

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 594**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)

D21H 17/55 (2006.01)

D21H 21/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2004 E 04752521 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.02.2015 EP 1627006**

54 Título: **Tratamiento de resinas para reducir los niveles de especies que producen CPD y mejorar la estabilidad a la gelificación**

30 Prioridad:

21.05.2003 US 472391 P

04.05.2004 US 838636

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

17.03.2015

73 Titular/es:

SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.

(100.0%)

Rheinweg 11

8200 Schaffhausen, CH

72 Inventor/es:

RIEHLE, RICHARD J.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 531 594 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

Tratamiento de resinas para reducir los niveles de especies que producen CPD y mejorar la estabilidad a la gelificación

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a resinas y composiciones acuosas que contienen resinas, y a los procedimientos de formación de composiciones de resina, especialmente para la industria del papel, incluyendo agentes de resistencia. La presente invención también se refiere a resinas, así como a procedimientos para su producción, en donde en las resinas y composiciones y productos, tales como productos de papel, que contienen las resinas se han reducido los residuos, tales como epihalohidrininas y productos de hidrólisis de epihalohidrininas. Aún más, la presente invención se refiere a resinas, y composiciones y productos, tales como productos de papel, que mantienen niveles bajos de residuos, tales como epihalohidrininas y productos de hidrólisis de epihalohidrininas, cuando se almacenan. Aún más, cada aspecto de la presente invención se refiere a composiciones que tienen la resina a diferentes contenidos de sólidos, especialmente alto contenido de sólidos.

Antecedentes de la invención

20 Las resinas de resistencia en húmedo se añaden a menudo al papel y cartón en el momento de la fabricación. En ausencia de resinas de resistencia en húmedo, el papel conserva normalmente solo 3% a 5% de su resistencia después de ser humedecido con agua. Sin embargo, el papel elaborado con la resina de resistencia en húmedo generalmente retiene al menos 10% - 50% de su resistencia cuando está mojado. La resistencia en húmedo es útil en una amplia variedad de aplicaciones de papel, algunos de cuyos ejemplos son las toallas, los envases de leche y zumo, las bolsas de papel y los forros para recipientes corrugados.

La resistencia en seco es también una propiedad de papel crítica, particularmente a la luz de la reciente tendencia de los fabricantes de papel para usar pastas de madera de alto rendimiento en el papel con el fin de lograr costes más bajos. Estas pastas de madera de alto rendimiento generalmente rinden papel con resistencia reducida significativamente en comparación con el papel elaborado a partir de pastas altamente refinadas.

Las resinas de resistencia en húmedo también proporcionan una mayor resistencia en seco al papel.

35 El documento EP 0 335 157 describe compuestos poliméricos entrecruzables solubles en agua que se utilizan para conferir resistencia en húmedo al papel.

También se utilizan a menudo resinas similares a las utilizadas para conferir resistencia al papel como adhesivos de crepado. En la fabricación de algunos productos de papel tales como papel facial, papel de baño, o toallas de papel, la banda de papel es sometida convencionalmente a un procedimiento de plisado con el fin de proporcionarle unas características de textura deseables, tales como suavidad y volumen. El procedimiento de plisado implica típicamente adherir la banda, una banda de celulosa en el caso del papel, a un cilindro de crepado rotativo, tal como el aparato conocido como secador Yankee, y a continuación separar la banda adherida con una raqueta. El impacto de la banda contra la raqueta rompe algunos de los enlaces de fibra a fibra dentro de la banda y hace que la banda se arrugue o frunza.

45 Las resinas de poliamina-epihalohidrina, tales como las resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina a menudo contienen grandes cantidades de productos de hidrólisis de epihalohidrina. Por ejemplo, las resinas de poliaminopoliamida-epiclorhidrina comerciales contienen típicamente 0,5-10% en peso (base seca) de subproductos de epiclorhidrina (epi), 1,3-dicloropropanol (1,3-DCP), 2,3-dicloropropanol (2,3-DCP) y 3-cloropropanodiol (CPD). Los subproductos de epi también son conocidos como los residuos de epi. La producción de tales resinas con niveles reducidos de subproductos epi ha sido el objeto de mucha investigación. Las presiones ambientales para producir resinas con niveles más bajos de especies de halógeno orgánico adsorbible (AOX) han ido en aumento. "AOX" se refiere al contenido de halógeno orgánico adsorbible de la resina, que se puede determinar por medio de adsorción sobre carbono. AOX incluye epiclorhidrina (epi) y subproductos de epi (1,3-dicloropropanol, 2,3-dicloropropanol y 3-cloropropanodiol), así como halógeno orgánico unido a la cadena principal del polímero.

Se han ideado varios métodos para reducir las cantidades de productos de hidrólisis de epihalohidrina. La reducción de la cantidad de epihalohidrina usada en la etapa de síntesis es una alternativa. El control sobre el proceso de fabricación es otra opción produciendo composiciones de concentración reducida de productos de hidrólisis. Se conoce el tratamiento con amina no polimérica durante el procedimiento de fabricación para producir composiciones de concentración reducida de productos de hidrólisis. También se sabe que los residuos de clorhidrina se pueden eliminar añadiendo tanto bases inorgánicas como aminas. La etapas de eliminación de clorhidrina se inician después de que haya tenido lugar el aumento de la viscosidad.

También son conocidos los tratamientos post-síntesis. También se sabe que la epihalohidrina y los productos hidrolizados de epihalohidrina pueden hacerse reaccionar con bases para formar iones de cloruro y alcoholes polihidroxilados. Las bases se pueden utilizar durante la etapa de síntesis para reducir el contenido de cloro orgánico de la composición resistencia en húmedo a niveles moderados (p. ej., a niveles moderados de aproximadamente 0,11 a aproximadamente 0,16%) basado en el peso de la composición. La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.019.606 ilustra la reacción de composiciones de resistencia en húmedo con una base orgánica o inorgánica.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.256.727 ilustra que la reacción de la epihalohidrina y sus productos de hidrólisis con sales de fosfato dibásico o alcanolaminas en proporciones equimolares convierte los compuestos orgánicos clorados en especies no cloradas. Para hacer esto, es necesario llevar a cabo una segunda etapa de reacción durante al menos 3 horas, que se suma significativamente a los costes y genera cantidades de materiales orgánicos o inorgánicos no deseados en la composición de resistencia en húmedo. En las composiciones que contienen grandes cantidades de epihalohidrina y productos de hidrólisis de epihalohidrina (p. ej., aproximadamente 1-6% en peso de la composición), la cantidad de material orgánico formado está igualmente presente en cantidades indeseablemente grandes.

Aún más, la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.972.691 describe el tratamiento de composiciones de resistencia en húmedo con una base inorgánica después de que se ha completado la etapa de síntesis (es decir, después de la reacción de polimerización para formar la resina) y la resina se ha estabilizado a un pH bajo, para reducir el contenido de halógeno orgánico de las composiciones de resistencia en húmedo (p. ej., productos de hidrólisis clorados) a niveles moderados (p. ej., aproximadamente 0,5% basado en el peso de la composición). La composición así formada puede ser tratada a continuación con microorganismos o enzimas para producir económicamente composiciones de resistencia en húmedo con niveles muy bajos de epihalohidrinas y productos de hidrólisis de epihalohidrina.

Otros métodos de tratamiento de las resinas para reducir el contenido de AOX incluyen tratamientos con adsorbentes de carbono, o ultrafiltración para producir resinas de poliaminoamida-epiclorhidrina con bajo AOX.

Los subproductos halogenados se pueden retirar de los productos que contienen altos niveles de subproductos halogenados, así como bajos niveles de subproductos halogenados mediante el uso de resinas de intercambio iónico alcalinas. Sin embargo, no puede haber pérdidas de rendimiento significativas en la composición de resistencia en húmedo y una reducción en la eficacia de la resistencia en húmedo con este método.

Se sabe que los compuestos que contienen organohalógeno sin nitrógeno se pueden convertir en una sustancia relativamente inocua. Por ejemplo, el 1,3-dicloro-2-propanol, el 3-cloro-1,2-propanodiol (también conocido como 3-cloropropanodiol, 3-monocloropropanodiol, monocloropropanodiol, cloropropanodiol, CPD, 3-CPD, MCPD y 3-MCPD) y la epiclorhidrina se han tratado con álcali para producir glicerol.

Las Patentes de los Estados Unidos Núms. 5.470.742, 5.843.763 y 5.871.616, describen el uso de microorganismos o enzimas derivadas de microorganismos para eliminar las epihalohidrina y los productos de hidrólisis de epihalohidrina de composiciones de resistencia en húmedo sin reducción de la eficacia de la resistencia en húmedo.

Por otra parte, la Patente de los Estados Unidos Núm. 6.429.267 de Riehle, describe entre otras características, un procedimiento para reducir el contenido de AOX de una resina de resistencia en húmedo soluble en agua de partida que comprende iones azetidinio y aminohalohidrina terciaria, que incluye el tratamiento de la resina en solución acuosa con una base para formar la resina tratada, en donde al menos aproximadamente 20% en moles de la aminohalohidrina terciaria presente en la resina de partida se convierte en epóxido y el nivel de ion azetidinio es sustancialmente sin cambios, y la eficacia de la resina tratada para conferir resistencia en húmedo es al menos aproximadamente tan grande como la de la resina de resistencia en húmedo de partida.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 6.554.961 de Riehle et. al. ilustra un tratamiento con ácido. Sin embargo, el tratamiento con ácido de 6.554.961 es severo ya que se lleva a cabo a un pH bajo y durante un largo período de tiempo que tiende a degradar el peso molecular del polímero y a disminuir la funcionalidad reactiva que da como resultado una menor eficiencia de resistencia en húmedo. El tratamiento con ácido está seguido preferiblemente de un tratamiento con álcali que reconstruye el peso molecular y recupera la eficiencia de resistencia en húmedo. El documento U.S. 6.554.961 ilustra un primer tratamiento con ácido, seguido de un tratamiento de con un álcali.

La Solicitud de Patente los Estados Unidos US 2003/0000667 A1, se refiere a productos de poliamina-epihalohidrina de alto contenido de sólidos de resina, particularmente productos de resina de poliamina-epihalohidrina que se pueden almacenar con al menos reducción de la formación de los residuos que contienen halógeno, tales como CPD.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 6.222.006 describe resinas termoendurecibles de resistencia en húmedo

preparadas a partir de polímeros de poliaminoamida protegidos terminalmente: Los agentes de protección terminal utilizados son ácidos monocarboxílicos o ésteres carboxílicos monofuncionales, y se utilizan para controlar el peso molecular de la poliaminoamida con el fin de obtener resinas de resistencia en húmedo con un alto contenido de sólidos.

5 Cada uno de los enfoques anteriores ha proporcionado diversos resultados, y ha habido una necesidad continua para la mejora en el uso de la resina de poliamina-epihalohidrina, especialmente con un alto contenido de sólidos. En particular, todavía existe una necesidad de composiciones de resina, tales como resinas de resistencia en húmedo, resistencia en seco y con agente de crepado, que se pueden proporcionar en soluciones o dispersión de viscosidad razonable a concentraciones relativamente altas de sólidos poliméricos. Por lo tanto, todavía hay una necesidad de resinas que puedan ser preparadas, almacenadas, transportadas y tratadas como una dispersión o solución que contiene altas concentraciones de sólidos sin deterioro del producto a partir del entrecruzamiento del polímero, tal como problemas de gelificación.

15 **Breve descripción de la invención**

Una resina de poliamida-epihalohidrina se calienta, se trata con álcali, la viscosidad puede disminuir y a continuación se permite que se reconstituya (entrecruce) y después se sofoca con un tratamiento con ácido suave para proporcionar una resina estable a la gelificación. Mediante la selección cuidadosa de la razón de la cantidad de resina y la cantidad de álcali, la resina resultante tiene niveles muy bajos de especies productoras de CPD (CPD unido a polímero). Este proceso de tratamiento de base tiene una tasa de entrecruzamiento que se gestiona fácilmente en un entorno de producción para proporcionar un producto coherente con la viscosidad especificada. Sin embargo, la resina tratada con álcali con muy bajo CPD unido a polímero tiene muy poca estabilidad a la gelificación, incluso cuando se añade ácido a un pH relativamente bajo. Se ha descubierto sorprendentemente que la estabilidad a la gelificación se puede mejorar drásticamente para una resina tratada con álcali con muy bajo CPD unido a polímero si se lleva a cabo una estabilización con ácido relativamente suave.

Descripción detallada de la invención

30 A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes, partes, razones, etc., son en peso.

A menos que se indique lo contrario, una referencia a un compuesto o componente incluye el propio compuesto o componente, así como combinado con otros compuestos o componentes, tales como mezclas de compuestos.

35 Adicionalmente, cuando se proporciona una cantidad, concentración, u otro valor o parámetro, como una lista de valores superiores preferibles y valores inferiores preferibles, se debe entender que esto describe específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de un valor preferido superior y un valor preferido inferior, sin importar si los intervalos se describen por separado.

40 El CPD que se forma en las resinas de poliamina-epihalohidrina, después del almacenamiento, es debido a las especies que forman CPD que están asociadas con el componente oligomérico y/o polimérico de la resina. Las resinas de poliamina-epihalohidrina se pueden tratar durante y/o después de la producción de tal manera que se prevenga la formación de, se inhiban y/o eliminan los elementos asociados con la resina de poliamina-epihalohidrina que forman CPD tras el almacenamiento. La resina de poliamina-epihalohidrina preferida tratada por la presente invención es una resina de poliaminopoliamida-epihalohidrina. Algunos tratamientos para eliminar o reducir las especies que forman CPD de las resinas incluyen; tratamiento con ácido, tratamiento con álcali, grupos terminales con bajo contenido de ácido en el prepolímero, y tratamiento enzimático.

45 La presente invención comprende un tratamiento con álcali de la resina de poliamina-epihalohidrina seguido de un tratamiento con ácido de la resina. Se ha descubierto sorprendentemente que equilibrando las condiciones de tratamiento, incluyendo el pH, la temperatura, la viscosidad de partida y la concentración de sólidos de las composiciones que contienen la resina de poliamina-epihalohidrina, se podrían tratar con un agente alcalino para reducir o eliminar las especies que forman CPD con características de viscosidad deseadas y excelente liberación de CPD. Estas condiciones recién descubiertas para el tratamiento con álcali permiten incrementar, disminuir o mantener la viscosidad de la resina en el nivel deseado, y permiten el tratamiento con álcali con bajo contenido de sólidos, así como altas concentraciones de sólidos de 15% en peso o mayor. Adicionalmente, se ha descubierto sorprendentemente que un tratamiento con ácido después del tratamiento con álcali proporciona en gran medida una mayor estabilidad a la gelificación a la vez que mantiene altos niveles de funcionalidad de azetidinio.

60 La presente invención es útil debido a que proporciona un mayor rendimiento de producción para el tratamiento alcalino y una mayor estabilidad a la gelificación. Por tanto, esta tecnología permite (1) la producción de resinas de alta efectividad, de alto contenido de sólidos, reduciendo al mínimo la pérdida de funcionalidad de azetidinio, y (2) la producción de resinas con niveles más bajos de especies que forman CPD. Las resinas de acuerdo con la presente invención susceptibles de ser almacenadas sin formación indebida de CPD.

Se ha descubierto que el tratamiento con álcali para la reducción o eliminación de especies que forman CPD se puede realizar a un mayor contenido de sólidos de resina del que cabría esperar. Descripciones anteriores del tratamiento con álcali se realizaron sobre muestras de resinas que tenían aproximadamente 13% en peso de sólidos activos o menos. Por lo tanto, el tratamiento con álcali de acuerdo con la presente invención puede incluir contenidos de sólidos como los descritos en la técnica anterior, incluyendo concentraciones tan bajas como 4% en peso o menos. Sin embargo, en contraste con la técnica anterior, el contenido de sólidos de la composición de resina acuosa tratada con agente alcalino de acuerdo con la presente invención puede ser superior a 13% en peso, más preferiblemente mayor que aproximadamente 15% en peso, más preferiblemente mayor que aproximadamente 18% en peso, y puede ser mayor que aproximadamente 25% en peso. Los intervalos de contenido de sólidos preferidos incluyen de aproximadamente 13 a 30% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 15 a 27% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 18 a 25% en peso.

El al menos un agente alcalino se añade a la resina en condiciones adecuadas para lograr la hidrólisis suficiente de especies que forman CPD en la composición de resina. Preferiblemente, las condiciones de tiempo, temperatura, pH, viscosidad de partida, contenido de sólidos, y epihalohidrina:amina de la resina están equilibradas con el fin de permitir la reacción de hidrólisis y reducir al mínimo la degradación del funcionamiento de la resina, tal como la eficacia de resistencia en húmedo de la resina o la prevención de una viscosidad de la resina indeseablemente alta. Por lo tanto, de forma inesperada la hidrólisis de especies que forman CPD puede realizarse a altas concentraciones de sólidos y/o razones de epihalohidrina:amina de menos de 1,2:1,0 equilibrando las condiciones de tiempo, temperatura, pH, viscosidad de partida, y contenido de sólidos.

Viscosidad:

Sin desear vincularse a la teoría, se cree que a medida que aumenta el contenido de sólidos activos, aumenta la razón de entrecruzamiento y por tanto se incrementa la tasa de aumento de la viscosidad. Mediante la elección juiciosa de las condiciones de reacción, la velocidad de las reacciones de entrecruzamiento que aumenta la viscosidad se puede equilibrar con la velocidad de las reacciones de hidrólisis de la cadena principal del polímero, lo que disminuye la viscosidad, para obtener de manera predecible la viscosidad deseada. La viscosidad es una medida de la calidad de la resina. Una resina con una viscosidad demasiado alta tendrá una pobre estabilidad de gelificación. Una resina con muy baja viscosidad dará lugar a una resina con menor eficiencia de resistencia en húmedo.

Se observa que la viscosidad de la composición de resina se puede aumentar o disminuir a partir de una viscosidad de partida durante el tratamiento con álcali, y puede seguir siendo la misma o sustancialmente la misma dependiendo de la viscosidad y de las condiciones de reacción deseadas y como se señaló anteriormente.

Con respecto a lo anterior, se prefiere equilibrar o minimizar otras reacciones, tales como la degradación polimérica o el aumento del peso molecular, de tal manera que la mezcla de reacción se mantiene a una viscosidad que permite la producción de una resina de viscosidad deseada. Preferiblemente, la viscosidad se mide utilizando un Viscosímetro Brookfield LV DV-II + Programable a 25°C, o un equivalente, tal como Brookfield DV II +, husillo LV2 a 60 o 100 rpm, dependiendo de la viscosidad. Para el viscosímetro programable, el procedimiento utilizado se basó en las Instrucciones de Servicio, Manual Núm. M/97-164. Este viscosímetro determinará la viscosidad solo si se utiliza el husillo eje y las rpm correctos para la viscosidad de la muestra de acuerdo con el manual de instrucciones.

Se observa adicionalmente que las condiciones, preferiblemente la temperatura, el pH, y el contenido de sólidos, se pueden variar durante la reacción. Por ejemplo, si la viscosidad de la mezcla de reacción aumenta a una tasa que es superior a la deseada, la temperatura se puede bajar. Existe una relación inversa entre la tasa de aumento de la viscosidad y la temperatura. A medida que aumenta la temperatura aumenta la tasa de incremento de la viscosidad.

Se ha descubierto sorprendentemente que la presente invención también se puede utilizar para reducir el peso molecular o la viscosidad de una composición que contiene la resina de poliamina-epihalohidrina. Se esperaría que un tratamiento con una base aumentara el peso molecular o la viscosidad basándose en la técnica anterior. Mediante la elección juiciosa de las condiciones de reacción, se puede utilizar un tratamiento con álcali para disminuir el peso molecular o la viscosidad. Por ejemplo, al principio, cuando se añade el agente alcalino puede disminuir la viscosidad. Si el tratamiento con álcali se sofoca antes de que la viscosidad comience a reconstituir la viscosidad final de la resina será típicamente menor que la viscosidad inicial de partida a iguales sólidos activos. En otras palabras, después de añadir el agente alcalino, la reacción puede ser sofocada lo que da como resultado una resina con una viscosidad más baja a iguales sólidos activos. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento de reducción del peso molecular o la viscosidad de una composición que contiene resina de poliamina-epihalohidrina, que comprende el tratamiento de la composición que contiene resina de poliamina-epihalohidrina con al menos un agente alcalino.

Tratamiento con álcali:

La variación de las condiciones de reacción para el tratamiento con álcali por lo general cambiará el tiempo de la reacción. El pH y/o la temperatura se pueden reducir y/o se puede añadir agente alcalino adicional. El aumento de temperatura disminuirá el tiempo necesario para la reacción. Un mayor contenido de sólidos generalmente da como resultado un menor tiempo de tratamiento con álcali. Generalmente se utiliza más agente alcalino para las resinas de mayor contenido de sólidos para obtener la reducción deseada de las especies que producen CPD.

La temperatura del tratamiento con álcali es de al menos 20°C, más preferiblemente de aproximadamente 25°C a 65°C, más preferiblemente de aproximadamente 30°C a 60°C, más preferiblemente de aproximadamente 35°C a 55°C, incluso más preferiblemente de aproximadamente 35°C a 50°C. El tiempo de reacción es de al menos 5 min, al menos aproximadamente 10 minutos, al menos aproximadamente 20 minutos, el tiempo puede ser de 3 horas o más, o hasta 2 horas, o hasta 1 hora. El tiempo puede ser de aproximadamente 5 minutos a 3 horas, más preferiblemente de aproximadamente 10 minutos a 2 horas, más preferiblemente de aproximadamente 20 minutos a 1 hora. El pH está entre 9,5 a 12,5, preferiblemente entre aproximadamente 10 a aproximadamente 12,5, o entre aproximadamente 10,5 a 12,5 o preferiblemente de aproximadamente 10 a 12, aún más preferiblemente de aproximadamente 10,5 a 11,6. Los valores de pH preferidos se miden a la temperatura preferida de 35°C a 50°C. Los valores de pH preferidos se miden después de una adición de 5 minutos del agente alcalino. Preferiblemente se permite que el pH disminuya durante el tratamiento con álcali. Una disminución típica de pH observada durante el tratamiento con álcali es un pH inicial de 11,4 y una disminución a 11,0.

En la presente invención se pueden utilizar bases tanto orgánicas como inorgánicas. Una base se define como cualquier aceptor de protones. 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 de sodio y fosfato de potasio. Preferiblemente, la base serán hidróxidos de metales alcalinos (hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio) o carbonatos de metales alcalinos (carbonato de sodio y carbonato de potasio). Lo más preferiblemente, la base comprende bases inorgánicas incluyendo hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, que son especialmente preferidos por su bajo coste y conveniencia.

Después del tratamiento con álcali la composición de resina se sofoca con ácido. El pH de la composición de resina se reduce a aproximadamente entre 1,0 y 4,0. Generalmente, aunque no se requiere, la temperatura después la extinción con ácido es de aproximadamente 25°C a aproximadamente 55°C.

Tratamiento con ácido

Con posterioridad al tratamiento con álcali, se emplea un tratamiento con ácido suave. El tratamiento con ácido suave comprende el tratamiento de la resina a una temperatura elevada por encima de la temperatura ambiente. La temperatura del tratamiento con ácido es al menos 35°C, más preferiblemente de aproximadamente 40°C a 75°C, incluso más preferiblemente de aproximadamente 45°C a 70°C, incluso más preferiblemente de aproximadamente 50°C a 70°C, incluso más preferiblemente de aproximadamente 50°C a 65°C. El tiempo de reacción para el tratamiento con ácido es de 20 minutos a 5 horas, más preferiblemente de aproximadamente 30 minutos a 4 horas, más preferiblemente de aproximadamente 40 minutos a 3 horas, más preferiblemente de aproximadamente 50 minutos a 2,5 horas. La temperatura y el tiempo de tratamiento preferidos están relacionados inversamente. A medida que disminuye la temperatura de tratamiento, se incrementa preferiblemente el tiempo de tratamiento. Sin desear vincularse a la teoría, es preferible tener la mayor parte de la funcionalidad epóxido formada en el proceso de tratamiento con álcali convertida en funcionalidad clorhidrina en el procedimiento de tratamiento con ácido. El pH del tratamiento ácido puede variar entre 1,0 y 4,0, preferiblemente de 1,5 a 3,5, preferiblemente de 1,8 a 3,5, preferiblemente de 1,8 a 3,2, preferiblemente de 2,0 a 3,0, incluso más preferiblemente de aproximadamente 2,2 a 2,8. Los valores de pH preferidos se miden a 25°C. El pH del tratamiento con ácido preferido depende de varios factores, incluyendo la viscosidad deseada de la resina. A medida que aumenta el pH del tratamiento con ácido, dentro de los intervalos preferidos, la viscosidad tiende a aumentar. Sin desear vincularse a la teoría, esta razón entre el pH y la viscosidad durante el procedimiento de tratamiento con ácido es debida al equilibrio de las reacciones de entrecruzamiento con las reacciones que degradan la viscosidad del polímero. Se prefiere que el valor de pH se mantenga en o cerca del pH ácido de partida durante el tratamiento con ácido mediante la adición periódica o continua del agente ácido. El presente invención se pueden utilizar ácido orgánico e inorgánico. Un ácido se define como cualquier donador de protones. Los ácidos adecuados incluyen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido fosfórico y ácido acético. Se prefieren ácidos que no contienen halógenos, tales como el ácido sulfúrico.

Se hace notar que siguiendo las directrices y los ejemplos no limitantes, establecidos en la presente solicitud un experto normal en la técnica sería capaz de determinar las condiciones de tratamiento y el equilibrio de las condiciones de tratamiento para obtener la hidrólisis de las especies que forman CPD para obtener en el peso molecular o la viscosidad deseados.

La presente invención se puede aplicar en resinas tal como se produce en un proceso de síntesis de resina sin tratamiento adicional. Además, las resinas se pueden tratar por medio de diversos procedimientos antes de la reducción y/o eliminación de las especies que forman CPD. Aún más, después del tratamiento para reducir y/o eliminar las especies que forman CPD, la resina se puede tratar por medio de diversos procedimientos. Sin embargo, adicionalmente, la resina puede ser tratada mediante diversos procedimientos antes de la reducción y/o eliminación de las especies que forman CPD, y la resina también puede ser tratada mediante diversos procedimientos después del tratamiento para reducir y/o eliminar las especies que forman CPD. Otros tipos de tratamiento incluyen, pero no se limitan a tratamiento con carbón, extracción con disolvente, separación con membranas y biodeshalogenación.

Resinas tratadas mediante la presente invención

Las resinas que pueden ser tratadas con el tratamiento con álcali, seguido de tratamiento con ácido suave, de acuerdo con la presente invención pueden comprender resinas de poliamina-epihalohidrina cualesquiera. Esta invención también se refiere a la preparación, uso y tratamiento de resinas de poliamina-epihalohidrina, tales como resinas de poliaminopoliamida-epiclorhidrina, elaboradas haciendo reaccionar epihalohidrina, tal como epiclorhidrina, con un prepolímero (también referido indistintamente en la presente invención como polímero), tal como prepolímero de poliaminoamida. En el caso de las resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina, se observa que el prepolímero de poliaminoamida también es referido como poliamidoamina, poliaminopoliamida, poliamidopoliamina, poliamidopoliamina, poliamida, poliamida alcalina, poliamida catiónica, aminopoliamida, amidopoliamina o poliaminoamida.

Un grupo preferido de polímeros para su uso en la presente invención incluye polímeros catiónicos, solos o junto con otros polímeros. Los polímeros catiónicos particularmente preferidos incluyen los utilizados con el fin de conferir resistencia en húmedo al papel. Un listado de los muchos polímeros útiles en formulaciones de fabricación de papel, tales como agentes de resistencia en húmedo, se describe en Paper Chemistry, páginas 78-96, publicado en los Estados Unidos por Chapman Hall, Nueva York. El Capítulo 6 de este libro se titula "Wet Strength Chemistry", y se incorpora a la presente memoria, en su totalidad, como referencia. Se describen varias clases de polímeros que se utilizan para conferir resistencia en húmedo al papel, incluyendo: resinas de poliaminoamida-epiclorhidrina y resinas de poliamida epoxidadas, entre otras.

La invención se refiere al tratamiento de polímeros catiónicos tales como resinas de poliamina-epihalohidrina que se pueden usar solos o combinados con otros polímeros utilizados para el fortalecimiento en húmedo de papel. Estas resinas incluyen resinas de epihalohidrina y polímeros catiónicos que contienen nitrógeno, ambos los cuales se obtienen a partir de reaccionantes de epihalohidrina. Las resinas preferidas para los fines de esta invención incluyen las resinas de resistencia en húmedo de poliaminoamida-epihalohidrina descritas en la Patente de los Estados Unidos Núms. 2.926.154; 3.332.901; 3.891.589; 3.197.427; 4.240.935; 4.857.586; 5.171.795 y 5.714.552, la Publicación de Patente Europea 0.349.935, y la patente de Gran Bretaña 865.727. Se observa que estas resinas son referidas generalmente en la presente memoria como resinas de poliamina-epihalohidrina, y tales resinas incluyen, pero no se limitan a, resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina (que también referidas como resinas de poliaminoamida-epihalohidrina, resinas de poliamidopoliamina-epihalohidrina, resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina, resinas de aminopoliamida-epihalohidrina, resinas de poliamida-epihalohidrina); polialquilenpoliamina-epihalohidrina; y resinas de poliaminourileno-epihalohidrina, resinas de copoliamida-poliurileno-epihalohidrina, resinas de poliamida-poliurileno-epihalohidrina, siendo la epihalohidrina en cada caso preferiblemente epiclorhidrina.

También se describen resinas ilustrativas en la Patente de los Estados Unidos Núm. 6.554.961. Un tipo preferido de resina es uno que tiene funcionalidad azetidinio. Las resinas de epihalohidrina ilustrativas se caracterizan por la presencia de grupos N-halohidrina y grupos cloruro de 3-hidroxiazetidinio.

Las poliaminas preferidas para esta invención se producen haciendo reaccionar 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 ácidos dicarboxílicos 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 Patente de los Estados Unidos Núm. 2.926.154, de Keim.

Ampliando lo anterior, las resinas de poliaminopoliamida-epiclorhidrina comprenden el producto de reacción polimérico soluble en agua de epiclorhidrina y poliamida derivada de polialquilenpoliamina y ácido carboxílico dibásico alifático saturado que contiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Se ha encontrado que las resinas de este tipo confieren resistencia en húmedo al papel ya sea elaborado en condiciones ácidas, alcalinas o neutras. Por otra parte, tales resinas son importantes para las fibras celulósicas de manera que

puedan ser económicamente aplicadas a las mismas mientras las fibras están en suspensiones acuosas diluidas de la consistencia utilizada en las fábricas de papel.

Razón de epihalohidrina a amina

5 Las resinas preferidas utilizadas en la presente invención son aquellas con razones de epihalohidrina a la amina inferiores. La epihalohidrina también se conoce como "epi". Cuando disminuye la cantidad de epihalohidrina y aumenta la amina, la razón de epihalohidrina a amina cambia de 1,2:1,0, a 1,15:1,0, a 1,1:1,0, a 1,09:1,0, a 1,08:1,0, 1,05:1,0, a 1,0:1,0, a 0,97:1,0, a 0,8:1,0 a 0,5:1,0 etc., las condiciones en las que la resina se deben tratar para alcanzar una resina estable utilizable se reducen sorprendentemente. El equilibrio de las condiciones se convierte en parte integral de la obtención de una resina estable.

15 Para los agentes de resistencia en húmedo, si bien se pueden utilizar razones de epihalohidrina:amina superiores a 1,5, se prefiere que la resina comprenda una resina formada en una reacción de poliamida-epihalohidrina que tiene una razón molar de epihalohidrina a grupo amina secundaria de menos de 1,2, más preferiblemente la razón molar de epihalohidrina a grupo amina secundaria es menor que aproximadamente 1,15, más preferiblemente la razón molar de epihalohidrina a grupo amina secundaria es menor que aproximadamente 1,1, más preferiblemente la razón molar de epihalohidrina a grupo amina secundaria es menor que aproximadamente 1,09, más preferiblemente, la razón molar de epihalohidrina a grupo amina secundaria es menor que aproximadamente 1,08, más preferiblemente la razón molar de epihalohidrina a grupo amina secundaria es menor que aproximadamente 1,05, más preferiblemente la razón molar de epihalohidrina a grupo amina secundaria es menor que aproximadamente 1,0, más preferiblemente la razón molar de epihalohidrina a grupo amina secundaria es menor que aproximadamente 0,975 siendo un intervalo preferido de la razón molar de epihalohidrina a grupo amina secundaria de aproximadamente 0,4 a 1,1, más preferiblemente siendo la razón molar de epihalohidrina a grupo amina secundaria de aproximadamente 0,6 a 1,1, más preferiblemente siendo la razón molar de epihalohidrina a grupo amina secundaria de aproximadamente 0,7 a 1,05, más preferiblemente siendo la razón molar de epihalohidrina a grupo amina secundaria de aproximadamente 0,8 a 1,05, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 0,85 a 0,975. La presente invención también se puede utilizar para tratar la resina útil como agente de crepado. Los agentes de crepado pueden tener una razón de epihalohidrina a la amina incluso inferior a 0,6. Como ejemplo, para una poliamida elaborada con una razón de 1,0 a 1,0 molar de ácido adípico a dietilentriamina, la siguiente fórmula se utiliza para calcular la razón molar de epihalohidrina a grupo amina secundaria: $(A/92,5)/(B/213, 3)$, donde A es el peso de epihalohidrina (base 100%) y B es el peso seco de poli(ácido adípico-co-dietilentriamina).

Producción de CPD y halógeno orgánico absorbible

35 La composición de resina producida utilizando la presente invención cuando se almacena en forma de una composición acuosa que contiene la resina, cuando se almacena a pH 1 durante 24 horas a 50°C y se mide a las 24 horas, produce menos de aproximadamente 250 ppm de CPD en base seca, aún más preferiblemente produce menos de aproximadamente 150 ppm de CPD en base seca, produce aún más preferiblemente menos de aproximadamente 100 ppm de CPD en base seca, produce aún más preferiblemente menos de aproximadamente 75 ppm de CPD en base seca, produce aún más preferiblemente menos de aproximadamente 50 ppm de CPD en base seca, produce aún más preferiblemente menos de aproximadamente 25 ppm de CPD en base seca, aún más preferiblemente produce menos de aproximadamente 15 ppm de CPD en base seca, aún más preferiblemente produce menos de aproximadamente 5 ppm de CPD en base seca.

45 Aún más, las composiciones de la presente invención tienen niveles reducidos de halógeno orgánico adsorbible (AOX). La presente invención puede reducir el contenido de AOX a menos del 75% del valor inicial, preferiblemente menos de 60% del valor inicial, y más preferiblemente menos de 50% del valor inicial del contenido de AOX en la resina no tratada en una base igual de sustancias activas. Se puede utilizar un aparato de Mitsubishi Kasei Corporation (modelo TOX-10Σ) para el análisis de AOX, utilizando el procedimiento descrito en el manual de funcionamiento.

Nivel de azetidinio

55 Por otra parte, para que los agentes de resistencia en húmedo tengan alta eficacia, se maximiza preferiblemente el nivel azetidinio. Por lo tanto, preferiblemente el nivel azetidinio de los agentes de resistencia en húmedo de la presente invención es mayor de aproximadamente 35% en moles, preferiblemente mayor de aproximadamente 40% en moles, preferiblemente mayor de aproximadamente 45% en moles, preferiblemente mayor de aproximadamente 50% en moles, con intervalos preferidos de aproximadamente 40 a 70% en moles y de aproximadamente 40 a 65% en moles, de aproximadamente 45 a 65% en moles de aproximadamente 50 a 65% en moles. El % en moles de azetidinio y el % en moles de otras especies se pueden determinar por medio de RMN.

Otros tratamientos

Como se comentó anteriormente, las resinas que tienen al menos niveles reducidos de formación de CPD pueden ser resinas como las producidas en un procedimiento de síntesis de resina sin tratamiento adicional. Además, las resinas pueden ser tratadas mediante diversos procedimientos antes de la reducción y/o eliminación de las especies que forman CPD. La resina puede ser tratada adicionalmente para eliminar el 1,3-dicloropropanol (DCP) residual y el CPD residual libre para producir una resina con bajo nivel de CPD. Aún más, después del tratamiento para reducir y/o eliminar las especies que forman CPD, la resina puede ser tratada mediante diversos procedimientos. Sin embargo, adicionalmente, la resina puede ser tratada mediante diversos procedimientos, tanto antes de la reducción y/o eliminación de las especies que forman CPD como después del tratamiento para reducir y/o eliminar adicionalmente las especies que forman CPD. Por ejemplo, la resina puede ser tratada mediante diversos procedimientos, tales como procedimientos para eliminar la epihalohidrina y subproductos de epihalohidrina de bajo peso molecular, por ejemplo, epiclorhidrina y subproductos de epiclorhidrina, por ejemplo, CPD en la solución de resina. Sin limitar los tratamientos o las resinas que pueden ser utilizados, se observa que las resinas podrían ser tratadas antes y/o después de la reducción o eliminación de las especies que forman CPD con una columna básica de intercambio iónico; con la adsorción de carbono; separación con membrana, p. ej., ultrafiltración; extracción, p. ej., acetato de etilo; o biodeshalogenación. Por otra parte, se puede utilizar cualquier combinación de reducción o eliminación de las especies que forman CPD con el tratamiento con álcali para la reducción y/o eliminación de las especies que forman CPD.

La biodeshalogenación se puede lograr de varias maneras, tales como se describe en las Patentes de los Estados Unidos Núms. 5.470.742, 5.843.763, 5.871.616, 5.972.691, 6.554.961 y el documento WO 96/40967, en donde la composición de resina se puede hacer reaccionar con un microorganismo o enzima en cantidades adecuadas para procesar los productos hidrolizados de epihalohidrina a niveles muy bajos. Los microorganismos utilizan enzimas deshalogenasa para liberar iones haluro de la epihalohidrina y haloalcohol y a continuación utilizan otras enzimas para descomponer los productos de reacción en última instancia a dióxido de carbono y agua.

Fabricación de papel:

El procedimiento para la fabricación de papel utilizando las composiciones de resina tratadas por medio de la invención comprende: (a) proporcionar una suspensión acuosa de pasta; (B) añadir a la suspensión acuosa de pasta la resina y (c) laminar y secar la suspensión acuosa de pasta producida en (b) para obtener papel.

La suspensión acuosa de pasta de la etapa (a) del procedimiento se obtiene por medios bien conocidos en la técnica, tales como procedimientos de fabricación de pasta mecánica, química y semiquímica, etc., conocidos. Normalmente, después de la trituración mecánica y/o la etapa de fabricación de pasta química, la pasta se lava para eliminar los productos químicos y de fabricación de pasta residuales y los componentes de madera solubilizados. Se puede utilizar cualquiera de fibra de pasta blanqueada o sin blanquear en el procedimiento de esta invención. Las fibras de pasta reciclada también son adecuadas para su uso.

En la etapa (b), la resina de esta invención se añade preferiblemente a la suspensión de pasta en una cantidad mínima de aproximadamente 0,1 por ciento en peso basada en el peso seco de la pasta. Una cantidad mínima más preferible es de aproximadamente 0,2 por ciento en peso. La cantidad máxima preferible de la composición de resina es de aproximadamente 5 por ciento en peso. Un máximo más preferible es de aproximadamente 3 por ciento en peso, y el máximo más preferible es de aproximadamente 1,5 por ciento en peso. La composición de resina se añade generalmente en forma de una solución acuosa. Además de la resina, se pueden añadir también otros materiales utilizados normalmente en el papel. Estos incluyen, por ejemplo, agentes de encolado, pigmentos, alumbre, agentes abrillantadores, colorantes y agentes de resistencia en seco, añadidos en cantidades bien conocidas en la técnica.

La etapa (c) se lleva a cabo de acuerdo con procedimientos bien conocidos por los expertos en la técnica de fabricación de papel.

Productos de papel

Además, los productos de papel que contienen resinas de acuerdo con la presente invención contienen niveles bajos de CPD y son susceptibles de ser almacenados sin formación indebida de CPD. Por lo tanto, los productos de papel de acuerdo con la presente invención pueden tener bajos niveles iniciales de CPD, y pueden mantener bajos los niveles de CPD a lo largo de un tiempo de almacenamiento de período prolongado. Más específicamente, los productos de papel de acuerdo con la presente invención, elaborados con un nivel de adición de 1% en peso de resina, contendrán menos de aproximadamente 600 partes por mil millones (ppb) de CPD y más preferiblemente menos de aproximadamente 300 ppb de CPD cuando se almacenen durante períodos de hasta 2 semanas, preferiblemente tan largos como al menos 6 meses, e incluso más preferiblemente tan largos como al menos un año. Además, los productos de papel de acuerdo con la presente invención, elaborados con un nivel de adición de resina de aproximadamente 1% en peso, tendrán un aumento en el contenido de CPD de menos de aproximadamente 300 ppb, más preferiblemente menos de aproximadamente 200 ppb de CPD, más preferiblemente menos de

aproximadamente 100 ppb de CPD, aún más preferiblemente menos de aproximadamente 50 ppb de CPD, aún más preferiblemente menos de aproximadamente 10 ppb de CPD y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 1 ppb de CPD cuando se almacenan durante períodos tan largos como 2 semanas, más preferiblemente tan largos como al menos 6 meses, e incluso más preferiblemente tan largos como al menos un año.

5 En otras palabras, los productos de papel de acuerdo con la presente invención tienen estabilidad de almacenamiento y no generan contenido de CPD excesivo en productos de papel cuando los productos de papel se almacenan tan poco como un día y durante períodos de tiempo superiores a un año. Por lo tanto, las resinas de acuerdo con la presente invención proporcionan a una mínima formación de CPD en productos de papel, especialmente los expuestos a entornos acuosos, especialmente entornos acuosos calientes, por ejemplo, bolsas de

10 té, filtros de café, etc. Otros ejemplos de productos de papel, incluyen el grado de embalajes de cartón, y el grado de pañuelos y toallas de papel.

El papel puede elaborarse mediante la adición de la resina a niveles de adición distintos de aproximadamente 1% en peso; sin embargo, el contenido de CPD debe ser corregido para el nivel de adición. Por ejemplo, para un producto de papel elaborado mediante la adición de la resina a un nivel de adición de 0,5% en peso que tiene un contenido medido de CPD de 100 ppb, el CPD corregido sobre una base de nivel de adición de 1% en peso será de 200 ppb (100 ppb/nivel de adición de 0,5 por ciento).

Procedimientos de ensayo:

20 Medición de las especies que forman CPD

La cantidad de especies que forman CPD se puede determinar mediante el siguiente ensayo ("Ensayo ácido"). Una porción de la resina que se va a someter a ensayo se carga en un recipiente que contiene un agitador. El pH se ajusta a 1,0 con ácido sulfúrico al 96% en peso. El recipiente se cierra y se coloca en un baño de agua a 50°C y se mantiene a 50°C agitando. Se retira una alícuota del recipiente a las 24 horas, y se somete a análisis de cromatografía de gases (GC) de la manera descrita a continuación para proporcionar una indicación de las especies que forman CPD.

30 Procedimiento e Instrumentación de GC: Se utilizó GC para determinar la epi y los subproductos de epi en las resinas tratadas y no tratadas utilizando el siguiente método. La muestra de resina se absorbió sobre una columna Extrelut (Asequible de EM Science, Extrelut QE, Parte Núm. 901003-1) y se extrajo haciendo pasar acetato de etilo a través de la columna. Una porción de la solución de acetato de etilo se sometió a cromatografía en una columna capilar de gran calibre. Si se utilizó un detector de ionización de llama (FID), los componentes se cuantificaron utilizando n-octanol como patrón interno. Si se utilizó un detector específico de halógeno (XSD), se empleó un método con patrón externo mediante cuantificación de asignación de picos. El sistema de datos fue Millennium 2010 o HP ChemStation. El detector FID se adquirió de Hewlett-Packard (HP) como parte de un Modelo 5890 GC. El detector ELCD, Modelo 5220, se adquirió de OI Analytical. El detector XSD se adquirió de OI Analytical, modelo 5360 XSD. El aparato de GC utilizado fue un HP Modelo 5890 serie II. La columna fue DB-WAX (Megabore, J&W Scientific, Inc.) 30 m x 0,53 mm de espesor de película de 1,5 micras. Para FID y ELCD, el gas portador fue helio con un caudal de 10 ml/min. El programa del horno fue de 35°C durante 7 minutos, seguido de aumento gradual a 8°C/min hasta 200°C y mantenimiento a 200°C durante 5 minutos. La FID utilizó hidrógeno a 30 ml/min y aire a 400 ml/min a 250°C. El ELCD utilizó n-propanol como electrolito con un ajuste de velocidad de flujo de electrolito de 50% con una temperatura del reactor de 900°C. El reactor XSD fue manejado en un modo oxidativo a 1100°C con una

45 velocidad de flujo de aire de alta pureza de 25 ml/min.

Procedimiento de RMN para medir el nivel azetidinio:

Los espectros de RMN ¹³C se adquirieron usando espectrómetros BRUKER AMX equipados con una sonda de banda ancha de 10 mm. La frecuencia de funcionamiento de RMN ¹³C de 100 MHz (AMX400) o 125 MHz (AMX500) es suficiente para la recopilación de datos. En cualquier caso, los espectros se adquieren con desacoplamiento continuo de ¹H. La integración electrónica de las señales apropiadas proporciona concentraciones molares de los siguientes componentes de alquilación; ACH, EPX, GLY, y AZE.

donde:

55 ACH = aminoclorhidrinas poliméricas
 EPX = epóxidos poliméricos
 GLY = glicoles poliméricos
 AZE = iones azetidinio

60 Con el fin de calcular las concentraciones de cada una de estas especies, los valores enteros deben ser colocados sobre una base de un (1) carbono. Por ejemplo, la región espectral entre 20-42 ppm representa seis (6) carbonos de la cadena principal de dietilentriamina-adipato, por tanto el valor entero se divide por seis. Este valor se utiliza como denominador común del polímero (PCD) para el cálculo de las especies de alquilación. Los desplazamientos químicos de estas especies se proporcionan a continuación (utilizando una referencia de campo de acetonitrilo de

1,3 ppm). El valor entero correspondiente de cada producto de alquilación se utiliza en el numerador para el cálculo, consultar los ejemplos siguientes:

- 5 • La señal de ACH a 68-69 ppm representa un átomo de carbono;
entero de ACH ÷ PCD = fracción molar de ACH
- La señal de GLY en 69-70 ppm representa un átomo de carbono;
entero de GLY ÷ PCD = fracción molar de GLY
- El carbono de EPX a 51-52 ppm representa un átomo de carbono;
entero de EPX ÷ PCD = fracción molar de EPX
- 10 • La señal de AZE a 73-74 ppm representa dos átomos de carbono, por lo tanto, se requiere un factor de división de dos;
entero de AZE/2 ÷ PCD = fracción molar de AZE

15 Los siguientes parámetros espectrales son condiciones experimentales estándar para Análisis RMN ¹³C de las resinas Kymene tratadas con álcali en el Bruker AMX400.

Temperatura	25 C
Frecuencia de Resonancia	100MHz
Núm. de Puntos de Datos	64K
Tiempo de Permanencia	20 microsegundos
Tiempo de Adquisición	1,3 segundos
Ancho de Barrido	25000 Hz
Número de Exploraciones	1K
Demora en la Relajación	3 segundos
Pulso de Ángulo de Inclinación	70 grados
Programa Pulso	zgdc
Tamaño del Espectro Procesado	64K
Función de Apodización	exponencial
Línea de Ampliación	3 Hz

Pruebas para la medición de CPD

20 Para medir la CPD en productos de papel, el producto de papel se extrae con agua de acuerdo con el método descrito en la norma Europea EN 647, con fecha de Octubre de 1993. A continuación, se disuelven 5,80 gramos de cloruro de sodio en 20 ml del extracto acuoso. El extracto acuoso con sal añadida se transfiere a una columna Extrelut de 20 gramos de capacidad y se deja saturar la columna durante 15 minutos. Después de tres lavados de 3 ml de acetato de etilo y saturación de la columna, la columna Extrelut se eluye hasta que se han recuperado 300 ml de eluyente en aproximadamente 1 hora. Los 300 ml del extracto de acetato de etilo se concentraron hasta

25 aproximadamente 5 ml utilizando un aparato de concentración Kuderna-Danish de 500 ml (si fuera necesario, se realiza la concentración adicional mediante el uso de un aparato micro Kuderna-Danish). El extracto concentrado se analiza mediante GC utilizando el procedimiento y la instrumentación descritos anteriormente. Típicamente, se utiliza un detector de conductividad electrolítica (ELCD) o un detector específico de halógenos (XSD). Se pueden utilizar otros detectores sensibles, por ejemplo, detectores de captura de electrones.

30 Un método adicional utilizado para medir la CPD en los productos de papel es el siguiente. El producto de papel se extrae con agua de acuerdo con el método descrito en la norma Europea EN 647, con fecha de Octubre de 1993. A continuación se añade una alícuota de 20 ml del extracto a un vial de 35 ml que contiene 2,3 g de NaCl y se agita hasta que el NaCl se disuelve. La solución se añade a continuación a una columna SPE que está cargada con

35 Varian Hydromatrix TM (tierra de diatomeas) y se deja reposar durante 15 minutos. Después de los 15 minutos, el CPD se eluye con 250 ml de éter dietílico/isooctano al 95%. El eluyente se concentra a continuación utilizando un evaporador rotativo hasta un volumen de aproximadamente 15 ml. En este punto, se añade a la solución 1 ml de un patrón interno (3-metoxi-1,2-propanodiol ~0,25 µg/ml) seguido de adición de 200 µL de la agente de derivación heptafluoro-butirilimidazol. A continuación se deja reposar la solución durante 15 minutos a temperatura ambiente.

40 Después de los 15 minutos, la solución se transfiere cuantitativamente a un matraz aforado de 25 ml y se lleva a volumen con iso-octano. Se añaden aproximadamente 1,5 ml de agua de grado reactivo al matraz volumétrico, que se sacude a continuación. Después de la separación de fases, se retiran aproximadamente 20 ml de la fase orgánica y se colocan en un vial de vidrio de 30 ml, que contiene 2 ml de agua de grado reactivo. El vial se sacude a

continuación vigorosamente durante 1 minuto. Después de la separación de fases la fase orgánica se analiza mediante cromatografía de gases utilizando un Detector de Microcaptura de Electrones (ECD).

5 Con el fin de describir más claramente la presente invención, los siguientes ejemplos no limitantes se proporcionan con el propósito de representación, y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la invención. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos son en peso a menos que se indique lo contrario. Por otra parte, ND en los ejemplos indica que "No Detectado".

10 **Ejemplos**

A menos que se indique lo contrario, la viscosidad Brookfield se determinó con un viscosímetro Brookfield LVDV-II + Programmable a 25°C. El procedimiento utilizado se basó en las Instrucciones de Servicio, Manual Núm. M/97-164. Este viscosímetro determinará la viscosidad solo si se utiliza el husillo y las rpm correctos para la viscosidad de la muestra.

15 Ejemplo1. (razón epi:amina 0,92: 1,0, ningún procedimiento de tratamiento con ácido, procedimiento con 12,5% de sólidos activos.)

20 Un matraz de fondo redondo de 1 litro se equipó con un agitador de hélice, un condensador, sondas de pH y temperatura, una bomba de jeringa y un baño de agua de temperatura controlada. El matraz se cargó con 864,0 g de resina de resistencia en húmedo Kymene® 625LX al 13,4% (Asequible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 25,4% de sólidos totales, 192 cps, y azetidinio al 47% en moles, diluida a 13,4%). La resina se calentó a 40,0°C y a continuación se añadieron 48,25 g de hidróxido de sodio (NaOH) acuoso al 25% a lo largo de 5 minutos con una bomba de jeringa. Al finalizar la alimentación de NaOH, el pH fue de 11,10 (medido a 40°C). Inicialmente, la viscosidad disminuyó. La viscosidad empezó a aumentar al cabo de 13 minutos después del inicio de la adición de NaOH. Después de 31 minutos del inicio de la adición de NaOH, la viscosidad había aumentado en la cantidad deseada y la reacción se sofocó de pH 10,06 a 2,05 (medido a 40°C) con 11,53 g de ácido sulfúrico al 96%. La resina tenía un pH de 2,5 (medido a 25°C), una viscosidad Brookfield de 32 cps (a 25°C), 14,5% de sólidos totales, y azetidinio al 47% en moles. A una porción de la resina se le añadieron ácido fórmico al 0,1% en peso (peso seco de ácido fórmico a peso húmedo de resina) y 200 ppm de sorbato de potasio. Se llevaron a cabo estudios de envejecimiento a 25°C (véase la Tabla 1). Los datos de envejecimiento muestran que una resina producida sin un tratamiento ácido no es muy estable contra la gelificación, incluso cuando el pH de resina se redujo a pH 2,5 o cuando se añadió ácido fórmico al 0,1% en peso.

35 Tabla 1.

Ejemplo 1 (14,5%)	Días de envejecimiento a 25°C, Viscosidad Brookfield (cps)							
Condiciones de estabilización	0	1	4	7	14	21	27	35
pH 2,5, sin ácido fórmico	32,4	34	49,4	72,3	gel	-----	-----	-----
pH 2,5, ácido fórmico al 0,1%	32,4	33,3	38,7	45,1	62,8	80,3	111,5	gel

Ejemplo 2. (Se repite el ejemplo 1 pero con más álcali, procedimiento con 12,5% de sólidos activos.)

40 Un matraz de fondo redondo de 1 litro se equipó con un agitador de hélice, un condensador, sondas de pH y temperatura, una bomba de jeringa y un baño de agua de temperatura controlada. El matraz se cargó con 864,0 g de resina de resistencia en húmedo Kymene® 625LX al 13,4% (Asequible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 25,4% de sólidos totales, 192 cps, y azetidinio al 47% en moles, diluida a 13,4%). La resina se calentó a 40,0°C y a continuación se añadieron 55,68 g de hidróxido de sodio (NaOH) acuoso al 25% a lo largo de 5 minutos con una bomba de jeringa. Al finalizar la alimentación de NaOH, el pH fue de 11,43 (medido a 40°C). Inicialmente, la viscosidad disminuyó. La viscosidad empezó a aumentar al cabo de 17 minutos del inicio de la adición de NaOH. Después de 53 minutos del inicio de la adición de NaOH, la viscosidad había aumentado en la cantidad deseada y la reacción se sofocó de pH 10,83 a 2,5 (medido a 40°C) con 13,35 g de ácido sulfúrico al 96%. La resina tenía un pH de 2,6 (medido a 25°C), una viscosidad Brookfield de 27 cps (a 25°C), y 14,6% de sólidos totales. A una porción de la resina se le añadieron ácido fórmico al 0,1% en peso (peso seco de ácido fórmico a peso húmedo de resina) y 200 ppm de sorbato de potasio. Con otras dos porciones de resina, el pH fue inferior a 2,3 y 2,1 con ácido sulfúrico al 96% y se añadieron 200 ppm de sorbato de potasio. Se llevaron a cabo estudios de envejecimiento a 25°C (véase la Tabla 2).

55 Los datos de envejecimiento de las Tablas 1 y 2 muestran que una resina producida sin un tratamiento ácido no es muy estable contra la gelificación, incluso cuando el pH de resina se redujo a pH 2,1 o cuando se añadió ácido fórmico al 0,1% en peso.

Tabla 2.

Ejemplo 2 (14,6%)	Días de envejecimiento a 25°C, Viscosidad Brookfield (cps)								
Condiciones de estabilización	0	1	2	3	4	7	14	21	28
pH 2,6, sin ácido fórmico	27	32	37	45	55	92	gel	-----	-----
pH 2,6, ácido fórmico al 0,1%	27	30	34	38	42	53	89	gel	-----
pH 2,3, sin ácido fórmico	-----	30	33	38	43	58	131	gel	-----
pH 2,1, sin ácido fórmico	-----	29	31	34	37	45	69	115	gel

Ejemplo 3. (Se repite el Ejemplo 2 pero con procedimiento de tratamiento con ácido, procedimiento con 12,5% de sólidos activos)

5
 10
 15
 20
 25

Un matraz de fondo redondo de 1 litro se equipó con un agitador de hélice, un condensador, sondas de pH y temperatura, una bomba de jeringa y un baño de agua de temperatura controlada. El matraz se cargó con 864,0 g de resina de resistencia en húmedo Kymene® 625LX al 13,4% (Asequible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 25,4% de sólidos totales, 192 cps, y azetidinio al 47% en moles, diluida a 13,4%). La resina se calentó a 40,0°C y a continuación se añadieron 55,68 g de hidróxido de sodio (NaOH) acuoso al 25% a lo largo de 5 minutos con una bomba de jeringa. Al finalizar la alimentación de NaOH, el pH fue de 11,22 (medido a 40°C). Inicialmente, la viscosidad disminuyó. La viscosidad empezó a aumentar al cabo de 21 minutos del inicio de la adición de NaOH. Después de 57 minutos del inicio de la adición de NaOH, la viscosidad había aumentado en la cantidad deseada y la reacción se sofocó de pH 10,57 a 2,4 (medido a 40°C) con 13,53 g de ácido sulfúrico al 96%. Se retiró una alícuota de 10,3 g para el análisis y la mezcla de reacción se calentó a 60°C durante 30 minutos (lectura de pH de 2,65 a 60°C). Después de 30 minutos a 60°C, el pH fue menor 2,90-2,60 (lectura de pH a 60°C) con 0,73 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 60 minutos a 60°C, el pH fue menor 2,76-2,60 (lectura de pH a 60°C) con 0,45 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 90 minutos a 60°C, el pH fue menor 2,69-2,60 (lectura de pH a 60°C) con 0,22 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 120 minutos a 60°C, la mezcla de reacción se enfrió a 40°C en 7 minutos y 25°C en 24 minutos. El pH se redujo de 2,50 a 2,38 con 0,21 g de ácido sulfúrico al 96%. La resina tenía una viscosidad Brookfield de 37 cps (a 25°C), 14,8% de sólidos totales, y azetidinio al 43% en moles. A una porción de la resina se le añadieron ácido fórmico al 0,1% en peso (peso seco de ácido fórmico a peso húmedo de resina) y 200 ppm de sorbato de potasio. Se llevaron a cabo estudios de envejecimiento a 25°C y 32°C (iniciados después de 7 días a 25°C) (véase la Tabla 3).

Tabla 3.

Ejemplo 3 (14,8%)	Días de envejecimiento a 25°C, Viscosidad Brookfield (cps)											
Condiciones de estabilización	0	1	3	7	14	21	28	34	41	49	91	120
pH 2,4, sin ácido fórmico	37	35	34	33	30	29	29	27	28	34	38	51
pH 2,4, ácido fórmico al 0,1%	37	35	33	30	25	25	24	22	19	21	18	19
Ejemplo 3 (14,8%)	Días de envejecimiento a 32°C, viscosidad Brookfield (cps)											
Condiciones de estabilización	0	7	14	21	27	34	42	48	54	62	78	-----
pH 2,4, sin ácido fórmico	33	30	31	34	37	50	74	80	95	121	gel	-----

Ejemplo 4. (Se repite de un modo similar al Ejemplo 3 con Kymene 624 que tiene una razón de epi:amina de 0,975:1,0)

30
 35

Un matraz de fondo redondo de 1 litro se equipó con un agitador de hélice, un condensador, sondas de pH y temperatura, una bomba de jeringa y un baño de agua de temperatura controlada. El matraz se cargó con 650,0 g de resina Kymene® 624 de resistencia en húmedo al 20% en peso (Asequible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE; Voreppe, planta de Francia, 21,0% de sólidos totales, 112 cps, pH 3,03, y azetidinio al 59% en moles, diluida a 20,0%). La resina se calentó a 40,0°C y a continuación se añadieron 58,24 g de hidróxido de sodio (NaOH) acuoso al 25% a lo largo de 5 minutos con una bomba de jeringa. Al finalizar la alimentación de NaOH, el pH fue de 11,37 (medido a 40,0°C). Inicialmente, la viscosidad disminuyó. La viscosidad empezó a aumentar al cabo de 15 minutos

del inicio de la adición de NaOH. Después de 20 minutos del inicio de la adición de NaOH, la viscosidad había aumentado en la cantidad deseada y la reacción se sofocó de pH 11,02 a 2,02 (medido a 40°C) con 16,49 g de ácido sulfúrico al 96%. Se retiró una alícuota de 11,3 g para su análisis y la mezcla de reacción se calentó a 60°C durante 30 minutos (lectura de pH de 2,48 a 60°C). Después de 30 minutos a 60°C, el pH fue menor 2,72-2,49 (lectura de pH a 60°C) con 0,58 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 60 minutos a 60°C, el pH fue menor 2,63-2,49 (lectura de pH a 60°C) con 0,37 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 90 minutos a 60°C, el pH fue menor 2,57-2,47 (lectura de pH a 60°C) con 0,25 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 120 minutos a 60°C, la mezcla de reacción se enfrió a 40°C en 5 minutos y 25°C en el plazo de 24 minutos. La resina tenía un pH de 2,31, una viscosidad Brookfield de 71 cps (a 25°C), 21,5% de sólidos totales, y 52% en moles azetidinio. A una porción de la resina se añadió ácido fórmico al 0,2% en peso (peso seco de ácido fórmico a peso húmedo de resina) y 200 ppm de sorbato de potasio. A otra porción de la resina se le añadió ácido fórmico al 0,1% en peso y 200 ppm de sorbato de potasio. Otra porción de la resina se diluyó al 14,5% de sólidos totales [viscosidad Brookfield de 31 cps (a 25°C)] y se añadieron 200 ppm de sorbato de potasio. Se realizaron estudios de envejecimiento a 32°C (véase la Tabla 4).

Tabla 4.

Ejemplo 4	Días de envejecimiento a 32°C, Viscosidad Brookfield (cps)													
	0	2	7	14	21	30	36	43	58	71	86	93	112	133
Condiciones de estabilización	0	2	7	14	21	30	36	43	58	71	86	93	112	133
21,5%, ácido fórmico 0,2%	71	60	40	38	43	48	55	70	116	212	gel	-----	-----	-----
21,5%, ácido fórmico al 0,1%	71	61	45	51	72	120	216	gel	-----	-----	-----	-----	-----	-----
14,5%, sin ácido fórmico	31	25	18	16	18	18	19	21	25	30	35	39	42	48

Ejemplo 5. (Se repite el Ejemplo 4, pero con más álcali)

Un matraz de fondo redondo de 1 litro se equipó con un agitador de hélice, un condensador, sondas de pH y temperatura, una bomba de jeringa y un baño de agua de temperatura controlada. El matraz se cargó con 650,0 g de resina Kymene® 624 de resistencia en húmedo al 20% en peso (Asequible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE; Voreppe, planta de Francia, 21,0% de sólidos totales, 112 cps, pH 3,03, y azetidinio al 59% en moles, diluida a 20,0%). La resina se calentó a 40,0°C y a continuación se añadieron 66,5 g de hidróxido de sodio (NaOH) acuoso al 25% a lo largo de 5 minutos con una bomba de jeringa. Al finalizar la alimentación de NaOH, el pH fue de 11,64 (medido a 40,0°C). Inicialmente, la viscosidad disminuyó. La viscosidad empezó a aumentar al cabo de 13 minutos del inicio de la adición de NaOH. Después de 23 minutos del inicio de la adición de NaOH, la viscosidad había aumentado en la cantidad deseada y la reacción se sofocó de pH 11,59 a 2,5 (medido a 40°C) con 18,07 g de ácido sulfúrico al 96%. Se retiró una alícuota de 12,3 g para su análisis y la mezcla de reacción se calentó a 60°C durante 30 minutos (lectura de pH de 2,82 a 60°C, lectura de pH de 2,93 a 25°C). Después de 30 minutos a 60°C, el pH fue menor 3,11-2,53 (lecturas de pH a 60°C) con 1,15 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 60 minutos a 60°C, el pH fue menor 2,69-2,50 (lecturas de pH a 60°C) con 0,49 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 90 minutos a 60°C, el pH fue menor 2,58-2,50 (lectura de pH a 60°C) con 0,17 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 120 minutos a 60°C, la mezcla de reacción se enfrió a 40°C en 5 minutos y 25°C en 20 minutos. La resina tenía un pH de 2,4, una viscosidad Brookfield de 78 cps (a 25°C), 21,6% de sólidos totales y azetidinio al 51% en moles. A una porción de la resina se le añadió ácido fórmico al 0,2% en peso (peso seco de ácido fórmico a peso húmedo de resina) y 200 ppm de sorbato de potasio. A otra porción de la resina se le añadió ácido fórmico al 0,1% en peso y 200 ppm de sorbato de potasio. Otra porción de la resina se diluyó al 14,5% de sólidos totales [viscosidad Brookfield de 32 cps (a 25°C)] y se añadieron 200 ppm de sorbato de potasio. Se realizaron estudios de envejecimiento a 32°C (véase la Tabla 5).

Tabla 5.

Ejemplo 5	Días de envejecimiento a 32°C, Viscosidad Brookfield (cps)						
	0	4	7	15	21	28	35
Condiciones de estabilización	0	4	7	15	21	28	35
21,5%, ácido fórmico 0,2%	78	54	53	50	54	59	72
21,5%, ácido fórmico al 0,1%	78	58	63	68	86	123	199
14,5%, no ácido fórmico	32	23	22	21	21	23	26

Ejemplo 6. (Se repite el Ejemplo 4, pero con menos álcali)

Un matraz de fondo redondo de 1 litro se equipó con un agitador de hélice, un condensador, sondas de pH y temperatura, una bomba de jeringa y un baño de agua de temperatura controlada. El matraz se cargó con 650,0 g de resina Kymene® 624 de resistencia en húmedo al 20% en peso (Asequible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE; Voreppe, planta de Francia, 21,0% de sólidos totales, 112 cps, pH 3,03, y azetidinio al 59% en moles, diluida a 20,0%). La resina se calentó a 40,0°C y a continuación se añadieron 49,92 g de hidróxido de sodio (NaOH) acuoso

al 25% a lo largo de 5 minutos con una bomba de jeringa. Al finalizar la alimentación de NaOH, el pH fue de 11,06 (medido a 40,0°C). Inicialmente, la viscosidad disminuyó. La viscosidad empezó a aumentar al cabo de 9 minutos del inicio de la adición de NaOH. Después de 14 minutos del inicio de la adición de NaOH, la viscosidad había aumentado en la cantidad deseada y la reacción se sofocó de pH 10,67 a 2,3 (medido a 40°C) con 14,11 g de ácido sulfúrico al 96%. Se retiró una alícuota de 12,4 g para su análisis y la mezcla de reacción se calentó a 60°C durante 30 minutos (lectura de pH de 2,71 a 60°C). El pH fue menor 2,71-2,44 (lecturas de pH a 60°C, pH 2,44 a 60°C fue 2,28 a 25°C) con 0,65 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 30 minutos a 60°C, el pH fue menor 2,73-2,52 (lecturas de pH a 60°C, pH 2,52 a 60°C fue 2,35 a 25°C) con 0,55 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 60 minutos a 60°C, el pH fue menor 2,67-2,52 (lecturas de pH a 60°C, pH 2,52 a 60°C fue de 2,34 a 25°C) con 0,37 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 90 minutos a 60°C, el pH fue menor 2,63-2,52 (lectura de pH a 60°C, pH 2,52 a 60°C fue 2,33 a 25°C) con 0,26 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 120 minutos a 60°C, la mezcla de reacción se enfrió a 40°C en el plazo de 10 minutos y 25°C en 20 minutos. La resina tenía un pH de 2,5, una viscosidad Brookfield de 88 cps (a 25°C), y 21,4% de sólidos totales. A una porción de la resina se le añadieron ácido fórmico al 0,1% en peso (peso seco de ácido fórmico a peso húmedo de resina) y 200 ppm de sorbato de potasio. Otra porción de la resina se diluyó al 15,0% de sólidos totales [viscosidad Brookfield de 40 cps (a 25°C)] y se añadieron 200 ppm de sorbato de potasio. A una porción de la resina diluida se le añadió ácido fórmico al 0,1% en peso. Se realizaron estudios de envejecimiento a 32°C (véase la Tabla 6).

Tabla 6.

Ejemplo 6	Días de envejecimiento a los 32°C, Viscosidad Brookfield (cps)					
Condiciones de estabilización	0	2	7	14	22	43
21,4%, ácido fórmico al 0,1%	88	72	56	54	60	246
15,0%, sin ácido fórmico	40	33	27	24	24	27
15,0%, ácido fórmico al 0,1%	40	31	23	19	17	16

20

Ejemplo 7. (Se repite de un modo similar al Ejemplo 4 con Kymene 624LX)

Un matraz de fondo redondo de 2 litros se equipó con un agitador de hélice, un condensador, sondas de pH y temperatura, una bomba de jeringa y un baño de agua de temperatura controlada. El matraz se cargó con 1300,0 g de 20,0% de resina de resistencia en húmedo Kymene® 624LX (Asequible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 21,1% de sólidos totales, 205 cps, pH 3,36 y azetidinio al 59% en moles, diluida a 20,0%). La resina se calentó a 40,0°C y a continuación se añadieron 116,48 g de hidróxido de sodio (NaOH) acuoso al 25% a lo largo de 5 minutos con una bomba de jeringa. Al finalizar la alimentación de NaOH, el pH fue de 11,39 (medido a 40,0°C). Inicialmente, la viscosidad disminuyó. La viscosidad empezó a aumentar al cabo de 17 minutos del inicio de la adición de NaOH. Después de 25 minutos del inicio de la adición de NaOH, la viscosidad había aumentado en la cantidad deseada y la reacción se sofocó de pH 11,02 a 2,02 (medido a 40°C) con 31,16 g de ácido sulfúrico al 96%. Se retiró una alícuota de 12,37 g para su análisis y la mezcla de reacción se calentó a 60°C (lectura de pH de 2,78 a 60°C). Cuando la mezcla de reacción alcanzó 60°C, el pH fue menor 2,78-2,43 (lecturas de pH a 60°C, pH 2,43 a 60°C fue 2,27 a 25°C) con 1,75 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 30 minutos a 60°C, el pH fue menor 2,68-2,49 (lecturas de pH a 60°C, pH 2,49 a 60°C fue 2,28 a 25°C) con 1,03 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 60 minutos a 60°C, el pH fue menor 2,61-2,53 (lecturas de pH a 60°C, pH 2,53 a 60°C fue 2,36 a 25°C) con 0,48 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 90 minutos a 60°C, el pH fue menor 2,61-2,53 (lecturas de pH a 60°C, pH 2,53 a 60°C fue 2,37 a 25°C) con 0,51 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 120 minutos a 60°C, la mezcla de reacción se enfrió a 40°C en 10 minutos y 25°C en menos de 23 minutos. La resina tenía un pH de 2,45 (a 25°C), una viscosidad Brookfield de 116 cps (a 25°C), y 21,4% de sólidos totales. A una porción de la resina se le añadieron ácido fórmico al 0,1% en peso (peso seco de ácido fórmico a peso húmedo de resina) y 200 ppm de sorbato de potasio. Otra porción de la resina se diluyó al 15,0% de sólidos totales [viscosidad Brookfield de 49 cps (a 25°C)] y se añadieron 200 ppm de sorbato de potasio. Otra porción de la resina se diluyó al 15,0% de sólidos totales Se añadieron ácido fórmico al 0,1% en peso y 200 ppm de sorbato de potasio. Se realizaron estudios de envejecimiento a 32°C (véase la Tabla 7).

45

Tabla 7.

Ejemplo 7	Días de envejecimiento a los 32°C, Viscosidad Brookfield (cps)						
Condiciones de estabilización	0	2	10	29	51	70	93
21,4%, ácido fórmico al 0,1%	116	91	81	199	gel	-----	-----
15,0%, sin ácido fórmico	49	40	34	39	105	gel	-----
15,0%, ácido fórmico al 0,1%	49	38	29	23	25	29	36

Ejemplo 8. (Se repite el Ejemplo 7 excepto con un pH más alto para la estabilización con ácido)

Un matraz de fondo redondo de 2 litros se equipó con un agitador de hélice, un condensador, sondas de pH y temperatura, una bomba de jeringa y un baño de agua de temperatura controlada. El matraz se cargó con 1300,0 g de resina Kymene® 624 de resistencia en húmedo al 20% en peso (Asequible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 21,1% de sólidos totales, 205 cps, pH 3,36 y azetidinio al 59% en moles, diluida al 20,0%). La resina se calentó a 40,0°C y a continuación se añadieron 116,48 g de hidróxido de sodio (NaOH) acuoso al 25% a lo largo de 5 minutos con una bomba de jeringa. Al finalizar la alimentación de NaOH, el pH fue de 11,35 (medido a 40,0°C). Inicialmente, la viscosidad disminuyó. La viscosidad empezó a aumentar al cabo de 15 minutos del inicio de la adición de NaOH. Después de 24 minutos del inicio de la adición de NaOH, la viscosidad había aumentado en la cantidad deseada y la reacción se sofocó de pH 11,2 a 2,7 (medido a 40°C) con 29,82 g de ácido sulfúrico al 96%. Se retiró una alícuota de 12,68 g para su análisis y la mezcla de reacción se calentó a 60°C (lectura de pH de 3,11 a 60°C). Cuando la mezcla de reacción alcanzó 60°C, el pH fue menor 3,11-2,70 (lecturas de pH a 60°C, pH 2,70 a 60°C fue 2,74 a 25°C) con 1,55 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 30 minutos a 60°C, el pH fue menor 3,00-2,69 (lecturas de pH a 60°C, pH 2,69 a 60°C fue 2,67 a 25°C) con 1,19 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 60 minutos a 60°C, el pH fue menor 2,88-2,67 (lecturas de pH a 60°C, pH 2,67 a 60°C fue 2,65 a 25°C) con 0,88 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 90 minutos a 60°C, el pH fue menor 2,77-2,66 (lecturas de pH a 60°C, pH 2,66 a 60°C fue 2,63 a 25°C) con 0,48 g de ácido sulfúrico al 96%. Después de 120 minutos a 60°C, la mezcla de reacción se enfrió a 40°C en 5 minutos y 25°C en 30 minutos. La resina tenía un pH de 2,75 (a 25°C), una viscosidad Brookfield de 111 cps (a 25°C), y 21,4% de sólidos totales. A una porción de la resina se le añadieron ácido fórmico al 0,1% en peso (peso seco de ácido fórmico a peso húmedo de resina) y 200 ppm de sorbato de potasio. Otra porción de la resina se diluyó al 15,0% de sólidos totales [viscosidad Brookfield de 48 cps (a 25°C)] y se añadieron 200 ppm de sorbato de potasio. Otra porción de la resina se diluyó al 15,0% de sólidos totales y se añadieron ácido fórmico al 0,1% en peso. y 200 ppm de sorbato de potasio. Se realizaron estudios de envejecimiento a 32°C (véase la Tabla 8).

Tabla 8.

Ejemplo 8	Días de envejecimiento a 32°C, Viscosidad Brookfield (cps)						
Condiciones de estabilización	0	2	9	28	50	69	78
21,4%, ácido fórmico al 0,1%	111	99	121	gel	-----	-----	-----
15,0%, sin ácido fórmico	48	43	43	116	gel	-----	-----
15,0%, ácido fórmico al 0,1%	48	41	34	34	58	139	gel

Ejemplo Comparativo 1[relativo al Ejemplo 1 (parte b) del documento US 4.857.586]

Un matraz de fondo redondo de 1 litro se equipó con un agitador de hélice, un condensador, sondas de pH y temperatura, y un baño de agua de temperatura controlada. El matraz se cargó con 700,0 g de resina de resistencia en húmedo Kymene® 624LX al 15% en peso (Asequible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 21,1% de sólidos totales, 205 cps, pH 3,36 y azetidinio al 59% en moles, diluida a 15,0%). La resina se calentó a 45°C y a continuación se añadieron 28,74 g de hidróxido de sodio (NaOH) acuoso al 45% para proporcionar 11,05 pH (pH medido a 47°C). La adición de NaOH incrementó la temperatura hasta el objetivo de 47°C. La viscosidad se controló. Al cabo de 20 minutos, la resina gelificó y se descartó.

Este resultado es diferente al del Ejemplo 1 (parte b) del documento US 4.857.586 lo que indica un tiempo de reacción de 45 minutos para obtener la viscosidad deseada de 53 mPas.

Ejemplo Comparativo 2 [relativo al Ejemplo 2 del documento US 4.857.586]

Un matraz de fondo redondo de 1 litro se equipó con un agitador de hélice, un condensador, sondas de pH y temperatura, y un baño de agua de temperatura controlada. El matraz se cargó con 700,0 g de resina de resistencia en húmedo Kymene® 624LX al 15% en peso (Asequible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 21,1% de sólidos totales, 205 cps, pH 3,36 y azetidinio al 59% en moles, diluida a 15,0%). La resina se calentó a 50°C y a continuación se añadieron 15,71 g de hidróxido de sodio (NaOH) acuoso al 45%. El pH se mantuvo a 8,9-9,2 (pH medido a 50°C) mediante la adición constante de NaOH. Al cabo de 4 minutos, la resina gelificó.

Este resultado es diferente al del Ejemplo 2 del documento US 4.857.586 lo que indica un tiempo de reacción de 5 horas para obtener la viscosidad deseada de 40 mPas.

Ejemplo comparativo 3 (Comp 2 a 40°C) [relativo al Ejemplo 2 del documento US 4.857.586]

Un matraz de fondo redondo de 1 litro se equipó con un agitador de hélice, un condensador, sondas de pH y temperatura, y un baño de agua de temperatura controlada. El matraz se cargó con 700,0 g de resina de resistencia

en húmedo Kymene® 624LX al 15% en peso (Asequible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 21,1% de sólidos totales, 205 cps, pH 3,36 y azetidinio al 59% en moles, diluida a 15,0%). La resina se calentó a 40°C y a continuación se añadieron 16,01 g de hidróxido de sodio (NaOH) acuoso al 45%. El pH se mantuvo a 8,9-9,2 (pH medido a 40°C) mediante la adición constante de NaOH. Al cabo de 5 minutos, la resina gelificó.

5 Este resultado es diferente al de Ejemplo 2 del documento US 4.857.586 lo que indica un tiempo de reacción de 5 horas para obtener la viscosidad deseada de 40 mPas, incluso cuando la temperatura de tratamiento fue solo de 40°C.

10 Ejemplo Comparativo 4 (resina de baja viscosidad para el tratamiento con álcali) [relativo al Ejemplo 2 del documento US 4.857.586]

15 Un matraz de fondo redondo de 1 litro se equipó con un agitador de hélice, un condensador, sondas de pH y temperatura, y un baño de agua de temperatura controlada. El matraz se cargó con 700,0 g de resina de resistencia en húmedo Kymene® 624LX de baja viscosidad al 15% en peso (Asequible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 23,43% de sólidos totales, 56 cps, pH 3,65 y 54% en moles azetidinio, diluida a 15,0%). La resina se calentó a 50°C y a continuación se añadieron 17,02 g de hidróxido de sodio (NaOH) acuoso al 45%. El pH se mantuvo a 8,9-9,1 (pH medido a 50°C) mediante la adición constante de NaOH. La viscosidad se controló. Después de 20 minutos, la resina gelificó.

20 Este resultado es diferente al del Ejemplo 2 del documento US 4.857.586 lo que indica un tiempo de reacción de 5 horas para obtener la viscosidad deseada de 40 mPas, a pesar de que se utiliza una resina de baja viscosidad para el tratamiento con NaOH.

25 Ejemplo comparativo 5 (Comp 4 a pH 11) [relativo al Ejemplo 2 del documento US 4.857.586]

30 Un matraz de fondo redondo de 1 litro se equipó con un agitador de hélice, un condensador, sondas de pH y temperatura, y un baño de agua de temperatura controlada. El matraz se cargó con 700,0 g de resina de resistencia en húmedo Kymene® 624LX de baja viscosidad al 15% en peso (Asequible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 23,43% de sólidos totales, 56 cps, pH 3,65 y 54% en moles azetidinio, diluida a 15,0%). La resina se calentó a 50°C y a continuación se añadieron 30,39 g de hidróxido de sodio (NaOH) acuoso al 45% para alcanzar un pH de 11,1. El pH se mantuvo a 11,0-11,1 (pH medido a 50°C) mediante la adición constante de NaOH. La viscosidad se controló. Al cabo de 20 minutos, la resina gelificó.

35 Ejemplo Comparativo 6 (Comp 4 a pH 11,5) [relativo al Ejemplo 2 del documento US 4.857.586]

40 Un matraz de fondo redondo de 1 litro se equipó con un agitador de hélice, un condensador, sondas de pH y temperatura, y un baño de agua de temperatura controlada. El matraz se cargó con 700,0 g de resina de resistencia en húmedo Kymene® 624LX de baja viscosidad al 15% en peso (Asequible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 23,43% de sólidos totales, 56 cps, pH 3,65 y 54% en moles azetidinio, diluida a 15,0%). La resina se calentó a 50°C y a continuación se añadieron 37,35 g de hidróxido de sodio (NaOH) acuoso al 45% (NaOH) para alcanzar un pH de 11,6. El pH se redujo a 11,5 (pH medido a 50°C) en 20 minutos. La viscosidad se controló. Al cabo de 20 minutos, la resina gelificó y se descartó.

45 Ejemplo Comparativo 7 y Ejemplos 9-12

Las resinas analizadas en los ejemplos 9-12 se fabricaron de acuerdo con el Ejemplo 7, véase la Tabla 9.

Tabla 9

Ejemplo	Descripción	AZE (% en moles)	Porcentaje de Sólidos Activos	AOX [% (p/p)]
Ej. Comp. 7	Kymene 624LX	58,4	20,3	0,34
Ejemplo 9*	presente invención	54	12,5	0,11
Ejemplo 10	presente invención	52,5	12,5	0,12
Ejemplo 11	presente invención	53,6	12,5	0,12
Ejemplo 12	presente invención	53	12,5	0,10

*Ejemplo 9 realizado con Kymene 624LX en el Ej. Comp. 7

50 Los Ejemplos 9-12 demuestran que se puede lograr un alto nivel de funcionalidad de azetidinio reduciendo al mismo tiempo el nivel de AOX.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una composición que comprende una resina de poliamina-epihalohidrina que tiene un bajo nivel de especies que forman 3-cloropropanodiol y una buena estabilidad a la gelificación, que comprende las etapas:
- 5 (A) preparar la resina con una razón de epihalohidrina : amina de menos de 1,1 : 1,0;
 (B) tratar una composición que comprende una resina de poliamina-epihalohidrina que incluye especies que forman 3-cloropropanodiol a una temperatura de al menos 20°C, a un pH entre 10,5 a 12,5, y durante al menos 5 minutos, con al menos un agente alcalino hasta al menos uno de reducir y eliminar las especies que forman 3-cloropropanodiol;
- 10 (C) después del tratamiento con álcali, tratar la composición que comprende una resina de poliamina-epihalohidrina a una temperatura de al menos 35°C durante 20 minutos a 5 horas con al menos un agente ácido para obtener una composición estable a la gelificación durante el almacenamiento; y
- 15 en donde la composición estable a la gelificación durante el almacenamiento, con formación reducida de 3-cloropropanodiol resultante produce menos de 250 ppm en una base seca de 3-cloropropanodiol, cuando se almacena a pH 1 durante 24 horas a 50°C y se mide a las 24 horas.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la razón de epihalohidrina : amina es menor de 1,05: 1,0.
- 20 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la razón de epihalohidrina : amina es menor de 1,0: 1,0.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la resina de poliamina-epihalohidrina es una resina de poliamina-poliamida-epihalohidrina.
- 25 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la epihalohidrina es epiclorhidrina.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el contenido de azetidinio de la resina es mayor de 40% en moles.
- 30 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la composición de resina tiene un contenido de sólidos activos de mayor de 13%.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la composición de resina tiene un contenido de sólidos activos de mayor de 15%.
- 35 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la temperatura de la etapa (B) es de 35°C a 55°C.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el tiempo para la etapa (B) es de 10 minutos a 2 horas.
- 40 11. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el agente alcalino se selecciona entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y combinaciones de los mismos.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el pH de la etapa (C) se encuentra entre 1,0 y 4,0.
- 45 13. El procedimiento de la reivindicación 12, en donde el pH de la etapa (C) se encuentra entre 1,8 y 3,5.
14. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el valor de pH para la etapa (C) se mantiene en o cerca del pH ácido de partida durante el tratamiento ácido mediante la adición periódica o continua del agente ácido.
- 50 15. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el agente ácido es un no-halógeno que contiene ácido.
16. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el agente ácido es el ácido sulfúrico.
- 55 17. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente el tratamiento de la resina, ya sea antes o después de las etapas (B) y (C), en donde el tratamiento adicional es por intercambio iónico, separación con membrana, biodehalogenación o absorción de carbono.
18. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la resina resultante tiene un contenido de halógeno orgánico adsorbible (AOX) de menos de 75% del valor inicial del contenido de AOX en la resina sin tratar en una base igual de sólidos activos.
- 60 19. Un producto de papel producido que comprende la resina de la reivindicación 1.