



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0716966-3 B1

(22) Data do Depósito: 18/09/2007

(45) Data de Concessão: 26/06/2018



(54) Título: PROCESSOS PARA PREPARAR RESINAS DE POLIAMINA-EPI-HALOHIDRINA TENDO NÍVEIS REDUZIDOS DE RESÍDUOS, E PRODUTO DE PAPEL OU COMPOSIÇÃO ADESIVA PARA USO NA FABRICAÇÃO DE PRODUTOS DE MADEIRA COMPREENDENDO AS REFERIDAS RESINAS

(51) Int.Cl.: C08G 73/00; C08G 73/02; D21H 17/00; D21H 17/56; D21H 21/00; D21H 21/20

(30) Prioridade Unionista: 18/09/2006 US 60/826,009

(73) Titular(es): SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.

(72) Inventor(es): RICHARD J. RIEHLE; STEVEN VINCIGUERRA

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSOS PARA PREPARAR RESINAS DE POLIAMINA-EPI-HALO-HIDRINA TENDO NÍVEIS REDUZIDOS DE RESÍDUOS, E PRODUTO DE PAPEL OU COMPOSIÇÃO ADESIVA PARA USO NA FABRICAÇÃO DE PRODUTOS DE MADEIRA COMPREENDENDO AS REFERIDAS RESINAS".

[001] A presente invenção refere-se aos processos para remover resíduos, tais como espécies de AOX, sais, e outras espécies de peso molecular baixo, de resinas de poliamina-epi-halo-hidrina e composições que compreendem tais resinas. A perda de resina durante estes processos é limitada a menos do que cerca de 5% em peso. Esta invenção também refere-se às resinas de poliamina-epi-halo-hidrina que têm baixo conteúdo de resíduos que são preparados de acordo com os processos da presente invenção, como também composições e produtos destes, incluindo os agentes de resistência úmida, agentes de força seca, adesivos crepitantes para produtos de papel, e agentes de cura para adesivos de produto de madeira. Em certas modalidades, as resinas de poliamina-epi-halo-hidrina preparadas de acordo com os processos da presente invenção, e composições e produtos destas, mantêm baixos níveis de resíduos durante o armazenamento e possuem níveis reduzidos de espécies de AOX e de cloreto inorgânico.

Antecedentes

[002] As resinas de resistência úmida são frequentemente adicionadas ao papel e papelão na hora da fabricação para realçar a resistência destes produtos quando úmidos. O papel fabricado com resinas de resistência úmida geralmente retém pelo menos 10 a 50 por cento de sua força quando úmido. Em contraste, o papel fabricado sem tais resinas normalmente retém somente 3 a 5 por cento de sua força após umedecer. O papel que tem resistência úmida aumentada é útil em uma ampla variedade de aplicações, tal como pano para toalhas, cai-

xas de papelão de leite e suco, bolsas de papel, e tábua de revestimento para recipientes corrugados.

[003] As resinas de resistência úmida também realçam a força seca no papel. A força seca é uma propriedade de papel crítica, particularmente levando em conta a recente tendência dos fabricantes de papel de usar polpas de madeira de alto rendimento em papel para obter custos mais baixos. Estas polpas de madeira de alto rendimento geralmente produzem papel com força seca significativamente reduzida quando comparadas com papel feito de polpas altamente refinadas.

[004] As resinas semelhantes às aquelas utilizadas para realçar a resistência no papel também são frequentemente utilizadas como adesivos de crepitação. Na fabricação de produtos de papel tais como tecido facial, tecido de banheiro, ou toalhas de papel, a rede de papel é convencionalmente submetida a um processo de crepitação para proporcionar características de textura desejáveis, tal como suavidade e volume. O processo de crepitação tipicamente envolve aderir uma rede (uma rede de celulose no caso de papel) a um cilindro de crepitação giratório, tal como um secador significativamente, e então desalojar a rede aderida com uma lâmina de limpeza ou lâmina raspadora (*"doctor blade"*). O impacto da rede contra a lâmina de limpeza rompe algumas das ligações de fibra a fibra na rede e faz com que a teia enrugue-se ou crie pregas.

[005] A severidade desta ruptura é dependente de vários fatores, incluindo o grau de adesão entre a rede e a superfície do cilindro de crepitação. Maior adesão resulta em suavidade aumentada, embora geralmente com alguma perda de força. Para aumentar a adesão, um adesivo de crepitação pode ser utilizado para realçar qualquer adesão de ocorrência natural que a rede possa ter devido ao seu conteúdo de água que variará amplamente dependendo de até que ponto a rede foi previamente secada.

[006] Um adesivo de crepitação desejável é um que adere a folha realmente de modo firme o bastante para o tambor produzir um bom crepe, ao mesmo tempo em que apresentando absorbância e maciez com menos perda possível de resistência de papel. Se a adesão ao tambor secador for muito forte, a folha pode esburacar ou até mesmo "tampar" (isto é, *underride*) a lâmina de limpeza, e cobrir ao redor do tambor secador. Se houver adesão insuficiente, a folha se levantará muito facilmente e sofrerá muito pouco crepitação. Além de controlar a extensão de crepitação, os adesivos de crepitação deveriam prevenir também o desgaste da superfície de secador, fornecer lubrificação entre a lâmina de limpeza e a superfície do secador, e reduzir a corrosão química.

[007] As resinas também podem ser usadas como adesivos ou agentes de cura para formulações adesivas usadas na fabricação de produtos de madeira construídos, tais como tábua em partículas, tábua de filamento orientado (OSB), fibra tipo "*waferboard*", tábua de fibra (incluindo tábua de fibra de média densidade e de alta densidade), madeira de filamento paralelo (PSL), madeira de filamento laminada (LSL), e produtos semelhantes. Tais composições adesivas também podem ser utilizadas para produzir madeira compensada ou madeira de aparência laminada (LVL). Os produtos de madeira construídos também podem ser descritos como compósitos com base lignocelulósica que são com base em partículas de madeira menores ligadas juntas por um adesivo. A aplicação destes adesivos quando fabricando os produtos de madeira construídos e outros tipos de materiais úteis pode ser obtida por revestimento por rolo, revestimento com faca, extrusão, revestimento de cortina, revestidores de espuma, e revestidores spray, por exemplo, um aplicador de resina de disco giratório. As resinas são combinadas com uma fonte de proteína, tal como farinha de soja ou isolados de proteína de soja para formar um adesivo. As resinas de

poliamina-epicloroidrina funcionalizadas tipicamente contêm funcionalidades de azetidíneo e aminocloroidrina e estes grupos funcionais reagem com aminas, álcoois, e ácidos carboxílicos disponíveis no sistema adesivo/lignocelulósico quando aquecidos.

[008] As resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, tais como resinas de poliaminopoliamida-epi-halo-hidrina, (PAE), são geralmente empregadas na indústria de fabricação de papel como resinas de resistência úmida, resinas de resistência seca, e adesivos de crepitação. Tais resinas frequentemente contêm quantidades grandes de produtos de hidrólise de epi-halo-hidrina e cloreto inorgânico, que é indesejável para segurança do lugar de trabalho e razões ambientais. Por exemplo, as resinas de poliaminopoliamida-epicloroidrina comerciais tipicamente contêm 0,5 a 10 por cento em peso (base seca) dos subprodutos de epicloroidrina, 1,3-dicloropropanol (1,3-DCP), 2,3-dicloropropanol (2,3-DCP), e 3-cloropropanodiol (CPD). A produção de tais resinas com níveis reduzidos de subprodutos de epicloroidrina foi o assunto de muita investigação. A segurança do lugar de trabalho e pressões ambientais têm aumentado para produzir resinas com níveis mais baixos de subprodutos de epicloroidrina e outras espécies de halogênio orgânico adsorvível (AOX). AOX é o conteúdo de halogênio orgânico adsorvível da resina, que pode ser determinado por meio de adsorção sobre carbono. As espécies de AOX incluem epicloroidrina e seus subprodutos 1,3-DCP, 2,3-DCP, e CPD, como também halogênio orgânico ligado ao esqueleto de polímero de resina. A remoção de cloreto inorgânico (por exemplo, sais de cloreto) reduz a corrosividade de resinas de poliamina-epi-halo-hidrina e minimiza a perda de funcionalidade reativa desejada (isto é, as frações de azetidíneo no esqueleto de polímero de resina).

[009] Vários métodos foram inventados por reduzir as quantidades de espécies de AOX dentro resinas de poliamina-epi-halo-hidrina

no curso da sua fabricação. Um método é reduzir a quantidade de epi-halo-hidrina utilizada na sintetização da resina, como ensinado nas Patentes dos Estados Unidos N^{os} 5.171.795 e 5.714.552. Outro é manter controle durante o processo de fabricação da resina, como ensinado na Patente dos Estados Unidos N^o 5.017.642. Ainda outro é tratar a resina com amina não-polimérica durante seu processo de fabricação, como ensinado na Patente dos Estados Unidos N^o 5.614.597. Os resíduos de cloro-hidrina também podem ser removidos adicionando-se tanto bases inorgânicas quanto aminas após o aumento de viscosidade ter ocorrido, como ensinado na Patente dos Estados Unidos N^o 5.019.606; a Publicação de Patente Alemão DE 41 14 657; e Patente Européia EP 0 512 423. Além disso, as Patentes dos Estados Unidos N^{os} 5.189.142, 5.239.047, e 5.364.927 ensinam níveis reduzidos de cloro organicamente ligado nas resinas de poliamina-epi-halo-hidrina.

[0010] Os tratamentos pós-síntese para reduzir as quantidades de espécies de AOX em resinas de poliamina-epi-halo-hidrina também são conhecidos. Por exemplo, 1,3-dicloro-2-propanol, 3-cloro-1,2-propanodiol, e epicloroidrina podem todos ser tratados com álcali para produzir glicerol. Os hidrolisados de epi-halo-hidrina e epi-halo-hidrina podem ser reagidos com bases para formar íon de cloreto e álcoois poliídricos, como ensinado nas Patentes dos Estados Unidos N^{os} 4.975.499 e 5.019.606. Patente dos Estados Unidos N^o 5.256.727 ensina a reação de epi-halo-hidrina e seus produtos de hidrólise com sais de fosfato dibásico ou alcanolaminas em proporções equimolares para converter os compostos orgânicos clorados em espécies não-cloradas. As Patentes dos Estados Unidos N^{os} 5.470.742; 5.843.763; e 5.871.616 ensinam o uso de microorganismos ou enzimas derivados de microorganismos para remover epi-halo-hidrina e produtos de hidrólise de epi-halo-hidrina de composições de resistência úmida sem redução em efetividade de resistência úmida. A Patente dos Estados Unidos N^o

5.972.691 e WO 96/40967 ensinam o tratamento pós-síntese de composições de resistência úmida com uma base inorgânica para reduzir conteúdo de organo-halogênio após a resina ter sido estabilizada em pH baixo, seguido por tratamento com microorganismos ou enzimas. As Patentes dos Estados Unidos N^{os} 6.056.855; 6.057.420; 6.342.580 B1, e WO 01/18093 A1 ensinam tratamentos de resinas com adsorventes de carbono. As Patentes dos Estados Unidos N^{os} 5.516.885 e 6.376.578 B1, e WO 92/22601 ensinam a remoção de subprodutos halogenados de resinas utilizando resinas de permuta de íons.

[0011] A Patente EP 1 135 427 B1 descreve um processo para produzir poliamidoaminas reticuladas por epicloroidrina com conteúdo de AOX reduzido por ultrafiltração de soluções aquosas da resina. A Patente EP 1 135 427 B1 não descreve remoção de sais ou a remoção seletiva de cloreto. A Patente dos Estados Unidos N^o 5.009.789 ensina um método para a separação e reutilização de resinas solúveis em água sintéticas, tais como resinas de uréia-formaldeído, resinas de melamina-formaldeído, e resinas de poliamidoamina-epicloroidrina, de peso molecular diferente produzido em uma zona de polimerização. A Patente dos Estados Unidos N^o 5.009.789 ensina que a separação é realizada de forma que pelo menos 5 por cento em peso do conteúdo de resina seca original seja separado do permeado. A Patente dos Estados Unidos N^o 6.056.967 e WO 00/67884 descrevem os processos para submeter uma solução aquosa de uma mistura de condensados e aduções contendo amino solúveis em água, tendo uma distribuição de peso molecular inicial para ultrafiltração por membranas, em que os condensados ou aduções são selecionados de uma variedade de resinas. O Journal of Applied Polymer Science, vol. 30, pp. 4099-4111, (1985) descreve que as resinas de poliamidoamina-epicloroidrina podem ser separadas em uma pluralidade de frações através de ultrafiltração. A Publicação de pedido de Patente dos Estados Unidos N^o

2001/0034406 limita seu processo de ultrafiltração para reduzir as frações de pesos moleculares de 10.000 Daltons ou menos e a JP 2002-201267 limita seu processo de ultrafiltração para uma faixa de peso molecular de 3.000 a 30.000 Daltons. A Patente dos Estados Unidos Nº 5.643.430 descreve um processo para reduzir o conteúdo de halogênio orgânico e inorgânico em uma solução aquosa de uma resina com base em epi-halo-hidrina contendo nitrogênio, caracterizado pelo fato de que a solução aquosa é submetida a um tratamento de eletrodíálise.

[0012] Mesmo devido às abordagens precedentes, continua sendo uma necessidade também a melhora na preparação de resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, especificamente uma necessidade de melhora adicional em processos para remover resíduos tais como espécies de AOX, sais de cloreto e outras espécies de peso molecular baixo de tais resinas. Em particular, permanece uma necessidade de um método mais eficiente e econômico de remover resíduos de composições com base em resina de poliamina-epi-halo-hidrina, tal como agentes de resistência úmida, agentes de resistência seca, adesivos de crepitação, e adesivos de produto de madeira. Também permanece uma necessidade de resinas de poliamina-epi-halo-hidrina e composições de resina de poliamina-epi-halo-hidrina que têm conteúdo baixo de AOX e cloreto inorgânico, como também produtos de papel e produtos de madeira que compreendem tais resinas.

[0013] A menos que de outro modo declarado, todas as patentes, pedidos de patente, artigos, livros de ensino e qualquer outra publicação citada aqui estão desse modo incorporados por referência em sua totalidade na medida em que eles não são incompatíveis com a presente descrição. A presente descrição substitui estas patentes, pedidos de patente, artigos, livros de ensino, e qualquer outra publicação incorporada na medida em que são incompatíveis com a presente

descrição.

Modalidades da Invenção

[0014] Em uma modalidade, a presente invenção se refere a um processo para preparar resinas de poliamina-epi-halo-hidrina que têm níveis reduzidos de resíduos que compreendem (a) carregar um aparato de separação de membrana com uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina e (b) separar a referida composição aquosa em um permeado e um retentato passando-se a referida composição aquosa pela membrana do referido aparato de separação de membrana, em que o referido retentato compreende uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina que tem níveis mais baixos de resíduos em uma base de componente ativo igual do que a composição aquosa de (a), e em que o referido permeado compreende resíduos removidos da composição aquosa de (a) e menos do que 5% em peso do componente ativo da referida pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina.

[0015] Outra modalidade é o processo da presente invenção, em que os referidos resíduos são selecionados do grupo que consiste em epicloroidrina, DCP, CPD, sais, espécies de peso molecular baixo, e combinações destes.

[0016] Outra modalidade é o processo da presente invenção, em que os referidos sais compreendem íons de cloreto.

[0017] Outra modalidade é o processo da presente invenção, em que a referida resina de poliamina-epi-halo-hidrina compreende resina de poliaminopoliamida-epicloroidrina.

[0018] Outra modalidade é o processo da presente invenção, em que o conteúdo de CPD das resinas de poliamina-epi-halo-hidrina que têm níveis reduzidos de resíduos é menor do que cerca de 50 ppm em 12,5% em componente ativo da referida pelo menos uma resina de

poliamina-epi-halo-hidrina.

[0019] Outra modalidade é o processo da presente invenção, em que o conteúdo de DCP das resinas de poliamina-epi-halo-hidrina tendo níveis reduzidos de resíduos é menor do que cerca de 100 ppm em 12,5% em componente ativo da referida pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina.

[0020] Ainda outra modalidade é um produto de papel ou uma composição adesiva para uso na fabricação de produtos de madeira que compreendem a resina preparada de acordo com o processo da presente invenção.

[0021] Em ainda outra modalidade, a presente invenção se refere a um processo para preparar resinas de poliamina-epi-halo-hidrina tendo níveis reduzidos de resíduos, compreendendo (a) carregar um aparato de separação de membrana com uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina; (b) separar a referida composição aquosa em um permeado e um retentato passando a referida composição aquosa pela membrana do referido aparato de separação de membrana, em que o referido retentato compreende uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina tendo níveis mais baixos de resíduos em uma base de componente ativo igual do que a composição aquosa de (a), e em que o referido permeado compreende resíduos removidos da composição aquosa de (a); e (c) tratar o retentato com pelo menos um agente básico sob condições para reduzir e/ou remover as espécies de formação de CPD, em que o retentato tratado com base produz menos do que cerca de 250 ppm de base seca de CPD quando armazenado em pH 1 durante 24 horas a 50°C.

[0022] Outra modalidade é o processo da presente invenção, em que o referido permeado também compreende menos do que 5% em peso do componente ativo da referida pelo menos uma resina de poli-

amina-epi-halo-hidrina.

[0023] Outra modalidade é o processo da presente invenção, em que a resina de poliamina-epi-halo-hidrina compreende a resina de poliaminopoliamida-epicloroidrina.

[0024] Ainda outra modalidade é um produto de papel ou uma composição adesiva para uso na fabricação de produtos de madeira que compreende a resina preparada de acordo com o processo da presente invenção.

[0025] Outra modalidade é o processo da presente invenção, também compreendendo tratar o retentato de (c) com pelo menos um agente ácido sob condições suficientes para obter uma composição estável em armazenamento sob congelação.

[0026] Outra modalidade é o processo da presente invenção, em que o agente ácido da referida etapa adicional é um não-halogênio que contém ácido.

[0027] Ainda outra modalidade é um produto de papel ou uma composição adesiva para uso na fabricação de produtos de madeira que compreendem a resina preparada de acordo com o processo da presente invenção.

[0028] Em ainda outra modalidade, a presente invenção se refere a um processo para preparar resinas de poliamina-epi-halo-hidrina que têm níveis reduzidos de resíduos, compreendendo (a) tratar pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina com pelo menos um agente básico sob condições para reduzir e/ou remover as espécies de formação de CPD; (b) carregar um aparato de separação de membrana com uma composição aquosa compreendendo a pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina tratadas por base; e (c) separar a referida composição aquosa em um permeado e um retentato passando-a pela membrana do referido aparato de separação de membrana, em que o referido retentato compreende uma composição

aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina que tem níveis mais baixos de resíduos em uma base de componente ativo igual do que a composição aquosa de (a), em que o referido permeado compreende resíduos removidos da composição aquosa de (a), e em que o retentado produz menos do que cerca de 250 ppm de base seca de CPD quando armazenado em pH 1 durante 24 horas a 50°C.

[0029] Outra modalidade é o processo da presente invenção, em que o referido permeado também compreende menos do que 5% em peso do componente ativo da referida pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina.

[0030] Outra modalidade é o processo da presente invenção, em que a resina de poliamina-epi-halo-hidrina compreende a resina de poliaminopoliamida-epicloroidrina.

[0031] Ainda outra modalidade é um produto de papel ou uma composição adesiva para uso na fabricação de produtos de madeira que compreende a resina preparada de acordo com o processo da presente invenção.

[0032] Outra modalidade é o processo da presente invenção, que também compreende a composição tratada na base de (a) antes de (b) com pelo menos um agente ácido sob condições suficientes para obter uma composição estável de armazenamento sob congelação.

[0033] Outra modalidade é o processo da presente invenção, em que o agente ácido da referida etapa adicional é um ácido que contém não-halogênio.

[0034] Ainda outra modalidade é um produto de papel ou uma composição adesiva para uso na fabricação de produtos de madeira que compreende a resina preparada de acordo com o processo da presente invenção.

Descrição da Invenção

[0035] Como usado aqui e a menos que de outro modo declarado: (1) todas as porcentagens, partes, relações, etc., estão em peso; (2) uma referência a um composto ou componente pode se referir ao composto ou componente ou ao composto ou componente em combinação com outros compostos ou componentes, tais como misturas de compostos, soluções, e composições; (3) uma lista de valores preferíveis superiores e valores preferíveis baixos de uma quantidade, concentração, ou outro valor ou parâmetro especificamente descreve todas as faixas formadas de qualquer par de um valor preferido superior e um valor preferido mais baixo, independente se as faixas adicionais são separadamente descritas; (4) a definição do termo "composição" inclui soluções; (5) o termo "sólidos totais" é definido como os sólidos que permanecem após os voláteis (por exemplo, solventes) terem sido removidos de pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina ou composição desta; (6) o termo "sólidos ativos" é definido como a pelo menos uma porção de resina de poliamina-epi-halo-hidrina dos sólidos totais.

[0036] A menos que de outro modo declarado aqui: (1) os termos "auxiliar de crepitação", "resina de crepitação", "agente de crepitação", e "adesivo de crepitação" são alternadamente usados e todos têm o mesmo significado ao longo da especificação; (2) os termos "3-cloro-1,2-propanodiol", "3-cloropropanodiol", "3-monocloropropanodiol", "monocloropropanodiol", "cloropropandiol", "CPD", "3-CPD", "MCPD", e "3-MCPD" são alternadamente usados e todos têm o mesmo significado ao longo da especificação; (3) os termos "resinas de poliaminopoliamida-epi-halo-hidrina", "resinas de poliaminoamida-epi-halo-hidrina", "resinas de poliamidopoliamina-epi-halo-hidrina", "resinas de poliamina-poliamida-epi-halo-hidrina", "resinas de aminopoliamida-epi-halo-hidrina" e "resinas de poliamida-epi-halo-hidrina" e "PAE" são alternadamente usados e todos têm o mesmo significado ao longo da especi-

ficação; (4) os termos "sólidos ativos", componente ativo", "ativos" e "ativo" são alternadamente usados e todos têm o mesmo significado ao longo da especificação; (5) os termos "resíduos" e "componentes residuais" são alternadamente usados e todos têm o mesmo significado ao longo da especificação.

[0037] A presente invenção se refere a um processo para remover resíduos de resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, como também composições destas, por separação de membrana com perda mínima do componente ativo. Este processo resulta em resinas de poliamina-epi-halo-hidrina e composições desta tendo efetividade mais alta e níveis mais baixos de resíduos que melhoram a estabilidade de desempenho e reduzem a corrosividade da resina ou composição que compreende tal resina. Além disso, esta tecnologia também é mais econômica do que outras tecnologias usadas para remoção de resíduos, tais como permuta de íons básicos, biodesalogenação, absorção de carbono, e extração de solvente.

[0038] Em geral, as resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composições destas, tendo níveis reduzidos de resíduos podem ser preparadas de acordo com o processo da presente invenção carregando-se um aparato de separação de membrana com uma composição aquosa inicial que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, seguido por separação desta composição aquosa inicial em um permeado e um retentado passando-a pela membrana do aparato de separação de membrana. O retentado é a porção da composição inicial que não é passada pela membrana. O permeado é a porção da composição inicial que é coletada após ter sido passada pela membrana. O retentado compreende uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina que tem níveis mais baixos de resíduos em uma base de componente ativo igual do que a composição aquosa inicial. O permeado compreende

resíduos removidos da composição aquosa inicial e menos do que cerca de 5% em peso do componente ativo na resina de poliamina-epi-halo-hidrina contida na composição aquosa inicial.

[0039] Desse modo, a presente invenção se refere a um processo para preparar as resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composições destas, tendo níveis reduzidos de resíduos, compreendendo (a) carregar um aparato de separação de membrana com uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina; e (b) separar a referida composição aquosa em um permeado e um retentato passando-se a referida composição aquosa pela referida membrana de aparato de separação de membrana, em que o referido retentato compreende uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina que tem níveis mais baixos de resíduos em uma base de componente ativo igual do que a composição aquosa de (a), e em que o referido permeado compreende resíduos removidos da composição aquosa de (a) e menos do que 5% em peso do componente ativo da referida pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina.

[0040] O nível de resíduos no retentato e permeado é dependente da membrana. As membranas têm níveis diferentes de "rejeição". Por exemplo, uma membrana preferida da presente invenção "rejeitará" sulfato relativo ao cloreto e então o retentato terá um nível mais baixo de cloreto do que o permeado. Em outro exemplo de uma membrana preferida, o retentato e o permeado terão o mesmo nível de DCP e CPD como a composição aquosa carregada pelo aparato de separação de membrana. Em outro exemplo de uma membrana preferida, o retentato terá um nível baixo de DCP e CPD e o permeado terá um nível alto de DCP e CPD relativo àquele da composição aquosa carregada pelo aparato de separação de membrana. Na presente invenção, o retentato tem níveis mais baixos de resíduos em uma base de com-

ponente ativo igual do que a composição aquosa inicial.

[0041] De acordo com o processo da presente invenção, o permeado preferivelmente compreende menos do que cerca de 5% em peso do componente ativo da pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina contida na composição aquosa inicial. Em outras palavras, a remoção de resíduos de resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composições destas, pelo processo da presente invenção pode ser obtida onde a perda da fração polimérica e oligomérica pelo permeado é limitada a menos do que cerca de 5% em peso do polímero e oligômero contido na composição inicial. O processo da presente invenção também pode ser empregado para remover resíduos de resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composições destas, ao mesmo tempo em que limitando a perda da fração polimérica e oligomérica para menos do que cerca de 4% em peso, menos do que cerca de 3% em peso, menos do que cerca de 2% em peso, menos do que cerca de 1% em peso, menos do que cerca de 0,5% em peso, menos do que cerca de 0,4% em peso, menos do que cerca de 0,3% em peso, menos do que cerca de 0,2% em peso, menos do que cerca de 0,1% em peso, ou menos do que cerca de 0,05% em peso.

[0042] Como já declarado, o processo da presente invenção pode ser usado para remover resíduos de resinas de poliamina-epi-halo-hidrina e composições destas. Como usado aqui, resíduos incluem espécies de AOX, tais como epi-halo-hidrina e os subprodutos de epi-halo-hidrina 1,3-dicloropropanol (1,3-DCP), 2,3-dicloropropanol (2,3-DCP), e 3-cloropropanodiol (CPD); sais orgânicos e inorgânicos, tais como sais de cloreto; e outras espécies de peso molecular baixo, tais como compostos monoméricos. Como usado aqui, as espécies de peso molecular baixo são definidas como moléculas, íons, e radicais que têm um peso molecular de menos do que 1000 Daltons.

[0043] Os sais inorgânicos, preferivelmente sais de cloreto, podem

ser removidos de resinas de poliamina-epi-halo-hidrina e composições destas pelo processo da presente invenção com uma perda mínima do componente ativo. Relativo aos sólidos totais da composição, a porcentagem de remoção do conteúdo de sal inorgânico de composição de resina de poliamina-epi-halo-hidrina pode ser maior do que cerca de 20% em peso, maior do que cerca de 40% em peso, maior do que cerca de 60% em peso, maior do que cerca de 80% em peso, maior do que cerca de 90% em peso, maior do que cerca de 95% em peso, maior do que cerca de 98% em peso, ou maior do que cerca de 99% em peso pode ser obtida pelo processo da presente invenção.

[0044] A remoção de sais de cloreto é especialmente desejável para reduzir a corrosividade da composição aquosa e minimizar a perda de funcionalidade de azetidíneo com o passar do tempo, particularmente em resinas de poliamina-epi-halo-hidrina e outras resinas com base em epícloridrina. Desse modo, as resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, e composições destas, preparadas de acordo com o processo da presente invenção sofrerão perda reduzida de azetidínio durante o envelhecimento. De acordo com o processo da presente invenção, os sais de cloreto podem ser removidos também de resinas de poliamina-epi-halo-hidrina e composições destas com perda mínima do componente ativo. Relativo aos sólidos totais da pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina ou composição desta, a porcentagem de remoção de conteúdo de sal de cloreto de resina de poliamina-epi-halo-hidrina maior do que cerca de 20% em peso, maior do que cerca de 30% em peso, maior do que cerca de 40% em peso, maior do que cerca de 50% em peso, maior do que cerca de 60% em peso, maior do que cerca de 70% em peso, maior do que cerca de 80% em peso, maior do que cerca de 90% em peso, maior do que cerca de 95% em peso, maior do que cerca de 98% em peso, maior do que cerca de 99% em peso, ou cerca de 100% em peso pode ser obti-

da pelo processo da presente invenção. Os sais de cloreto são preferível e seletivamente removidos relativos aos outros sais, por exemplo, sais de sulfato. A relação em peso de remoção seletiva de conteúdo de sal de cloreto relativo ao conteúdo de sais total de resinas de poliamina-epi-halo-hidrina pode ser cerca de 1,1:1,0, cerca de 1,5:1,0, cerca de 2,0:1,0, cerca de 3,0:1,0, cerca de 4,0:1,0, cerca de 5,0:1,0, cerca de 6,0:1,0, cerca de 7,0:1,0, cerca de 8,0:1,0, cerca de 9,0:1,0, cerca de 10:1,0, cerca de 15:1,0, cerca de 20:1,0, cerca de 30:1,0, cerca de 40:1,0, cerca de 50:1,0, cerca de 60:1,0, cerca de 70:1,0, cerca de 80: 1,0, cerca de 90:1,0, ou cerca de 100:1.

[0045] De acordo com o processo da presente invenção, a remoção de componentes residuais de resinas de poliamina-epi-halo-hidrina e composições destas é obtida através de separação de membrana, por exemplo, nanofiltração e ultrafiltração, de soluções de tal resina. Muitos processos de separação de membrana diferentes e modos de operação podem ser usados na presente invenção. Os modos preferidos de operação incluem batelada, batelada modificada, estágios contínuos em série, diafiltração de volume constante, e dialfiltração descontínua. Os fatores importantes na seleção de uma membrana incluem o tipo de resíduo a ser removido, potencial para obstrução de membrana, pH do produto e alimento, perda de produção, eficiência de membrana, e taxas de fluxo do permeado. A taxa de fluxo do permeado é fluxo volumétrico, isto é, o fluxo de solvente e solutos que atravessam a membrana. O fluxo volumétrico é tipicamente expressado como volume/área da membrana/tempo ou l/mh (litros/m²/h) ou GFD (galões/ft²/dia). O fluxo volumétrico é uma função da diferença de pressão hidrostática, pressão osmótica, coeficiente de permeabilidade, temperatura, e da membrana. Em geral, descobriu-se que as membranas de nanofiltração exibem todos os atributos desejados para remoção eficiente de resíduos de resinas de poliamina-epi-halo-hidrina e

composições destas, embora as membranas de ultrafiltração também possam ser usadas. A nanofiltração classifica-se entre osmose reversa e ultrafiltração com respeito ao tamanho molecular de componentes que podem ser removidos. A redução de peso molecular nominal para nanofiltração é 1000 Daltons ou menos. Além disso, os nanofiltros tipicamente operam em pressões mais altas do que os ultrafiltros.

[0046] As membranas de nanofiltração com redução de peso molecular nominal de 150 Daltons para 1000 Daltons foram constatadas serem efetivas na remoção de resíduos de resinas de poliamina-epi-halo-hidrina e composições destas com perda de rendimento de produto mínima. Para um tipo particular de membrana, a perda de rendimento de produto tipicamente aumenta quando a redução de peso molecular aumenta. As membranas de ultrafiltração também são capazes de remover resíduos de resinas de poliamina-epi-halo-hidrina e composições destas às custas de remover uma maior quantidade da preparação de alimento inicial, resultando em perda de rendimento adicional e carregamento orgânico adicional no permeado. O carregamento orgânico adicional no permeado é indesejável se o permeado for residual, especialmente se tratado em uma usina de água com resíduos.

[0047] A pressão operacional e temperatura do processo de separação de membrana da presente invenção são principalmente determinadas pelos limites da membrana usada. No entanto, as pressões operacionais do processo de separação de membrana da presente invenção podem variar de cerca de 68,94 kPa manométrico (10 psig) a cerca de 13,789 mPa manométrico (2000 psig), de cerca de 103,42 kPa manométrico (15 psig) a cerca de 10,34 manométrico (1500 psig), de cerca de 137,89 kPa manométrico (20 psig) a cerca de 6894,7 kPa manométrico (1000 psig), de cerca de 206,84 kPa manométrico (30 psig) a cerca de 551,58 kPa manométrico (800 psig), de cerca de 275,79 kPa manométrico (40 psig) a cerca de 48,26 kPa manométrico

(700 psig), de cerca de 344,73 kPa manométrico (50 psig) a cerca de 34,47 kPa manométrico (500 psig), de cerca de 689,47 kPa manométrico (100 psig) a cerca de 275,79 kPa manométrico (400 psig), de cerca de 689,47 kPa manométrico (100 psig) a cerca de 34,47 kPa manométrico (500 psig), de cerca de 689,47 kPa manométrico (100 psig) a cerca de 48,26 kPa manométrico (700 psig), de cerca de 689,47 kPa manométrico (100 psig) a cerca de 551,58 kPa manométrico (800 psig), de cerca de 689,47 kPa manométrico (100 psig) a cerca de 6894,7 kPa manométrico (1000 psig), de cerca de 689,47 kPa manométrico (100 psig) a cerca de 10,34 kPa manométrico (1500 psig), de cerca de 689,47 kPa manométrico (100 psig) a cerca de 13,78 kPa manométrico (2000 psig), de cerca de 1378,95 kPa manométrico (200 psig) a cerca de 275,79 kPa manométrico (400 psig), de cerca de 137,89 kPa manométrico (200 psig) a cerca de 344,73 kPa manométrico (500 psig), de cerca de 1378,95 kPa manométrico (200 psig) a cerca de 48,26 kPa manométrico (700 psig), de cerca de 1378,95 kPa manométrico (200 psig) a cerca de 551,58 kPa manométrico (800 psig), de cerca de 1378,95 kPa manométrico (200 psig) a cerca de 6894,7 kPa manométrico (1000 psig), de cerca de (1378,95 kPa manométrico 200 psig) a cerca de (1500 psig), ou de cerca de 1378,95 kPa manométrico (200 psig) a cerca de (2000 psig). Uma membrana particular terá sua própria faixa de pressão operacional ideal. As taxas de fluxo mais altas são atingíveis à temperatura operacional mais alta. Quando a temperatura do processo de separação de membrana aumenta, a taxa de fluxo do permeado aumenta. Quanto mais alta a taxa de fluxo do permeado, maior será a eficiência do processo. É preferido operar a temperatura alta, porém a temperatura alta é prejudicial para a resina de poliamina-epi-halo-hidrina, causando perda de funcionalidade de azetidínio e mudando o peso molecular.

[0048] As temperaturas operacionais do processo de separação

de membrana da presente invenção podem ser de cerca de 0°C a cerca de 90°C, de cerca de 5°C a cerca de 80°C, de cerca de 10°C a cerca de 70°C, de cerca de 15°C a cerca de 60°C, de cerca de 20°C a cerca de 50°C, de cerca de 15°C a cerca de 90°C, de cerca de 15°C a cerca de 80°C, de cerca de 15°C a cerca de 70°C, de cerca de 15°C a cerca de 60°C, de cerca de 15°C a cerca de 50°C, de cerca de 15°C a cerca de 40°C, de cerca de 20°C a cerca de 40°C, de cerca de 20°C a cerca de 60°C, de cerca de 20°C a cerca de 70°C, de cerca de 25°C a cerca de 40°C, de cerca de 25°C a cerca de 60°C, ou de cerca de 25°C a cerca de 70°C.

[0049] Água e solventes e soluções aquosas são os solventes preferidos. Com a finalidade do processo desta invenção e a menos que de outro modo declarado, além de água, os solventes aquosos e soluções aquosas podem também compreender gases sólidos e dissolvidos, como também outros solventes tal como metanol, etanol e acetato de etila. As relações de solvente para alimento podem ser variadas para alcançar níveis desejados de resíduos. As relações de solvente para alimento são dependentes tanto na concentração inicial de resíduos no alimento quanto resíduos alvos no produto final. As relações típicas variam de cerca de 0,1:1 a cerca de 100:1, de cerca de 0,2:1 a cerca de 60:1, de cerca de 0,5:1 a cerca de 40:1, de cerca de 1:1 a cerca de 20:1, de cerca de 2:1 a cerca de 15:1, de cerca de 3:1 a cerca de 10:1, de cerca de 0,5:1 a cerca de 20:1, de cerca de 0,5:1 a cerca de 10:1, de cerca de 0,5:1 a cerca de 5:1, de cerca de 1:1 a cerca de 10:1, de cerca de 1:1 a cerca de 5:1. Um volume igual de solvente para alimento pode ser chamado de 1 lavagem ou 1 volume. Os volumes típicos variam de 0,2 a cerca de 50, 0,5 a cerca de 40, de cerca de 1 a cerca de 20, de cerca de 2 a cerca de 10, de cerca de 3 a cerca de 5, de cerca de 0,2 a cerca de 20, de cerca de 0,2 a cerca de 10, de cerca de 0,2 a cerca de 5, de cerca de 0,5 a cerca de 20, de cerca de

0,5 a cerca de 10, de cerca de 0,5 a cerca de 5, de cerca de 1 a cerca de 20, de cerca de 1 a cerca de 10, ou de cerca de 1 a cerca de 5.

[0050] O processo de separação de membrana da presente invenção fornece resinas de poliamina-epi-halo-hidrina com níveis reduzidos de resíduos. O nível desta redução de resíduos é dependente da quantidade de alimento e da quantidade de solvente. Relativo ao alimento inicial antes de diluir com solvente, os níveis de DCP e CPD de resinas de poliamina-epicloroidrina preparadas de acordo com o processo da presente invenção podem ser diminuídos em cerca de 99,99%, em cerca de 99,9%, em cerca de 99,5%, em cerca de 99%, em cerca de 95%, em cerca de 90%, em cerca de 80%, em cerca de 70%, em cerca de 60%, em cerca de 50%, em cerca de 40%, em cerca de 30%, em cerca de 20% e em cerca de 10%.

[0051] Na presente invenção, após a composição aquosa inicialmente carregada que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina ter sido separada em um retentato e um permeado, o retentato tem um nível mais alto de componente ativo do que a composição aquosa inicialmente carregada. Os níveis de resíduo do retentato podem ser mais altos ou mais baixos do que os níveis de resíduos na composição aquosa inicialmente carregada. Porém, se o componente ativo é normalizado ao mesmo nível, então o retentato tem níveis mais baixos de resíduos do que a composição aquosa inicialmente carregada. Para a presente invenção, a base de componente ativo igual é definida como normalização dos níveis de componente ativo tal que o nível de componente ativo seja o mesmo nas composições que estão sendo comparadas. Por exemplo, se 200 Kg de composição aquosa inicialmente carregada com 10% em componente ativo são separados em 100 Kg de composição de retentato com 20% em componente ativo e 100 Kg de permeado, a composição aquosa inicialmente carregada e o retentato têm uma base de componente ativo igual.

[0052] O nível de DCP de resinas de poliamina-epicloroidrina preparadas de acordo com o processo da presente invenção pode ser menor do que cerca de 5000 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 2000 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 1000 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 800 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 700 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 600 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 500 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 400 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 300 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 200 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 100 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 50 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 20 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 10 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 5 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 1 ppm em 12,5% em ativo, ou menos de cerca de 0,5 ppm em 12,5% em componente ativo de pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina.

[0053] O nível de CPD de resinas de poliamina-epicloroidrina preparadas de acordo com o processo da presente invenção pode ser menos de cerca de 1000 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 800 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 700 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 600 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 500 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 400 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 300 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 200 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 100 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 50 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 20 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 10 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 5 ppm em 12,5% em ativo, menos de cerca de 1 ppm em 12,5% em ativo, e menos de cerca de 0,5 ppm em 12,5% em componente ativo de pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina.

[0054] Em uma modalidade, uma solução de sal, aquosa de não-cloreto, é um solvente preferido para realçar a remoção de íons de cloreto. Preferivelmente, a solução de sal de não-cloreto compreende sulfato de sódio, sulfato de hidrogênio de sódio, nitrito de sódio, fosfato de di-hidrogênio de sódio, sulfato de potássio, sulfato de hidrogênio de potássio, nitrito de potássio, e/ou fosfato de di-hidrogênio de potássio. Preferivelmente, a solução de sal de não-cloreto compreende sulfato de sódio e sulfato de hidrogênio de sódio.

[0055] O processo de separação de membrana da presente invenção pode ser realizado em modo de batelada ou contínuo. A água de diluição pode ser adicionada toda de uma vez, na forma de etapas, ou como uma relação fixa com alimento em um processo contínuo, com ou sem reciclo. As membranas de fluxo cruzado em espiral, tubular ou vibratório são aceitáveis. Qualquer equipamento ou aparato que use membranas de nanofiltração ou ultrafiltração é aceitável.

[0056] Os modos de membrana de operação incluem batelada, batelada modificada, estágios contínuos em série, dialfiltração de volume constante, e dialfiltração descontínua. Estes são modos de operação familiares a alguém de versado na técnica de separação de membrana. Os estágios normalmente variam de 1 a 5 e podem ser aumentados se desejado. A temperatura pode ser variada de estágio para estágio. Os modos de operação podem ser misturados. Por exemplo, a dialfiltração pode ser seguida por uma etapa de concentração em operação de batelada ou contínua. A escolha ideal do modo de operação depende das taxas de fluxo de membrana como uma função de concentração, temperatura, pressão, e redução desejada de impurezas.

[0057] A concentração de sólidos totais e/ou sólidos ativos da composição de retentato pode ser mais baixa, a mesma, ou mais alta do que as concentrações de sólidos iniciais. Os sólidos de alimento

inicial podem ser de cerca de 0,5% a cerca de 50%, de cerca de 1% a cerca de 30%, de cerca de 2% a cerca de 25%, de cerca de 3% a cerca de 20%, de cerca de 4% a cerca de 15%, de cerca de 5% a cerca de 10%, de cerca de 3% a cerca de 30%, de cerca de 3% a cerca de 25%, de cerca de 3% a cerca de 20%, de cerca de 3% a cerca de 15%, de cerca de 3% a cerca de 10%, de cerca de 4% a cerca de 20%, de cerca de 4% a cerca de 10%, de cerca de 5% a cerca de 20%, de cerca de 5% a cerca de 15%, de cerca de 1% a cerca de 25%, de cerca de 1% a cerca de 20%, de cerca de 1% a cerca de 15%, de cerca de 1% a cerca de 10%, de cerca de 2% a cerca de 25%, de cerca de 2% a cerca de 20%, de cerca de 2% a cerca de 15%, ou de cerca de 2% a cerca de 10%. Os sólidos de produto final podem ser de cerca de 4% a cerca de 50%, de cerca de 5% a cerca de 40%, de cerca de 10% a cerca de 30%, de cerca de 10% a cerca de 25%, de cerca de 12,5% a cerca de 25%, de cerca de 12,5% a cerca de 20%, ou de cerca de 15% a cerca de 20%.

[0058] O equipamento de membrana é designado para minimizar os efeitos de obstrução de membrana. As obstruções de membrana reduzem a taxa de fluxo do permeado que requer mais área de membrana, a custo adicional, para alcançar o mesmo nível de produtividade. Além de aperfeiçoar o desígnio de equipamento, os protocolos de limpeza para minimizar os efeitos de obstrução de membrana são importantes para obter um processo economicamente viável. Tipicamente, o sistema de membrana será limpo a cada 8-24 horas com uma composição de limpeza. Para a presente invenção, as soluções aquosas de ácidos, preferivelmente ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico e/ou ácido cítrico são mais efetivas na remoção de obstrução (e desse modo recuperando a taxa de fluxo do permeado) do que água. Tipicamente, a composição de limpeza melhora em efetividade quando o pH é diminuído e a temperatura é aumentada,

porém o material de membrana de construção limita o pH mínimo permitido e a temperatura máxima permitida. Preferivelmente, a composição de limpeza é menos do que pH 4, preferivelmente menos do que pH 3. Preferivelmente, a composição de limpeza é maior do que cerca de 30°C, preferivelmente maior do que cerca de 40°C e preferivelmente maior do que cerca de 50°C. A composição de limpeza também pode conter tensoativos. Uma etapa de limpeza cáustica, preferivelmente em pH 10-12 e opcionalmente contendo tensoativos, após uma etapa de limpeza ácida também é um processo de limpeza preferido.

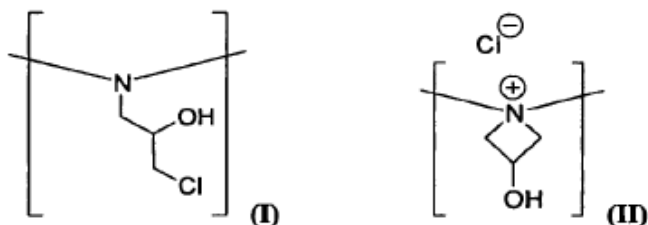
[0059] As resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, particularmente aquelas usadas com a finalidade de dar resistência úmida ao papel, podem ser tratadas de acordo com o processo de separação de membrana da presente invenção. As resinas de poliamina-epi-halo-hidrina geralmente referidas aqui incluem, porém não estão limitadas a, resinas de poliaminopoliamida-epi-halo-hidrina, resinas de poliamina-epi-halo-hidrina de polialquileno, resinas de poliaminourileno-epi-halo-hidrina, resinas de copoliamida-poliurileno-epi-halo-hidrina, resinas de poliamida-poliurileno-epi-halo-hidrina, com a epi-halo-hidrina sendo preferivelmente epicloroidrina em cada exemplo. No entanto, a epi-halo-hidrina pode ser epiflúor-hidrina, epicloroidrina, epibromo-hidrina, epi-iodo-hidrina, ou misturas destes. As resinas particularmente preferidas para a finalidade desta invenção incluem resinas de resistência úmida de poliaminoamida-epicloroidrina como descrito nas Patentes dos Estados Unidos N^{os} 2.926.154; 3.332.901; 3.891.589; 3.197.427; 4.240.935, 4.857.586; 6.554.961; 7.081.512; a Publicação de Patente Européia 0 349 935; Patente da Grã Bretanha 865.727; e Pedido de Patente dos Estados Unidos N^{os} de Série. 09/629.629; 09/592.681; 09/363.224; e 09/330.200. Estas resinas incluem resinas com base em epicloroidrina e polímeros catiônicos contendo nitrogênio ambos dos

quais são derivados de reagentes de epícloridrina. Além disso, a resina de poliaminoamida-epícloridrina tratada pelo processo de separação de membrana da presente invenção pode ser uma resina de poliaminoamida-epícloridrina da marca Kymene®, tais como resinas de resistência úmida 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, e Kymene® 736, disponibilizadas por Hercules Incorporated, Wilmington, Del. Os processos para fabricar estas resinas conhecidas também são descritos nas referências acima citadas.

[0060] O peso molecular das resinas de poliamina-epi-halo-hidrina preparadas de acordo com o processo da presente invenção são maiores que cerca de 2000 Daltons, preferivelmente maior do que cerca de 5000 Daltons. Preferivelmente, o peso molecular das resinas de poliamina-epi-halo-hidrina preparadas de acordo com o processo da presente invenção são de cerca de 5000 Daltons a cerca de 1.000.000 Daltons, mais preferivelmente, de cerca de 10.000 Daltons a cerca de 500.000 Daltons. O peso molecular das resinas de poliamina-epi-halo-hidrina preparadas de acordo com o processo da presente invenção pode ser de cerca de 10.000 Daltons a cerca de 2.000.000 Daltons, de cerca de 20.000 Daltons a cerca de 2.000.000 Daltons, de cerca de 50.000 Daltons a cerca de 2.000.000 Daltons, de cerca de 100.000 Daltons a cerca de 2.000.000 Daltons, de cerca de 20.000 Daltons a cerca de 1.000.000 Daltons, de cerca de 50.000 Daltons a cerca de 1.000.000 Daltons, de cerca de 100.000 Daltons a cerca de 1.000.000 Daltons, de cerca de 20.000 Daltons a cerca de 500.000 Daltons, de cerca de 50.000 Daltons a cerca de 500.000 Daltons, ou de cerca de 100.000 Daltons a cerca de 500.000 Daltons.

[0061] A epícloridrina que contém resinas que podem ser trata-

das de acordo com o processo da presente invenção são caracterizadas pela presença de grupos de N-cloro-hidrina da fórmula (I) e grupos de cloreto de 3-hidroxiázetidínio isomérico da fórmula (II):

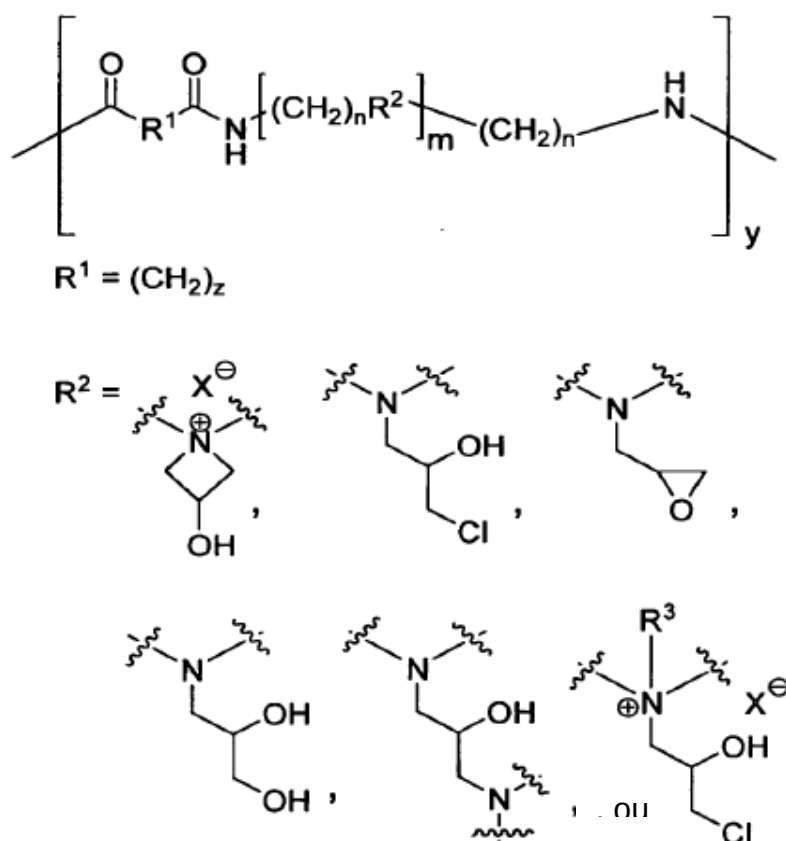


[0062] As poliaminas preferidas que podem ser usadas na preparação das resinas de poliamina-epi-halo-hidrina a serem tratadas de acordo com o processo de separação de membrana desta invenção são produzidas reagindo um ácido dicarboxílico, ou um derivado deste, com amina bis(3-aminopropil) metila ou com uma polialquilenopoliamina que contém de dois a quatro grupos alquilenos tendo dois a quatro carbonos, dois grupos de amina primária, e um a três grupos de amina secundária. Os derivados de ácido dicarboxílico adequados para preparar as poliaminoamidas incluem ésteres, anidridos e haletos de ácido. Os procedimentos para preparar poliaminoamidas de polialquilenopoliaminas são descritos na Patente dos Estados Unidos 2.926.154. Os procedimentos que utilizam amina de bis(3-aminopropil) metila para preparação de poliaminoamidas são descritos nas Patentes dos Estados Unidos N^{os} 5.338.807 e 5.994.449.

[0063] Se expandindo no anterior, as resinas de poliaminopoliamida-epicloroidrina compreendem o produto de reação polimérica solúvel em água de epicloroidrina e poliamida derivada de poliamina de polialquilenos e ácido carboxílico dibásico alifático saturado contendo de cerca de 2 a cerca de 10 átomos de carbono. As poliaminoamidas preferidas para esta invenção são produzidas reagindo-se um ácido dicarboxílico, ou um derivado deste, com uma polialquilenopoliamina que contém de dois a quatro grupos alquilenos tendo dois a quatro carbonos, dois grupos de amina primária, e um a três grupos de amina secundária.

Os derivados de ácidos dicarboxílicos adequados para preparar as poliaminoamidas incluem ésteres, anidridos, e haletos de ácido. Descobriu-se que as resinas deste tipo concedem resistência à umidade ao papel se feito sob condições ácidas, alcalinas ou neutras. Além disso, tais resinas são substantivas para fibras celulósicas de forma que elas podem ser economicamente aplicadas a isto ao mesmo tempo em que as fibras estão em suspensões aquosas dilutas da consistência usada em fábricas de papel.

[0064] Na preparação das resinas catiônicas contempladas para uso aqui, o ácido carboxílico dibásico é reagido primeiro com a poliamina de polialquileno, sob condições tal como para produzir uma poli-amida solúvel em água, que é reagida então com uma epi-halo-hidrina para formar uma resina contendo unidades recorrentes geralmente tendo a estrutura da fórmula (III):

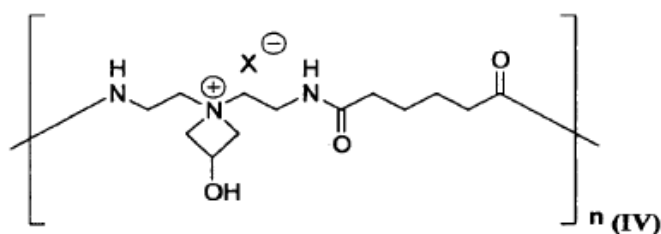


$\text{R}^3 = \text{C}_1 \text{ a } \text{C}_{18}$ alquila, preferivelmente CH_3

em que z é um número inteiro de 1 a 10, preferivelmente 2 a 10, m é

um número inteiro de 1 a 4, n é um número inteiro de 1 a 8, e y é um número inteiro de cerca de 2 a cerca de 10000, preferivelmente de cerca de 5 a cerca de 3000. O contraíon negativo X⁻ representa um ânion simples, que não é covalentemente ligado à cadeia de polímero. Geralmente, X⁻ é um íon de cloreto, que pode ser trocado por outros ânions, por exemplo, íon de sulfato de hidrogênio e íon de sulfato.

[0065] Uma resina preferida de fórmula (III) que pode ser tratada de acordo com o processo de presente invenção é uma resina de PAE que tem a estrutura da fórmula (IV):



em que n é um número inteiro de cerca de 2 a cerca de 10000, preferivelmente de cerca de 5 a cerca de 3000. O átomo de nitrogênio quaternário tetrassubstituído é positivamente carregado e consequentemente catiônico. O átomo de nitrogênio faz parte de um anel de 4 membros (isto é, um grupo 3-hidróxiazetidínio). Outras unidades de polímero não-carregado também coexistem ao longo de cadeias de polímero deste tipo de resina. Embora alguns grupos negativamente carregados (isto é, aniônicos) também possam estar presentes no polímero, a carga líquida ao longo da cadeia de polímero é positiva. O contraíon negativo X⁻ representa um ânion simples, que não é covalentemente ligado à cadeia de polímero. Geralmente, X⁻ é um íon de cloreto, que pode ser trocado por outros ânions, por exemplo, íon de sulfato de hidrogênio e íon de sulfato.

[0066] Os ácidos dicarboxílicos que podem ser usados na preparação das resinas de PAE a serem tratadas de acordo com o processo da presente invenção são os ácidos carboxílicos dibásicos alifáticos

saturados que contêm de 2 a 10 átomos de carbono tal como ácido oxálico, ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, e similares. Os ácidos dibásicos saturados e seus derivados tendo de 3 a 8 átomos de carbono na cadeia alifática conectando as duas porções de carboxilato, tal como ácido adípico, adipato de dimetila, ácido glutárico, e glutarato de dimetila são preferidos. As misturas de dois ou mais dos ácidos carboxílicos dibásicos saturados também podem ser usadas. Os derivados de ácidos carboxílicos dibásicos, tais como ésteres, meio-ésteres, haletos de ácido, e anidridos também podem ser usados na presente invenção, tais como adipato de dimetila, adipato de dietila, glutarato de dimetila, glutarato de dietila, succinato de dimetila, e succinato de dietila. As misturas de dois ou mais derivados de ácido carboxílico dibásico também podem ser usadas, como também misturas de um ou mais derivados de ácido carboxílico dibásico com ácidos carboxílicos dibásicos.

[0067] As poliaminas de polialquileno que podem ser usadas para preparar as resinas de PAE a serem tratadas de acordo com o processo da presente invenção incluem poliaminas de polietileno, poliaminas de polipropileno, poliaminas de polibutileno, poliaminas de polipentileno, poliaminas de poliexileno e assim por diante e suas misturas podem ser empregadas. As poliaminas de polietileno representam uma classe economicamente preferida. Além de poliaminas tal como dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina e dipropileno-triamina que podem ser obtidas na forma razoavelmente pura, as misturas e vários materiais de poliamina bruta podem ser usados para preparar a resina de PAE a ser tratada de acordo com o processo da presente invenção. Por exemplo, a mistura de poliaminas de polietileno obtida pela reação de amônio e dicloreto de etileno, refinada somente à extensão de remoção de cloreto, água, amônio em excesso, e etilenodiamina, é um material de partida satisfatório. Desse modo, o

termo "poliamina de polialquileno" se refere e inclui quaisquer uma das poliaminas de polialquileno referidas acima ou a uma mistura de tais poliaminas de polialquileno e derivados destas. As poliaminas adicionais adequadas para preparar a resina de PAE a ser tratada de acordo com o processo da presente invenção incluem: bis-hexametilenotriamina (BHMT), metilbisaminopropilamina (MBAPA), e outras poliaminas de polialquileno (por exemplo, espermina, espermidina). Preferivelmente, as poliaminas são dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina e dipropilenotriamina.

[0068] É desejável, em alguns casos, aumentar o espaçamento de grupos aminos secundários na molécula de poliamida para mudar a reatividade do complexo de poliamida-epicloroidrina. Isto pode ser realizado substituindo-se uma diamina, tal como etilenodiamina, propilenodiamina, hexametilenodiamina e similares por uma porção da poliamina de polialquileno. Para este propósito, até cerca de 80% da poliamina de polialquileno pode ser substituída através de quantidade molecularmente equivalente da diamina. Normalmente, uma substituição de cerca de 50% ou menos servirá ao propósito. Os ácidos aminocarboxílicos apropriados que contêm pelo menos três átomos de carbono (por exemplo, ácido 6-aminoexanoico) ou lactams destes (por exemplo, caprolactam) também são adequados para uso para aumentar o espaçamento na presente invenção.

[0069] Para preparar o pré-polímero de diácido e polialquilenopoliamina, uma mistura dos reagentes é preferivelmente aquecida a uma temperatura de cerca de 125°C, a cerca de 200°C durante preferivelmente cerca de 0,5 a cerca de 4 horas em pressão atmosférica. Onde a pressão reduzida é empregada, temperaturas mais baixas tais como de cerca de 75°C a cerca de 150°C podem ser usadas. Esta reação de policondensação produz água como um subproduto, que é removido através de destilação. Ao término desta reação, o produto resultante

pode ser dissolvido em água em uma concentração de cerca de 50% em peso de sólidos de polímero totais.

[0070] Onde o diéster é usado em vez de diácido, a prepolimerização pode ser administrada a uma temperatura mais baixa, preferivelmente acima de cerca de 100°C a cerca de 175°C em pressão atmosférica. Neste caso o subproduto será um álcool, o tipo de álcool que depende da identidade do diéster. Por exemplo, onde um éster de dimetila é empregado o subproduto de álcool será metanol, ao mesmo tempo em que etanol será o subproduto obtido de um éster de dietila. Onde uma pressão reduzida é empregada, temperaturas mais baixas tais como de cerca de 75°C a cerca de 150°C podem ser usadas.

[0071] Ao converter a poliamida, como descrito acima, para uma resina catiônica termocurável, ela é reagida com uma epi-halo-hidrina, preferivelmente epicloroidrina, a uma temperatura de acima de cerca de 0°C, preferivelmente de cerca de 15°C a cerca de 100°C, preferivelmente de cerca de 20°C a cerca de 80°C, preferivelmente de cerca de 25°C a cerca de 70°C, ou preferivelmente de cerca de 35°C a cerca de 70°C até a viscosidade de uma solução de sólidos a 20% a 25°C tenha alcançado acima de C ou mais elevado na escala de Gardner Holdt. Os agentes de cura para formulações adesivas de madeira podem ter uma viscosidade de Gardner de Holdt de A ou B. Esta reação é realizada preferivelmente em solução aquosa para moderar a reação. Embora não necessário, o ajuste de pH pode ser feito para aumentar ou diminuir a taxa de reticulação.

[0072] Quando a viscosidade desejada é alcançada, água suficiente pode ser adicionada para ajustar o conteúdo de sólidos da solução de resina à quantidade desejada, isto é, cerca de 15% em peso a mais ou menos. O produto pode ser esfriado a cerca de 25°C e então pode ser estabilizado adicionando-se ácido suficiente para reduzir o pH para menos do que cerca de 6, preferivelmente menos do que cerca de 5,

ou preferivelmente menos do que cerca de 4, para permitir o armazenamento melhorando-se a estabilidade da congelação. Qualquer ácido inorgânico ou orgânico adequado tal como ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido metanossulfônico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido fosfórico, e ácido acético pode ser usado para estabilizar o produto. Os ácidos que contêm não-halogênio, tal como ácido sulfúrico, são preferidos.

[0073] Para agentes de resistência úmida, ao mesmo tempo em que as resinas de PAE formadas em uma reação de poliamida/epi-halo-hidrina que tem relações molares de epi-halo-hidrina para grupo amina secundária maior do que 2.0, podem ser usadas, é preferido que a relação molar seja menor do que cerca de 1,5, preferivelmente menor do que cerca de 1,4. Como um exemplo, para uma poliamida feita com uma relação molar de 1,0 a 1,0 de ácido adípico para dietilenotriamina, a fórmula seguinte é usada para calcular a relação molar de epicloroidrina para grupo amina secundária: $(F_{11}/92,5)/(F_9/213,3)$, onde F11 é o peso de epicloroidrina (100% em base) e F9 é o peso seco de ácido-co-dietilenotriamina poli(adípico).

[0074] As resinas de PAE tendo níveis de azetidínio elevados ou baixos podem ser tratadas de acordo com o processo da presente invenção. Para ter efetividade elevada como um agente de resistência úmida, o nível de azetidínio em um PAE é preferivelmente maximizado. Desse modo, o nível de azetidínio de resinas de PAE tratadas de acordo com o processo da presente invenção pode ser maior do que cerca de 35% em mol, preferivelmente maior do que cerca de 40% em mol, mais preferivelmente maior do que cerca de 45% em mol, preferivelmente maior do que cerca de 50% em mol, com faixas preferidas de cerca de 40% em mol a cerca de 80% em mol, de cerca de 40% em mol a cerca de 75% em mol, de cerca de 45% em mol a cerca de 75% em mol, de cerca de 45% em mol a cerca de 70% em mol, ou de cerca

de 50% em mol a cerca de 75% em mol. O percentual em mol de azetidínio, e outras espécies, pode ser determinado por ^{13}C RMN.

[0075] No caso de agentes de crepitação, é preferido que a resina de PAE compreenda uma resina formada em uma reação de poliamida/epi-halo-hidrina tendo uma relação molar de epi-halo-hidrina para grupo amina secundária de menos do que cerca de 0,50, mais preferivelmente menos do que cerca de 0,25, e pode ser até mesmo mais baixo do que 0,1, com um limite mais baixo preferido de cerca de 0,05. Além disso, os agentes de crepitação de acordo com a presente invenção não precisam de tantas funcionalidades de reticulação quanto os agentes de resistência úmida, e podem então ter um nível mais baixo de azetidínio do que os agentes de resistência úmida. Desse modo, preferivelmente os níveis de azetidínio dos agentes de crepitação são menores do que cerca de 10% em mol, com uma faixa preferida de cerca de 5% em mol a cerca de 10% em mol. O percentual em mol de azetidínio e outras espécies pode ser determinado por ^{13}C RMN.

[0076] Para agentes de crepitação derivados de pré-polímeros que contêm funcionalidade de amina terciária, o agente de crepitação preferivelmente terá um conteúdo de amino-halo-hidrina quaternária, por exemplo, aminocloroidrina, de menos de cerca de 30% em mol, ao mesmo tempo em que os agentes de resistência úmida de acordo com a presente invenção preferivelmente têm um conteúdo de amino-halo-hidrina quaternária, por exemplo, aminocloroidrina, maior do que cerca de 30% em mol. Além disso, sem desejar estar preso a qualquer teoria, acredita-se que os compostos de amina secundária, tal como enetriamina de dietila, forme grupos de azetidínio, considerando que, os compostos do tipo de amina terciária, tais como bis(3-aminopropil)amina de metila, forme grupos aminocloroidrina quaternárias. Os exemplos de compostos do tipo de amina terciária incluem, porém não estão limitados ao produto de reação de ácido adípico e

uma bis(3-aminopropil)amina de metila que resulta em um pré-polímero de amina terciário. Este pré-polímero é usado para fazer uma resina com base em amina terciária que contém grupos amino-halo-hidrina quaternários.

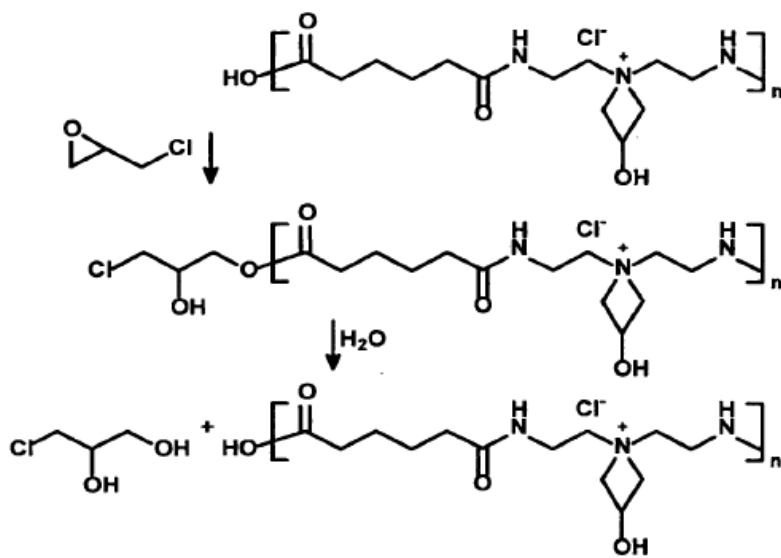
[0077] As resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composições destas, preparadas pelo processo da presente invenção podem ser usadas sem tratamento adicional. Porém, as resinas de poliamina-epi-halo-hidrina ou composições que compreendem pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina podem ser tratadas através de vários processos antes e/ou subsequente ao processo de separação de membrana da presente invenção. Por exemplo, as resinas de poliamina-epi-halo-hidrina ou composições que compreendem pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina podem ser tratadas através de processos para remover espécies de AOX tal como epi-halo-hidrinas e subprodutos de epi-halo-hidrina, por exemplo, epicloroidrina e subprodutos de epicloroidrina, por exemplo, DCP e CPD na solução de resina. Sem limitar os tratamentos ou resinas que podem ser utilizadas, as resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composições destas podem ser tratadas antes e/ou subsequente ao processo de separação de membrana da presente invenção com uma coluna de permuta de íon de base, como descrito na Patente dos Estados Unidos 5.516.885 e WO 92/22601; com adsorção de carbono, tal como descrito em WO 93/21384; extração, por exemplo, acetato de etila, como descrito no Registro de Invenção Estatutária dos Estados Unidos H1613; ou biodesalogenação, como descrito em WO 96/40967; as Patentes dos Estados Unidos Nº 5.470.742; 5.843.763; 5.972.691; 5.871.616; e Pedido dos Estados Unidos Nº de Série 09/629.629. Além disso, qualquer combinação de processos de remoção ou redução de espécies de formação de CPD como descrito nas Patentes dos Estados Unidos N^{os} 6.554.961; 7.175.740; 7.081.512; e Pedido de Patente

dos Estados Unidos N^{os} de Série 09/592.681, 09/363.224, e 09/330.200 podem ser realizadas em resinas de PAE, ou composições destas antes e/ou subsequente a submeter tais resinas ou composições que compreendem pelo menos uma tal resina ao processo de separação de membrana da presente invenção.

[0078] Antes ou subsequente a sofrer o processo de separação de membrana da presente invenção, as resinas de PAE, ou composições destas podem ser tratadas com um agente de base para reduzir ou remover espécies de formação de CPD. Adicionalmente, um tratamento ácido após o tratamento de base pode ser usado para fornecer estabilidade de congelação aumentada. Além disso, antes ou subsequente a sofrer o tratamento de base, as resinas de PAE, ou composições destas, podem ser tratadas por permuta de íon básico, permuta de íons, bio-halogenação ou absorção de carbono. Igualmente, antes ou subsequente a sofrer tratamento ácido, as resinas de PAE, ou composições destas podem ser tratadas por permuta de íons básico, permuta de íons, bio-halogenação, ou absorção de carbono. Quando combinado com um tratamento básico, a resina resultante pode ter níveis muito baixos de espécies de formação de CPD, também conhecido como CPD ligado ao polímero (PB-CPD), além de níveis muito baixos de DCP, CPD e cloreto. A combinação do processo de separação de membrana e tratamentos de base pode fornecer um produto econômico e/ou de desempenho melhorado adicional. Além disso, uma tal combinação fornecerá níveis baixos de PB-CPD além de níveis muito baixos de DCP, CPD e cloreto mesmo quando a relação de epícloridrina para amina for mais elevada do 1,10: 1,0. Como para as espécies de formação de CPD, não está ligada a qualquer teoria, acredita-se que os grupos de ácido em, por exemplo, poliaminopoliamidas, reajam com epícloridrina durante a produção de, por exemplo, resinas de poliaminopoliamida-epícloridrina, para formar uma quantidade pe-

quena de espécies de éster de cloro-hidroxipropila (em seguida também chamado éster de CPD) no esqueleto de resina. A hidrólise de éster de CPD ao envelhecer produziria CPD e regeneraria o grupo de ácido. A figura 1 mostra esta formação de éster de CPD e hidrólise.

Figura 1



[0079] Se as resinas de PAE, ou composições destas são tratadas com pelo menos um agente básico antes ou subsequente a sofrer o processo de separação de membrana da presente invenção, a pelo menos um agente básico é adicionado o pelo menos uma resina de PAE ou composição desta sob condições adequadas para obter hidrólise suficiente de espécies de formação de CPD em pelo menos uma resina de PAE ou composição desta. Preferivelmente, as condições de tempo, temperatura, pH, viscosidade inicial, conteúdo de sólidos, e relação de epi-halo-hidrina para amina da resina de PAE são equilibrados para permitir a reação de hidrólise ao mesmo tempo em que minimizando a degradação de desempenho da pelo menos uma resina de PAE ou composição desta, tal como efetividade de resistência úmida, e prevenindo viscosidade de resina indesejavelmente elevada. A hidrólise de espécies de formação de CPD pode ser realizada em concentrações de sólidos elevadas equilibrando-se as condições de tempo, temperatura, pH, viscosidade inicial, conteúdo de sólidos e relação

de epi-halo-hidrina para amina da resina de PAE.

[0080] É notado que a viscosidade da pelo menos uma resina de PAE ou composição desta pode aumentar ou pode diminuir de uma viscosidade inicial durante o tratamento de base, e pode permanecer a mesma ou substancialmente a mesma dependendo das condições de reação como notado acima. Por exemplo, com os agentes de resistência úmida, é normalmente preferido, porém não limitado, que a viscosidade seja mantida ou seja diminuída da viscosidade inicial na parte inicial do tempo de tratamento e então seja mantida ou aumentada para a viscosidade desejada ao término do tempo de tratamento. Por exemplo, com uma resina que tem uma viscosidade de Brookfield inicial de cerca de 0,1 a 0,3 Pa.s (100 a 300 cps) e cerca de 20% a cerca de 22% em peso de sólidos ativos, é preferido que as condições sejam escolhidas tal que depois de tratamento cáustico, a viscosidade de resina seja mantida ou diminuída com os sólidos ativos sendo cerca de 18% a cerca de 20% em peso.

[0081] Com respeito ao acima, é preferido minimizar ou pelo menos equilibrar as reações colaterais, tais como decomposição polimérica ou aumento de peso molecular para que a viscosidade da mistura de reação seja mantida sob uma viscosidade que não permitiria a reação proceder. Preferivelmente, a viscosidade é medida usando um Viscômetro Programável Brookfield LVDV-II+ a 25°C, ou um equivalente tal como Brookfield DV II+, Eixo LV2 em 60 ou 100 rpm, dependendo da viscosidade. Para o viscosímetro programável, o procedimento usado é com base nas Instruções Operacionais, Manual Nº M/97-164. Este Viscômetro determinará viscosidade somente se o eixo correto e rpm forem usados para a viscosidade da amostra de acordo com manual de instrução.

[0082] É também notado que condições, preferivelmente temperatura, pH e concentração de agente básico, podem ser variadas durante

a reação. Por exemplo, se a viscosidade da mistura de reação está aumentando em uma taxa que é mais elevada do que a desejada, a temperatura pode ser reduzida.

[0083] A temperatura do tratamento de base pode ser pelo menos cerca de 20°C, cerca de 25°C a cerca de 65 °C, cerca de 30°C a cerca de 60°C, cerca de 35°C a cerca de 55°C, e preferivelmente cerca de 35°C a cerca de 50°C. O tempo de reação pode ser cerca de 5 minutos a cerca de 3 horas, cerca de 10 minutos a cerca de 2 horas, e cerca de 20 minutos a cerca de 1 hora. O pH pode ser variado entre cerca de 9,5 a cerca de 13, cerca de 10 a cerca de 12,5, cerca de 10,5 a cerca de 13,5 e preferivelmente cerca de 10,5 a cerca de 12,5. Os valores de pH preferidos estão medidos na faixa de temperatura preferida de cerca de 35°C a cerca de 50°C. Os valores de pH preferidos são medidos após uma adição de 5 minutos do agente básico. O pH é preferivelmente permitido ser diminuído durante o tratamento de base.

[0084] As bases orgânicas e inorgânicas podem ser usadas para o tratamento de base. Uma base está definida como qualquer acceptor de próton (veja *Advanced Organic Chemistry*, Terceira Edição; Jerry March; John Wiley & Sons; Nova Iorque, 1985, pp. 218-36.). As bases típicas incluem hidróxidos de metal de álcali, carbonato e bicarbonato, hidróxidos de metal de terra alcalina, trialkilaminas, hidróxidos de tetraalkilamônio, amônio, aminas orgânicas, sulfetos de metal de álcali, sulfetos de terra alcalina, alcóxidos de metal de álcali, alcóxidos de terra alcalina, e fosfatos de metal de álcali, tal como fosfato de sódio e fosfato de potássio. Preferivelmente, a base será hidróxidos de metal de álcali, tal como hidróxido de lítio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, ou carbonatos de metal de álcali, tal como carbonato de sódio e carbonato de potássio. Mais preferivelmente, a base compreende bases inorgânicas, incluindo hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, e combinações destes, que são especialmente preferidas para sua

economia e conveniência.

[0085] Desse modo, a presente invenção também se refere a um processo para preparar resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composições destas, tendo níveis reduzidos de resíduos, ao mesmo tempo em que compreendendo (a) carregar um aparato de separação de membrana com uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina; (b) separar a referida composição aquosa em um permeado e um retentato passando isto pela referida membrana de aparato de separação de membrana, em que o referido retentato compreende uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina tendo níveis mais baixos de resíduos em uma base de componente ativo igual do que a composição aquosa de (a) e em que o referido permeado compreende resíduos removidos da composição aquosa de (a); e (c) tratar o retentato com pelo menos um agente básico sob condições para reduzir e/ou remover as espécies de formação de CPD, em que a composição resultante produz menos de cerca de 250 ppm de base seca de CPD quando armazenada a pH 1 durante 24 horas a 50°C. O permeado resultante de (b) pode também compreender menos do que 5% em peso do componente ativo da referida pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina.

[0086] A presente invenção também se refere ao processo para preparar resinas de poliamina-epi-halo-hidrina tendo níveis reduzidos de resíduos, compreendendo (a) tratar pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina com pelo menos um agente básico sob condições para reduzir e/ou remover espécies de formação de CPD, (b) carregar um aparato de separação de membrana com uma composição aquosa que compreende a pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina tratadas por base, e (c) separando a referida composição aquosa em um permeado e um retentato passando-se ela pela mem-

brana do referido aparato de separação de membrana, em que o referido retentato compreende uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina que tem níveis mais baixos de resíduos em uma base de componente ativo igual do que a composição aquosa de (a), em que o referido permeado compreende resíduos removidos da composição aquosa de (a), e em que o retentato produz menos do que cerca de 250 ppm de base seca de CPD quando armazenado a pH 1 durante 24 horas a 50°C. O permeado resultando de (c) pode também compreender menos do que 5% em peso do componente ativo da referida pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina.

[0087] Subsequente ao tratamento de base, um tratamento de ácido é empregado preferivelmente como descrito na Patente dos Estados Unidos Nº 7.081.512, que está aqui incorporada por referência em sua totalidade. A temperatura pode ser pelo menos cerca de 35°C, preferivelmente cerca de 40°C a cerca de 75°C, igual a cerca de 45°C mais preferivelmente a cerca de 70°C, igual a cerca de 50°C mais preferivelmente a cerca de 70°C, igual a cerca de 50°C mais preferivelmente a cerca de 65°C. O tempo de reação pode ser cerca de 20 minutos a cerca de 5 horas, preferivelmente cerca de 30 minutos a 4 cerca de horas, mais preferivelmente cerca de 40 minutos a cerca de 3 horas, mais preferivelmente cerca de 50 minutos a cerca de 2,5 horas. A temperatura e tempo de tratamento preferidos estão inversamente relacionados. Quando a temperatura de tratamento é diminuída, o tempo de tratamento é preferivelmente aumentado. É preferível ter muita da funcionalidade de epóxido formada no processo de tratamento básico convertida para funcionalidade de cloro-hidrina no processo de tratamento de ácido.

[0088] Desse modo, a presente invenção adicionalmente refere-se a um processo para preparar resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, ou

composições destas, tendo níveis reduzidos de resíduos, compreendendo (a) carregar um aparato de separação de membrana com uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina; (b) separar a referida composição aquosa em um permeado e um retentato passando isto pela referida membrana de aparato de separação de membrana, em que o referido retentato compreende uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina que tem níveis mais baixos de resíduos em uma base de componente ativo igual do que a composição aquosa de (a) e em que o referido permeado compreende resíduos removidos da composição aquosa de (a); (c) tratar o retentato com pelo menos um agente básico sob condições para pelo menos um dentre reduzir e remover as espécies de formação de CPD, em que a composição resultante produz menos de cerca de 250 ppm de base seca de CPD quando armazenada a pH 1 durante 24 horas a 50°C; e (d) tratar a composição resultante de (c) com pelo menos um agente ácido sob condições suficientes para obter uma composição estável em armazenamento de congelação. O permeado resultando de (b) também pode compreender menos do que 5% em peso do componente ativo da referida pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina.

[0089] A presente invenção também refere-se a um processo para preparar resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composições destas, tendo níveis reduzidos de resíduos, compreendendo (a) tratar pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina com pelo menos um agente básico sob condições para reduzir e/ou remover as espécies de formação de CPD, (b) tratar as pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina tratadas por base de (a) com pelo menos um agente ácido sob condições suficientes para obter uma composição estável em armazenamento de congelação, (c) carregar um aparato de sepa-

ração de membrana com uma composição aquosa que compreende as pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina tratadas por ácido de (b), e (d) separar a referida composição aquosa em um permeado e um retentato passando isto pela referida membrana de aparato de separação de membrana, em que o referido retentato compreende uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina tendo níveis mais baixos de resíduos em uma base de componente ativo igual do que a composição aquosa de (c), em que o referido permeado compreende resíduos removidos da composição aquosa de (c), e em que o retentato produz menos de cerca de 250 ppm de base seca de CPD quando armazenado a pH 1 durante 24 horas a 50°C. O permeado resultante de (d) pode também compreender menos que 5% em peso do componente ativo da referida pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina.

[0090] O pH do tratamento ácido pode ser variado de cerca de 1,5 a cerca de 3,5, de cerca de 1,8 a 3,5, preferivelmente de cerca de 1,8 a cerca de 3,2, preferivelmente de cerca de 2,0 a cerca de 3,0, ainda mais preferivelmente de cerca de 2,2 a cerca de 2,8. Os valores de pH preferidos são medidos em 25°C. O pH de tratamento de ácido preferido é dependente da viscosidade desejada da resina. Quando o pH de tratamento de ácido aumenta, dentro das faixas preferidas, a viscosidade aumenta. Sem desejar estar preso a qualquer teoria, esta relação de pH e viscosidade durante o processo de tratamento de ácido é devido ao equilíbrio das reações de reticulação com as reações que degradam a viscosidade de polímero. É preferido que o valor de pH seja mantido durante o tratamento por adição periódica ou contínua do agente ácido. Ambos ácidos orgânicos e inorgânicos podem ser usados aqui na presente invenção. Um ácido é definido como qualquer doador de próton (veja *Advanced Organic Chemistry*, Terceira Edição; Jerry March; John Wiley & Sons; Nova Iorque, 1985, pp. 218-36, in-

corporado aqui por referência). Os ácidos adequados incluem ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido metanossulfônico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido fosfórico, e ácido acético. Os ácidos contendo não-halogênio, tais como ácido sulfúrico, são preferidos.

[0091] As resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, e composições destas, preparadas de acordo com os processos da presente invenção têm níveis reduzidos de halogênio orgânico absorvível (AOX). O conteúdo de AOX inicial de resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composições destas, tratadas de acordo com os processos da presente invenção pode ser reduzido para menos que cerca de 75% do conteúdo inicial, preferivelmente menos que cerca de 60% do conteúdo inicial, preferivelmente menos que cerca de 50% do conteúdo inicial, preferivelmente menos que cerca de 40% do conteúdo inicial, preferivelmente menos que cerca de 30% do conteúdo inicial, preferivelmente menos que cerca de 20% do conteúdo inicial, preferivelmente menos que cerca de 10% do conteúdo inicial de AOX na resina não-tratada em uma base ativa igual. Um Instrumento de Mitsubishi Kasei Corporation (modelo TOX-10Σ) pode ser usado para a análise de AOX, usando o procedimento descrito no manual operacional.

[0092] As resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, e composições destas, preparadas de acordo com os processos da presente invenção são capazes de ser armazenadas sem formação imprópria de CPD. A quantidade de CPD presente pode ser determinada de acordo com o seguinte Teste de Ácido. Um recipiente que contém um agitador é carregado com uma porção da resina de poliamina-epi-halo-hidrina ou composição desta. O pH é ajustado para 1,0 com 96% em peso de ácido sulfúrico. O recipiente é fechado e colocado em um banho de água de 50°C e mantido a 50°C com agitação. Uma alíquota é removida do recipiente em 24 horas e analisada através de cromatografia de gás (GC) da maneira descrita abaixo para determinar a quantidade de

CPD presente.

[0093] As resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, e composições destas, preparadas de acordo com os processos da presente invenção podem ser usadas para preparar composições tais como agentes de resistência úmida, agentes de resistência seca, adesivos de crepitação, e outras composições adesivas. Estas composições podem ser usadas para preparar vários produtos de papel. Como tal, a presente invenção refere-se também às composições, tais como agentes de resistência úmida, agentes de resistência seca, adesivos de crepitação, e outras composições adesivas que compreendem resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, e composições destas, preparadas de acordo com os processos da presente invenção. A presente invenção também refere-se aos produtos de papel que compreendem resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, e composições destas, preparadas de acordo com os processos da presente invenção.

[0094] O processo para fabricar papel que usa uma resina que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composição desta, preparada pelo processo da presente invenção compreende: (a) fornecer uma suspensão de polpa aquosa; (b) adicionar à suspensão de polpa aquosa pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composição desta, preparada pelo processo da presente invenção; e (c) laminar e secar a suspensão de polpa aquosa produzida em (b) para obter o papel. A suspensão de polpa aquosa de (a) do processo é obtida por meios bem conhecidos na técnica, tais como mecânico, químico, e semiquímico conhecidos, etc., processo de polpagem. Normalmente, depois da etapa de moagem mecânica e/ou polpagem química, a polpa é lavada para remover substâncias químicas de polpagem residuais e componentes de madeira solubilizados. A fibra de polpa alvejada ou não-alvejada pode ser utilizada no processo desta invenção. As fibras de polpa recicladas também são adequadas

para uso. Em (b), pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composição desta, preparada pelo processo da presente invenção é adicionada a suspensão de polpa em uma quantidade mínima preferível de cerca de 0,1% em peso, mais preferivelmente cerca de 0,2% em peso, com base no peso seco da polpa. A quantidade máxima preferível de resina é cerca de 5% em peso, mais preferivelmente cerca de 3% em peso e preferivelmente cerca de 1,5% em peso. Pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composição desta, é geralmente adicionada na forma de uma composição aquosa. Além disso, outros materiais normalmente usados em papel podem ser adicionados em quantidades bem conhecidas na técnica, incluindo os agentes de engomagem, pigmentos, alume, agentes de clareamento, tinturas, e os agentes de resistência seca, (c) é realizado de acordo com procedimentos bem conhecidos por aqueles versados na técnica de fabricação de papel.

[0095] Os produtos de papel que compreendem pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composição desta, preparada pelo processo da presente invenção, são capazes de ser armazenados sem formação indevida de CPD. Tais produtos de papel podem ter baixos níveis iniciais de CPD e podem manter estes níveis baixos durante um período prolongado de tempo de armazenamento. Os produtos de papel feitos com um nível de adição em peso de 1% da pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composição desta, preparada pelo processo da presente invenção, podem conter menos de cerca de 600 partes por bilhão (ppb) de CPD, mais preferivelmente menos de cerca de 300 ppb de CPD, mais preferivelmente menos de cerca de 200 ppb de CPD, mais preferivelmente menos de cerca de 100 ppb de CPD, até mesmo mais preferivelmente menos de cerca de 50 ppb de CPD e até mesmo mais preferivelmente menos de cerca de 10 ppb de CPD, e ainda mais preferivelmente menos de cer-

ca de 1 ppb de CPD quando armazenado durante períodos tão longos quanto 2 semanas, preferivelmente tão longos quanto pelo menos 6 meses, e ainda mais preferivelmente tão longos quanto pelo menos um ano.

[0096] Além disso, os produtos de papel feitos com um nível de adição em peso de 1% em pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composição desta, preparada pelo processo da presente invenção podem ter um aumento em conteúdo de CPD de menos de cerca de 300 ppb, mais preferivelmente menos de cerca de 200 ppb de CPD, mais preferivelmente menos de cerca de 100 ppb de CPD, até mesmo mais preferivelmente menos de cerca de 50 ppb de CPD, até mesmo mais preferivelmente menos de cerca de 10 ppb de CPD, e até mesmo mais preferivelmente menos de cerca de 1 ppb de CPD quando armazenados durante períodos tão longos quanto 2 semanas, mais preferivelmente tão longos quanto pelo menos 6 meses, e até mesmo mais preferivelmente tão longos quanto pelo menos um ano. Em outras palavras, os produtos de papel feitos com pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composição desta, preparada pelo processo da presente invenção têm estabilidade de armazenamento e não gerarão conteúdo de CPD excessivo em produtos de papel quando armazenados tão pouco quanto um dia e durante períodos de tempo maiores que um ano. As resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composições destas, preparadas pelo processo da presente invenção exibem somente formação mínima de CPD em produtos de papel, por exemplo, grau de tábua para embalagem, e grau de tecido e toalha, particularmente aqueles produtos de papel expostos aos ambientes aquosos, especialmente ambientes aquosos quentes, por exemplo, sacos de chá, filtros de café, etc. O papel pode ser feito adicionando-se pelo menos uma resina de PAE, ou composição desta, preparada pelo processo da presente invenção em níveis de adição

diferentes de cerca de 1% em peso, porém o conteúdo de CPD deveria ser corrigido para o nível de adição. Por exemplo, para um produto de papel feito adicionando-se a resina em um nível de adição em peso de 0,5% tendo um conteúdo de CPD medido de 50 ppb, o CPD corrigido em uma base de nível de adição em peso de 1% será 100 ppb (50 ppb/0,5% em nível de adição).

[0097] Para medir CPD em produtos de papel, o produto de papel é extraído com água de acordo com o método descrito no padrão europeu EN 647, datado em outubro de 1993. Então, 5,80 gramas de cloreto de sódio são dissolvidos em 20 mL do extrato de água. O extrato aquoso salgado é transferido para uma coluna Extrelut de capacidade de 20 gramas e permitido saturar a coluna durante 15 minutos. Após três lavagens de 3 mL de acetato de etila e saturação da coluna, a coluna de Extrelut foi eluída até que 300 mL de eluente fosse recuperado em cerca de 1 hora. Os 300 mL de extrato de acetato de etila são concentrados em cerca de 5 mL usando um aparato de concentração Kuderna-Danish de 500 mL. Se necessário, outra concentração é feita usando um microaparelho de Kuderna-Danish. O extrato concentrado é analisado por GC usando o procedimento e instrumentação, descritos na seção de Exemplos.

[0098] As telas fibrosas podem ser creponizadas usando resinas de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composições destas, preparadas pelo processo da presente invenção como adesivos de crepitação: (1) aplicando-se adesivo de crepitação que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composição desta, preparada pelo processo da presente invenção a uma superfície de secagem para a tela ou à tela; (2) pressionando-se a tela de fibra contra a superfície de secagem para efetuar adesão da tela à superfície de secagem; e (3) desalojando-se a tela das superfícies de secagem com um dispositivo de crepitação tal como uma lâmina de limpeza para crepe a tela

fibrosa. Em (1), o adesivo de crepitação é aplicado preferivelmente à superfície de secagem para a tela. A tela fibrosa preferida é uma tela celulósica. Preferivelmente, o adesivo de crepitação é aplicado em uma solução aquosa que contém de cerca de 0,1% em peso a cerca de 10% em peso da resina ou composição de resina, mais preferivelmente de cerca de 0,25% em peso a cerca de 5% em peso, e preferivelmente de cerca de 0,5% em peso a cerca de 2% em peso. Em uma base de peso seco, uma quantidade mínima de cerca de 0,001% em peso, mais preferivelmente cerca de 0,005% em peso, e preferivelmente cerca de 0,01% em peso com base no peso seco da polpa ou papel de crepitação são usados. Preferivelmente, a quantidade máxima de adesivo de crepitação usada é cerca de 2% em peso, mais preferivelmente cerca de 1% em peso, e preferivelmente cerca de 0,5% em peso. A superfície de secagem geralmente usada em operações de crepitação comerciais é um secador Yankee, e a composição aquosa de adesivo frequentemente será aplicada ao tambor ou cilindro de crepitação por pulverização. Alternativamente, pode ser adicionada por aplicação à tela de fibra, preferivelmente pulverizando-se. No caso de telas de celulose, isto é, papel, o adesivo de crepitação pode ser adicionado na extremidade úmida da máquina de papel através de aplicação à tela úmida. Em algumas situações, pode ser possível adicionar o adesivo de crepitação à polpa antes da formação da folha. Outros ingredientes, em particular agentes que modificam adesão da tela à superfície de secagem, podem ser usados juntos com adesivos de crepitação que compreendem pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composição desta, preparada pelo processo da presente invenção. Tais agentes, também conhecidos como agentes de liberação ou plastificantes, incluem polióis solúveis em água, glicóis, polietileno glicóis, açúcares, oligossacarídeos, e óleos de hidrocarboneto.

[00099] Os adesivos de crepitação que compreendem pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composição desta, preparada pelo processo da presente invenção, geralmente são pulverizados sobre a superfície do tambor ou cilindro de crepitação, normalmente como uma dispersão ou solução aquosa. Isto melhora a transferência de calor, permitindo secagem mais eficiente da folha. Se a polpa fornecer bastões muito fortemente ao cilindro de crepitação, os agentes de liberação podem ser pulverizados sobre os cilindros. Os agentes de liberação são tipicamente óleos de hidrocarboneto. Estes agentes ajudam na liberação uniforme da tela de tecido na lâmina de crepitação, e também lubrifica e protege a lâmina de desgaste excessivo.

[00100] Composições adesivas podem ser preparadas combinando pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composição desta, preparada pelo processo da presente invenção com uma proteína e/ou lignina. As fontes adequadas de proteína incluem proteína de soja, farinha de sangue, farinha de plumagem, queratina, gelatina, colágeno, glúten, e caseína. A proteína pode ser pré-tratada ou pode ser modificada para melhorar sua solubilidade, reatividade e/ou dispersabilidade. A Patente dos Estados Unidos 7.252.735 e Patente dos Estados Unidos 7.060.798 ensinam os métodos para modificar proteína e a sua incorporação em um adesivo. A fonte preferida de proteína é soja. A proteína de soja geralmente pode ser obtida na forma de farinha de soja (cerca de 50% em peso de proteína, base seca), concentrado de proteína de soja (cerca de 65% em peso de proteína, base seca), e isolados de proteína de soja (SPI, pelo menos cerca de 85% em peso de percentual de proteína, base seca). Se lignina for usada, pode ser uma lignina industrial tal como lignina de Kraft, obtida do processo de Kraft de fabricação de polpa de celulose de madeira.

[00101] A combinação de pelo menos uma resina de poliamina-epi-

halo-hidrina, ou composições desta, preparada pelo processo da presente invenção e lignina e/ou proteína é preparada como uma mistura aquosa em que os componentes são combinados e misturados com água de diluição adicional se requerido. Outros aditivos podem ser incluídos na formulação adesiva tais como prolongadores, modificadores de viscosidade, desespumantes, biocidas, e cargas tais como farinha de trigo, farinha de casca de árvore, farinha de casca de noz, e farinha de espiga de milho. Os componentes da formulação adesiva são combinados em um misturador adequado e são agitados até que uma mistura homogênea seja obtida. As composições adesivas são tipicamente preparadas com conteúdos sólidos na faixa de cerca de 5% a cerca de 75% em peso, mais preferivelmente na faixa de cerca de 10% a cerca de 60% em peso, e preferivelmente na faixa de cerca de 20% a cerca de 50% em peso. A relação mais efetiva de resina para lignina e/ou proteína na composição adesiva dependerá do substrato sendo ligado, do tipo de lignina e/ou proteína usado, e das propriedades físico-químicas da resina. A relação de lignina e/ou proteína para resina usada em formulações adesivas estará preferivelmente na faixa de cerca de 100:1 a cerca de 0,1:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 25: 1 a cerca de 0,5:1, e preferivelmente na faixa de cerca de 10:1 a cerca de 1:1.

[00102] O pH da mistura adesiva que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composição desta, preparada pelo processo da presente invenção pode ser ajustado para controlar a reatividade do sistema termocurável. As resinas são mais reativas na faixa de pH neutro a alcalino, por exemplo, cerca de pH 6 a cerca de pH 9 e ajustar o pH a esta faixa determinará a reatividade crescente enquanto o pH varia de cerca de 6 a cerca de 9. Em algum ponto acima de pH 9, a reatividade termocurável é reduzida devido às reações de competição tais como hidrólise do esqueleto de polímero.

[00103] As composições adesivas que compreendem pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composição desta, preparada pelo processo da presente invenção são materiais termocuráveis e como tais são curados pela aplicação de calor e opcionalmente, pressão. As temperaturas típicas para curar as composições adesivas estão na faixa de cerca de 50°C a cerca de 250°C, mais preferivelmente na faixa de cerca de 80°C a cerca de 200°C, e preferivelmente na faixa de cerca de 100°C a cerca de 150°C. Os tempos de cura nestas temperaturas podem variar de cerca de 30 segundos a cerca de uma hora, mais preferivelmente de cerca de um minuto a cerca de 30 minutos, e preferivelmente de cerca de 2 minutos a cerca de 10 minutos.

[00104] A composição adesiva que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composição desta, preparada pelo processo da presente invenção pode ser adicionada a um substrato adequado na faixa de cerca de 1% a cerca de 25% em peso, preferivelmente na faixa de cerca de 1% a cerca de 10% em peso, e preferivelmente na faixa de cerca de 2% a cerca de 8% em peso relativo ao substrato. Os exemplos de alguns substratos adequados incluem, porém não estão limitados a, um material lignocelulósico, polpa, ou fibra de vidro. Como previamente declarado a composição adesiva pode ser aplicada pelo uso de revestimento por rolo, revestimento com faca, extrusão, revestimento de cortina, revestidores de espuma, e revestidores spray, um exemplo do qual é o aplicador de resina de disco giratório.

[00105] O uso de adesivos para preparar compósitos lignocelulósicos é ensinado em "Wood-based Composite Products and Panel Products", Capítulo 10 de Wood Handbook— Wood as in the engineering material, Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-113, 463 páginas, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI (1999). Vários materiais podem ser preparados usando

composições adesivas que compreendem pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composição desta, preparada pelo processo da presente invenção incluindo tábua em partículas, tábua de filamento orientado (OSB), "*waferboard*", tábua de fibra (incluindo tábua de fibra de média densidade e de alta densidade), madeira de filamento paralelo (PSL), madeira de filamento laminada (LSL), e produtos semelhantes. Os materiais lignocelulósicos tais como madeira, polpa de madeira, palha (incluindo arroz, trigo ou cevada), linho, cânhamo, e bagaço podem ser usados na fabricação de produtos termocuráveis invenção. O produto lignocelulósico é feito tipicamente misturando o adesivo com um substrato na forma de pós, partículas, fibras, fatias, fibras em flocos, folhas, ornamento, cavacos, serragem, palha, talos, ou cacos, e então pressionando e aquecendo a combinação resultante para obter o material curado. O conteúdo de umidade do material lignocelulósico deveria estar na faixa de cerca de 2% a cerca de 20% relativo ao peso total do material lignocelulósico antes de misturar com a composição adesiva.

[00106] As composições adesivas que compreendem pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composição desta, preparada pelo processo da presente invenção podem também ser usadas para produzir madeira compensada ou madeira de folha laminada (LVL). A composição adesiva pode ser aplicada sobre superfícies de folha de madeira compensada através de revestimento por rolo, revestimento com faca, extrusão, revestimento de cortina, e pulverização. Uma pluralidade de folhas de madeira compensada é então disposta para formar folhas das espessuras exigidas. Os tapetes ou folhas são então colocados em uma prensa aquecida (por exemplo, um rolo impressor) e comprimidos para efetuar a consolidação e cura dos materiais em uma tábua. A tábua de fibra pode ser feita pelo método prensado a úmido/feltrado a úmido, o método prensado a seco/feltrado a

seco, ou o método feltrado a úmido/prensado a seco.

[00107] Além de substratos lignocelulósicos, as composições adesivas que compreendem pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina, ou composição desta, preparadas pelo processo da presente invenção podem ser usadas com substratos tais como lã de vidro, fibra de vidro, e outros materiais inorgânicos. As composições adesivas também podem ser usadas com combinações de substratos lignocelulósicos e inorgânicos.

[00108] Para descrever a presente invenção mais claramente, os seguintes exemplos não-limitantes são fornecidos com a finalidade de ilustração e não serão interpretados como limitantes do escopo da invenção de qualquer forma. Todas as partes e porcentagens nos exemplos são em peso a menos que indicado de outro modo. ND na seção de Exemplos abaixo indica "Não-detectado"

Exemplos

Parâmetros de Cromatografia de Gás (GC)

[00109] GC foi usado para determinar os níveis de epicloroidrina e subprodutos de epicloroidrina. As alíquotas foram absorvidas em uma coluna Extrelut (EM Science, Extrelut QE, Part N°901003-1) e extraídas com acetato de etila. Uma porção da solução de acetato de etila foi então analisada em um DB-WAX (Megabore, J&W Scientific, Inc.) de 30 m x 0,53 mm com coluna capilar de diâmetro interno largo de 1,5 micron de espessura de película. Uma GC Modelo HP 5890 séries II foi usada. O sistema de dados usado foi um Millenium 2010 ou HP ChemStation. Onde um detector de ionização por chama (FID) (Hewlett-Packard (HP) Modelo 5890 GC) foi usado, os componentes foram quantificados usando n-octanol como o padrão interno. Onde um detector de condutividade eletrolítica (ELCD) (OI Analytical, Modelo 5220) ou um detector específico de halogênio (XSD) (OI Analytical, Modelo 5360 XSD) foi usado, um método padrão externo que usa

quantificação de combinação máxima foi usado. Para detecção de FID e ELCD, o gás portador foi hélio a uma taxa de fluxo de 10 mL/min. O programa de forno era 35°C durante 7 minutos, seguiu por elevação de 8°C/minuto a 200 °C e mantendo a 200°C durante 5 minutos. O FID usou hidrogênio a uma taxa de fluxo de 30 mL/min e ar em uma taxa de fluxo de 400 mL/min a 250°C. O ELCD usou n-propanol como o eletrólito com um ajuste de taxa fluxo de eletrólito de 50% com uma temperatura de reator de 900°C. O reator de XSD foi operado em um modo oxidativo a 1100°C com uma taxa de fluxo de ar de pureza elevada de 25 mL/min.

[00110] Procedimentos e Parâmetros de ^1H RMN (O procedimento seguinte também foi usado para medições de ^{13}C RMN. O valor de azetidínio usando este método foi multiplicado por 0,91116 para se correlacionar com o método de ^{13}C RMN. Os valores de azetidínio na presente invenção foram com base no método de ^{13}C RMN ou o método de ^{13}C RMN correlacionado).

[00111] Preparação da Amostra:

(1) uma solução aquosa de aproximadamente 1,5% em peso de ácido fosfórico foi preparada em um frasco de 17cc (aproximadamente 10 cc de D_2O).

(2) a solução de (1) (aproximadamente 10 a 20 gotas) foi adicionada em 100g de D_2O até que um pH de 3,0 a 3,5 fosse alcançado.

(3) Aproximadamente 50mg da poliamina-epi-halo-hidrina em seu estado original foram pesados em um frasco de 5cc.

(4) Aproximadamente 1cc de ácido fosfórico tamponado com D_2O (a solução de (2)) foi adicionado no frasco de 5cc.

(5) os conteúdos do frasco foram misturados usando um misturador de vórtice.

(6) Os conteúdos do frasco foram transferidos em um tubo de RMN de 5mm usando uma pipeta de vidro.

[00112] Os espectros de ^1H RMN foram adquiridos usando espectrômetros BRUKER Avance equipados com uma sonda de 5 mm inversa. Uma frequência operacional de ^1H RMN de 400 MHz (Avance 400) ou 500 MHz (Avance 500) foi suficiente para coleta de dados. A integração eletrônica dos sinais apropriados forneceu concentrações molares dos seguintes componentes de alquilação: aminocloroidrinas poliméricas (ACH) e íons de azetidínio (AZE). Para calcular as concentrações de cada destas espécies, os valores integrais tiveram que ser colocados em uma base de próton (1). Por exemplo, a região espectral entre 1,72—1,25 ppm representou quatro (4) prótons da porção de adipato do esqueleto de dietilenotriamina-adipato, uma vez que o valor integrante foi dividido por 4. Este valor foi usado como o denominador comum de polímero (PCD) para cálculo das espécies de alquilação. Os desvios químicos destas espécies foram fornecidos abaixo (usando uma referência de campo de adipato de 1,5 ppm). O valor integral correspondente de cada produto de alquilação foi usado no numerador para cálculo, como ilustrado nos exemplos abaixo:

Sinal de AZE em 4,85 – 4,52 ppm representou 3 prótons, desse modo, um fator de divisão de 3 foi requerido; $\text{integral de AZE} \div 3 \div \text{PCD} = \text{AZE de fração em mol}$

sinal de ACH de em 68—69 ppm representa 2 prótons de AZE e 1 próton de ACH; $\text{integral de ACH} - (\text{sinal de AZE} \div 3 \times 2) \div \text{PCD} = \text{ACH de fração em mol}$.

[00113] Os seguintes parâmetros espectrais foram condições experimentais padrões para análise de ^1H RMN de resinas de PAE-epicloroidrina no Bruker Avance 400.

Temperatura	55°C
Frequência de Ressonância	400 MHz
Nº de Pontos de dados Adquiridos	32K
Tempo de Aquisição	2 segundos

Largura de Varredura	8278 Hz
Número de Varreduras	32
Demora de Relaxamento	8 segundos
Ângulo de Ponta de Pulso	90°
Programa de Pulso*	zgpr (pré-saturação)
Tamanho Espectral Processado	32K
Função de Apodização	exponencial
Amplamento da Linha	0,3 Hz

[00114] O nível de força de pulso de supressão de água foi 80 - 85dB - transmissor 1H de 60 Watt. A força em excesso atenuaria sinais adjacentes – USE PULSO "SUAVE"

Parâmetros de ^{13}C RMN

[00115] Os espectros de ^{13}C RMN foram adquiridos usando espectrômetros BRUKER AMX equipados com uma sonda de banda larga de 10mm. Uma frequência operacional de ^{13}C RMN de 100 MHz (AMX400) ou 125 MHz (AMX500) foi suficiente para coleta de dados. Em qualquer caso, os espectros foram adquiridos com desacoplamento de ^1H contínuo. A integração eletrônica dos sinais apropriados forneceu concentrações de molar dos seguintes componentes de alquilação: ACH, EPX, GLY, e AZE onde:

ACH = aminocloroidrinas poliméricas

EPX = epóxidos poliméricos

GLY = glicóis poliméricos

AZE = íons de azetidínio

[00116] Para calcular as concentrações de cada destas espécies, os valores integrantes tiveram que ser colocados em uma base de carbono (1). Por exemplo, a região espectral entre 20 - 42 ppm representou seis (6) carbonos do esqueleto de dietilenotriamina-adipato, ao mesmo tempo em que o valor integrante foi dividido por seis. Este valor era usado como o denominador comum do polímero (PCD) para

cálculo das espécies de alquilação. Os desvios químicos destas espécies foram fornecidos abaixo (usando uma referência de campo de acetonitrilo de 1,3 ppm). O valor integral correspondente de cada produto de alquilação foi usado no numerador para cálculo, recorra aos exemplos abaixo:

Sinal de ACH em 68 - 69 ppm representa um carbono; integral de ACH $\div$ PCD = fração em mol de ACH

Sinal de GLY em 69 - 70 ppm representa um carbono; integral de GLY $\div$ PCD = fração em mol de GLY

Carbono de EPX em 51 - 52 ppm representa um carbono; integral de EPX $\div$ PCD = fração em mol de EPX

Sinal de AZE em 73 - 74 ppm representa dois carbonos, desse modo, um fator de divisão de dois é requerido; integral de AZE/2 $\div$ PCD = fração em mol de AZE

[00117] Os seguintes parâmetros espectrais foram condições padrões experimentais para análise de ^{13}C RMN de resinas de Kymene ou agentes crepitantes no Bruker AMX400:

Temperatura	25°C
Frequência de Ressonância	100MHz
Nº de pontos de dados	64K
Tempo de permanência	20 microssegundos
Tempo de aquisição	1,3 segundos
Largura da varredura	25000 Hz
Número de Varreduras	1 K
Demora de relaxamento	3 segundos
Ângulo de Ponta de Pulso	70 graus
Programa de Pulso	zgdc
Tamanho Espectral processado	64K
Função de Apodização	exponencial
Amplamento da linha	3 Hz

Exemplo Comparativo 1:

[00118] A resina de resistência úmida Kymene® 217LX foi obtida de Hercules Incorporated. Este produto teve baixo AOX e um baixo nível de Espécies de formação de CPD (CPD, PB-CPD ligado ao polímero), e foi fabricado com a tecnologia descrita na Patente dos Estados Unidos Nº 7.081.512 que está aqui incorporada por referência em sua totalidade. Esta amostra teve um sólido total de 21,87%, 45 cps de viscosidade de Brookfield, e um pH de 2,5.

Exemplo 1:

[00119] Para separação de membrana, uma unidade L de séries V-SEP com membrana XN-45 (poliamida, 150 Dalton nominal de desligamento) foi usada. Ambos estavam disponibilizados por New Logic International, Emeryville, CA. Os procedimentos detalhados para este equipamento estão no manual operacional fornecido por New Logic International. O tanque de alimento foi esfriado manter a temperatura alvo, tipicamente 15°C a 25°C. O exemplo comparativo 1 foi diluído em 8,5% em sólidos totais com água acidificada em pH 3 com ácido sulfúrico e contendo 500 ppm de sorbato de potássio (como um preservativo microbiológico) para produzir uma solução de 10 Kg. A unidade de V-SEP foi iniciada e a taxa de fluxo foi ajustada em 0,5 gal/min. A pressão operacional foi ajustada para 2,07 MPa (300 p.s.i.) ajustando-se a velocidade de bomba e as válvulas de pressão reversa. A temperatura foi mantida de 15°C a 25°C. O peso e taxa do permeado foram monitorados. O permeado foi removido para reduzir o peso de retentato pela metade (tipicamente produzindo 5 Kg de permeado e 5 Kg de retentato restante), e o retentato foi concentrado a 16,35% em sólidos totais.

[00120] As amostras do retentato e permeado foram coletadas e analisadas (veja Tabelas 1 e 3, título da coluna rotulado S).

Etapas de Remoção de Sais de Cloreto (Ciclo A):

[00121] Ao retentato foi adicionada aproximadamente uma solução aquosa de peso igual de 2,0% em peso de sulfato de sódio, acidificada em pH 3 com ácido sulfúrico e contendo 500 ppm de sorbato de potássio. O peso desta solução foi ao peso do permeado que foi removido do ciclo anterior. O peso e taxa do permeado foram monitorados. Permeado foi removido para igualar o peso da solução adicionada. As amostras do retentato e permeado foram coletadas e analisadas (veja Tabela 1). Os sólidos totais do retentato e do permeado foram monitorados durante o processo para confirmar que o processo estava funcionando corretamente (por exemplo, nenhum vazamento na membrana) e fornecer orientação de desempenho. O permeado anterior foi pesado e um peso igual de uma solução aquosa de 2,0% em peso de sulfato de sódio, acidificada em pH 3 com ácido sulfúrico e contendo 500 ppm de sorbato de potássio, foi adicionado ao retentato de sólidos anterior de 16,35%. A unidade de V-SEP foi iniciada e a taxa de fluxo foi ajustada para 2,27 l/mm (0,5 gal/min). A pressão operacional foi ajustada para 21,09 Kg/cm² ajustando-se a velocidade de bomba e as válvulas de pressão reversa. A temperatura foi mantida de 15°C a 25°C. O peso e taxa do permeado foram monitorados. O permeado foi removido até que o peso do permeado se igualasse ao peso da solução de sulfato de sódio aquosa a 2% adicionada. As amostras do retentato e permeado foram coletadas e analisadas (veja, Tabelas 1 e 3). O ciclo A foi repetido mais 4 vezes. DCP e CPD também foram removidos durante estas etapas. Um processo de limpeza foi iniciado em média após cada 2 ciclos. Os ciclos antes da limpeza foram dependentes em taxa de fluxo de permeado e horário operacional.

[00122] Processo de limpeza: o retentato de produto foi removido do tanque de alimento. Uma solução aquosa acidificada em pH 3 com ácido sulfúrico e contendo 500 ppm de sorbato de potássio foi adicionada ao tanque de alimento. Esta solução aquosa opcionalmente con-

teve 2,0% em peso de sulfato de sódio, dependendo da etapa de processo desejada. A unidade de V-SEP foi iniciada e a taxa de fluxo foi ajustada para 2,27 l/mm (0,5 gal/min). A pressão operacional foi ajustada em 300 psi ajustando-se a velocidade de bomba e a válvula de pressão reversa. Após funcionar durante 5 a 20 minutos a unidade foi interrompida. Este retentato foi guardado para usar como diluente durante o próximo ciclo para minimizar a perda de produto no sistema. Uma solução aquosa de 4% em peso de ácido cítrico foi adicionada ao tanque de alimento. A unidade de V-SEP foi iniciada e a taxa de fluxo foi ajustada para 2,27 l/mm (0,5 gal/min). A pressão operacional foi ajustada em 21,09 Kg/cm² ajustando-se a velocidade de bomba e a válvula de pressão reversa. A temperatura foi permitida aumentar, tipicamente de cerca de 25°C a cerca de 35°C. Após funcionar durante cerca de 10 a cerca de 30 minutos a unidade foi interrompida e o retentato de ácido cítrico foi descartado. O ácido cítrico foi limpo do sistema com 2 ciclos de água acidificada, tipicamente 5 Kg cada. Depois deste procedimento de limpeza, o retentato de produto foi carregado de volta para o tanque de alimento.

Etapas de Remoção de Sais (Ciclo B):

[00123] Ao retentato foi adicionada água acidificada em pH 3 com ácido sulfúrico e contendo 500 ppm de sorbato de potássio. O peso desta solução foi igual ao peso de permeado que foi removido do ciclo anterior. O peso e taxa do permeado foram monitorados. O permeado foi removido para igualar o peso da solução adicionada. As amostras do retentato e permeado foram coletadas e analisadas (veja Tabelas 2 e 4). O Ciclo B foi repetido mais 4 vezes, exceto que o retentato ficou concentrado no último ciclo removendo-se 7% a mais de permeado. O permeado do ciclo anterior foi pesado e um peso igual de água, acidificado em pH 3 com ácido sulfúrico e contendo 500 ppm de sorbato de potássio, foi adicionado ao retentato do ciclo anterior. A unidade de V-

SEP foi iniciada e a taxa de fluxo foi ajustada para 2,27 l/mm (0,5 gal/min). A pressão operacional foi ajustada em 21,09 Kg/cm² ajustando-se a velocidade de bomba e as válvulas de pressão reversa. A temperatura foi mantida de 15°C a 25°C. O peso e taxa do permeado foram monitorados. Permeado foi removido até que o peso do permeado se igualasse ao peso da água acidificada adicionada. As amostras do retentato e permeado foram coletadas e analisadas (veja Tabelas 2 e 4). DCP e CPD também foram removidos durante estas etapas. Um processo de limpeza foi iniciado em média após cada 2 ciclos. Os ciclos antes da limpeza foram dependentes da taxa de fluxo do permeado e horário operacional.

Tabela 1

Retentatos	Ex. Comparativo 1	S	Ciclos de Sulfato de Sódio Aquoso a 2%				
			1	2	3	4	5
Sólidos totais %	21,87	16,35	16,50	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
Sódio (% em peso)	1,22	0,98	0,97	0,99	1,10	1,09	1,23
Cloreto (% em peso)	1,72	0,76	0,46	0,27	0,09	0,11	0,06
Sulfato (% em peso)	3,02	2,91	3,25	3,60	3,93	4,15	4,61

Tabela 2

Retentatos	Ciclos de Água Acidificada				
	1	2	3	4	5
Sólidos totais %	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

Sódio (% em peso)	0,57	0,25	0,11	0,05	0,02
Cloreto (% em peso)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05
Sulfato (% em peso)	3,61	2,93	2,70	2,63	2,96

Tabela 3

		Ciclos de Sulfato de Sódio Aquoso a 2%				
Permeatos	S	1	2	3	4	5
Sólidos totais %	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
Sódio (% em peso)	0,70	0,71	0,61	0,56	0,60	0,56
Clorídio (% em peso)	0,51	0,32	0,19	0,11	0,06	0,03
Sulfato (% em peso)	0,78	1,02	0,97	1,01	1,11	1,11
Ativos (TS-Na-Cl-SO ₄)	0,09	0,05	0,03	-0,02	0,00	-0,02
% em perda de ativos	1,34	0,77	0,41	-0,33	0,07	-0,33

Tabela 4

		Ciclos de Sulfato de Sódio Aquoso a 2%				
Permeatos		1	2	3	4	5
Sólidos totais %		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
Sódio (% em peso)		0,31	0,16	0,08	0,03	0,02
Clorídio (% em peso)		0,02	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sulfato (% em peso)		0,63	0,37	0,19	0,14	0,09

Ativos (TS-Na-Cl-SO ₄)	-0,02	-0,02	-0,01	-0,03	-0,03
% em perda de ativos	-0,21	-0,34	-0,12	-0,47	-0,36

[00124] DCP, CPD, e cloreto inorgânico podem ser reduzidos para qualquer nível desejado, incluindo a níveis muito baixos com perda mínima de componente ativo. Os sais podem ser removidos e sais de cloreto podem ser trocados com sais de sulfato. Uma vez que o polímero é catiônico, contraíons aniônicos são necessários.

[00125] Note que durante os primeiros quatro ciclos de sulfato de sódio aquosos a 2%, o detector de FID foi usado para DCP e análises de CPD. Em níveis mais baixos do que 50 ppm, o detector de XSD tipicamente fornece dados mais precisos. Então, a queda maior do que predita do quarto ao quinto ciclo de sulfato de sódio aquoso a 2% é provável devido às diferenças na precisão do detector.

Exemplo 2:

[00126] As experiências foram conduzidas usando um processo semelhante ao Exemplo 1, exceto que nenhum ciclo de sulfato de sódio aquoso e PPD D-1282 (16,1% em peso de sólidos totais, disponibilizado por Hercules Incorporated) foi usado como a resina em vez de Kymene® 217LX. PPD D-1282 foi diluído 1:1 com água e concentrado para volume inicial original em um processo de dialfiltração descontínuo que usa uma membrana de XN-45. Este processo de concentrado diluído foi repetido seis vezes. Os resultados são apresentados abaixo nas Tabelas 5 e 6. DCP e CPD foram reduzidos em cerca da metade em cada passagem. A redução do conteúdo de sal foi menos do que a metade devido à retenção parcial com esta membrana.

Tabela 5

Descrição	Volume de H ₂ O	% em sólidos totais	1,3-CPD (ppm)	3-CPD (ppm)	% em peso de Na	% em peso de Cl
Alimento de PPD D-1282	0	16,1	37	145	1,314	1-280
Retentato	1	13,9	18	66	0,769	0,790
Retentato	2	13,2	10	40	0,375	0,550
Retentato	3	12,9	5	19	0,222	0,420
Retentato	4	13,D	<3	10	0,118	0,350
Retentato	5	13,0	ND	5	0,063	0,290
Retentato	6	14,9	ND	<3	0,032	0,290
Permeato	1	1-81	18	75	0,540	0,500
Permeato	2	1,03	10	40	0,321	0,280
Permeato	3	0,56	6	21	0,200	0,160
Permeato	4	0,33	<3	1 1	0,120	0,100
Permeato	5	0,13	ND	5	0,065	0,061
Permeato	6	0,075	ND	<3	0-034	0,038

Tabela 6

Descrição	% em peso de Sulfato	% em Ativo ¹	% em Perda de Ativo ²	% em Ativo ³	% em Perda de Ativo ⁴
Alimento de PPD D-1282	2,70	12,50	-	-	-
Retentato	2,16	10,61	-	-	
Retentato	1,86	10,38		-	
Retentato	1,72	10,46	-	-	-
Retentato	1,67	11-56	-	-	-
Retentato	1,64	10,53		---	
Retentato	1,85	12,26		-	-
Permeato	0,57	0,17	3,11	0,20	3,77
Permeato	0,34	0,09	1,98	0,09	2,02

Descrição	% em peso de Sulfato	% em Ativo ¹	% em Perda de Ativo ²	% em Ativo ³	% em Perda de Ativo ⁴
Permeato	0-21	0,06	1,45	-0,01	-0,23
Permeato	0,13	0,04	0,85	-0,02	-0,41
Permeato	0,063	0,16	3,36	-0,06	-1,21
Permeato	0,032	0,16	3,12	-0,03	-0,56

1. Calculado de % em nitrogênio medido e assume 12,5% em ativo para alimento de PPD D-1282.

2. Calculado de % em Ativo¹ de alimento que considera diluição sequencial pela metade e % em Ativo¹ da amostra.

3. Calculado subtraindo-se todos os sais medidos dos sólidos totais.

4. Calculado de % em Ativo³ que considera a diluição sequencial pela metade e % em Ativo¹ da amostra.

Exemplo 3:

[00127] As experiências foram conduzidas usando um processo semelhante ao Exemplo 2 exceto que 3 tipos de membrana diferentes foram usados. PPD D- 1282 foram diluídos 1:1 com água. Os resultados são apresentados abaixo na Tabela 7. DCP e CPD foram reduzidos por cerca da metade e o sal foi retido parcialmente com perda mínima de componente ativo. A perda de componente ativo foi afetada pelo tipo de membrana.

Tabela 7.

Descrição	% em sólidos totais	% em peso de Na	1,3 DCP (ppm)	3-CPD (ppm)	% em peso de cloreto	% em peso de sulfato	% em Ativo ¹	% em perda de Ativo ²
PPD D-1282	16,20	1,20	40	153	1,25	2,77		--
Concentrado de SE 1 R0	15,05	0,66	22	89	0,84	2,21	-	-

Descrição	% em sólidos totais	% em peso de Na	1,3 DCP (ppm)	3-CPD (ppm)	% em peso de cloreto	% em peso de sulfato	% em Ativo ¹	% em perda de Ativo ²
Concentrado de SR2	15,33	0,789	20	76	0,80	2,52	-	--
Concentrado de SR3	15,08	0,946	18	77	0,90	2,55	-	--
Permeado de Se 1 R0	1,80	0,539	17	70	0,44	0,63	0,19	3,06
Permeado de SR2	1,49	0,475	21	86	0,54	0,37	0,11	1-68
Permeado de SR3	0,74	0,262	20	77	0,34	0,15	-0,01	-0,19

1. Calculado subtraindo-se todos os sais medidos dos sólidos totais.

2. Calculado de % em Ativo¹ que considera o alimento de PPD D-1282 que foi diluído pela metade.

Exemplo 4:

[00128] O desempenho de resistência do papel usando Retentato D-1282, 5 volumes de água (veja, Tabelas 5 e 6) do Exemplo 2 foi comparado com aquele usando dois produtos, resina de resistência úmida Kymene® G3-X e Kymene® 557H, disponibilizadas por Hercules Incorporated. Tabela 8 mostra que a separação da membrana não afetou negativamente o desempenho de força do aditivo.

Procedimento de Teste e Fabricação de Papel:

Parâmetros Experimentais:

Polpa: 70%/30% em madeira rija alvejada com ECF (Celbi PP)/madeira mol (Lapponia Pine)

Água de processo:

Dureza: 100 ppm

Alcalinidade:	50 ppm de CaCO_3
pH de CaCO_3 :	7,2
Temperatura:	38°C
Refinamento:	refinador de disco único de Pilão
Tempo & Energia:	13 minutos em 35 A
Liberdade:	31 °SR
Consistência:	1,8%
O papel foi feito na Máquina de Papel Barneveld Piloto (BPM)	
Grama:	65 g/m ²
Velocidade:	5,0 m/min.
Prensa de Pressão Úmida:	0,24 MPa (2,4 bar)
Conteúdo Seco após a prensa:	40,0%
Temperaturas dos Cilindros de secagem:	
	55, 75, 95, 105, 20, 20°C
Conteúdo de Umidade do Papel:	
	3,2%

Teste do Papel:

Grama

[00129] As amostras tiveram um corte de matriz com uma área de 100 cm². Estas amostras foram medidas em um equilíbrio analítico.

Calibrador (mícron)

[00130] O calibrador foi medido com o Messmer Buchel Micrometer modelo M372200.

Resistência à tração (kn/m)

[00131] A resistência à tração foi medida com um verificador de tensão Zwick, velocidade de cruzeta de 20 mm/min., dobra única de papel e 15 mm de largura. Para tensão úmida, o papel foi embebido durante 2 horas em água desmineralizada. A tensão seca foi medida

na Direção de Máquina (MD) e na Direção Cruzada (CD). As amostras foram Curadas no Forno (OC) durante 30 min. a 80°C em um forno.

Tabela 8. Propriedades do Papel e Desempenho de Resistência para o Exemplo 2.

Nº de execução	Aditivo	Nível de adição de % em base seca	Gramas em laboratório g/m ²	Calibre µm	Densidade kg/m ³	Resistência à tração (kN/m)			Seco (CD)
1	Vazio	---	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	2,66
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	Exemplo 2	0,25	68,1	117	584	4,33	0,54	12,41	2,53
7	Exemplo 2	0,50	70,1	120	585	4,58	0,74	16,20	2,76
8	Exemplo 2	0,75	70,0	120	582	4,90	0,91	18,63	2,89
9	Exemplo 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	Vazio	---	67,4	115	588	4,21	0,03	0,81	2,41

Exemplo 5:

[00132] As membranas de vários fabricantes foram testadas em

uma unidade de teste série V-SEP Modelo L disponibilizado por New Logic International, Emeryville, CA. Os procedimentos detalhados para este equipamento estão no manual operacional fornecido por New Logic International. Kymene® 217LX foi diluído para dois níveis de concentração nívela, A (sólidos totais aproximadamente 5,5%) e B (sólidos totais aproximadamente 16%). O permeado e retentato foram reciclados de forma que a concentração de alimento não mudasse. O alimento foi liberado à membrana em 25°C e 2,5 MPa (25 bars). Os dados coletados durante um período oito horas indicaram que a obstrução foi mínima. Os dados na Tabela 9 demonstram que todas as membranas foram seletivas de cloreto. Algumas membranas foram mais efetivas na remoção de cloretos do que outras. Os níveis de DCP e CPD foram de acordo com o nível de diluição de Kymene® 217LX.

Tabela 9

Amostra	Tipo de membrana	% em sólidos totais	% em cinza do forno	% em cinza elétrica	DCP (ppm)	CPD (ppm)	Percentual em peso				
							Na	Cl	SO ₄	Sal total	Cl/So4 razão
Concentrado A	N/A	7,02	0,97	1,2	215	145	0,359	0,570	0,955	1,884	0,60
Permeado A	Filmtec	0,5	0,29	0,5	195	115	0,185	0,275	0,100	0,560	2,75
Permeado A	Filmtec B	0,39	0,29	0,4	180	110	0,144	0,240	0,080	0,464	3,00
Permeado A	Osmonics	0,63	0,33	0,6	205	145	0,240	0,365	0,140	0,745	2,61
Permeado A	SR3 Koch	0,62	0,39	0,5	210	120	0,216	0,300	0,125	0,641	2,40
Concentrado B	N/A	17,63	2,38	2,8	540	370	0,977	1,330	2,280	4,587	0,58
Permeado B	Filmtec	1,81	1,43	1,8	520	385	0,681	0,825	0,280	1,786	2,95
Permeado B	Filmtec B	1,56	0,94	1,6	530	370	0,588	0,845	0,110	1,543	7,68
Permeado B	Osmonics	2,56	2,15	2,6	525	410	0,915	1,095	0,460	2,470	2,38
Permeado B	SR3 Koch	1,94	1,63	2	550	420	0,732	0,975	0,225	1,932	4,33
Alimento 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
Alimento 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

Exemplos 6 e 7:

[00133] Kymene® G3140 (PPD D - 1282) e Kymene® 621 foram processados com membranas de nanofiltração de Koch Membrane Systems em uma unidade de piloto com área de membrana de 240 ft². Trinta execuções de processos foram conduzidas. Os seguintes resultados foram obtidos de teste de membrana de piloto:

1. Habilidade para remover DCP e CPD foi demonstrada.
2. Características de remoção de sal foram determinadas.
3. Habilidade para gerar fluxo de membrana adequado em uma ampla faixa de concentração foi observada.
4. Vários modos operacionais incluindo batelada contínua e modificada foram constatados serem aceitáveis.
5. Capacidade elevada de processar alimentos sólidos foi demonstrada.
6. Limpeza de membrana foi crítica para manter o desempenho da membrana. Os protocolos de limpeza foram constatados serem aceitáveis para operação comercial.
7. Perda de rendimento foi constatada ser mínima, geralmente menos do que 0,3 por cento em peso.

[00134] Para o exemplo 6, a resina de resistência úmida Kymene® G3140 (PPD D - 1282) com 110 ppm de CPD foi diluída com água a 42 ppm de CPD. Kymene® G3140 diluído foi concentrado de volta para o mesmo polímero ativo como o alimento com uma membrana de nanofiltração Koch SR3. O conteúdo de cloreto foi reduzido em cerca de 47%. Os resultados são apresentados abaixo nas Tabelas 10, 11, e 12.

[00135] Para o exemplo 7, Kymene® 621 em 21% em sólidos foi processado com uma membrana de nanofiltração em modo em batelada modificada. DCP foi reduzido de 10500 ppm para 925 ppm e CPD foi reduzido de 2300 ppm para 190 ppm. O cloreto diminuiu em 14%. A

repetição do processo, porém usando sulfato de sódio aquoso como o solvente resultou no conteúdo de cloreto sendo reduzido em 77%. Os resultados na Tabela 13 indicam que os resíduos e níveis de cloreto podem ser diminuídos para o nível alvo desejado.

Tabela 10

Descrição	% em sólidos totais	pH	V	1,3-DCP (ppm)	3-CPD (ppm)
PPD D-1282 do Reator	17,03	2,19	41,4	16	110
PPD D-1282 do Tanque	16,66	2,19	39,3	17	110
PPD D-1282 Diluído	6,09	2,40	10,3	7	44
Permeado Final	1,58	2,33	---	6	44
Retentato Final	14,89	2,60	37,8	6	43
Permeado Final	1,31	2,38	---	6	43
Retentato Final	15,74	2,64	39,5	7	41
Permeado Final	1,30	2,37	---	6	43
Retentato Final	12,23	2,64	21,6	6	43
Permeado Final	1,13	2,34	---	6	42
Retentato Final	12,33	2,62	21,5	6	41
Permeado Final	1,19	2,38	---	6	44
Retentato Final	15,29	2,68	32,3	6	44
Permeado Final	1,19	2,38	---	6	44
Retentato Final	15,29	2,68	32,3	6	44
Permeado Final	0,88	2,55	---	4	29

Retentato Final	14,86	2,88	32,6	4	27
Permeado Final	0,91	2,50	---	5	30
Retentato Final	13,76	2,80	27,8	5	30
Permeado Final	0,95	2,49	---	4	29
Retentato Final	18,58	2,87	57,2	5	27

Tabela 11

Descrição	Percentual em peso			1	2	Cl/SO ₄
	Na	Cl	SO ₄			
PPD D-1282 do Reator	1,30	1,350	3,27	---		0,41
PPD D-1282 do Tanque	1,27	1,310	3,13	---		0,42
PPD D-1282 Diluído	0,507	0,480	1,18	---		0,41
Permeado Final	0,615	0,410	0,60	-0,04	-1,00	0,68
Retentato Final	0,763	0,690	2,46	---		0,28
Permeado Final	0,533	0,380	0,49	-0,08	-1,86	0,82
Retentato Final	0,637	0,700	2,60	---		0,28
Permeado Final	0,444	0,38	0,47	-0,05	-1,07	0,92
Retentato Final	0,637	0,68	2,10	---		0,31
Permeado Final	0,406	0,37	0,40	-0,05	-1,02	0,93
Retentato Final	0,674	0,69	2,14	---		0,32
Permeado Final	0,404	0,36	0,42	0,01	0,13	0,86
Retentato Final	0,605	0,77	2,49	---		0,31

Permeado Final	0,294	0,250	0,33	0,01	0,13	0,76
Retentato Final	0,45	0,580	2,31	---		0,25
Permeado Final	0,314	0,260	0,35	-0,01	-0,31	0,74
Retentato Final	0,496	0,570	2,19	---		0,26
Permeado Final	0,310	0,270	0,35	0,02	0,44	0,77
Retentato Final	0,436	0,620	2,74	---		0,23

V = viscosidade de Brookfield (cps)

1 = % em Ativo (TS + Na + Cl + SO₄)

2 = % em perda de Ativo

Tabela 12

Descrição	% em sólidos totais	pH	V	1,3-DCP (ppm)	3-CPD (ppm)	Percentual em peso			Mw (daltons)
						Na	Cl	SO ₄	
PPD D-1282 do 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	
Retentato 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	
Retentato 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	
Retentato 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	
Retentato Final	13,61	2,81	32,7	7	34	0,628	0,610	2,30	274877
PPD D-1282 do Tanque	16,36	2,30	34,2	29	119	1,36	1,290	3,07	189442
PPD D-1282 do 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	
Retentato 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	
Retentato Final	15,55	2,77	37,5	9	32	0,71	0,670	2,80	197586

Tabela 13

Descrição	% em sólidos totais	pH	V	1,3-DCP (ppm)	3-CPD (ppm)	Percentual em peso		
						Na	Cl	SO ₄
Kymene 621 H41207K03N	21,04	3,12	155,0	10027	2248	<0,001	1,690	0,71
Kymene 621 diluído	5,64	3,08	16,2	2715	648	0,048	0,470	0,30
Batelada modificada de retentato final	19,31	4,18	105,0	645	107	9 ppm	1,540	0,69
Sulfato de sódio de batelada modificada de retentato final adicionado à água de diafiltração	18,79	3,74	59,8	925	191	0,602	0,410	3,16

Exemplo 8:

[00136] PPD D-1428, uma resina de poliaminopoliamida-epicloroidrina disponibilizada por Hercules Incorporated, foi processado em um sistema de membrana de nanofiltração de 3 estágios Gea-Filtration. O alimento em 19,8% em sólidos totais com um conteúdo de DCP de 4240 ppm e conteúdo de CPD de 570 ppm foi diluído em 2,9% em sólidos com água. O alimento diluído foi concentrado usando uma membrana de nanofiltração com uma pressão operacional de 25 bars e uma temperatura operacional de 26°C em um processo de 3 estágios contínuos de única passagem. O permeado de cada estágio foi descartado ao mesmo tempo em que o retentato fluiu de um estágio para o próximo em série. A relação de taxa de fluxo volumétrico de re-

tentato para taxa de fluxo volumétrico de alimento foi ajustada para produzir os sólidos de percentual de retentato desejado. A concentração de retentato final foi 19,7% em sólidos com um conteúdo de DCP de 530 ppm e um conteúdo de CPD de 80 ppm. Este exemplo demonstra que os resíduos podem ser diminuídos eficazmente de um nível muito alto em uma resina de "Geração 1" de azetidínio elevada para o nível alvo desejado ao mesmo tempo em que obtendo os sólidos alvos.

Exemplo 9:

[00137] PPD D-1430, uma resina de poliaminopoliamida-epicloroidrina tratada por cáustico disponibilizada por Hercules Incorporated, fabricada com a tecnologia descrita na Patente dos Estados Unidos Nº 7.081.512, foi processada em um sistema de membrana de nanofiltração de 3 estágios de GeaFiltration. O alimento em 24,7% em sólidos totais, com um conteúdo de DCP de 1300 ppm e conteúdo de CPD de 990 ppm foi diluído em 14,6% em sólidos totais. O alimento diluído foi concentrado usando uma membrana de nanofiltração com uma pressão operacional média de 25 bars e uma temperatura operacional de 27°C em um processo de 3 estágios contínuos de única passagem. O permeado de cada estágio foi descartado ao mesmo tempo em que retentato fluiu de um estágio para o próximo em série. A relação de taxa de fluxo volumétrico de retentato para taxa de fluxo volumétrico de alimento foi ajustada para produzir sólidos de percentual de retentato desejado. A concentração de retentato final foi 24,2% em sólidos totais com um conteúdo de DCP de 630 ppm e um conteúdo de CPD de 335 ppm. Este exemplo demonstra que um processo de batelada pode alcançar a redução desejada de 1,3-DCP, 3-CPD, e resíduos de cloreto.

Exemplo 10:

[00138] PPD D-1430, uma resina de poliaminopoliamida-

epicloroidrina tratada por cáustico disponibilizada por Hercules Incorporated, fabricada com a tecnologia descrita na Patente dos Estados Unidos Nº 7.081.512, foi processada em um sistema de membrana nanofiltração de estágio único de GeaFiltration. O PPD D-1430 foi diluído para fornecer um alimento em 19,8% em sólidos totais, com um conteúdo de DCP de 930 ppm foi diafiltrado com 0,55 volumes de água e então concentrado usando uma membrana de nanofiltração com uma pressão operacional média de 20,5 bars e uma temperatura operacional de 26°C em modo em batelada. O retentato foi reciclado e combinado com alimento de membrana e água de dialfiltração até que o nível desejado de DCP fosse alcançado no retentato. Após a dialfiltração, o retentato foi concentrado reciclando-se o retentato para o tanque de alimentação sem adição de água de dialfiltração até que os sólidos de polímero ativo desejados fossem alcançados. A concentração de retentato final foi 24,8% em sólidos, com um conteúdo de DCP de 540 ppm. Este retentato final foi diluído para 22,65% em sólidos totais e o pH foi ajustado com ácido sulfúrico e ácido fórmico. A Tabela 14 mostra que o nível de azetidínio (Aze) do retentato diluído foi somente ligeiramente mais baixo do que aquele de PPD D-1430 inicial ao mesmo tempo em que alcançando a redução desejada de 1,3-DCP, 3-CPD, e resíduos de cloreto usando um processo de dialfiltração.

Tabela 14

Designação	Descrição	% em sólidos totais	pH	Visc. (cps)	1,3-DCP (PPM)	3-CPD (PPM)	Percentual em peso			Cl SO ₄	Aze (CNMR)
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	Retentato diluído	22,65	2,85	93,4	559	430	0,94	1,13	3,24	0,35	59,6

Exemplo 11:

[00139] PPD D-1430, uma resina de poliaminopoliamida-epicloroidrina tratada por cáustico disponibilizada por Hercules Incor-

porated, fabricada com a tecnologia descrita na Patente dos Estados Unidos Nº 7.081.512, foi processada em um sistema de membrana de nanofiltração de estágio único GeaFiltration. O alimento em 19,3% em sólidos totais contendo 3,7% em sais e 15,6% em sólidos de polímero ativo, com um conteúdo de DCP de 930 ppm foi diafiltrado com 5,8 volumes de água e então concentrado usando uma membrana de nanofiltração com uma pressão operacional média de 21,5 bars e uma temperatura operacional de 25°C em modo de batelada. A água de dialfiltração foi adicionada continuamente ao tanque de alimentação para manter um volume constante. O retentato foi reciclado e combinado com alimento de membrana e água de dialfiltração até que o nível desejado de DCP fosse alcançado no retentato. Após a dialfiltração, o retentato foi concentrado reciclando o retentato para o tanque de alimentação sem adição de água de dialfiltração até que os sólidos de polímero ativos desejados fossem alcançados. O retentato final foi 19,7% em sólidos e conteve níveis não-detectados de sódio e teve um conteúdo de DCP de 3,2 ppm. Este exemplo demonstra que a presente invenção pode alcançar níveis muito baixos de resíduos usando um processo de dialfiltração contínuo.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar resinas de poliamina-epi-halo-hidrina tendo níveis reduzidos de resíduos, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) carregar um aparato de separação de membrana, com uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina; e

(b) separar a referida composição aquosa em um permeado e um retentato passando-se a referida composição aquosa pela membrana do referido aparato de separação de membrana,

em que o referido retentato compreende uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina que tem níveis mais baixos de resíduos, em uma base de componente ativo igual, do que a composição aquosa de (a), e

onde a referida membrana é uma membrana de nanofiltração de poliamida tendo uma faixa de corte nominal de 150 Daltons a 1.000 Daltons, fornecendo o referido permeado com resíduos removidos da composição aquosa de (a) e menos do que 5% em peso do componente ativo da referida pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os referidos resíduos são selecionados do grupo consistindo em epícloridrina, DCP, CPD, sais, espécies de peso molecular baixo, e combinações dos mesmos.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que os referidos sais compreendem íons de cloreto.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida resina de poliamina-epi-halo-hidrina compreende resina de poliaminopoliamida-epícloridrina.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que o conteúdo de CPD da resina de poliamina-epi-halo-hidrina tendo níveis reduzidos de resíduos é menos de 50 ppm em 12,5% em componente ativo da referida pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o conteúdo de DCP das resinas de poliamina-epi-halo-hidrina tendo níveis reduzidos de resíduos é menos do que 100 ppm em 12,5% em componente ativo da referida pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina.

7. Processo para preparar resinas de poliamina-epi-halo-hidrina tendo níveis reduzidos de resíduos, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) carregar um aparato de separação de membrana com uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina;

(b) separar a referida composição aquosa em um permeado e um retentato passando a referida composição aquosa pela membrana do referido aparato de separação de membrana,

onde a referida membrana é uma membrana de nanofiltração de poliamida tendo uma faixa de corte nominal de 150 Daltons a 1.000 Daltons,

em que o referido retentato compreende uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina que tem níveis de resíduos mais baixos em uma base de componente ativo igual do que a composição aquosa de (a), e

em que o referido permeado compreende resíduos removidos da composição aquosa de (a); e

(c) tratar o retentato com pelo menos um agente básico sob condições para reduzir e/ou remover as espécies de formação de CPD,

em que o retentato tratado por base produz menos de 250

ppm de base seca de CPD quando armazenado a pH 1 durante 24 horas a 50°C.

8. Processo para preparar resinas de poliamina-epi-halo-hidrina tendo níveis reduzidos de resíduos, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) tratar pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina com pelo menos um agente básico sob condições para reduzir e/ou remover a espécie de formação de CPD;

(b) carregar um aparato de separação de membrana com uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina tratada por base; e

(c) separar a referida composição aquosa em um permeado e um retentato passando esta pela membrana do referido aparato de separação de membrana,

onde a referida membrana é uma membrana de nanofiltração de poliamida tendo uma faixa de corte nominal de 150 Daltons a 1.000 Daltons,

em que o referido retentato compreende uma composição aquosa que compreende pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina que tem níveis mais baixos de resíduos em uma base de componente ativo igual do que a composição aquosa de (a), e

em que o referido permeado compreende resíduos removidos da composição aquosa de (a), e

em que o retentato produz menos de 250 ppm de base seca de CPD quando armazenado em pH 1 durante 24 horas a 50°C.

9. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o referido permeado também compreende menos que 5% em peso do componente ativo da referida pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina.

10. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracteriza-

do pelo fato de que o referido permeado também compreende menos do que 5% em peso do componente ativo da referida pelo menos uma resina de poliamina-epi-halo-hidrina.

11. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a resina poliamina-epi-halo-hidrina compreende resina de poliaminopoliamida-epicloroidrina.

12. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a resina de poliamina-epi-halo-hidrina compreende resina de poliaminopoliamida-epicloroidrina.

13. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que compreende ainda tratar o retentado de (c) com pelo menos um agente de ácido sob condições suficientes para obter uma composição estável em armazenamento sob congelação.

14. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que compreende ainda tratar a composição tratada por base de (a) antes de (b) com pelo menos um agente de ácido sob condições suficientes para obter uma composição estável em armazenamento de congelação.

15. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o agente ácido da referida etapa adicional é um ácido contendo não-halogênio.

16. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o agente de ácido da referida etapa adicional é um ácido contendo não-halogênio.

17. Produto de papel ou uma composição adesiva para uso na fabricação de produtos de madeira, caracterizado(a) pelo fato de que compreende a resina preparada pelo processo como definido na reivindicação 1.