adecuados para la preparación de las poliaminoamidas incluyen ésteres, anhídridos, y haluros de ácido. Se ha descubierto que las resinas de este tipo confieren resistencia húmeda al papel independientemente de que se preparen en condiciones ácidas, básicas o neutras. Además, tales resinas son adecuadas para las fibras de celulosa de modo que se pueden aplicar de forma económica a las mismas mientras las fibras están en las suspensiones acuosas diluidas de la consistencia utilizada en las plantas de producción de papel.

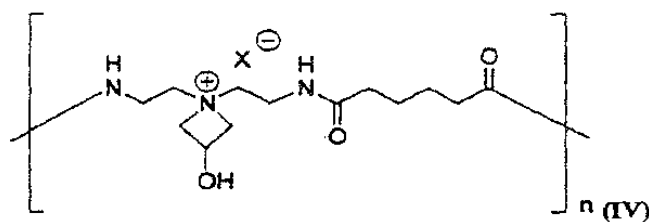
En la preparación de las resinas catiónicas contempladas para el uso en la presente memoria, el ácido carboxílico dibásico reacciona en primer lugar con la polialquilenpoliamina, en unas condiciones tales para la producción de una poliamida soluble en agua, que a continuación reacciona con epihalohidrina para formar una resina que contiene unidades recurrentes que tienen generalmente la estructura de fórmula (III):



$R^3 = \text{alquilo } C_1 \text{ a } C_{18}, \text{ preferentemente } CH_3$ (III)

5 en la que z es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 2 a 10, m es un número entero de 1 a 4, n es un número entero de 1 a 8, e y es un número entero de 2 a 10000, preferentemente de 5 a 3000. El contraión negativo X^- representa un anión sencillo, que no está unido de forma covalente a la cadena del polímero. Generalmente, X^- es un ion cloruro, que se puede intercambiar por otros aniones, por ejemplo, ion hidrogenosulfato e ion sulfato.

Una resina preferente de fórmula (III) que se puede tratar de acuerdo con el proceso de la presente invención es una resina de PAE que tiene la estructura de fórmula (IV):



10 en la que n es un número entero de 2 a 10000, preferentemente de 5 a 3000. El átomo de nitrógeno cuaternario tetrasustituido se carga positivamente y por lo tanto es catiónico. El átomo de nitrógeno es parte de un anillo de 4 miembros (es decir, un grupo 3-hidroxiazetidinio). También coexisten otras unidades de polímero sin carga a lo largo de las cadenas de polímero de este tipo de resinas. Incluso aunque también estuvieran presentes en el polímero unos pocos grupos con carga negativa (es decir, aniónicos), la carga neta a lo largo de la cadena de polímero es positiva. El contraión negativo X^- representa un anión sencillo, que no está unido de forma covalente a la cadena del polímero. Generalmente, X^- es un ion cloruro, que se puede intercambiar por otros aniones, por ejemplo, ion hidrogenosulfato e ion sulfato.

15 Los ácidos dicarboxílicos que se pueden usar en la preparación de resinas de PAE que se van a tratar de acuerdo con el proceso de la presente invención son ácidos carboxílicos dibásicos alifáticos saturados que contienen de 2 a 10 átomos de carbono tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, y similares. Son preferentes los ácidos dibásicos saturados y los derivados de los mismos que tienen de 3 a 8 átomos de carbono en la cadena alifática que conecta los dos restos carboxilato, tales como ácido adípico, adipato de dimetilo, ácido glutárico, y glutarato de dimetilo. También se pueden utilizar las mezclas de dos o más ácidos carboxílicos dibásicos saturados. También se pueden utilizar en la presente invención los derivados de los ácidos carboxílicos dibásicos, tales como ésteres, semiésteres, haluros de ácido, y anhídridos, tales como adipato del dimetilo, adipato de dietilo, glutarato de dimetilo, glutarato de dietilo, succinato de dimetilo, y succinato de dietilo. También se pueden utilizar las mezclas de dos o más derivados de ácidos carboxílicos dibásicos, así como las mezclas de uno o más derivados de ácidos carboxílicos dibásicos con ácidos carboxílicos dibásicos.

Las polialquilenpoliaminas que se pueden utilizar en la preparación de las resinas de PAE que se van a tratar de acuerdo con el proceso de la presente invención incluyen polietilenpoliaminas, polipropilenpoliaminas, polibutilenpoliaminas, polipentilenpoliaminas, polihexilenpoliaminas, etc. y se pueden emplear sus mezclas. Las polietilenpoliaminas representan una clase económicamente preferente. Además de las poliaminas tales como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y dipropilentriamina, que se pueden obtener de forma razonablemente pura, se pueden utilizar mezclas y diversos materiales de poliamina en bruto en la preparación de las resinas PAE que se van a tratar de acuerdo con el proceso de la presente invención. Por ejemplo, la mezcla de polietilenpoliaminas obtenidas por reacción de amoníaco y dicloruro de etileno, refinadas sólo para la retirada de cloruros, agua, amoníaco en exceso, y etilendiamina, es un material de partida satisfactorio. De esta manera, el término "polialquilenpoliamina" se refiere a, e incluye cualquiera de las polialquilenpoliaminas a las que se ha hecho referencia anteriormente o una mezcla de tales polialquilenpoliaminas y de los derivados de las mismas. Las poliaminas adicionales adecuadas para la preparación de resinas PAE que se van a tratar de acuerdo con el proceso de la presente invención incluyen: bis-hexametilentriamina (BHMT), metilbisaminopropilamina (MBAPA), y otras polialquilenpoliaminas (por ejemplo, espermina, espermidina). Preferentemente, las poliaminas son dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y dipropilentriamina.

Es deseable, en algunos casos, aumentar el espaciado de los grupos amina secundaria en la molécula de poliamida para cambiar la reactividad del complejo poliamida-epiclorohidrina. Esto se puede conseguir mediante la sustitución de una diamina tal como etilendiamina, propilendiamina, hexametildiamina y similares por una parte de polialquilenpoliamina. Para este propósito, se puede reemplazar hasta 80% de polialquilenpoliamina por una cantidad molecularmente equivalente de diamina. Normalmente, un reemplazo menor o igual a 50% sirve para este propósito. También son adecuados los ácidos aminocarboxílicos que contienen al menos tres átomos de carbono (por ejemplo, ácido 6-aminohexanoico) o las lactamas de los mismos (por ejemplo, caprolactama) para su uso en el aumento del espaciado en la presente invención.

Para la preparación del prepolímero a partir de diácido y polialquilenpoliamina, se calienta una mezcla de reactivos preferentemente a una temperatura de 125°C a 200°C durante preferentemente de 0,5 a 4 horas a presión atmosférica. Cuando se emplea una presión reducida, se pueden utilizar temperaturas inferiores tales como de 75°C a 150°C. Esta reacción de policondensación produce agua como producto secundario, que se retira por destilación. Al final de esta reacción, el producto resultante se puede disolver en agua con una concentración de 50% en peso total de sólidos de polímero.

Cuando se usa un diéster en lugar de un diácido, la prepolimerización se puede llevar a cabo a una temperatura inferior, preferentemente de 100°C a 175°C a presión atmosférica. En este caso el producto secundario es un alcohol, dependiendo el tipo de alcohol de la identidad del diéster. Por ejemplo, cuando se emplea un éster de dimetilo el producto secundario de alcohol es metanol, mientras que el producto secundario obtenido a partir de un éster de dietilo será etanol. Cuando se emplea una presión reducida, se pueden usar temperaturas inferiores tales como de 75°C a 150°C.

En la conversión de la poliamida, como se ha descrito anteriormente, en una resina termoestable catiónica, se hace reaccionar con epihalohidrina, preferentemente epiclorohidrina, a una temperatura superior a 0°C, preferentemente de 15°C a 100°C, preferentemente de 20°C a 80°C, preferentemente de 25°C a 70°C, o preferentemente de 35°C a 70°C hasta que la viscosidad de una solución de sólidos al 20% a 25°C haya alcanzado C o superior en la escala Gardner Holdt. Los agentes de endurecimiento para las formulaciones adhesivas de madera pueden tener una viscosidad de Gardner Holdt de A o B. Esta reacción se lleva a cabo preferentemente en solución acuosa para moderar la reacción. Aunque no es necesario, se puede realizar un ajuste de pH para aumentar o disminuir el grado de reticulación.

Cuando se alcanza la viscosidad deseada, se puede añadir la cantidad suficiente de agua para ajustar el contenido de sólidos de la solución de resina a la cantidad deseada, es decir, 15% en peso más o menos. El producto se puede enfriar a 25°C y a continuación estabilizar por adición de suficiente ácido para reducir el pH a menos de 6, preferentemente menos de 5, o preferentemente menos de 4 para permitir su almacenamiento con una mejora de la estabilidad de la gelificación. Se puede usar cualquier ácido orgánico o inorgánico adecuado para estabilizar el producto tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido fosfórico, y ácido acético. Los ácidos que no contienen halógenos, tales como el ácido sulfúrico, son preferentes.

Para los agentes de resistencia húmeda, mientras que se pueden utilizar resinas de PAE formadas en una reacción poliamida/epihalohidrina que tiene una proporción molar de epihalohidrina con respecto al grupo amina secundaria mayor de 2,0, es preferente que la proporción molar sea menor de 1,5, preferentemente menor de 1,4. Como ejemplo, para una poliamida preparada con una proporción molar de 1,0 : 1,0 de ácido adípico : dietilentriamina, se usa la siguiente fórmula para calcular la proporción molar de epiclorohidrina con respecto al grupo amina secundaria: $(F11/92,5)/(F9/213,3)$, en la que F11 es el peso de epiclorohidrina (base del 100%) y F9 es el peso seco de poli(ácido nítrico-co-dietilentriamina).

Se pueden tratar de acuerdo con los procesos de la presente invención las resinas de PAE que tienen niveles bajos o altos de azetidinio. Para tener una elevada eficacia como agente de resistencia húmeda, se maximiza preferentemente el nivel de azetidinio de una PAE. De esta manera, el nivel de azetidinio de las resinas de PAE

5 tratadas de acuerdo con el proceso de la presente invención puede ser mayor de 35% en moles, preferentemente mayor de 40% en moles, más preferentemente mayor de 45% en moles, lo más preferentemente mayor de 50% en moles, con intervalos preferentes de 40% en moles a 80% en moles, de 40% en moles a 75% en moles, de 45% en moles a 75% en moles, de 45% en moles a 70% en moles, o de 50% en moles a 75% en moles. El porcentaje molar de azetidinio y de otras especies se puede determinar por RMN ¹³C.

10 En el caso de los agentes de crepado, es preferente que la resina de PAE comprenda una resina formada en una reacción poliamida/epihalohidrina que tenga una proporción molar de epihalohidrina con respecto al grupo amina secundaria menor de 0,50, más preferentemente menor de 0,25, e incluso puede ser inferior a 0,1, con un límite inferior preferente de 0,05. Además, los agentes de crepado de acuerdo con la presente invención no necesitan tantas funcionalidades de reticulación como los agentes de resistencia húmeda, y por lo tanto pueden tener un nivel de azetidinio más bajo que los agentes de resistencia húmeda. De esta manera, el nivel de azetidinio preferente de los agentes de crepado es menor de 10% en moles, con un intervalo preferente de 5% en moles a 10% en moles. El porcentaje molar de azetidinio y de otras especies se puede determinar por RMN ¹³C.

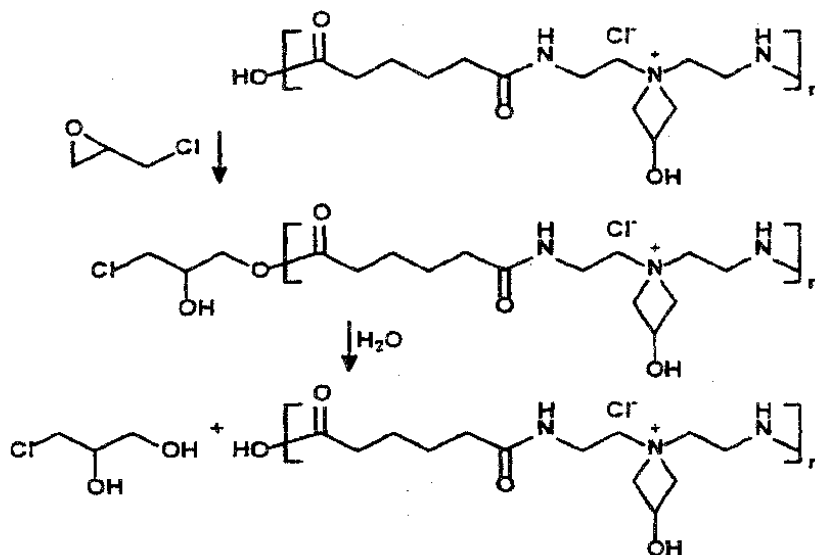
15 Para los agentes de crepado derivados de prepolímeros que contienen la funcionalidad amina terciaria, el agente de crepado tendrá preferentemente un contenido de aminohalohidrina cuaternaria, por ejemplo aminoclorohidrina, menor de 30% en moles, mientras que los agentes de resistencia húmeda de acuerdo con la presente invención tienen preferentemente un contenido de aminohalohidrina cuaternaria, por ejemplo aminoclorohidrina, mayor de 30% en moles. Además, sin el deseo de quedar ligado a teoría alguna, se cree que los compuestos de amina secundaria, tales como dietilentriamina, forman grupos azetidinio, mientras que los compuestos de tipo amina terciaria, tales como metil bis(3-aminopropil) amina, forman grupos aminoclorohidrina cuaternaria. Los ejemplos de compuestos de tipo amina terciaria incluyen, pero no se limitan a, el producto de reacción del ácido adípico y metil bis(3-aminopropil) amina, que da como resultado un prepolímero de amina terciaria. Este prepolímero se usa para preparar una resina basada en amina terciaria que contiene grupos aminohalohidrina cuaternaria.

25 Las resinas de poliamina-epihalohidrina, o las composiciones de las mismas, preparadas mediante el proceso de la presente invención se pueden utilizar sin un tratamiento posterior. Sin embargo, las resinas de poliamina-epihalohidrina o las composiciones que comprenden al menos una resina de poliamina-epihalohidrina se pueden tratar mediante varios procesos anteriores y/o posteriores al proceso de separación de membrana de la presente invención. Por ejemplo, las resinas de poliamina-epihalohidrina o las composiciones que comprenden al menos una resina de poliamina-epihalohidrina se pueden tratar mediante un proceso para retirar de la solución de resina las especies de AOX tales como epihalohidrinas y productos secundarios de epihalohidrina, por ejemplo, epiclorohidrina y productos secundarios de epiclorohidrina, por ejemplo, DCP y CPD. Sin limitación de los tratamientos o de las resinas que se pueden utilizar, las resinas de poliamina-epihalohidrina, o las composiciones de las mismas se pueden tratar antes y/o después del proceso de separación de membrana de la presente invención con una columna de intercambio iónico básico, tal como se desvela en el documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 30 5.516.885 y en el documento de Patente WO 92/22601; con adsorción sobre carbono, tal como se desvela en el documento de Patente WO 93/21384; extracción con, por ejemplo, acetato de etilo, tal como se desvela en el documento de Registro de Invención Legal de los Estados Unidos de América H1613; o biodeshalogenación, tal como se desvela en el documento de Patente WO 96/40967; en los documentos de Patente de los Estados Unidos de América números 5.470.742; 5.843.763; 5.972.691; 5.871.616; y en el documento de Solicitud de Patente de los 35 Estados Unidos de América con Número de Serie 09/629.629. Además, se puede llevar a cabo cualquier combinación de procesos de reducción o retirada de especies formadoras de CPD como se desvela en los documentos de Patente de los Estados Unidos de América números 6.554.961; 7.175.740; 7.081.512; y en los documentos de Solicitud de Patente de los Estados Unidos de América con Números de Serie 09/592.681, 09/363.224, y 09/330.200, en las resinas de PAE, o en las composiciones de las mismas antes y/o después de 40 someter tales resinas o composiciones que comprenden al menos una de tales resinas al proceso de separación de membrana de la presente invención.

Antes o después de someterse al proceso de separación de membrana de la presente invención, las resinas de PAE, o las composiciones de las mismas se pueden tratar con un agente básico para reducir o retirar las especies formadoras de CPD. Además, se puede usar un tratamiento ácido después del tratamiento básico para proporcionar un aumento de la estabilidad de gelificación. Además, antes o después de someterse al tratamiento básico, las resinas de PAE, o las composiciones de las mismas se pueden tratar mediante intercambio iónico básico, intercambio iónico, biodeshalogenación o adsorción sobre carbono. Asimismo, antes o después de someterse al 45 tratamiento ácido, las resinas de PAE, o las composiciones de las mismas se pueden tratar mediante intercambio iónico básico, intercambio iónico, biodeshalogenación, o absorción sobre carbono. Cuando se combina con un tratamiento básico, la resina resultante puede tener niveles muy bajos de especies formadoras de CPD, también conocidas como CPD unido a polímero (PB-CPD), además de niveles muy bajos de DCP, CPD y cloruro. La combinación del proceso de separación de membrana y de los tratamientos básicos puede proporcionar un producto de menor coste y/o con una mejora adicional de rendimiento. Además, tal combinación proporcionará niveles bajos de PB-CPD además de niveles muy bajos de DCP, CPD y cloruro incluso cuando la proporción de epiclorohidrina con respecto a amina sea mayor de 1,10:1,0. En lo que se refiere a las especies formadoras de CPD, sin quedar limitado por teoría alguna, se cree que los grupos ácidos de, por ejemplo, las poliaminopoliamidas, reaccionan con 50 epiclorohidrina durante la producción de, por ejemplo, resinas de poliaminopoliamida-epiclorohidrina, para formar en el esqueleto de la resina una pequeña cantidad de especies de éster de clorohidroxiopropilo (a las que se hace

referencia en lo sucesivo en la presente memoria como éster de CPD). La hidrólisis del éster de CPD tras el envejecimiento podría proporcionar CPD y regenerar el grupo ácido. La Figura 1 muestra la formación y la hidrólisis de este éster de CPD.

Figura 1.



5

Si las resinas de PAE, o las composiciones de las mismas se tratan con al menos un agente básico antes o después de someterse al proceso de separación de membrana de la presente invención, el al menos un agente básico se añade a la al menos una resina de PAE o a la composición de la misma en condiciones adecuadas para conseguir una hidrólisis suficiente de las especies formadoras de CPD en la al menos una resina de PAE o en la composición de la misma. Preferentemente, las condiciones de tiempo, temperatura, pH, viscosidad inicial, contenido de sólidos, y proporción de epihalohidrina con respecto a amina de la resina de PAE se equilibran para permitir la reacción de hidrólisis mientras se minimiza la degradación del rendimiento de la al menos una resina de PAE o de la composición de la misma, tal como la eficacia de resistencia húmeda, y se previene el aumento no deseado de la viscosidad de la resina. La hidrólisis de las especies formadoras de CPD también se puede llevar a cabo con concentraciones de sólidos elevadas mediante el equilibrado de las condiciones de tiempo, temperatura, pH, viscosidad inicial, contenido de sólidos y proporción de epihalohidrina con respecto a amina de la resina de PAE.

Se debe observar que la viscosidad de la al menos una resina de PAE o de la composición de la misma puede aumentar o disminuir a partir del valor inicial de viscosidad durante el tratamiento básico, y puede permanecer siendo la misma o básicamente la misma dependiendo de las condiciones de reacción como se ha indicado anteriormente. Por ejemplo, con agentes de resistencia húmeda, es normalmente preferente, pero no se limita a, que la viscosidad se mantenga o disminuya a partir del valor de viscosidad inicial en la parte inicial del tiempo de tratamiento y a continuación se mantenga o aumente a la viscosidad deseada al final del tiempo de tratamiento. Por ejemplo, con una resina que tenga una viscosidad Brookfield inicial de 100 a 300 mPa.s y de 20% a 22% en peso de sólidos activos, es preferente que las condiciones se seleccionen de modo que después del tratamiento cáustico, la viscosidad de la resina se mantenga o disminuya estando los sólidos activos entre 18% y 20% en peso.

Con respecto a lo anterior, es preferente minimizar o al menos equilibrar las reacciones secundarias, tales como la descomposición polimérica o el aumento de peso molecular para que la viscosidad de la mezcla de reacción se mantenga por debajo del valor de viscosidad que no permitiría que la reacción transcurriera. Preferentemente, la viscosidad se mide usando un Viscosímetro Programable Brookfield LVDV-II+ a 25°C, o un equivalente tal como Spindle LV2 Brookfield DV II+ a 60 o 100 rpm, dependiendo de la viscosidad. Para el viscosímetro programable, el procedimiento usado se basa en el Manual de Instrucciones de Operación N° M/97-164. Este viscosímetro determinará la viscosidad sólo si se usan el eje y la velocidad de giro correctos para la viscosidad de la muestra de acuerdo con el manual de instrucciones.

Se debe observar de forma adicional que se pueden variar las condiciones, preferentemente temperatura, pH y concentración del agente básico, durante la reacción. Por ejemplo, si la viscosidad de la mezcla de reacción aumenta a una cantidad que es mayor que la deseada, la temperatura se puede disminuir.

La temperatura del tratamiento básico puede ser al menos 20°C, de 25°C a 65°C, de 30°C a 60°C, de 35°C a 55°C, y preferentemente de 35°C a 50°C. El tiempo de reacción puede ser de 5 minutos a 3 horas, de 10 minutos a 2 horas, y de 20 minutos a 1 hora. El pH puede variar entre 9,5 y 13, entre 10 y 12,5, entre 10,5 y 13,5 y preferentemente entre 10,5 y 12,5. Los valores de pH preferentes se miden en el intervalo de temperatura preferente de 35°C a 50°C. Los valores de pH preferentes se miden después de 5 minutos de la adición del agente básico.

40

Preferentemente, se permite que el pH disminuya durante el tratamiento básico.

Se pueden usar para el tratamiento básico las bases tanto orgánicas como inorgánicas. Una base se define como cualquier aceptor de protones (véase *Advanced Organic Chemistry, Tercera Ed.*; Jerry March; John Wiley & Sons; Nueva York, 1985, pp. 218-36.). Las bases típicas incluyen hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, trialkilaminas, hidróxidos de tetraalkilamonio, amoniaco, aminas orgánicas, sulfuros de metales alcalinos, sulfuros de metales alcalinotérreos, alcóxidos de metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalinotérreos, y fosfatos de metales alcalinos, tales como fosfato sódico y fosfato potásico. Preferentemente, la base será un hidróxido de metales alcalinos, tal como hidróxido de litio, hidróxido sódico e hidróxido potásico, o un carbonato de metales alcalinos, tal como carbonato sódico y carbonato potásico. Más preferentemente, la base comprende bases inorgánicas, que incluyen hidróxido sódico, hidróxido potásico, y las combinaciones de los mismos, que son especialmente preferentes por su bajo coste y comodidad.

De esta manera, la presente invención también se refiere al proceso de la presente invención que comprende (c) el tratamiento del retenido con al menos un agente básico en condiciones para la reducción y/o la retirada de las especies formadoras de CPD, en el que la composición resultante produce menos de 250 ppm en base seca de CPD cuando se almacena a pH 1 durante 24 horas a 50°C. El permeado resultante de (b) comprende menos de un 5% en peso del componente activo de dicha al menos una resina de poliamina-epihalohidrina.

La presente invención se refiere de forma adicional al proceso de la presente invención que comprende, anterior a la etapa (a), una etapa (0) de tratamiento de al menos una resina de poliamina-epihalohidrina con al menos un agente básico en condiciones para la reducción y/o la retirada de especies formadoras de CPD, en el que el retenido produce menos de 250 ppm en base seca de CPD cuando se almacena a pH 1 durante 24 horas a 50°C.

Después del tratamiento básico, se emplea preferentemente un tratamiento ácido como se describe en el documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 7.081.512, que se incorpora por completo como referencia en la presente memoria. La temperatura puede ser al menos 35°C, preferentemente de 40°C a 65°C, incluso más preferentemente de 45°C a 70°C, incluso más preferentemente de 50°C a 70°C, incluso más preferentemente de 50°C a 65°C. El tiempo de reacción puede ser de 20 minutos a 5 horas, preferentemente de 30 minutos a 4 horas, más preferentemente de 40 minutos a 3 horas, más preferentemente de 50 minutos a 2,5 horas. La temperatura y el tiempo de tratamiento preferentes están relacionados de forma inversa. Si la se disminuye temperatura de tratamiento, el tiempo de tratamiento se aumenta preferentemente. Es preferente que la mayor cantidad de la funcionalidad epóxido formada en el proceso de tratamiento básico se convierta en funcionalidad clorohidrina en el proceso de tratamiento ácido.

De esta manera, la presente invención se refiere adicionalmente al proceso de la presente invención que comprende (a) la carga de un aparato de separación de membrana con una composición acuosa que comprende al menos una resina de poliamina-epihalohidrina; (b) la separación de dicha composición acuosa en un permeado y un retenido mediante su paso a través de la membrana de dicho aparato de separación de membrana, en la que dicho retenido comprende una composición acuosa que comprende al menos una resina de poliamida-epihalohidrina que tiene niveles más bajos de residuos sobre la misma base de componente activo que la composición acuosa de (a) y en la que dicho permeado comprende residuos retirados de la composición acuosa de (a); (c) el tratamiento del retenido con al menos un agente básico en unas condiciones para conseguir al menos uno de los efectos de reducción y retirada de las especies formadoras de CPD, en el que la composición resultante produce menos de 250 ppm en base seca de CPD cuando se almacena a pH 1 durante 24 horas a 50°C; y (d) el tratamiento de la composición resultante de (c) con al menos un agente ácido en condiciones suficientes para obtener una composición de gelificación de almacenamiento estable.

La presente invención se refiere de forma adicional al proceso de la presente invención que comprende (a) el tratamiento de al menos una resina de poliamina-epihalohidrina con al menos un agente básico en condiciones para la reducción y/o la retirada de especies formadoras de CPD, (b) el tratamiento de la al menos una resina de poliamina-epihalohidrina tratada con base de (a) con al menos un agente ácido en condiciones suficientes para obtener una composición de gelificación de almacenamiento estable, (c) la carga de un aparato de separación de membrana con una composición acuosa que comprende la al menos una resina de poliamina-epihalohidrina tratada con ácido de (b), y (d) la separación de dicha composición acuosa en un permeado y un retenido mediante su paso a través de la membrana de dicho aparato de separación de membrana, en la que dicho retenido comprende una composición acuosa que comprende al menos una resina de poliamina-epihalohidrina que tiene niveles más bajos de residuos sobre la misma base de componente activo que la composición acuosa de (c), en la que dicho permeado comprende residuos retirados de la composición acuosa de (c), y en la que el retenido produce menos de 250 ppm en base seca de CPD cuando se almacena a pH 1 durante 24 horas a 50°C.

El pH del tratamiento ácido se puede variar de 1,5 a 3,5, de 1,8 a 3,5, preferentemente de 1,8 a 3,2, preferentemente de 2,0 a 3,0, incluso más preferentemente de 2,2 a 2,8. Los valores de pH preferente se miden a 25°C. El pH preferente del tratamiento ácido depende de la viscosidad deseada de la resina. A medida que el pH del tratamiento ácido aumenta, dentro de los intervalos preferentes, la viscosidad aumenta. Sin el deseo de quedar ligado a teoría alguna, esta relación entre pH y viscosidad durante el proceso del tratamiento ácido se debe al equilibrio de las reacciones de reticulación con las reacciones que degradan la viscosidad del polímero. Es preferente que el valor de

pH se mantenga durante el tratamiento mediante la adición periódica o continua del agente ácido. Tanto los ácidos orgánicos como los inorgánicos se pueden usar en la presente invención en la presente memoria. Un ácido se define como cualquier donador de protones (véase *Advanced Organic Chemistry, Tercera Ed.*; Jerry March; John Wiley & Sons; Nueva York, 1985, pp. 218-36.). Los ácidos adecuados incluyen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido fosfórico, y ácido acético. Son preferentes los ácidos que no contienen halógenos, tales como el ácido sulfúrico.

Las resinas de poliamina-epihalohidrina, y las composiciones de las mismas, preparadas de acuerdo con los procesos de la presente invención tienen niveles reducidos de halógenos orgánicos adsorbibles (AOX). El contenido inicial de AOX de las resinas de poliamina-epihalohidrina, o de las composiciones de las mismas, tratadas de acuerdo con el proceso de la presente invención se puede reducir a menos de 75% del contenido inicial, preferentemente menos de 60% del contenido inicial, preferentemente menos de 50% del contenido inicial, preferentemente menos de 40% del contenido inicial, preferentemente menos de 30% del contenido inicial, preferentemente menos de 20% del contenido inicial, preferentemente menos de 10% del contenido inicial de AOX de la resina no tratada sobre la misma base de sólidos activos. Se puede usar un instrumento de Mitsubishi Kasei Corporation (modelo TOX-10Σ) para el análisis de AOX, usando el procedimiento descrito en el manual de operación.

Las resinas de poliamina-epihalohidrina, y las composiciones de las mismas, preparadas de acuerdo con los procesos de la presente invención son capaces de permanecer almacenadas sin la formación indebida de CPD. La cantidad de CPD presente se puede determinar de acuerdo con el siguiente Ensayo Ácido. Un envase que contiene un agitador se carga con una parte de la resina de poliamina-epihalohidrina o de la composición de la misma. El pH se ajusta a 1,0 con ácido sulfúrico al 96% en peso. El envase se cierra y se coloca en un baño de agua a 50°C y se mantiene a 50°C con agitación. Se retira una alícuota del envase tras 24 horas y se analiza mediante cromatografía de gases (GC) de la forma descrita posteriormente para determinar la cantidad de CPD presente.

Las resinas de poliamina-epihalohidrina, y las composiciones de las mismas, preparadas de acuerdo con los procesos de la presente invención se pueden usar para preparar composiciones tales como agentes de resistencia húmeda, agentes de resistencia en seco, adhesivos de crepado, y otras composiciones adhesivas. Estas composiciones se pueden usar para preparar diversos productos de papel. De esta manera, la presente invención se refiere de forma adicional a composiciones, tales como agentes de resistencia húmeda, agentes de resistencia en seco, adhesivos de crepado, y otras composiciones adhesivas que comprenden resinas de poliamina-epihalohidrina, y composiciones de las mismas, preparadas de acuerdo con los procesos de la presente invención. La presente invención también se refiere a productos de papel que comprenden resinas de poliamina-epihalohidrina, y composiciones de las mismas, preparadas de acuerdo con los procesos de la presente invención.

El proceso para la fabricación de papel usando una resina que comprende al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o una composición de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención comprende: (a) la provisión de una suspensión acuosa de pulpa; (b) la adición a la suspensión acuosa de pulpa de al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o una composición de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención; y (c) el laminado y secado de la suspensión acuosa de pulpa producida en (b) para obtener papel. La suspensión acuosa de pulpa de la etapa (a) del proceso se obtiene por medios bien conocidos en la técnica, tales como procesos conocidos de preparación de pulpa mecánicos, químicos, y semiquímicos, etc. Normalmente, después de la molienda mecánica y/o la etapa química de preparación de pulpa, la pulpa se lava para retirar los productos químicos residuales en la pulpa y solubilizar los componentes de la madera. Se puede utilizar la fibra de pulpa blanqueada o sin blanquear en el proceso de la presente invención. Las fibras de pulpa reciclada también son adecuadas para su uso. En (b), se añade a la suspensión de pulpa al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o una composición de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención en una cantidad mínima preferente de 0,1% en peso, más preferentemente 0,2% en peso, basado en el peso seco de pulpa. La cantidad máxima preferente de resina es 5% en peso, más preferentemente 3% en peso y lo más preferentemente 1,5% en peso. La al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o la composición de la misma, se añade normalmente en forma de una composición acuosa. Además, se pueden añadir otros materiales usados normalmente en el papel en cantidades bien conocidas en la técnica, incluyendo agentes de encolado, pigmentos, alumbre, agentes de brillo, tintes, y agentes de resistencia húmeda. (c) se lleva a cabo de acuerdo con procedimientos bien conocidos por los expertos en la materia de la fabricación de papel.

Los productos de papel que comprenden al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o una composición de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención son capaces de permanecer almacenados sin la formación indebida de CPD. Tales productos de papel pueden tener niveles iniciales bajos de CPD y pueden mantener estos niveles bajos durante un periodo prolongado de tiempo de almacenamiento. Los productos de papel producidos con un nivel de adición de 1% en peso de al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o de una composición de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención, pueden contener menos de 600 partes por billón (ppb) de CPD, más preferentemente menos de 300 ppb de CPD, más preferentemente menos de 200 ppb de CPD, más preferentemente menos de 100 ppb de CPD, incluso más preferentemente menos de 50 ppb de CPD e incluso más preferentemente menos de 10 ppb de CPD, e incluso más preferentemente menos de 1 ppb de CPD cuando se almacenan durante periodos de 2 semanas, preferentemente al menos 6 meses, e incluso más preferentemente al menos un año.

Además, los productos de papel producidos con un nivel de adición de 1% en peso de al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o de una composición de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención pueden tener un incremento en el contenido de CPD de menos de 300 ppb, más preferentemente menos de 200 ppb de CPD, más preferentemente menos de 100 ppb de CPD, incluso más preferentemente menos de 50 ppb de CPD, incluso más preferentemente menos de 10 ppb de CPD, e incluso más preferentemente menos de 1 ppb de CPD cuando se almacenan durante periodos de 2 semanas, más preferentemente al menos 6 meses, e incluso más preferentemente un año. En otras palabras, los productos de papel producidos con al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o una composición de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención tienen estabilidad de almacenamiento y no generarán un contenido excesivo de CPD en los productos de papel cuando se almacenan durante solamente un día o durante periodos de tiempo mayores de un año. Las resinas de poliamina-epihalohidrina, o las composiciones de las mismas, preparadas mediante el proceso de la presente invención exhiben únicamente una formación mínima de CPD en productos de papel, por ejemplo, de calidad de cartón de embalaje, y de calidad de pañuelos y toallas, particularmente los productos de papel expuestos a ambientes acuosos, especialmente ambientes acuosos calientes, por ejemplo, bolsas de té, filtros de café, etc. El papel se puede producir por adición de al menos una resina de PAE, o una composición de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención con un nivel de adición distinto de 1% en peso, pero se debería corregir el contenido de CPD para dicho nivel de adición. Por ejemplo, para un producto de papel producido por la adición de resina con un nivel de adición de 0,5% en peso que tiene un contenido medido de CPD de 50 ppb, el CPD corregido sobre la base de un nivel de adición de 1% en peso será de 100 ppb (50 ppb/nivel de adición del 0,5%).

Para medir CPD en los productos de papel, el producto de papel se extrae con agua de acuerdo con el método descrito en el estándar Europeo EN 647, fechado en octubre de 1993. A continuación se disuelven 5,80 g de cloruro sódico en 20 ml del extracto acuoso. El extracto acuoso salino se transfiere a una columna Extrelut de 20 g de capacidad y se deja que se sature la columna durante 15 minutos. Después de tres lavados con 3 ml de acetato de etilo y de la saturación de la columna, la columna Extrelut se eluye hasta que se hayan recuperado 300 ml de eluyente en aproximadamente una hora. Los 300 ml de extracto de acetato de etilo se concentran hasta aproximadamente 5 ml usando un aparato concentrador Kuderna-Danish de 500 ml. Si fuera necesario, se realiza una concentración adicional usando un aparato micro Kuderna-Danish. El extracto concentrado se analiza mediante GC usando el procedimiento y la instrumentación que se describen en la sección de Ejemplos.

Las tiras de fibra se pueden crepar usando las resinas de poliamina-epihalohidrina, o las composiciones de las mismas, preparadas mediante el proceso de la presente invención, como adhesivos de crepado mediante: (1) la aplicación de un adhesivo de crepado que comprende al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o una composición de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención a una superficie de secado para la tira o a la tira; (2) la presión de la tira de fibra contra la superficie de secado para efectuar la adhesión de la tira a la superficie de secado; y (3) la retirada de la tira de las superficies de secado con un dispositivo de crepado tal como una rasqueta para crepar la tira de fibra. En (1), el adhesivo de crepado se aplica preferentemente a la superficie de secado de la tira. La tira de fibra preferente es una tira de celulosa. Preferentemente, el adhesivo de crepado se aplica en una solución acuosa que contiene de 0,1% en peso a 10% en peso de la resina o de la composición de resina, más preferente de 0,25% en peso a 5% en peso, y lo más preferentemente de 0,5% en peso a 2% en peso. Sobre una base de peso seco, se usa una cantidad mínima de 0,001% en peso, más preferentemente 0,005% en peso, y lo más preferentemente 0,01% en peso basado en el peso seco de la pulpa o del papel de crepado. Preferentemente, la cantidad máxima de adhesivo de crepado usada es 2% en peso, más preferentemente 1% en peso, y lo más preferentemente 0,5% en peso. La superficie de secado usada más habitualmente en las operaciones de crepado comercial es un secador Yankee, y en la mayoría de las ocasiones la composición acuosa de adhesivo se aplica al cilindro o al tambor de crepado mediante pulverización. De forma alternativa, se puede añadir por aplicación a la tira de fibra, preferentemente mediante pulverización. En el caso de tiras de celulosa, es decir, papel, el adhesivo de crepado se puede añadir en el extremo húmedo de la máquina de papel mediante la aplicación a la tira húmeda. En algunas situaciones es posible añadir el adhesivo de crepado a la pulpa antes de la formación de la hoja. Se pueden usar otros ingredientes, en particular agentes que modifican la adhesión de la tira a la superficie de secado, en combinación con los adhesivos de crepado que comprenden al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o una composición de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención. Tales agentes, también conocidos como agentes de liberación o plastificantes, incluyen polioles solubles en agua, glicoles, polietilenglicoles, azúcares, oligosacáridos, y aceites de hidrocarburos.

Los adhesivos de crepado que comprenden al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o una composición de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención, se pulverizan generalmente sobre la superficie del cilindro o del tambor de crepado, normalmente en forma de una solución o dispersión acuosa. Esto mejora la transferencia de calor, permitiendo un secado más eficaz de la hoja. Si el suministro del pulpa se pega con demasiada fuerza al cilindro de crepado, se pueden pulverizar agentes de liberación sobre el cilindro. Los agentes de liberación son típicamente aceites de hidrocarburos. Estos agentes ayudan a la liberación uniforme de la tira de tejido con la cuchilla de crepado, y también lubrican y protegen la cuchilla de un desgaste excesivo.

Las composiciones adhesivas se pueden preparar por combinación de al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o de una composición de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención, con una proteína y/o lignina. Las fuentes adecuadas de proteína incluyen proteína de soja, harina de sangre, harina de plumas, queratina, gelatina, colágeno, gluten, y caseína. La proteína se puede tratar previamente o modificar para

mejorar su solubilidad, dispersabilidad y/o reactividad. El documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 7.252.735 y el documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 7.060.798 desvelan los métodos de modificación de proteínas y su incorporación a un adhesivo. La fuente preferente de proteína es la soja. La proteína de soja se puede obtener habitualmente en forma de harina de soja (aproximadamente 50% en peso de proteína, en base seca), concentrado de proteína de soja (aproximadamente 65% en peso de proteína, en base seca), y aislado de proteína de soja (SPI, aproximadamente al menos 85% en peso de proteína, en base seca). Si se usa lignina, puede ser una lignina industrial tal como lignina Kraft, obtenida en el proceso Kraft de fabricación de pulpa de celulosa a partir de madera.

La combinación de al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o de las composiciones de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención, y proteína y/o lignina se prepara en forma de una mezcla acuosa en la que los componentes se combinan y se mezclan con agua de dilución adicional si fuera necesario. Se pueden incluir otros aditivos en la formulación adhesiva tales como diluyentes, modificadores de la viscosidad, desespumantes, biocidas, y cargas tales como harina de trigo, harina de corteza de árbol, harina de cáscara de nuez, y harina de mazorca de maíz. Los componentes de la formulación adhesiva se combinan en un mezclador adecuado y se agitan hasta que se obtiene una mezcla homogénea. Las composiciones adhesivas se preparan típicamente con un contenido de sólidos en el intervalo de 5% a 75% en peso, más preferentemente en el intervalo de 10% a 60% en peso, y lo más preferentemente en el intervalo de 20% a 50% en peso. La proporción más eficaz de resina con respecto a proteína y/o lignina en la composición adhesiva dependerá del sustrato que se va a unir, del tipo de proteína y/o lignina usada, y de las propiedades fisicoquímicas de la resina. La proporción de proteína y/o lignina con respecto a la resina usada en las formulaciones adhesivas estará preferentemente en el intervalo de 100:1 a 0,1:1, más preferentemente en el intervalo de 25:1 a 0,5:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 10:1 a 1:1.

El pH de la mezcla adhesiva que comprende al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o las composiciones de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención, se puede ajustar para controlar la reactividad del sistema termoestable. Las resinas son más reactivas en el intervalo de pH neutro a alcalino, por ejemplo, de pH 6 a pH 9 y ajustando el pH en este intervalo se proporcionará un aumento de reactividad a medida que varía el pH de 6 a 9. En algún punto por encima de pH 9, la reactividad termoestable se reduce debido a la competencia de reacciones tales como la hidrólisis del esqueleto de polímero.

Las composiciones adhesivas que comprenden al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o las composiciones de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención, son materiales termoestables y como tales se endurecen mediante la aplicación de calor y, opcionalmente, presión. Las temperaturas típicas para el endurecimiento de las composiciones adhesivas están en el intervalo de 50°C a 250°C, más preferentemente en el intervalo de 80°C a 200°C, y lo más preferentemente en el intervalo de 100°C a 150°C. El tiempo de endurecimiento en estas temperaturas puede variar de 30 segundos a una hora, más preferentemente de un minuto a 30 minutos, y lo más preferentemente de 2 minutos a 10 minutos.

Las composiciones adhesivas que comprenden al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o las composiciones de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención, se pueden añadir a un sustrato adecuado en el intervalo de 1% a 25% en peso, preferentemente en el intervalo de 1% a 10% en peso, y lo más preferentemente en un intervalo de 2% a 18% en peso con respecto al sustrato. Los ejemplos de algunos sustratos adecuados incluyen, pero no se limitan a, material lignocelulósico, pulpa, o fibra de vidrio. Como se ha indicado previamente, la composición de adhesivo se puede aplicar mediante el uso de un revestimiento por rodillo, revestimiento por cuchillo, extrusión, revestimiento por cortina, revestidores de espuma, y revestidores por pulverización, un ejemplo de los cuales es el aplicador de resina de disco giratorio.

El uso de adhesivos para preparar composiciones lignocelulósicas se desvela en "Wood-based Composite Products and Panel Products", Capítulo 10 de Wood Handbook - Wood as an engineering material, Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-113, 463 páginas, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI (1999). Se pueden preparar una diversidad de materiales usando composiciones de adhesivo que comprenden al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o las composiciones de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención, incluyendo tabloncillos prensados, tabloncillos de fibra orientada (OSB), tabloncillos de oblea, fibra vulcanizada (incluyendo fibra vulcanizada de densidad media y de densidad alta), madera de hebra paralela (PSL), madera de hebra laminada (LSL), y otros productos similares. Se pueden usar materiales lignocelulósicos tales como madera, pulpa de madera, paja (incluyendo arroz, trigo o cebada), lino, cañamo, y bagazo en la producción de productos termoestables de la presente invención. El producto lignocelulósico se prepara típicamente mediante la mezcla del adhesivo con un sustrato en forma de polvo, partículas, fibras, astillas, fibras de cereales, obleas, poda, virutas, serrín, paja, cañas o cortezas, y a continuación presionando y calentando la combinación resultante para obtener el material endurecido. El contenido de humedad del material lignocelulósico debería estar en el intervalo de 2% a 20% con respecto al peso total del material lignocelulósico antes de mezclarse con la composición de adhesivo.

Las composiciones de adhesivo que comprenden al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o las composiciones de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención, también se pueden usar para producir madera contrachapada o madera chapada laminada (LVL). La composición de adhesivo se puede aplicar sobre las superficies chapadas mediante un revestimiento por rodillo, un revestimiento por cuchillo, un revestimiento

por cortina, o pulverización. A continuación se superponen una pluralidad de chapados para formar las láminas del espesor requerido. A continuación se colocan las esteras o láminas en una prensa calentada (por ejemplo, una platina) y se comprimen para efectuar la consolidación y endurecimiento de los materiales en un tablón. La fibra vulcanizada se puede preparar mediante el método de revestimiento húmedo/prensado húmedo, el método de revestimiento seco/prensado seco, o el método de revestimiento húmedo/prensado seco.

Además de sustratos lignocelulósicos, las composiciones de adhesivo que comprenden al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, o las composiciones de la misma, preparada mediante el proceso de la presente invención, se pueden usar con sustratos tales como lana de vidrio, fibra de vidrio, y otros materiales inorgánicos. Las composiciones de adhesivo también se pueden usar con combinaciones de sustratos lignocelulósicos e inorgánicos.

10 Para describir de una forma más clara la presente invención, se proporcionan los siguientes ejemplos no limitantes con propósito ilustrativo y no se interpretan de ninguna manera como una limitación del ámbito de la presente invención. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos son en peso a menos que se indique otra cosa. ND en la siguiente sección de Ejemplos indica "No Detectado".

Ejemplos

15 Parámetros de Cromatografía de Gases (GC)

Se usa GC para determinar los niveles de epiclorohidrina y de productos secundarios de epiclorohidrina. Se absorben las alícuotas sobre una columna Extrelut (EM Science, Extrelut QE, número de catálogo 901003-1) y se extraen con acetato de etilo. A continuación se analiza una parte de la solución de acetato de etilo en un DB-WAX (Megabore, J&W Scientific, Inc.) de 30 m x 0,53 mm con una columna de capilaridad de calibre grueso de espesor de película de 1,5 micrones. Se usa un GC HP Modelo 5890 serie II. El sistema de datos usado fue Millennium 2010 o HP ChemStation. Cuando se usó un detector de ionización de llama (FID) (Hewlett-Packard (HP) Modelo 5890 GC), los componentes se cuantificaron usando n-octanol como estándar interno. Cuando se usó un detector de conductividad electrolítica (ELCD) (OI Analytical, Modelo 5220) o un detector específico de halógenos (XSD) (OI Analytical, Modelo 5360 XSD), se usó un método estándar externo usando un pico que corresponde a la cuantificación. Para la detección por FID y ELCD, el vehículo fue helio a un caudal de 10 ml/min. El programa del horno fue 35°C durante 7 minutos, seguido de una rampa de 8°C/min hasta 200°C y mantenido a 200°C durante 5 minutos. El FID usó hidrógeno a un caudal de 30 ml/min y aire a un caudal de 400 ml/min a 250°C. El ELCD usó n-propanol como electrolito con un caudal de electrolito ajustado a 50 % con una temperatura de reactor de 900°C. El reactor de XSD se operó en modo oxidativo a 1100°C con un caudal de aire de alta pureza de 25 ml/min.

30 Parámetros y Procedimiento de RMN ¹H (El siguiente procedimiento también se usó para las medidas de RMN ¹³C. El valor para el azetidinio usando este método se multiplicó por 0,91116 para correlacionar con el método de RMN ¹³C. Los valores para el azetidinio de la presente invención se basan en el método de RMN ¹³C o en el método correlacionado de RMN ¹³C).

Preparación de la Muestra:

35 (1) Se preparó una solución acuosa de ácido fosfórico aproximadamente al 1,5% en peso en un vial de 17 ml (aproximadamente 10 ml de D₂O)

(2) Se añadió solución de (1) (aproximadamente de 10 a 20 gotas) a 100 g de D₂O hasta que se alcanzó un pH de 3,0 a 3,5.

(3) Se pesaron aproximadamente 50 mg de poliamina-epihalohidrina según se recibió en un vial de 5 ml.

40 (4) Se añadió aproximadamente 1 ml de tampón de ácido fosfórico con D₂O (la solución de (2)) en un vial de 5 ml.

(5) Se mezclaron los contenidos del vial usando un mezclador de vórtice.

(6) Se transfirieron los contenidos del vial a un tubo de RMN de 5 mm usando una pipeta de cristal.

El espectro de RMN ¹H se obtuvo usando espectrómetros BRUKER Avance equipados con una sonda inversa de 5 mm. Una frecuencia de operación de RMN ¹H de 400 MHz (Avance 400) o 500 MHz (Avance 500) fue suficiente para la obtención de datos. La integración electrónica de las señales apropiadas proporcionaron las concentraciones molares de los siguientes componentes de alquilación: aminoclorohidrinias poliméricas (ACH) e iones de azetidinio (AZE). Para calcular la concentración de cada una de estas especies, se tuvieron que tomar los valores de la integral en base a un (1) protón. Por ejemplo, la región espectral de 1,72 - 1,25 ppm representaba cuatro (4) protones de la parte de adipato del esqueleto de dietilentriamina-adipato, y por lo tanto el valor de la integral se dividió por 4. Este valor se usó como el denominador común del polímero (PCD) para el cálculo de las especies de alquilación. Los desplazamientos químicos de estas especies se proporcionaron posteriormente (usando una referencia de campo de adipato de 1,5 ppm). Para el cálculo, se usó en el numerador el valor de la integral correspondiente a cada producto de alquilación, como se ilustra en los siguientes ejemplos:

La señal de AZE a 4,85 - 4,52 ppm representaba 3 protones, por lo tanto, se necesitó un factor de división de 3;

ES 2 398 128 T3

integral de AZE / 3 / PCD = fracción molar de AZE

La señal de ACH a 68 - 69 ppm representaba el 2 protones de AZE y 1 protón de ACH; integral de ACH - (señal de AZE / 3 x 2) / PCD = fracción molar de ACH

5 Los siguientes parámetros espectrales fueron las condiciones experimentales estándar para los análisis por RMN ¹H de la resinas de PAE-epiclorohidrina en el espectrómetro Bruker Avance 400.

Temperatura	55°C
Frecuencia de Resonancia	400 MHz
Nº de Puntos de Datos Obtenidos	32 K
Tiempo de Adquisición	2 segundos
Anchura de Barrido	8278 Hz
Número de Barridos	32
Tiempo de Relajación	8 segundos
Ángulo de Inclinación de Pulso	90 °
Programa de Pulso *	zgpr (presaturación)
Tamaño Espectral Procesado	32 K
Función de Apodización	exponencial
Anchura de Línea	0,3 Hz

El nivel de potencia del pulso de supresión de agua fue 80 - 85dB - transmisor 1H de 60 W. El exceso de potencia pudo atenuar las señales adyacentes - USE PULSO "SUAVE"

Parámetros de RMN ¹³C

10 Se obtuvieron los espectros de RMN ¹³C usando espectrómetros BRUKER AMX equipados con una sonda de banda ancha de 10 mm. Una frecuencia de operación de RMN ¹³C de 100 MHz (AMX400) o 125 MHz (AMX500) fue suficiente para la obtención de datos. En cada caso, se obtuvieron los espectros con desacoplamiento continuo de ¹H. La integración electrónica de las señales apropiadas proporcionaron las concentraciones molares de los siguientes componentes de alquilación: ACH, EPX, GLY, y AZE, en los que:

ACH = aminoclorohidrinias poliméricas

EPX = epóxidos poliméricos

GLY = glicoles poliméricos

AZE = iones azetidinio

15 Para calcular la concentración de cada una de estas especies, se tuvieron que tomar los valores de la integral en base a un (1) carbono. Por ejemplo, la región espectral de 20 - 42 ppm representaba seis (6) carbonos del esqueleto de dietilentriamina-adipato, y por lo tanto el valor de la integral se dividió por 6. Este valor se usó como el denominador común del polímero (PCD) para el cálculo de las especies de alquilación. Los desplazamientos químicos de estas especies se proporcionaron posteriormente (usando una referencia de campo de acetonitrilo de 1,3 ppm). Para el cálculo, se usó en el numerador el valor de la integral correspondiente a cada producto de alquilación, al que hacen referencia los siguientes ejemplos:

20

La señal de ACH a 68 - 69 ppm representa un carbono; integral de ACH / PCD = fracción molar de ACH

ES 2 398 128 T3

La señal de GLY a 69 - 70 ppm representa un carbono; integral de GLY / PCD = fracción molar de GLY

El carbono de EPX a 51 - 52 ppm representa un carbono; integral de EPX / PCD = fracción molar de EPX

La señal de AZE a 73 - 74 ppm representa dos carbonos, y por lo tanto se necesita un factor de división de dos; integral de AZE / 2 / PCD = fracción molar de AZE

- 5 Los siguientes parámetros espectrales fueron las condiciones experimentales estándar para los análisis por RMN ¹³C de resinas Kymene o de agentes de crepado en el espectrómetro Bruker AMX400.

Temperatura	25°C
Frecuencia de Resonancia	100 MHz
Nº de Puntos de Datos	64 K
Tiempo de Residencia	20 microsegundos
Tiempo de Adquisición	1,3 segundos
Anchura de Barrido	25.000 Hz
Número de Barridos	1 K
Tiempo de Relajación	3 segundos
Ángulo de Inclinación de Pulso	70 grados
Programa de Pulso	zgdc
Tamaño Espectral Procesado	64 K
Función de Apodización	exponencial
Anchura de Línea	3 Hz

Ejemplo comparativo 1:

- 10 Se obtuvo resina de resistencia húmeda Kymene® 217LX en Hercules Incorporated. Este producto tenía un bajo nivel de AOX y un bajo nivel de especies formadoras de CPD (CPD unido polímero, PB-CPD), y se fabricó con la tecnología descrita en el documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 7.081.512, que se incorpora por completo como referencia en la presente memoria. Esta muestra tenía un contenido de sólidos totales de un 21,87 %, una viscosidad Brookfield de 45 mPa.s, y un pH de 2,5.

Ejemplo 1:

- 15 Para la separación de membrana, se usó una unidad V-SEP serie L con una membrana XN-45 (poliamida, valor nominal de corte 150 daltons). Ambos estaban disponibles en New Logic International, Emeryville, CA. Los procedimientos detallados para este equipo están en el manual de operaciones proporcionado por New Logic International. El tanque de alimentación se refrigeró para mantener la temperatura objetivo, típicamente de 15°C a 25°C. Se diluyó el Ejemplo Comparativo 1 hasta 8,5% de sólidos totales con agua acidificada a pH 3 con ácido sulfúrico y conteniendo 500 ppm de sorbato potásico (como conservante microbiológico) para obtener 10 kg de solución. Se puso en marcha la unidad V-SEP y se ajustó el caudal a 2 l/min. La presión de operación se ajustó a 2069 kPa mediante el ajuste de la velocidad de la bomba y de las válvulas de presión de retorno. La temperatura se mantuvo de 15°C a 25°C. Se monitorizaron el peso y el caudal de permeado. Se retiró permeado para reducir el peso de retenido a la mitad (obteniendo típicamente 5 kg de permeado y 5 kg de retenido remanente), y se concentró el retenido hasta 16,35% de sólidos totales. Las muestras de retenido y de permeado se recogieron y se analizaron (véanse las Tablas 1 y 3, columnas con el encabezamiento S).

Etapas de retirada de sales de cloruro (Ciclo A):

Se añadió al retenido un peso aproximadamente igual de una solución acuosa de sulfato sódico al 2% en peso, acidificada a pH 3 con ácido sulfúrico y conteniendo 500 ppm de sorbato potásico. El peso de esta solución era igual

- al peso del permeado que se retiró en el ciclo anterior. Se monitorizaron el peso y el caudal de permeado. Se retiró una cantidad de permeado igual al peso de la solución añadida. Las muestras de retenido y permeado se recogieron y analizaron (véase la Tabla 1). Se monitorizaron los sólidos totales del retenido y del permeado durante el proceso para confirmar que el proceso estaba funcionando adecuadamente (por ejemplo, sin pérdidas en la membrana) y para proporcionar una orientación del rendimiento. Se pesó el permeado anterior y se añadió un peso igual de una solución acuosa de sulfato sódico al 2% en peso, acidificada a pH 3 con ácido sulfúrico y conteniendo 500 ppm de sorbato potásico, al retenido con 16,35% de sólidos anterior. Se puso en marcha la unidad V-SEP y se ajustó el caudal a 2 l/min. La presión de operación se ajustó a 2069 kPa mediante el ajuste de la velocidad de la bomba y de las válvulas de presión de retorno. La temperatura se mantuvo de 15°C a 25°C. Se monitorizaron el peso y el caudal de permeado. Se retiró permeado hasta que el peso de permeado igualó el peso de la solución acuosa de sulfato sódico al 2% añadida. Las muestras de retenido y de permeado se recogieron y se analizaron (véanse las Tablas 1 y 3). El ciclo A se repitió 4 veces más. También se retiraron DCP y CPD durante estas etapas. Se inició un proceso de limpieza aproximadamente después de cada 2 ciclos. Los ciclos antes de la limpieza dependían del caudal de permeado y del programa de operación.
- 15 Proceso de limpieza: Se retiró el retenido de producto del tanque de alimentación. Se añadió al tanque de alimentación una solución acuosa a acidificada a pH 3 con ácido sulfúrico y conteniendo 500 ppm de sorbato potásico. Esta solución acuosa contenía opcionalmente 2,0% en peso de sulfato sódico, dependiendo de la etapa de proceso deseada. Se puso en marcha la unidad V-SEP y se ajustó el caudal a 2 l/min. La presión de operación se ajustó a 2069 kPa mediante el ajuste de la velocidad de la bomba y de las válvulas de presión de retorno. Después de funcionar de 5 a 20 minutos, se apagó la unidad. Este retenido se guardó para usarse como diluyente en el ciclo siguiente para minimizar la pérdida de producto en el sistema. Se añadió una solución acuosa de ácido cítrico al 4% en peso al tanque de alimentación. Se puso en marcha la unidad V-SEP y se ajustó el caudal a 2 l/min. La presión de operación se ajustó a 2069 kPa mediante el ajuste de la velocidad de la bomba y de las válvulas de presión de retorno. Se dejó que aumentara la temperatura, típicamente de aproximadamente 25°C a aproximadamente 35°C.
- 25 Después de funcionar de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 minutos, se apagó la unidad y se desechó el retenido de ácido cítrico. El ácido cítrico se limpió del sistema con 2 ciclos de agua acidificada, típicamente 5 kg en cada uno. Después de este procedimiento de limpieza, el retenido de producto se cargó de nuevo en el tanque de alimentación.

Etapas de retirada de sales (Ciclo B):

- 30 Se añadió al retenido agua acidificada a pH 3 con ácido sulfúrico y conteniendo 500 ppm de sorbato potásico. El peso de esta solución era igual al peso del permeado que se había retirado durante el ciclo anterior. Se monitorizaron el peso y el caudal de permeado. Se retiró una cantidad de permeado igual al peso de la solución añadida. Las muestras de retenido y de permeado se recogieron y se analizaron (véanse las Tablas 2 y 4). El ciclo B se repitió 4 veces más, excepto el retenido que se concentró en el último ciclo mediante la retirada de 7% más de permeado. Se pesó el permeado del ciclo anterior y se añadió al retenido del ciclo anterior un peso igual de agua, acidificada a pH 3 con ácido sulfúrico y conteniendo 500 ppm de sorbato potásico. Se puso en marcha la unidad V-SEP y se ajustó el caudal a 2 l/min. La presión de operación se ajustó a 2069 kPa mediante el ajuste de la velocidad de la bomba y de las válvulas de presión de retorno. La temperatura se mantuvo de 15°C a 25°C. Se monitorizaron el peso y el caudal de permeado. Se retiró permeado hasta que el peso de permeado igualó el peso del agua acidificada añadida. Las muestras de retenido y de permeado se recogieron y se analizaron (véanse las Tablas 2 y 4). También se retiraron DCP y CPD durante estas etapas. Se inició un proceso de limpieza aproximadamente cada dos ciclos. Los ciclos antes de la limpieza dependían del caudal de permeado y del programa de operación.

Tabla 1

Retenidos	Ej. Comp. 1	S	Ciclos de Sulfato Sódico ac. al 2%				
			1	2	3	4	5
% de Sólidos Totales	21,87	16,35	15,50	16,88	17,45	18,50	19,88
DCP (ppm)	963	342	176	82	39	22	5,0
CPD (ppm)	645	246	119	55	27	14	3,7
Sodio (% en peso)	1,22	0,98	0,97	0,99	1,10	1,09	1,23
Cloruro (% en peso)	1,72	0,76	0,46	0,27	0,09	0,11	0,06
Sulfato (% en peso)	3,02	2,91	3,25	3,60	3,93	4,15	4,61

Tabla 2

Retenidos	Ciclos de Agua Acidificada				
	1	2	3	4	5
% de Sólidos Totales	19,04	18,27	17,59	17,62	20,37
DCP (ppm)	2,0	0,9	0,4	0,2	0,1
CPD (ppm)	1,4	0,6	0,3	0,1	0,1
Sodio (% en peso)	0,57	0,25	0,11	0,05	0,02
Cloruro (% en peso)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05
Sulfato (% en peso)	3,61	2,93	2,70	2,63	2,96

Tabla 3

Permeados	S	Ciclos de Sulfato Sódico ac. al 2%				
		1	2	3	4	5
% de Sólidos Totales	2,08	2,10	1,80	1,66	1,78	1,68
DCP (ppm)	364	176	90	37	22	5,4
CPD (ppm)	260	130	65	27	14	4,1
Sodio (% en peso)	0,70	0,71	0,61	0,56	0,60	0,56
Cloruro (% en peso)	0,51	0,32	0,19	0,11	0,06	0,03
Sulfato (% en peso)	0,78	1,02	0,97	1,01	1,12	1,11
Activos (ST-Na-Cl-SO ₄)	0,09	0,05	0,03	-0,02	0,00	-0,02
% de Pérdida de S. Activos	1,34	0,77	0,41	-0,33	0,07	-0,33

Tabla 4

Permeados	Ciclos de Agua Acidificada				
	1	2	3	4	5
% de Sólidos Totales	0,94	0,52	0,26	0,14	0,08
DCP (ppm)	2,1	1,0	0,4	0,2	0,1
CPD (ppm)	1,5	0,6	0,2	0,1	0,1
Sodio (% en peso)	0,31	0,16	0,08	0,03	0,02
Cloruro (% en peso)	0,02	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sulfato (% en peso)	0,63	0,37	0,19	0,14	0,09
Activos (ST-Na-Cl-SO ₄)	-0,02	-0,02	-0,01	-0,03	-0,03
% de Pérdida de S. Activos	-0,21	-0,34	-0,12	-0,47	-0,36

Se pueden reducir el DCP, CPD, y cloruro inorgánico a cualquier nivel deseado, incluyendo a un nivel muy bajo con una pérdida mínima de componente activo. Las sales se pueden retirar y las sales de cloruro se pueden intercambiar

con sales de sulfato. Dado que el polímero es catiónico, son necesarios los contraiones aniónicos.

Se debe observar que para los cuatro primeros ciclos de sulfato sódico acuoso al 2%, se usó el detector FID para los análisis de DCP y CPD. A niveles inferiores a 50 ppm, el detector XSD proporciona típicamente datos más exactos. Por lo tanto, la gran disminución que se predice a partir del cuarto al quinto ciclo de sulfato sódico acuoso al 2% es probablemente debida a diferencias en la precisión del detector.

5

Ejemplo 2:

Los experimentos se llevaron a cabo usando un proceso similar al Ejemplo 1, excepto que no se usaron ciclos de sulfato sódico acuoso y se usó PPD D-1282 (al 16,1 % en peso de sólidos totales, disponible en Hercules Incorporated) como resina en lugar de Kymene® 217LX. Se diluyó la resina PPD D-1282 1:1 con agua y se concentró hasta el volumen de partida original en un proceso de diafiltración discontinua usando una membrana XN-45. Este proceso de dilución-concentración se repitió seis veces. Los resultados se presentan a continuación en las Tablas 5 y 6. Se redujeron el DCP y CPD hasta aproximadamente la mitad en cada paso. La reducción del contenido de sal fue menor de la mitad debido a la retención parcial con esta membrana.

10

Tabla 5

Descripción	Volumen de H ₂ O	% de Sólidos Totales	1,3-DCP (ppm)	3-CPD (ppm)	% en peso de Na	% en peso de Cl
Alimentación de PPD D-1282	0	16,1	37	145	1,314	1,280
Retenido	1	13,9	18	66	0,769	0,790
Retenido	2	13,2	10	40	0,375	0,550
Retenido	3	12,9	5	19	0,222	0,420
Retenido	4	13,0	<3	10	0,118	0,350
Retenido	5	13,0	ND	5	0,063	0,290
Retenido	6	14,9	ND	<3	0,032	0,290
Permeado	1	1,81	18	75	0,540	0,500
Permeado	2	1,03	10	40	0,321	0,280
Permeado	3	0,56	6	21	0,200	0,160
Permeado	4	0,33	<3	11	0,120	0,100
Permeado	5	0,13	ND	5	0,065	0,061
Permeado	6	0,075	ND	<3	0,034	0,038

15

Tabla 6

Descripción	% en Peso de Sulfato	% de S. Activos ¹	% de Pérdida de S. Activos ²	% de S. Activos ³	% de Pérdida de S. Activos ⁴
Alimentación de PPD D-1282	2,70	12,50	—	—	—
Retenido	2,16	10,61	—	—	—
Retenido	1,86	10,38	—	—	—
Retenido	1,72	10,46	—	—	—
Retenido	1,66	11,56	—	—	—
Retenido	1,64	10,53	—	—	—

Descripción	% en Peso de Sulfato	% de S. Activos ¹	% de Pérdida de S. Activos ²	% de S. Activos ³	% de Pérdida de S. Activos ⁴
Retenido	1,85	12,26	—	—	—
Permeado	0,57	0,17	3,11	0,20	3,77
Permeado	0,34	0,09	1,98	0,09	2,02
Permeado	0,21	0,06	1,45	-0,01	-0,23
Permeado	0,13	0,04	0,85	-0,02	-0,41
Permeado	0,063	0,16	3,36	-0,06	-1,21
Permeado	0,032	0,16	3,12	-0,03	-0,56

1. Calculado a partir del % de nitrógeno medido y asumiendo 12,5% de sólidos activos para la alimentación de PPD D-1282.

2. Calculado a partir del % de Sólidos Activos¹ de la alimentación considerando una dilución seriada a la mitad y el % de Sólidos Activos¹ de la muestra.

3. Calculado por sustracción de todas las sales medidas de los sólidos totales.

4. Calculado a partir del % de Sólidos Activos³ considerando una dilución seriada a la mitad y el % de Sólidos Activos¹ de la muestra.

Ejemplo 3:

Los experimentos llevaron a cabo usando un proceso similar al Ejemplo 2 excepto en el uso de 3 tipos de membrana diferente. Se diluyó PPD D-1282 1:1 con agua. Los resultados se presentan a continuación en la Tabla 7. Se redujeron el DCP y CPD hasta aproximadamente la mitad y se retuvo parcialmente sal con una pérdida mínima de componente activo. La pérdida del componente activo se vio afectada por el tipo de membrana.

5

Tabla 7.

Descripción	% de Sólidos Totales	% en peso de Na	1,3-DCP (ppm)	3-CPD (ppm)	% en peso de cloruro	% en peso de sulfato	% de S. Activos ¹	% de Pérdida de S. Activos ²
PPD D-1282	16,20	1,20	40	153	1,25	2,77	—	—
Se 1 R0 conc.	15,05	0,66	22	89	0,84	2,21	—	—
SR2 conc.	15,33	0,789	20	76	0,80	2,52	—	—
SR3 conc.	15,08	0,946	18	77	0,90	2,55	—	—
Se 1 R0 permeado	1,80	0,539	17	70	0,44	0,63	0,19	3,06
SR2 permeado	1,49	0,475	21	86	0,54	0,37	0,11	1,68
SR3 permeado	0,74	0,262	20	77	0,34	0,15	-0,01	-0,19

1. Calculado por sustracción de todas las sales medidas de los sólidos totales.

2. Calculado a partir del % de Sólidos Activos¹ considerando que la alimentación de PPD D-1282 se diluyó a la mitad.

Ejemplo 4:

Se comparó el rendimiento de la resistencia de papel que usa Retenido D-1282, 5 volúmenes de agua (véanse las Tablas 5 y 6) del Ejemplo 2, con el que usa dos productos, resina de resistencia húmeda Kymene® G3-X y Kymene® 557H, disponibles en Hercules Incorporated. La Tabla 8 muestra que la separación de membrana no afecta de forma negativa al rendimiento de resistencia del aditivo.

10

ES 2 398 128 T3

Producción de papel y procedimiento de ensayo:

Parámetros experimentales:

Pulpa: 70 % / 30 % de ECF blanqueado de madera dura (Celbi PP) / madera blanda (Lapponia Pine)

Agua del proceso:

Dureza	100 ppm de CaCO ₃
Alcalinidad	50 ppm de CaCO ₃
pH	7,2
Temperatura	38°C
Refinado	refinador de disco sencillo Pilao
Tiempo y energía	13 minutos a 35 A
Libertad	31 ° SR
Consistencia	1,8 %

El papel se produjo en la Máquina de Papel Bameveld Pilot (BPM)

Gramaje	65 g/m ²
Velocidad	5,0 m/min.
Presión de prensado húmeda	2,4 bar
Contenidos secó después de prensado	40,0 %
Temperatura de los cilindros de secado	55, 75, 95, 105, 20, 20°C
Contenido de humedad el papel	3,2%

5 Ensayo de papel:

Gramaje

Las muestras se troquelaron con un área de 100 cm². Estas muestras se midieron en una balanza analítica.

Calibre (micrones)

Se midió el calibre con un Micrómetro Messmer Büchel modelo M3 72200.

10 Resistencia a la tensión (kN/m)

Se midió la resistencia a la tensión con un aparato de medida de tensión Zwick, con una velocidad de deformación de 20 mm/min., capa sencilla de papel y 15 mm de ancho. Para la tensión húmeda, el papel se empapó durante dos horas con agua desmineralizada. La tensión en seco se midió en Dirección de la Máquina (MD) y en Dirección Cruzada (CD). Las muestras se Endurecieron en Horno (OC) durante 30 min. a 80°C en un horno.

15

Tabla 8. Propiedades del papel y rendimiento de resistencia para el Ejemplo 2.

Proceso Nº	Aditivo	Nivel de adición % en base seca	Gramaje lab g/m ²	Calibre µm	Densidad kg/m ³	Resistencia a la tensión (kN/m)			Seco (CD)
						OC (30' @ 80°C)			
						Seco (MD)	Húmedo (MD)	% s/h	
1	Blanco	—	71,3	126	566	3,76	0,03	0,73	2,08
2	Kymene G3-X	0,25	69,5	120	581	4,34	0,51	11,76	2,54
3	Kymene G3-X	0,50	71,0	122	581	4,55	0,69	15,08	2,6S
4	Kymene G3-X	0,75	69,2	119	580	4,67	0,85	18,19	2,79
5	Kymene G3-X	1,00	67,7	119	569	4,59	0,93	20,22	2,71
6	Ejemplo 2	0,25	68,1	117	584	4,33	0,54	12,41	2,53
7	Ejemplo 2	0,50	70,1	120	585	4,58	0,74	16,20	2,76
8	Ejemplo 2	0,75	70,0	120	582	4,90	0,91	18,63	2,89
9	Ejemplo 2	1,00	70,8	120	592	5,33	1,06	19,96	3,02
14	Kymene 557H	0,25	68,6	114	600	4,93	0,67	13,51	2,73
15	Kymene 557H	0,50	69,2	118	587	5,15	0,98	19,01	2,88
16	Kymene 557H	0,75	68,1	116	585	5,26	1,10	20,97	3,03
17	Kymene 557H	1,00	67,9	116	586	5,18	1,20	23,19	2,93
18	Blanco	—	67,4	115	588	4,21	0,03	0,81	2,41

Ejemplo 5:

5 Se ensayaron membranas de diversos fabricantes en una unidad de ensayo serie V-SEP Modelo L disponible en New Logic International, Emeryville, CA. Los procedimientos detallados para este equipo están en el manual de operaciones proporcionado por New Logic International. Se diluyó Kymene® 217LX en dos niveles de concentración, A (sólidos totales de aproximadamente 5,5 %) y B (sólidos totales de aproximadamente 16 %). El permeado y el retenido se reciclaron para que la concentración de alimentación no cambiara. La alimentación se suministró a la membrana a 25°C y 2500 kPa. Los datos recogidos durante un periodo de ocho horas indicaron que la obstrucción fue mínima. Los datos de la Tabla 9 demuestran que todas las membranas fueron selectivas al cloruro. Algunas
10 membranas fueron más eficaces en la retirada de cloruros que otras. Los niveles de DCP y CPD fueron consistentes con el nivel de dilución de Kymene® 217LX.

Tabla 9

Muestra	Tipo de membrana	% de sólidos totales	Horno % Ash	Electr % Ash	DCP (ppm)	CPD (ppm)	Porcentaje en peso				
							Na	Cl	SO ₄	Sales totales	Proporción Cl/SO ₄
Conc. A	N/A	7,02	0,97	1,2	215	145	0,359	0,570	0,955	1,884	0,60
Perm. A	Filmtec	0,5	0,29	0,5	195	115	0,185	0,275	0,100	0,560	2,75
Perm. A	Filmtec B	0,39	0,29	0,4	180	110	0,144	0,240	0,080	0,464	3,00
Perm. A	Osmotics	0,63	0,33	0,6	205	145	0,240	0,365	0,140	0,745	2,61
Perm. A	SR3 Koch	0,62	0,39	0,5	210	120	0,216	0,300	0,125	0,641	2,40
Conc. B	N/A	17,63	2,38	2,8	540	370	0,977	1,330	2,280	4,587	0,58
Perm. B	Filmtec	1,81	1,43	1,8	520	385	0,681	0,825	0,280	1,786	2,95
Perm. B	Filmtec B	1,56	0,94	1,6	530	370	0,588	0,845	0,110	1,543	7,68
Perm. B	Osmonics	2,56	2,15	2,6	525	410	0,915	1,095	0,460	2,470	2,38
Perm. B	SR3 Koch	1,94	1,63	2	550	420	0,732	0,975	0,225	1,932	4,33
Alimentación A	N/A	19,72	2,25	2,8	600	435	1,060	1,495	2,465	5,020	0,61
Permeado	Osmonics	2,79	2,35	2,90	595	450	1,000	1,215	0,565	2,780	2,15
Permeado	Seahan 70	2,79	2,38	2,70	530	390	0,846	0,790	0,720	2,356	1,10
Alimentación A	N/A	6,55	0,92	1,10	220	145	0,361	0,575	0,895	1,831	0,64
Permeado	Seahan 70	0,71	0,37	0,70	210	120	0,235	0,275	0,235	0,745	1,17

Ejemplos 6 y 7:

Se procesaron Kymene® G3140 (PPD D-1282) y Kymene® 621 con membranas de nanofiltración de Koch Membrane Systems en una unidad piloto con un área de membrana de 22,3 m². Se llevaron a cabo 30 procesos. Se obtuvieron los siguientes resultados a partir del ensayo de membrana piloto:

1. Se demostró la capacidad de retirada de DCP y CPD.
2. Se determinaron las características de la retirada de sal.
3. Se observó la capacidad para generar un flujo de membrana adecuado en un amplio intervalo de concentración.
4. Se descubrió que los diversos modos de operación son aceptables incluyendo continuo y discontinuo modificado.
5. Se demostró la capacidad para procesar una alimentación con niveles altos de sólidos.
6. La limpieza de membrana fue crítica para mantener el rendimiento de la membrana. Se descubrió que los protocolos de limpieza eran aceptables para la operación comercial.
7. Se descubrió que la pérdida de rendimiento era mínima, generalmente menos de 0,3% en peso.

Para el Ejemplo 6, se diluyó resina de resistencia húmeda Kymene® G3140 (PPD D-1282) con 110 ppm de CPD en agua hasta 42 ppm de CPD. El Kymene® G3140 diluido se concentró de nuevo al mismo valor de polímero activo

ES 2 398 128 T3

que la alimentación con una membrana de nanofiltración Koch SR3. El contenido de cloruro se redujo aproximadamente en 47 %. Los resultados se presentan a continuación en las Tablas 10, 11, y 12.

5 Para el Ejemplo 7, se procesó Kymene® 621 con sólidos al 21 % con una membrana de nanofiltración en modo discontinuo modificado. Se redujo el DCP de 10500 ppm a 925 ppm y se redujo el CPD de 2300 ppm a 190 ppm. El cloruro disminuyó en 14 %. La repetición del proceso usando sulfato sódico acuoso como disolvente dio como resultado la reducción del contenido de cloruro en 77 %. Los resultados de la Tabla 13 indican que los niveles de residuos y de cloruro se pueden disminuir hasta el nivel objetivo deseado.

Tabla 10.

Descripción	% de sólidos totales	pH	V	1,3-DCP (ppm)	3-CPD (ppm)
PPD D-1282 en reactor	17,03	2,19	41,4	16	110
PPD D-1282 en tanque	16,66	2,19	39,3	17	110
PPD D-1282 diluido	6,09	2,40	10,3	7	44
Permeado Final	1,58	2,33	—	6	44
Retenido Final	14,89	2,60	37,8	6	43
Permeado Final	1,31	2,38	—	6	43
Retenido Final	15,74	2,64	39,5	7	41
Permeado Final	1,30	2,37	—	5	43
Retenido Final	12,23	2,64	21,6	6	43
Permeado Final	1,13	2,34	—	6	42
Retenido Final	12,33	2,62	21,5	6	41
Permeado Final	1,19	2,38	—	6	44
Retenido Final	15,29	2,68	32,3	6	44
Permeado Final	0,88	2,55	—	4	29
Retenido Final	14,86	2,88	32,6	4	27
Permeado Final	0,91	2,50	—	5	30
Retenido Final	13,76	2,80	27,8	5	30
Permeado Final	0,95	2,49	—	4	29
Retenido Final	18,58	2,87	57,2	5	27

ES 2 398 128 T3

Tabla 11

Descripción	Porcentaje en peso			1	2	Cl/ SO ₄
	Na	Cl	SO ₄			
PPD D-1282 en reactor	1,30	1,350	3,27	—		0,41
PPD D-1282 en tanque	1,27	1,310	3,13	—		0,42
PPD D-1282 diluido	0,507	0,480	1,18	—		0,41
Permeado Final	0,615	0,410	0,60	-0,04	-1,00	0,68
Retenido Final	0,763	0,690	2,46	—		0,28
				—		0,26
Permeado Final	0,533	0,380	0,49	-0,08	-1,86	0,82
Retenido Final	0,637	0,700	2,60	—		0,28
				—		0,27
Permeado Final	0,444	0,38	0,47	-0,05	-1,07	0,92
Retenido Final	0,637	0,68	2,10	—		0,31
Permeado Final	0,406	0,37	0,40	-0,05	-1,02	0,93
Retenido Final	0,674	0,69	2,14	—		0,32
Permeado Final	0,404	0,36	0,42	0,01	0,13	0,86
Retenido Final	0,605	0,77	2,49	—		0,31
Permeado Final	0,294	0,250	0,33	0,01	0,13	0,76
Retenido Final	0,45	0,580	2,31	—		0,25
Permeado Final	0,314	0,260	0,35	-0,01	-0,31	0,74
Retenido Final	0,496	0,570	2,19	—		0,26
Permeado Final	0,310	0,270	0,35	0,02	0,44	0,77
Retenido Final	0,436	0,620	2,74	—		0,23
<p>V = viscosidad Brookfield (mPa.s)</p> <p>1 = % de Sólidos Activos (TS + Na + Cl + SO₄)</p> <p>2 = % de pérdida de Sólidos Activos</p>						

Tabla 12.

Descripción	% de sólidos totales	pH	V	1,3-DCP (ppm)	3-CPB (ppm)	Porcentaje en peso			Pm (Daltons)
						Na	Cl	SO ₄	
PPDD-1282 en tanque	16,65	2,33	70,6	33	117	1,32	1,330	3,15	247350
Permeado Final	0,68	2,26	—	6	27	0,231	0,240	0,22	
Retenido Final	13,31	2,68	36,5	6	32	0,611	0,590	2,29	272711
Permeado Final	0,84	2,42	—	8	34	0,293	0,260	0,29	
Retenido Final	13,78	2,82	39	7	36	0,606	0,590	2,33	
Permeado Final	0,63	2,36	—	6	30	0,229	0,230	0,20	
Retenido Final	13,60	2,82	32,5	7	33	0,644	0,590	2,36	271243
Permeado Final	0,63	2,35	—	6	29	0,236	0,240	0,23	
Retenido Final	13,61	2,81	32,7	7	34	0,628	0,610	2,30	274877
PPDD-1282 en tanque	16,36	2,30	34,3	29	119	1,36	1,290	3,07	189442
PPDD-1282 en tanque	16,32	2,27	36,8	30	118	1,38	1,280	3,04	239916
Permeado Final	0,76	2,37	—	9	36	0,30	0,250	0,28	
Retenido Final	15,06	2,78	35,3	9	35	0,66	0,600	2,53	198038
Permeado Final	0,60	2,32	—	8	29	0,24	0,210	0,19	
Retenido Final	15,55	2,77	37,5	9	32	0,71	0,670	2,80	197586

Tabla 13.

Descripción	% de sólidos totales	pH	V	1,3-DCP (ppm)	3-CPD (ppm)	Porcentaje en peso		
						Na	Cl	SO ₄
Kymene 621 H41207K03N	21,04	3,12	155,0	10027	2248	<0,001	1,690	0,71
Kymene 621 diluido	5,64	3,08	16,2	2715	648	0,048	0,470	0,30
Retenido Final discontinuo modificado	19,31	4,18	105,0	645	107	9 ppm	1,540	0,69
Retenido Final discontinuo modificado Sulfato sódico añadido al agua de diafiltración	18,79	3,74	59,8	925	191	0,602	0,410	3,16

Ejemplo 8:

- 5 Se procesó PPD D-1428, una resina de poliaminopoliamida-epiclorohidrina disponible en Hercules Incorporated, en un sistema de membrana de nanofiltración de 3 etapas de GeaFiltration. La alimentación a 19,8 % de sólidos totales con un contenido de DCP de 4240 ppm y un contenido de CPD de 570 ppm se diluyó hasta 2,9% de sólidos con agua. La alimentación diluida se concentró usando una membrana de nanofiltración con una presión de operación de 2500 kPa y una temperatura de operación de 26°C en un proceso continuo de tres etapas en un paso único. El permeado de cada etapa se descartó mientras el retenido se hizo fluir de una etapa a las siguiente en serie. Se
- 10 ajustó la proporción de caudal volumétrico de retenido con respecto al caudal volumétrico de alimentación para

obtener el porcentaje de sólidos deseado en el retenido. La concentración de retenido final fue de 19,7% de sólidos con un contenido de DCP de 530 ppm y un contenido de CPD de 80 ppm. Este ejemplo demuestra que se pueden disminuir eficazmente los residuos de un nivel muy elevado en una resina de "Generación 1" de alto contenido de azetidinio al nivel objetivo deseado mientras se consigue el objetivo de sólidos.

5 Ejemplo 9:

Se procesó PPD D-1430, una resina de poliaminopoliamida-epiclorohidrina con tratamiento cáustico disponible en Hercules Incorporated fabricada con la tecnología descrita en el documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 7.081.512, en un sistema de membrana de nanofiltración de tres etapas de GeaFiltration. La alimentación a 24,7 % de sólidos totales, con un contenido de DCP de 1300 ppm y un contenido de CPD de 990 ppm se diluyó hasta 14,6% de sólidos totales. La alimentación diluida se concentró usando una membrana de nanofiltración con una presión promedio de operación de 2500 kPa y una temperatura de operación de 27°C en un proceso continuo de tres etapas en un paso único. El permeado de cada etapa se descartó mientras se hizo fluir el retenido de una etapa a la siguiente en serie. Se ajustó la proporción de caudal volumétrico de retenido con respecto al caudal volumétrico de alimentación para obtener el porcentaje de sólidos deseado en el retenido. La concentración final del retenido fue de 24,2% de sólidos totales con un contenido de DCP de 630 ppm y un contenido de CPD de 335 ppm. Este ejemplo demuestra que un proceso discontinuo puede conseguir la reducción deseada de 1,3-DCP, 3-CPD, y residuos de cloro.

Ejemplo 10:

Se procesó PPD D-1430, una resina de poliaminopoliamida-epiclorohidrina con tratamiento cáustico disponible en Hercules Incorporated fabricada con la tecnología descrita en el documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 7.081.512, en un sistema de membrana de nanofiltración de tres etapas de GeaFiltration. La PPD D-1430 se diluyó para proporcionar una alimentación con 19,8 % de sólidos totales, con un contenido de DCP de 930 ppm, se diafiltró con 0,55 volúmenes de agua y a continuación se concentró usando una membrana de nanofiltración con una presión promedio de operación de 2050 kPa y una temperatura de operación de 26°C en modo discontinuo. El retenido se recicló y se combinó con la alimentación de membrana y el agua de diafiltración hasta que se consiguió el nivel deseado de DCP en el retenido. Después de la diafiltración, se concentró el retenido mediante el reciclado del retenido en el tanque de alimentación sin la adición de agua de diafiltración hasta que se consiguieron los sólidos activos de polímero deseados. La concentración del retenido final era 24,8% de sólidos, con un contenido de DCP de 540 ppm. Este retenido final se diluyó a 22,65% de sólidos totales y se ajustó el pH con ácido sulfúrico y ácido fórmico. La Tabla 14 muestra que el nivel de azetidinio (Aze) del retenido diluido era sólo ligeramente inferior al de la PPD D-1430 de partida mientras se conseguía la reducción deseada de 1,3-DCP, 3-CPD, y residuos de cloro mediante el uso de un proceso de diafiltración.

Tabla 14.

Designación	Descripción	% de sólidos totales	pH	Visc. (mPa.s)	1,3-DCP (ppm)	3-CPD (ppm)	Porcentaje en peso			SO ₄	Aze (RMN C)
							Na	Cl	SO ₄		
X34143-70-3	PPD D-1430	24,16	2,62	96,8	1176	963	1,68	2,21	3,87	0,57	60,7
X34143-70-5	Retenido diluido	22,65	2,85	93,4	559	430	0,94	1,13	3,24	0,35	59,6

Ejemplo 11:

Se procesó PPD D-1430, una resina de poliaminopoliamida-epiclorohidrina con tratamiento cáustico disponible en Hercules Incorporated fabricada con la tecnología descrita en el documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 7.081.512, en un sistema de membrana de nanofiltración de tres etapas de GeaFiltration. La alimentación a 19,3 % de sólidos totales conteniendo 3,7 % de sales y 15,6 % de sólidos activos de polímero, con un contenido de DCP de 930 ppm se diafiltró con 5,8 volúmenes de agua y a continuación se concentró usando una membrana de nanofiltración con una presión promedio de operación de 2150 kPa y una temperatura de operación de 25°C en modo discontinuo. El agua de diafiltración se añadió de forma continua al tanque de alimentación para mantener un volumen constante. El retenido se recicló y se combinó con la alimentación de membrana y el agua de diafiltración hasta que se consiguió el nivel deseado de DCP en el retenido. Después de la diafiltración, se concentró el retenido mediante el reciclado del retenido en el tanque de alimentación sin la adición de agua de diafiltración hasta que se consiguieron los sólidos activos de polímero deseados. El retenido final tenía 19,7% de sólidos y contenía niveles no detectables de sodio y tenía un contenido de DCP de 3,2 ppm. Este ejemplo demuestra la presente invención puede conseguir niveles muy bajos de residuos usando un proceso de diafiltración continuo.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de resinas de poliamina-epihalohidrina que tienen niveles reducidos de residuos que comprende:
 - 5 (a) la carga de un aparato de separación de membrana de nanofiltración con una composición acuosa que comprende al menos una resina de poliamina-epihalohidrina; y
 - (b) la separación de dicha composición acuosa en un permeado y un retenido mediante el paso de dicha composición acuosa a través de la membrana de nanofiltración de dicho aparato de separación de membrana,

en el que dicho retenido comprende una composición acuosa que comprende al menos una resina de poliamina-epihalohidrina que tiene niveles más bajos de residuos sobre la misma base del componente activo que la

10 composición acuosa de (a)

en el que dicho permeado comprende residuos retirados de la composición acuosa de (a) y menos de 5% en peso del componente activo de dicha al menos una resina de poliamina-epihalohidrina, y

en el que la membrana de nanofiltración tiene un valor nominal de corte de peso molecular de menos de 1000 daltons.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que dichos residuos se seleccionan entre el grupo que consiste en epiclorohidrina, DCP, CPD, sales, especies de bajo peso molecular, y las combinaciones de los mismos.
3. El proceso de la reivindicación 2, en el que dichas sales comprenden iones cloruro.
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha resina de poliamina-epihalohidrina comprende resina de poliaminopoliamida-epiclorohidrina.
- 20 5. El proceso de la reivindicación 1, en el que el contenido de CPD de las resinas de poliamina-epihalohidrina que tienen niveles reducidos de residuos es menor de 50 ppm en 12,5% de componente activo de dicha al menos una resina de poliamina-epihalohidrina.
6. El proceso de la reivindicación 1, en el que el contenido de DCP de las resinas de poliamina-epihalohidrina que tienen niveles reducidos de residuos es menor de 100 ppm en 12,5% de componente activo de dicha al menos
- 25 resina de poliamina-epihalohidrina.
7. El proceso de la reivindicación 1, que comprende de forma adicional la siguiente etapa:
 - (c) el tratamiento del retenido con al menos un agente básico en condiciones para la reducción y/o la retirada de especies formadoras de CPD,

en el que el retenido tratado con base produce menos de 250 ppm en base seca de CPD cuando se almacena a pH

30 1 durante 24 horas a 50°C.
8. El proceso de la reivindicación 1, que comprende la siguiente etapa anterior a la etapa (a):
 - (0) el tratamiento de al menos una resina de poliamina-epihalohidrina con al menos un agente básico en condiciones para la reducción y/o la retirada de especies formadoras de CPD;

en el que el retenido produce menos de 250 ppm en base seca de CPD cuando se almacena a pH 1 durante 24

35 horas a 50°C.
9. El proceso de la reivindicación 7, en el que la resina de poliamina-epihalohidrina comprende resina de poliaminopoliamida-epiclorohidrina.
10. El proceso de la reivindicación 8, en el que la resina de poliamina-epihalohidrina comprende resina de poliaminopoliamida-epiclorohidrina.
- 40 11. El proceso de la reivindicación 7, que comprende de forma adicional el tratamiento del retenido de (c) con al menos un agente ácido en condiciones suficientes para obtener una composición de gelificación de almacenamiento estable.
12. El proceso de la reivindicación 8, que comprende de forma adicional tratamiento de la composición tratada con base de (0) anterior a (a) con al menos un agente ácido en condiciones suficientes para obtener una composición de
- 45 gelificación de almacenamiento estable.
13. El proceso de la reivindicación 11, en el que el agente ácido de dicha etapa adicional es un ácido que no contiene halógenos.

14. El proceso de la reivindicación 12, en el que el agente ácido de dicha etapa adicional es un ácido que no contiene halógenos.

15. Un producto de papel o una composición adhesiva para su uso en la fabricación de productos de madera que comprende la resina preparada de acuerdo con el proceso de la reivindicación 1, 7 u 8.