

(11) *Número de Publicação:* **PT 739376 E**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6 )

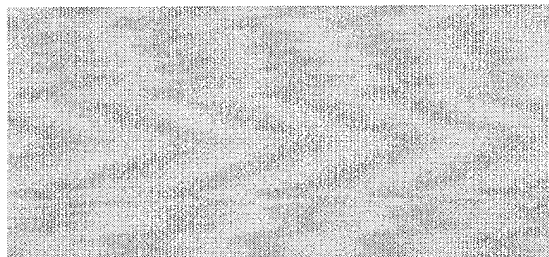
C08K005/09    A   C08K005/10    B  
C08L031/00    B   C08L033/00    B  
C08L035/00    B   D21H019/20    B

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

|                                                         |                                                                                                                               |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>(22) Data de depósito:</b> 1994.07.19                | <b>(73) Titular(es):</b><br>S.C. JOHNSON COMMERCIAL MARKETS, INC.<br>8310 16TH STREET, STURTEVANT, WISCONSIN 53177-0902    US |
| <b>(30) Prioridade:</b> 1993.07.22 US 96523             |                                                                                                                               |
| <b>(43) Data de publicação do pedido:</b><br>1996.10.30 | <b>(72) Inventor(es):</b><br><br>PAUL E. SANDVICK    US<br>CALVIN J. VERBRUGGE    US                                          |
| <b>(45) Data e BPI da concessão:</b><br>2000.05.03      | <b>(74) Mandatário(s):</b><br>JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ<br>RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA    PT              |

**(54) Epígrafe:** COMPOSIÇÕES DE ÁCIDOS GORDOS/POLÍMEROS DE FUSÃO QUENTE REPOLPÁVEL PARA PRODUTOS FIBROSOS

**(57) Resumo:**





## DESCRIÇÃO

### **"COMPOSIÇÕES DE ÁCIDOS GORDOS/POLÍMEROS DE FUSÃO QUENTE REPOLPÁVEL PARA PRODUTOS FIBROSOS"**

#### Campo Técnico

Esta invenção relaciona-se com uma composição de polímero de fusão quente/ácido gordo que torna fibras celulósicas, papel, cartão e recipientes de papel ondulado resistentes à água à temperatura ambiente, mas permite que tais artigos sejam repolpados e reciclados quando os artigos revestidos ou impregnados com tais composições são colocados num meio aquoso aquecido de pH quase neutro a alcalino.

#### Técnica Anterior

Por algum tempo, artigos de papel e cartão resistentes à água têm sido utilizados como invólucro ou embalagem para alimentos húmidos ou molhados, muitos dos quais são refrigerados. Por exemplo, recipientes de cartão ondulado são revestidos em cascata ou revestidos em cortina com composições à base de cera parafínica aplicados pela passagem dos recipientes de papel ondulado por de baixo de uma cortina de cera parafina fundida. Estes recipientes resistentes à água são então utilizados para embalar produtos, carnes, aves e peixe que devam ser refrigerados. Frequentemente os próprios recipientes são cheios com gelo adicionalmente aos próprios alimentos. Recipientes de cartão não tratado vulgar não pode resistir a tal exposição à água.



Patente U.S. Nº 4,668,536 de Goodell *et al.*, mostra um aparelho para aplicação de um revestimento de cera parafina a folhas de cartão ondulado alimentando as folhas através de um banho de cera fundida mantido num tanque alongado. Recipientes de papel ondulado produzidos por tais processos não têm sido considerados reciclados porque a cera não pode ser eficientemente separada das fibras da constituição do papel utilizando equipamento repulpável convencional.

Preocupações ecológicas têm-se focado na acção de dispor recipientes de papel e de papel canelado resistentes à água porque os campos têm sofrido cheias a uma velocidade alarmante. Se tais recipiente poderem ser reciclados, isto vai reduzir a quantidade de recipientes desperdiçados que podem ser colocados nos campos tal como a quantidade de madeira virgem necessária para produzir o papel.

A Patente U.S. Nº 1,628,931 de Todd mostra um processo para extrair cera de papel encerado por tratamento com uma solução aquosa de fosfato trissódio ou com outros materiais alcalinos. A cera torna-se emulsificada, larga as fibras de papel e eleva-se para o topo a solução de tratamento onde pode ser extraída. O processo também serve para retirar tinta dos papéis.

Um artigo de J. S. Michelman *et al.* intitulado "Repulpability of coated corrugated paperboard" em Outubro de 1991, Tappi Journal, pp. 79ff, comenta que revestimentos de cortina de composições cera de alta fusão são consideradas como sendo não repulpável. Este propõe a utilização de revestimentos à base de água em vez de revestimentos de encolagem por cortina líquida de cera de alta fusão. O artigo de Michelman *et al.* refere revestimentos à base de água fornece certas vantagens por não conterem solventes, não serem inflamáveis e ainda de proporcionarem resistência à água e à gordura a recipientes de papel canelado.



Revestimentos à base de água proporcionam estas vantagens, mas a sua utilização requer uma modificação no tipo do equipamento de revestimento utilizado na produção de recipientes de papel, cartão e papel canelado, resistentes à água. Na prática, estes recipientes não possuem resistência à água suficiente para fazer frente a longos períodos de exposição a água gelada tais como é requerido para recipientes de carnes ou frutos. A utilização de revestimentos à base de água em substratos hidrofílicos tais como papel canelado produzem uma superfície húmida que deve então ser seca pela aplicação de calor.

Revestimentos de fusão quente são tipicamente livres de solvente e aplicadas a 60°-95°C dependendo do tipo do agente resistente à água a ser utilizado. Revestimentos de fusão quente solidificam imediatamente assim que arrefecem abaixo do seu ponto de fusão. Assim, não requerem um significativo passo de secagem posterior do tipo daqueles que são necessários com revestimentos à base de água. Um aumento no tempo de secagem ou na energia necessária para secar os revestimentos é a desvantagem porque isto aumenta os custos e alonga o tempo necessário antes dos recipientes de papel ou papel canelado possam ser manipulados. Num processo de revestimento de cortina ou cascata convencional, os recipientes de papel canelado são colocados num extremo da máquina de revestimento de cortina ou cascata contendo uma "cortina" ou parede de revestimento de cera fundida vertida continuamente sobre os recipientes que passam através da cortina. Após o revestimento, os recipientes passam através duma área da máquina que tem uma ventoinha que sopra ar ambiente sobre os recipientes e reduz a sua temperatura até ao ponto em que a temperatura em que o revestimento de fusão quente solidifica. Os recipientes são então simplesmente removidos do outro extremo da máquina e empilhado para expedição. Assim, revestimentos de fusão quente têm a vantagem de serem relativamente fáceis de processar. Não necessitam uma mudança no equipamento



de revestimento do tipo de equipamento já existente por muito fabricantes comerciais de recipientes de papel revestido e papel canelado.

Por consequência, há uma necessidade de revestimento de fusão quente para utilizar com papel tais como papel encerado para embrulhar alimentos, recipientes de cartão tais como cartões de leite e sumos de fruta e recipientes de papel canelado tais como os utilizados para embalar produtos, carnes, aves e peixe que permitam os artigos de papel ser repolpáveis e reciclados, mas podem ser aplicados utilizando equipamento de revestimento de cera de fusão quente convencional.

Pedido Internacional de Patente (publicado ao abrigo do tratado de cooperação de patentes) nº WO 91/05107 de Michelman mostra revestimentos de papel de fusão quente repolpável que são uma combinação de pelo menos uma cera e pelo menos um composto químico incorporada cera em que o composto é capaz de dispersar a cera num ambiente substancialmente aquoso. O composto deve por si só actuar como um dispersante para a cera deve ser capaz de ser quimicamente modificado de modo a actuar como um dispersante dissimulado para o revestimento num meio aquoso. O composto pode ser um emulsionador não aniónico, aniónico ou catiónico, dispersante tensioactivo ou agente actuante de superfície. É sabido que alguns exemplos de dispersantes aniónicos incluem ácidos, ésteres, alcoóis, sulfonatos e sabões. Um exemplo específico de um dispersante aniónico dado é o ácido esteárico numa quantidade de cerca de 10% a 30% em peso e torna-se capaz de emulsificar ou dispersar o revestimento sujeitando a cobertura de revestimento contendo o ácido esteárico a uma solução aquosa de uma base forte tal como o hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. Contudo, o Pedido Internacional de Michelman não sugere a nossa utilização de polímeros que contêm grupos carboxílos que serão descrito abaixo.



Um artigo recente de Abril, 1992, Tappi Journal, vol. 75, nº 4, páginas 37 e 39 referem-se ao trabalho executado por IL Returpapper, o maior colecionador de desperdício de papel Escandinavo, e alguns dos seus proprietários em repolpação de caixas de canelado encerado. O artigo informa que o seu trabalho converge na utilização de auto-dispersantes à base de cera na adição de sabões de estearato de alumínio à mistura de cera. O artigo refere tais sabões de alumínio nenhum reduz a resistência à água nem aumenta a permeabilidade do vapor de água do filme de cera. Sob condições fracamente alcalinas repolpáveis convencionais, os sabões de alumínio são referidos para dissociar e formar sabões de sódio que dispersam a cera da polpa de papel.

Um problema associado com a técnica anterior de revestimentos de cera de alta fusão é a tendência para tais revestimentos para realçar fendas quando o artigo revestido é flectido ou formado.

Patente U.S. nº 3,629,171 de Kremer et al. fornece uma composição de cera de fusão quente tendo reduzido realce de fendas composto de uma cera tal como a parafina, um copolímero de acetato etileno-vinilo, uma quantidade suficiente de cera compatível, ácido carboxílico não corrosivo tal como ácido oleico, ácido láurico, um ácido pentacosanóico para fornecer a composição com um total número ácido de desde 5 a 200, e uma borracha butilo sólida. O ácido carboxílico pode star presente numa quantidade de desde 10-150 partes por 100 partes de cera tal como a parafina. Nada é referido acerca da repolpabilidade de tais composições.

Patente U.S. nº 3,417,040 de Kremer é semelhante à Patente '171 naquilo que requer uma cera tal como a parafina, um copolímero de acetato etileno/vinilo e um componente ácido. Contudo o componente ácido deve conter



pelo menos 35 % em peso ácido e pelo menos 5 % em peso líquido do ponto de ebulição maior que 300° F (149° C) à pressão de 0,9 kPa (7 mm Hg). O objectivo é uma composição de cera com aumento da viscosidade de fusão que permite um abaixamento da concentração de copolímero de acetato de etileno/vinilo no revestimento. Exemplos de líquidos são ácidos orgânicos carboxílicos líquidos, óleos minerais ou um polímero de estireno, buteno ou propeno.

o A Patente U.S. nº 3,001,963 de Higgins mostra composições de cera de fusão quente que têm uma reduzida tendência para fazer espuma devido à presença de uma mistura de um éster vinílico poliméricotal como o caproato polivinilo e o ácido esteárico. Higgins mostra que o ácido esteárico é preferentemente utilizado numa quantidade que não exceda 0,1 %. Similarmente, o caproato polivinilo é utilizado numa quantidade de desde cerca de 1 a 25 p.p.m. da composição total.

A Patente U.S. nº 3,338,856 de Arabian *et al.* mostra misturas de ceras com mais de 50 % de copolímeros de etileno e terminalmente compostos orgânicos etilénico insaturados contendo 3-5 átomos de carbonos tais como olefinas-alfa, acetato de vinilo, e acrilato de etilo. A presença do polímero é suposto reduzir a separação da fase sólida ou fluorescente nas superfícies do revestimento feito de tais misturas. Os revestimentos são utilizados em papel e cartão tal como fibras e tecidos. Nada é explicado no que respeita à repolpabilidade.

A Patente U.S. nº 3,165,485 de Ilnykyj *et al.* mostra lacres utilizados para revestir materiais tais como papel para embrulho em que a cera posterior inclui 10-40 % de um copolímero de etileno e um diéster de ácido fumárico ou maleico. Nada é explicado no que respeita à repolpabilidade.



A Patente U.S. nº 4,362,784 de Kato *et al.* mostra materiais de embalagem para produtos alimentares que são vazados dentro da embalagem no estado fundido. Os materiais de embalagem são revestidos com uma mistura de (a) um polímero de acetato de etileno/vinilo, (b) um copolímero de etileno ou uma olefina alfa com, por exemplo, anidrido maleico, opcionalmente, (c) um agente espessante tal como uma mistura específica de (a) como uma resina de olefina/anidrido maleico, e, opcionalmente, (d) 1-10 % de uma cera.

Outras composições à base de cera que possam ser aplicadas por um método de fusão quente tão bem como de uma solução de solvente incluir Patente U.S. nº 2,599,339 de Lippincott *et al.* Lippincott mostra composições de cera melhoradas que contêm copolímeros de ácidos etileno-1,2-dicarboxílicos tais como o ácido maleico com comonómeros tais como a etileno, octileno e octadecenotão bem como outros ácidos insaturados tal como o ácido acrílico ou ésteres insaturados tal como o acetato de vinilo ou o estierato de vinilo. Antes da adição do copolímero à cera para fazer a composição de revestimento, o copolímero é modificado com um álcool ou uma amina tal como o álcool etílico, etilamina, dietilamina, octadecilamina ou diocatadecilamina. As ceras são então modificadas pela adição de 0,5 % a 5 % ou mais, preferencialmente desde 0,1 % a 1 % do copolímero modificado.

A Patente U.S. nº 2,676,934 de Butler mostra composições de cera hidrocarbonadas para impregnar papel de embrulho que ainda contenham desde 0,1 % a 30 % em peso de uma resina anidrida estireno-maleico esterificada. O polímero anidrido estireno-maleico é completamente esterificada com um álcool gordo tal como o álcool decilo, dodecilo ou hexadecilo. O revestimento é dito como sendo mais resistente ao fracionamento e trituração.

A Patente U.S. nº 3,428,591 de Lewis mostra uma composição de



cera contendo um polímero enxertado de polietileno utilizado para cartão revestido. O revestimento preferido é composto de 96-99,1 % de cera tal como parafina ou ceras microcristalinas e 0,1-4 % de copolímero enxertado de polietileno em que o polietileno contém 0,1-5 % em peso de anidrido maleico enxertado a uma cadeia de polietileno. Este revestimento pode ser aplicado como uma fusão quente ou por um sistema de solvente. Isto fornece uma resistência superior ao cartão.

A Patente U.S. nº 3,287,149 de Dooley *et al.* mostra papel impresso repulpável contendo um revestimento resistente à água formado de um copolímero que é um produto de copolimerização de (a) estireno com (b) um meio-éster de um álcool contendo 1 a 8 átomos de carbonos com um ácido dicarboxílico insaturado tal como o ácido fumárico ou maleico. Estas composições são aplicadas dissolvendo os polímeros em água. São removidas por exposição do papel revestido a uma solução de hidróxido de sódio aquoso 2 % do tipo vulgarmente utilizado no processo comercial de retirar tinta de papel. Contudo, as composições da Patente de Dooley *et al.* são aplicadas como soluções aquosas e então não são apropriadas para aplicação por equipamento de revestimento de cortina ou cascata convencionais.

A Patente U.S. nº 3,262,838 de Vieth *et al.* é semelhante à de Dooley Patente '149 acima. Contudo, Vieth *et al.* mostram um papel repulpável feito de uma composição de revestimento aplicada por uma solução de solvente que compreende 15-30% de uma ácido acrílico/polímero de éster acrílico resinas aminoplásticas de endurecimento por calor. A completa composição de revestimento resistente à água é destes dois ingredientes. O papel revestido com a composição é dito ser repulpável numa solução aquosa alcalina diluída. Contudo, as composições são aplicadas por soluções de solvente, não por equipamento de revestimento de cortina ou cascata convencionais.



A Patente U.S. nº 2,391,621 de Powell, III, *et al.* mostra um método de revestimento de papel para aumentar a sua resistência à humidade utilizando uma composição de revestimento à base de um polímero contendo três componentes diferentes: anidrido maleico, haletos vinilo e ésteres vinilos de ácidos pouco gordos. O revestimento pode conter uma cera numa quantidade de desde cerca de 1-50 % do polímero. Nada é dito acerca da repolpabilidade de tal composição que é aplicada de uma solução de solvente ou de uma emulsão aquosa.

Como é notado no artigo de Michelman *et al.* acima, composições de revestimento à base de água também têm sido procuradas para fazer recipientes de papel e à base de papel resistentes à água. Estes revestimentos têm sido descritos como desperdícios de produtos de papel repolpável.

A Patente U.S. 4,117,199 de Gotoh et al. mostra um papel revestido feito por revestimento de um substrato de papel com uma emulsão aquosa contendo uma borracha de latex sintética e uma emulsão de cera numa quantidade de 5 a 200 partes em peso da cera sólida por 100 partes em peso da borracha sintética sólida no latex. O papel revestido é então seco a uma temperatura que seja a mesma ou superior ao ponto de fusão da cera. O papel revestido resultante é dito como sendo altamente repolpável. A borracha sintética de latex é feita de copolímeros de butadieno com pelo menos um monómero etilénico insaturado tal como o metacrilato de metilo, estireno ou acrilonitrilo. A borracha sintética pode ainda conter pelo menos um ácido carboxílico insaturado etilénico tal como o ácido acrílico, ácido metacílico, ácido crotonico e ácido maleico. As composições de Gotoh et al. são aquosas e não são aplicadas por equipamento de revestimento de cortina ou cascata convencionais.



A Patente U.S. nº 2,576,914 de Barrett mostra papéis revestidos feitos por aplicação duma dispersão ou suspensão de um pigmento conveniente juntamente com uma longa cadeia de ácido gordo insaturado e um copolímero que é um meio-éster alquilo ou anidrido maleico copolimerizado com um composto vinilo polimerizável. Estas composições de revestimento são preferencialmente aplicadas como líquidos aquosos. Uma cera pode estar presente em pequenas proporções como adjuvante.

A Patente Britânica nº 1,593,331 de Vase mostra um método para tratamento de papel e cartão para os tornar resistentes à água e ao vapor por revestimento com uma composição de revestimento de latex aquosa não pigmentada. A composição de revestimento de latex é um polímero acrílico e um estearato de meta ou cera em que a cera é pelo menos 20 % em peso do total de polímero acrílico e estearato de metal presentes. O estearato de metal é preferencialmente estearato de cálcio. Após aplicação, o revestimento é seco no papel. Contém 50-80 % de polímero acrílico.

Outros exemplos de emulsões aquosas e composições emulsificantes para revestimento de papel e similares são encontrados nas Patentes U.S. 3,020,178 de Sweeney *et al.* (dispersões de polímeros lineares insolúveis em água de ésteres de ácido acrílico ou ácido metacrílico que poderão ainda conter agentes promotores de aderência tais como os ácidos carboxílicos na forma de ácidos livres ou sais); 3,392, 131 de Miles *et al.* (sais de polímeros de ácido etileno-crotônico como agentes emulsificadores para ceras parafina e asfalto); e 3,520,842 de Crean (misturas de cera de petróleo, um material olefinico polimérico e um ácido gordo são adicionados como uma mistura à água contendo uma amina agente de formação de sabão tal como um alcanolamina, agitando a mistura e sujeitando ela a uma homogenização para formar uma emulsão aquosa de composição de revestimento).



A Patente Japonesa Kokoku nº HEI 2 [1990]-1671 de Yamazaki *et al.* mostra cartões cancelados resistentes à água feitos por revestimento do cartão com uma mistura de uma emulsão de acrílico e uma emulsão de cera e secando o revestimento. O objectivo é obter cartão reciclável. A emulsão acrílica é referida como uma emulsão "acrilo-estireno" numa quantidade de desde 90:50 para a emulsão de cera numa quantidade de 10-50. Devido à presença de água, o revestimento deve ser seco utilizando aquecimento de ar quente, aquecimento de infravermelho ou aquecimento de micro-ondas.

O Pedido de Patente Japonesa Kokai nº SHO 56[1981]-91097 de Kano *et al.* mostra um método para a produção de papel para sacos de fruta. O papel é tratado com uma emulsão de aquosa consistindo em 81-93 % de cera de petróleo, 5-15 % de ácidos gordos tais como um ácido esteárico e 2-4 % de uma resina tal como uma resina de melamina-formaldeído ou uma resina de metilo metacrilato. Estes revestimentos são referidos para fazer o papel repelente à água por um longo período.

O Pedido de Patente Japonesa Kokai nº SHO 49[1974]-85305 de Fujiya *et al.* mostra um método para a produção de papel à prova de água que é redispersível com água morna. É produzido embebendo o papel com uma emulsão de polietileno ou com misturas de sais de alumínio e ceras tais como parafina ou sais de zircónio e cera. O material de revestimento apenas foi identificado pelo nome do produtor para os materiais utilizados.

A Patente U.S. nº 4,748,196 de Kuroda *et al.* mostra uma composição repelente à água que é uma emulsão aquosa preparada por emulsificação em água (A) uma cera contendo um ponto de ebulição desde 40 °C a 90 °C e (B) um polímero anidrido 1-alceno/maleico, ou um produto deste



esterificado parcialmente, na presença de (C) um composto alcalino solúvel em água e/ou um emulsificante não aniônico. As emulsões são utilizadas para conceder repelência para gesso-de-paris, cimento, papel, tábuas de madeira ou fibras. Nada é sugerido no que respeita à repulabilidade dos artigos tratados com tais emulsões.

A Patente U.S. nº 3,312,564 de Barbour mostra camadas de transferência que são a camada base revestida com uma emulsão aquosa de uma cera dura, uma resina formando um não filme, um ácido gordo e uma base seguida por endurecimento do revestimento na camada de base. Os revestimentos são aquecidos para os transferir permanentemente para o substrato em que o aquecimento fixa a transferência para o substrato e torná-lo à prova de nódoas. Nada é explicado acerca da utilização de tais revestimentos para fazer substratos de papel resistentes à água e mais tarde repolpável.

A Patente U.S. nº 2,275,659 de Steinle *et al.* mostra um revestimento de cera removível com água que é colocado na pele ou casca de um fruto ou vegetal. O revestimento é um revestimento aquoso contendo tanto uma cera como uma substância que vai inchará após contactar com um volume de água fazendo com que desse modo que o revestimento protector se solte ele mesmo da pele ou casca. Exemplos de tais materiais absorventes que incham são a bentonite, gelatina, "Irish moss" e gomas tais como "karaya", tragacanta, e arábica. Uma vez que estas composições são sempre sensíveis à água, elas não podem ser utilizadas para tornar produtos papel ou de cartão resistentes à água.

Na área dos revestimentos para substratos tais como pavimentos, a Patente U.S. nº 3,320,196 de Rogers mostra uma composição de revestimento contendo um polímero emulsão poliligante que é (a) um terpolímero de um



monómero metacrilato, um monómero insaturado contendo um grupo ácido carboxílico e um monómero insaturado que seja livre de grupos metilos no átomo de carbono alfa, (b) um corte de resina de uma resina solúvel alcalina de baixo peso molecular que possa ser um anidrido maleico ou resina de ácido acrílico, (c) uma base aquosa, e (d) um derivado de zircónio que seja utilizado reversivelmente como elo de cruzamento de polímeros. Ceras e sabões de ácidos gordos também podem ser opcionalmente incluídos. Os revestimentos formados podem ser removidos por expondo-os a soluções alcalinas aquosas. A função dos revestimentos como polimentos de chão que são retirados utilizando soluções alcalinas aquosas.

A Patente U.S. nº 4,013,607 de Dwyer *et al.* mostram composições de revestimento de auto remoção semelhantes àqueles referidos por Rogers que podem incluir ceras, mas que requerem um pH maior que 9 e não requerem a utilização de derivados de zircónio para efectuar propriedades de auto remoção. Estas composições são referidas como sendo úteis para revestimentos de superfícies rígidas tais como para utilizar como revestimentos de chão auto removível se bem que também podem ser utilizadas para impregnar têxteis, couro, papel, ou outros materiais porosos ou fibrosos.

Assim, embora um número de diferentes tipos de revestimentos tenham sido propostos, continua a ser necessário para composições de revestimentos de fusão quente para utilização na apresentação de materiais fibrosos tais como papel e materiais materiais repelentes à água à base de papel utilizando equipamento de revestimento de cortina, mas que permite ao papel revestido ou produto à base de papel ser reciclado utilizando equipamento e técnicas repolpáveis convencionais.



### **Apresentação Sumária da Invenção**

Um objecto desta invenção é fornecer composições para apresentação de artigos de papel, cartão e papel canelado resistente à água mas que depois pode ser removido para recuperar a polpa de papel utilizando equipamento e soluções convencionais para repolpar papel. Estes revestimentos também podem ser utilizados como impregnação de fusão quente ou composições de ligação para ligar massas de, por exemplo, fibras celulósicas juntamente com produtos fibrosos de forma moldada. Outro objecto desta invenção é fornecer tais composições numa que possa ser aplicada utilizando equipamento convencional de revestimento de papel encerado de fusão quente, cartão e papel canelado tal como maquinaria de revestimento de cortina ou revestimento de cascata. A presença do polímero pode fornecer um melhoramento de flexibilidade às composições da presente invenção.

Um objecto particularmente vantajoso desta invenção é fornecer tais composições de revestimentos que podem ser removidas utilizando soluções aquosas aquecidas de valores de pH desde 7,1 a 13, mais preferencialmente de cerca de 7,1 a 11 e, mais preferencialmente, tendo valores de pH levemente alcalinos até perto do neutro numa gama de cerca de 7,1 a 8,5. Uma vez que tanto o polímero como o ácido gordo têm grupos carboxílicos que se tornam hidrofílicos uma vez expostos a bases, as composições da presente invenção têm a vantagem de fornecer artigos fibrosos revestidos que são fáceis de repolpar.

Este e outros objectos da presente invenção são fornecidos por uma composição de polímeros de fusão quente/ácidos gordos que é dispersível num meio aquoso aquecido tendo um pH na gama de 7,1 a 13 consistindo essencialmente de



A. desde 5 % a 50 %, mais preferencialmente desde cerca de 10 % a 30 %, e mais preferencialmente, desde 10% a 25 % em peso baseado no peso total da composição de pelo menos uma adição de polímero seleccionado do grupo consistindo de (I) um polímero de 5 a 95 por cento em moles de pelo menos um monómero ácido monocarboxílico insaturado contendo um grupo carboxílico livre tal como o ácido acrílico e desde 5 a 95 por cento em moles de pelo menos um monómero insaturado etilénico adicional, (ii) um polímero de desde 50 a 95 por cento em moles de pelo menos um monómero ácido dicarboxílico etilénico insaturado seleccionado desde o grupo consistindo de um ácido etileno-1,2-dicarboxílico contendo dois grupos carboxílicos livres e um anidrido ácido etileno-1,2-dicarboxílico tendo dois grupos carboxílicos na forma de um grupo anidrido, preferencialmente anidrido maleico, e desde 5 a 50 por cento em moles de pelo menos um monómero insaturado etilénico adicional, e (iii) um polímero de um total de desde 5 a 95 por cento em moles de pelo menos um dos monómeros ácido monocarboxílicos insaturados e pelo menos um dos monómeros dicarboxílicos etilénico insaturados e desde 5 a 95 por cento em moles de pelo menos um monómero insaturado etilénico adicional, em que o monómero insaturado etilénico adicional é seleccionado desde o grupo consistindo de 1-alcenos contendo desde 4 a 60 átomos de carbono, éteres vinílicos contendo um grupo éter alquilo de desde 8 a 60 átomos de carbono, e acrilatos alquilo e metacrilatos contendo um grupo alquilo de desde 8 a 60 átomos de carbono, tais como um polímero de (i) 50 a 95 por cento em moles de anidrido maleico com (ii) 5 a 50 por cento em moles de (a) 1-deceno ou 1-octadeceno, ou (b) uma mistura de 1-alcenos contendo desde cerca de 20 a 24 ou desde cerca de 24 a 28 átomos de carbono ou (c) uma combinação de (a) e (b) em que desde 1 a 90 por cento em moles dos grupos carboxílicos contribuem para o polímero pelo monómero ácido monocarboxílico ou pelo monómero ácido dicarboxílico podem opcionalmente ser posteriormente parcialmente esterificados ou convertidos em grupos amida ou imida tal como por reacção com álcool ou uma amina tal como taurina; e



B. desde 50 % a 95 %, mais preferencialmente desde 70 % a 90 %, e mais preferencialmente, desde 75 % a 90 % em peso com base no peso total da composição de pelo menos um ácido gordo seleccionado desde o grupo consistindo de ácidos gordos naturais e sintéticos contendo desde 12 a 48 átomos de carbono, tais como o ácido esteárico, em que o ácido gordo é compatível com o polímero e em que a composição é sólida a 20 °C, mas começa a ser fluida entre 50 °C e 95 °C.

### **A Melhor Forma de Levar a Cabo a Invenção**

As composições de polímeros de fusão quente/ácido gordo da presente invenção requer dois ingredientes para os tornar convenientemente redispersíveis num meio aquoso aquecido de pH próximo do neutro até alcalino.

O primeiro ingrediente requerido é pelo menos um de (i) pelo menos um polímero de adição de desde 5 a 95 por cento em moles de um ácido monocarboxílico insaturado etilénico e desde 5 a 95 por cento em moles de pelo menos um monómero insaturado adicional ou (ii) um polímero de adição de desde 50 a 95 por cento em moles de pelo menos um monomero ácido dicarboxílico insaturado etilénico seleccionado de um grupo consistindo de um ácido etileno-1,2-dicarboxílico contendo dois grupos carboxilos livres e um anidrido ácido etileno-1,2-dicarboxílico contendo dois grupos carbonilos na forma de um grupo anidrido e desde 5 a 50 por cento em moles de pelo menos um monómero adicional insaturado etilénico, ou (iii) combinações de tais polímeros. O monómero adicional insaturado etilénico é seleccionado desde o grupo consistindo de 1-alcenos contendo desde 4 a 60 átomos de carbono, éteres alquilo vinilo contendo um grupo éter alquilo de desde 8 a 60 átomos de carbono, e acrilatos alquilo e metacrilatos contendo um grupo alquilo de desde 8 a 60 átomos de carbono. O polímero é necessário ser compatível com o ácido gordo



descrito abaixo à temperatura ambiente (a seguir cerca de 20 °C a 25 °C). o termo "compatível" significa que o ácido gordo pode ser fundido disperso no polímero sem significante formação de fases separadas quando a mistura do polímero e ácido gordo é arrefecido à temperatura ambiente. Mais preferentemente, os polímeros são polímeros de adição de 50 a 95 por cento em moles de um ácido ou anidrido etileno-1,2-dicarboxílico e de 5 a 50 por cento em moles dos 1-alcenos acima.

Os polímeros devem ter um ponto de fusão que seja tal que a combinação do polímero e ácido gordo é um sólido nos produtos de revestidos ou impregnados à temperatura esperada de uso tal como à temperatura ambiente. Contudo, a composição polímero de fusão quente/ácido gordo também deve começar a ser fluido entre 50° e 95 °C, assim a composição pode ser revestida a temperaturas que não sejam maiores que cerca de 130 °C e desde que a repolpação possa ter lugar num meio aquoso aquecido tendo um pH de 7,1 a 13. Um dos vulgares peritos na técnica pode prontamente determinar os tipos de composições encontrando este requisito simplesmente pela evolução dos pontos de fusão e viscosidades das composições.

Utilização contendo suficiente número de grupos carboxilos para dar o polímero e assim, a composição de polímero de fusão quente/ácido gordo, sensibilidade à água à temperatura de utilização deve ser evitada. Os polímeros utilizados devem ser resistentes à água à temperatura desejada de utilização para serem úteis na presente invenção.

O termo "ácido monocarboxílico etilénico insaturado" inclui ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido aconítico, ácido itacónico e do género. Ácido acrílico e ácido metacrílico são pereferidos presentemente.



O ácido ou anidrido etileno-1,2-dicarboxílico inclui ácido maleico, ácido metilmaleico, ácido dimetilmaleico, ácido fumárico, e outros ácidos fumáricos e maleicos alquilados tal como os seus análogos anidridos tal como o anidrido maleico e seus derivados. Por exemplo, outros derivados de ácidos etileno-1,2-dicarboxílicos ou seus análogos anidridos também podem ser úteis tal como ácido benzilmaleico. Em qualquer evento, o anidrido ou ácido etileno-1,2-dicarboxílico deve ser capaz de fornecer um polímero de adição que seja solúvel no ácido gordo, mas capaz de actuar para dispersar a composição de polímero de fusão quente/ácido gordo do revestimento ou dos substratos impregnados na exposição a um meio aquoso aquecido perto do neutro até alcalino como resultado dos grupos ácidos carboxílicos que são ionizados por neutralização para os tornar hidrofílicos.

Como será descrito a seguir, em alguns casos, o ácido monocarboxílico etilénico insaturado ou o anidrido ou ácido etileno-1,2-dicarboxílico podem ser posteriormente modificados por esterificação, imidização ou amidação para permitir o polímero de remover mais eficazmente a composição do polímero de fusão quente/ácido gordo do substrato revestido ou impregnado com ele. O anidrido maleico é presentemente o monómero ácido carboxílico insaturado preferido.

Também é contemplado que os polímeros contendo tanto monómeros ácido monocarboxílico insaturado e um monómero ácido dicarboxílico insaturado bem como os monómeros etilénico insaturados adicionais são úteis nas composições da presente invenção.

Os monómeros etilénico insaturados adicionais que reagem por polimerização de adição convencional com o ácido monocarboxílico etilénico insaturado ou o anidrido ou ácido etileno-1,2-dicarboxílico fornece o polímero



com solubilidade no ácido gordo hidrofóbico presente nas composições da presente invenção. Um ou mais desses monómeros pode ser utilizado. O comprimento da cadeia carbonada do monómero adicional etilénico insaturado é seleccionado para fornecer o grau desejado de compatibilidade com o ácido gordo. Preferencialmente, mais do que um monómero adicional etilénico insaturado é utilizado desde que isso torne capaz um para mais facilmente equilibrar a hidrofobicidade do polímero necessária para a compatibilidade do ácido gordo e resistência à água com o contributo da hidrofobicidade pelos grupos ácidos carboxílicos, por último o que é necessário para retirar a composição do produto fibroso revestido durante as operações de repolpação. Uma combinação de um monómero com uma menor cadeia com um monómero com uma maior cadeia ou mistura de tais monómeros tal como uma combinação de 50 a 95 por cento em moles de anidrido maleico com 5 a 50 por cento em moles de uma combinação de 1-deceno com uma mistura de 1-alceno  $C_{20}$ - $C_{24}$  numa razão de 50:50 moles ou 1-octadeceno com uma mistura de 1-alceno  $C_{24}$ - $C_{28}$  numa razão 20:80 moles pode fornecer este equilíbrio desejável de propriedades. Monómeros aromáticos tais como estireno e estireno alfa-metilo podem dar o polímero incompatível com ácidos gordos e assim são utilizados em quantidades muito limitadas de não mais que cerca de 10 a 20 por cento em moles e, mais preferencialmente, não são incluídas nos polímeros utilizados na presente invenção.

Os éteres alquil-vinílicos úteis como comonómeros são aqueles que contêm um grupo éter alquilvinílico de desde 8 a 60 átomos de carbono tais como éter octilvinílico, éter laurilvinílico, éter hexadecilvinílico, éter octadecilvinílico, éter behenilvinílico, éter triacontilvinílico, éter tetracontilvinílico e éter hexacontilvinílico. Monómeros contendo grupos éter alquílico de desde cerca de 12 a 22 átomos de carbono são preferidos tais como o éter octadecilvinílico.



Os acrilatos de alquilo e os metacrilatos de alquilo úteis como comonómeros são aqueles que têm um grupo alquilo de desde 8 a 60 átomos de carbono tal como o acrilato de octilo, metacrilato de octilo, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, acrilato de hexadecilo, metacrilato de hexadecilo, acrilato de octadecilo, metacrilato de octadecilo, acrilato de behenilo, metacrilato de bienilo, acrilato de triacontilo, metacrilato de triacontilo, acrilato de tetracontilo, metacrilato de tetracontilo, acrilato de hexacontilo e metacrilato de hexacontilo. São preferidos monómeros tendo grupos alquilo de desde cerca 12 a 22 átomos de carbono.

Os convenientes 1-alcenos para utilização nas composições da presente invenção têm desde 4 a 60 átomos de carbono e incluem os seguintes: 1-buteno; 1-penteno; 1-hexeno; 1-hepteno; 1-octeno; 1-noneno; 1-deceno; 1-dodeceno; 1-tetradeceno; 1-hexadeceno; 1-heptadeceno; 1-octadeceno; 2-metil-1-buteno; 3,3-dimetil-penteno; 2-metil-1-hepteno; 4,4-dimetil-1-hepteno; 3,3-dimetil-1-hexeno; 4-metil-1-penteno; 1-eicoseno; 1-docoseno; 1-tetracoseno; 1-hexacoseno; 1-octacoseno; 1-triaconteno; 1-dotriaconteno; 1-tetratriaconteno; 1-hxetriaconteno; 1-octatriaconteno; 1-tetraconteno; 1-dotetraconteno; 1-tetratetraconteno; 1-hexatetraconteno; 1-ocatetraconteno; 1-pentaconteno; 1-penconteno; 1-hexaconteno e misturas destes com cadeia linear 1-alcenos sendo presentemente preferidos.

Opcionalmente, outros monómeros adicionais etilénico insaturados podem ser incluídos em quantidades menores de até 50 por cento em moles, mais preferencialmente não mais que cerca de 10 por cento em moles, do total do polímero para fornecer propriedades específicas desde que tais monómeros não afectem com grau significativo a resistência à água das composições de fusão quente ou da capacidade dos polímeros de serem removidos na exposição a meio aquoso aquecido próximo do neutro ou alcalino. Exemplos de tais monómeros podem ser monómeros organofuncionais monoinsaturados tais como acrilatos polietoxilados ou metacrilato bem como os acrilatos e metacrilatos contendo



grupos sulfato ou sulfonatos. Exemplos de tais monómeros são SIPOMER® HEM-5 que é  $\text{H}_2\text{CC}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$  e SIPOMER® HEM-10 que é  $\text{H}_2\text{CC}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$  e que estão disponíveis em Rhone-Poulenc Surfactants & Specialties of Cranbury, NJ, um acrilato nonifenol etoxilado vendido sob a designação de "CD-504" por Sartomer Company, Inc. de West Chester, PA, Metacrilato Benetilpolietoxietilo (BPEEM) que é  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{C}_{22}\text{H}_{45}$  vendido sob o nome de marca SIPOMER® BEM por Rhone-Poulenc, e as séries de monómeros activos de superfície registadas disponíveis sob as designações "SAM 185N, 186N e 187N" que são de natureza não iónica e "SAM 181A, 183A, 184A e 211A" que são de natureza sulfatos ou sulfonatos pelo Specialty Chemicals, Chemicals Group of PPG Industries, Inc. of Gurnee, IL. Os monómeros SAM são referidos como sendo representados pela estrutura geral:

Grupo Reactivo – Hidrófobo –  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$  – Grupo Final Hidrofílico

Os monómeros não iónicos SAM são ceras sólidas bege fornecidas como materias 100 % activos contendo valores de HLB de 6,9 (185N), 9,9 (186N) e 14,0 (187N). três dos materiais aniónicos são fornecidos como 30 % líquidos de conteúdo activo em água contendo valores de HLB de 23,1 (181A), 19,6 (183A), 16,1 (184A), e cada um tem um valor de pH de 7,2. O material SAM 211A é fornecido como um líquido viscoso bege de 100 % de conteúdo activo tendo um valor de HLB de 43,8 com um pH de 7,3. A viscosidade em centipoise (Pascal.segundo) para os materiais SAM e a temperatura a que a viscosidade foi medida foi registada como a seguir: 185N: 247 (0,247) @ 50 °C; 186N: 277 (0,277) @ 50 °C; 187N: 170 (0,170) @ 60 °C; 181A: 45,1 (0,045) @ 50 °C; 183A: 60 (0,060) @ 25 °C; 184A: 51 (0,051) @ 25 °C; e 2170 (2,170) @ 50 °C. os pontos de fusão dos materiais SAM registados pelo produtor foram como a seguir: 185N: 40 °C; 186N: 40 °C; 187N: 40 °C; e 211A: 40 °C.



Aqueles peritos na técnica irão avaliar que os 1-alcenos podem ser utilizados na forma de materiais puros tais como 1-decenos ou 1-octadecenos ou na forma de misturas de vários 1-alcenos. Isto é particularmente verdadeiro para 1-alcenos superiores em que é preferido por razões económicas a utilização de misturas de 1-alcenos superiores (i.e., aqueles contendo mais que cerca de 20 átomos de carbono por molécula-"C<sub>20+</sub> 1-alcenos"). Por exemplo, mistura de C<sub>30+</sub> 1-alcenos do tipo descrito na Patente U.S. nº 3,553,177 de Hazen *et al.* (uma mistura de 1-alcenos de cadeia longa com número par de átomos de carbono) ou 1-alcenos de cadeia mais longa tendo uma média de cerca de 48 átomos de carbono por molécula como na Patente U.S. nº 4,748,196 de Kuroda *et al.* (preparação exemplo 1) pode ser utilizada. Outra mistura de 1-alcenos superiores é a mistura de 1-alcenos C<sub>20</sub> a C<sub>24</sub> que está disponível comercialmente na Shell Chemical Company de Houston, TX ou Chevron Corporation de Houston, TX, ou uma mistura de 1-alcenos C<sub>24</sub> a C<sub>28</sub> disponíveis na Chevron Corporation. Os 1-alcenos devem ser essencialmente monolefínicos porque os diolefínicos causam formação de gel e ligações cruzadas. Pequenas quantidades de diolefinas, tipicamente inferiores a 2% em peso, podem ser toleradas como uma impureza em monómeros de 1-alcenos superiores.

Mais preferencialmente, uma combinação de 1-alcenos é utilizada para formar o que é às vezes chamada desregradamente um "terpolímero" baseada na presença de três (e às vezes mais) componentes no polímero: o anidrido ou ácido etileno-1,2-dicarboxílico e dois tipos de 1-alcenos, um ou ambos do último dos quais podem ser misturas de 1-alcenos. Exemplos de tais "terpolímeros" compostos de 49-60 por cento em moles da unidade do anidrido maleico, 10-40 por cento em moles da unidade do 1-alceno mais baixo contendo desde 4 a 16 átomos de carbono e 40-10 por cento em moles de pelo menos uma unidade de um 1-alceno superior contendo pelo menos 18 carbonos e como são



feitos pode ser encontrado na Patente U.S. nº B1 4,358,573 de Verbrugge. A Patente U.S. nº 4,871,823 de Billman *et al.* mostra polímeros de adição contendo desde cerca de 55 a 95 por cento em moles de unidades de anidrido maleico e desde cerca de 5 a 45 por cento em moles de unidades derivadas de 1-alcenos contendo pelo menos 4 átomos de carbono em que o polímero pode conter um ou mais 1-alcenos.

Copolímeros e outros polímeros de adição de ácidos monocarboxílicos etilénico insaturados e anidridos ou ácidos etileno-1,2-dicarboxílicos são bem conhecidos na técnica e são disponíveis comercialmente. Exemplos dos últimos polímeros preferidos contendo anidridos ou ácidos etileno-1,2-dicarboxílicos são mostrado nas Patentes de Verbrugge e Bilman *et al.* referidas acima. Outros exemplos de tais polímeros e métodos das suas produções podem ser encontrados nas Patentes U.S. nºs 3,461,108 (Heilman), 3,553,177 (Hazen), 3,560,455 (Hazen), 3,560,456 (Hazen), 3,560,457 (Hazen), 3,706,704 (Heilman) e 4,859,752 (Bosanec *et al.*). o modo como tais polímeros de adição são formas de produção que não fazem parte da presente invenção.

A quantidade de 1-alceno presente na gama de polímeros desde 2,5 a 50 por cento em moles, mais preferencialmente desde cerca 25 a 50 por cento em moles, e mais preferencialmente, desde cerca 40 a 50 por cento em moles do polímero de adição e o equilíbrio do polímero é o anidrido ou ácido etileno-1,2-dicarboxílico.

Terpolímeros são presentemente preferidos para utilização na presente invenção. Mais preferidos são um polímero de um anidrido ou ácido etileno-1,2-dicarboxílico tal como mais preferidos anidrido maleico e (a) 1-deceno com uma mistura de 1-alceno C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>, mais preferencialmente numa razão molar de 40:60 a 60:40, e mais preferencialmente numa razão molar 50:50,



ou (b) 1-octadeceno com uma mistura de 1-alceno  $C_{24}$ - $C_{28}$ , preferencialmente numa razão molar 90:10 a 10:90 e mais preferencialmente numa razão molar 20:80.

Exemplos de polímeros de ácido acrílico ou metacrílico e outros comonómeros que possam ser úteis nas composições da presente invenção incluem um polímero de 85 por cento em moles de acrilato laurilo e 15 por cento em moles de ácido acrílico, um polímero de 95 por cento em moles de acrilato laurilo e 5 por cento em moles de ácido acrílico, um polímero de 85 por cento em moles de um éster acrilato de uma mistura de monoálcoois de cadeia longa tendo desde cerca de 27 a 35 átomos de carbono por molécula vendida por Petrolite Specialty Polymers Group, Petrolite Corporation of Tulsa, OK sob a designação "X5100" e 15 por cento em moles de ácido acrílico, um terpolímero de 80 por cento em moles de um éster acrilato de uma mistura de monoálcoois contendo desde cerca de 45 a 53 átomos de carbono por molécula vendida por Petrolite sob a designação "X5113", 15 por cento em moles de ácido acrílico, e 5 por cento em moles de um éster acrilato de uma mistura de monoálcoois polietoxilato de cadeia longa desde cerca de 35 a 43 átomos de carbono por molécula vendida por Petrolite sob a designação "X5139", um polímero de 60 por cento em moles de acrilato laurilo, 20 por cento em moles do monómero Petrolite® X113, 15 % de ácido metacrilato e 5 por cento em moles de um acrilato nonifenol etoxilado vendido sob a designação "CD-54" por Sartomer Company, Inc. de West Chester, PA, e um polímero de 85 por cento em moles de Petrolite® X5113, 10 por cento em moles de ácido acrílico e 5 por cento em moles de SAM 211A da PPG Industries.

Como descrito acima na Patente de Billman et al., os polímeros de adição podem ser modificados por esterificação dos grupos carbonilos ou grupos anidridos presentes com monoálcoois substituídos ou não substituídos contendo



grupos alquilo de desde 1 a 48 átomos de carbono por molécula para produzir meios ésteres. Exemplos de tais álcoois não substituídos são metanol, etanol, álcool amílico, n-butanol, 2-butanol, ciclohexanol, álcool benzílico, 2-etilhexanol, isobutanol, isopropanol, álcoolmetilamílico, álcool tetrahidrofurfurilo, 1-dodecanol, 1-hexadecanol, álcool iso-estearílico, 1-eicosanol, 1-docosanol, 1-triacontanol, 1-hexatriacontanol e 1-octatetracontanol. A cadeia alquilo no monoálcool pode ajudar na solubilização do polímero no ácido gordo ou então com a subsequente solubilização das composições de polímero/ácido gordo em soluções aquosas aquecidas de pH próximo do neutro até alcalino durante o processo de repolpação. Outros possíveis monoálcoois substituídos são os hidroxiésteres alcoilados tais como aqueles de fórmula  $AO(CH_2-CH_2O)_a(C_3H_6O)_bOH$  em que A é R-,  $RC_6H_5$ -,  $RCO$ -, fenilo ou benzilo em que R é um radical alquilo de desde 1 a 30 átomos de carbono, a e b são cada um números inteiros de desde 0 a 30 em que um dos dois ou ambos de a e b é igual a pelo menos 1 tal como propileno glicol monoetilo éter, etileno glicol monobutilo éter, etileno glicol monohexilo éter, etileno glicol monoexilo éter, propileno glicol monobutilo éter, e dietileno glicol monobutilo éter, nonifenol polietoxilado contendo desde cerca de 1 a 20 grupos etoxi por molécula. Obviamente, a utilização de monoálcoois que suavizem demasiado a composição da presente invenção ou a tornem muito sensível à água para ser aceitável à temperatura de utilização deve ser evitada de modo que a composição permaneça intacto durante o tempo útil do revestimento ou artigo impregnado.

Os monoálcoois substituídos podem conter mais grupos funcionais tais como grupos sulfonato que não reagem com os grupos carboxilos presentes no polímero, mas fornecem as propriedades desejáveis aos polímeros utilizados nas composições da presente invenção. Um exemplo de um dos tais monoálcoois é o ácido isetiônico (ácido oxietilo sulfónico).



Similarmente, compostos monoamino-funcionais substituídos ou não substituídos podem ser utilizados para criar amidas e imidas por reacção com os grupos carboxilos presentes no polímero. Os compostos monoamino-funcionais substituídos podem conter mais grupos funcionais tal como os grupos sulfonatos que não reagem com os grupos carboxilos presentes no polímero, mas fornecem as propriedades desejáveis aos polímeros utilizados nas composições da presente invenção. Exemplos de tais compostos amino-funcionais não substituídos são monoaminaas primárias ou secundárias contendo grupos alquilo de desde cerca de 1 a cerca de 30 átomos de carbono por molécula tais como metilamina, ciclohexilamina, isopropilamina, di-n-propilamina, etil-n-butilamina, diamilamina, 2-etil-hexilamina, di(2-etil-hexil)amina, n-octilamina, di-n-dodecilamina, n-octadecilamina, di-n-decilamina, amina de sebo, amina de coco, diamina de coco, oleilamina, e amina de soja.

Exemplos de monoaminas substituídas com grupos funcionais incluem compostos contendo hidroxil, polialcoxi, ou grupos ácido sulfónicos em adição aos grupos amina e grupos alquilo de desde cerca de 1 a cerca de 30 átomos de carbono tais como taurina (ácido aminoetilsulfónico), n-metilaurina, morfolina, e di(sebo-hidrogenado)amina. Outros exemplos são aminas de éteres polialcoxilados de fórmula  $DO(CH_2CH(CH_3)O)_c(CH_2CH_2O)_dCH_2CH(CH_3)NH_2$  em que D é um grupo alquilo de desde 1 até cerca de 12 e cada c e d pode ser 0 a cerca de 32 em que o total de  $c + d$  é desde cerca de 2 a 50 vendido comercialmente sob o nome de marca JEFFAMINE® por Texaco Chemical Company de Austin, TX tal como JEFFAMINE® M-1000 em que D é  $CH_3O-$ , e a razão de c:d é 3:18 e o peso molecular é cerca de 1000. Contudo outros exemplos de tais monoaminas com grupos funcionais são os produtos de reacção de aldeídos ou cetonas com bissulfito para produzir uma hidroxilamina seguida por reacção dessa hidroxilamina com a amina primária contendo desde cerca de 1 até cerca de 20 átomos de carbono para obter um composto de fórmula geral



$R^1NHCR^2R^3SO_3X$  em que  $R^1$  é um grupo alquilo de 1 até 20 átomos de carbono, e  $R^2$  e  $R^3$  são cada um hidrogénio ou grupos alquilo de cerca de 1 a 4 carbonos.

Operadores de repolpação comercial preferidos para utilizar soluções de repolpação que são as mais próximas de serem neutras ou levemente alcalinas em pH como possível (aproximadamente 7,1 até cerca de 8,5). Foi encontrado que por modificação do polímero com compostos organofuncionais, monoaminas ou monoálcoois tais como taurina preparam composições da presente invenção que são resistentes à água a temperaturas normais de utilização para produtos de papel revestidos. Contudo, composições da presente invenção que contenham tais polímeros modificados proporcionam produtos fibrosos revestidos que podem ser repolpados em meio aquoso próximo do neutro até levemente alcalino a cerca de 50 °C (dependendo do ponto de fusão do ácido gordo e outros ingredientes na composição de revestimento) que é uma vantagem significativa.

Para fornecer tais polímeros modificados, os polímeros são subsequentemente modificados fazendo reagir desde 1 por cento em moles até 90 por cento em moles, mais preferencialmente desde cerca de 5 por cento em moles até cerca de 50 por cento em moles, e mais preferencialmente desde cerca de 10 por cento em moles até cerca de 30 por cento em moles, do total de moles de grupos carboxílicos no polímero com um monoálcool ou monoamina do tipo descrito acima. Apenas monoálcool ou monoamina suficientes é utilizado para libertar suficientes grupos carboxilos para proporcionar sensibilidade à água para fazer os produtos fibrosos revestidos ou impregnados repolpáveis em meio aquoso aquecido de pH levemente alcalino ou próximo do neutro enquanto que ainda se está a manter a composição global de polímero de fusão quente/ácido gordo suficientemente resistente à água à temperatura de utilização.



A preparação de tais polímeros modificados é bem conhecida na técnica e não faz parte da presente invenção. Por exemplo, a preparação de polímeros taurino-modificado é descrita nas Patentes U.S. n.ºs 3,991,079 de Hoke, 4,317,893 de Chen *et al.*, 4,588,786 de Kadono, e 4,618,450 de Higgins. Outro método que pode ser utilizado é a reacção do taurino com polímero de anidrido maleico do tipo descrito acima na presença de cerca de 1-2 moles de água por mole de grupo anidrido a cerca de 150 °C num reactor de pressurização para induzir a abertura de, e a reacção com, o anel anidrido.

A utilização de mais de cerca de 50 % em peso de polímero nas composições dos resultados da presente invenção numa composição muito viscosa a temperaturas entre 50 °C e 130 °C que não são desejáveis comercialmente para utilização como composições de revestimento de fusão quente.

O segundo ingrediente requerido é desde 50 % até 95 %, mais preferencialmente desde 70 % até 90 % em peso com base no peso total de composição de polímero de fusão quente/ácido gordo de pelo menos um ácido gordo seleccionado dum grupo consistindo de ácidos gordos naturais ou sintéticos contendo desde 12 a 48 átomos de carbono. O ácido gordo deve ser um sólido à temperatura esperada de utilização da composição e contribuir para a repelência da água da composição de polímero de fusão quente/ácido gordo. Contudo, em meio alcalino, forma-se um sabão dispersível na água quando o grupo carboxilo presente no ácido gordo é neutralizado e se torna hidrofílico. O sabão resultante então ajuda na remoção e dispersão do polímero das fibras durante o processo de repolpação. Uma melhor repolpabilidade foi obtida utilizando uma combinação de um ácido gordo tal como ácido esteárico com os polímeros acima descritos. A utilização de muito ácido gordo pode ter efeitos adversos na composição fazendo o artigo revestido ficar inicialmente turvo ou quando posto em contacto com água e pode conduzir a uma adesão fraca da



composição aos produtos fibrosos tal como o papel sendo revestido. A utilização de muito ácido gordo pode também aumentar a espuma durante a repolpação e aumentar o custo da composição.

Outros ingredientes opcionais que podem estar presentes a cerca de 5% em peso ou menos da composição total inclui os pigmentos, conservantes, corantes, agentes redutores da tensão de fissura tais como os copolímeros de etileno-vinilo acetato, e outros aditivos convencionais vulgarmente encontrados em composições de fusão quente para produtos fibrosos.

### **Aplicabilidade industrial**

As composições da presente invenção são simples de produzir. O polímero e ácido gordo a ser utilizados são carregados para o reservatório de mistura equipado com um agitador e aquecido a uma temperatura acima do ponto de fusão do ingrediente com maior ponto de fusão, tipicamente desde cerca 75 °C até cerca de 130 °C, mas inferior que aquela temperatura à qual os ingredientes se degradam. A agitação inicia-se quando os ingredientes estão suficientemente fluidos para permitir a agitação. A temperatura é mantida e a agitação é contínua até a mistura ser homogénea. Outros ingredientes opcionalmente convencionais podem ser adicionados à mistura fluida como é feito vulgarmente para composições de revestimento de fusão quente. Quando a mistura está homogénea, é então arrefecida e colocada num caixa com sulcos ou balde para armazenagem antes da utilização. A composição também pode ser mantida no estado fluido com aquecimento contínuo para expedição ou utilização pouco depois da preparação.

As composições de polímeros de fusão quente/ácido gordo são aplicados utilizando o mesmo tipo de equipamento de revestimento tal como é



convencionalmente utilizado para revestimentos de cera de fusão quente para produtos à base de papel. Esta é uma das vantagens das composições da presente invenção.

Por exemplo, a composição é suficientemente fluida para ser revestida tal como desde cerca de 50 °C até 130 °C para revestimento de cortina. Por exemplo, a composição é adicionada a um reservatório numa máquina de revestimento de cascata convencional para caixas de papel canelado que são colocadas numa correia transportadora em movimento na forma de folhas planas com as suas caneladuras (terminais abertos) viradas para baixo. A cascata ou parede da composição de revestimento fundido é fluxada através dos topos das folhas para que a composição fluida possa revestir ambos os lados das folhas e que também fluxe de algum modo dentro das formações caneladas que formam o interior das folhas de papel canelado. Após passar através da cascata a composição de polímero de fusão quente/ácido gordo, as folhas de cartão canelado passam através duma área de arrefecimento enquanto ar é circulado à volta das folhas revestidas para arrefecer a composição abaixo do seu ponto de fusão e criar um revestimento sólido nas folhas. As folhas revestidas são então removidas da correia transportadora e empilhadas para a secção de montagem em caixas de expedição de cartão canelado. A restante composição de polímero de fusão quente/ácido gordo é recolhido após passar pelas folhas e é recirculado para novas folhas para formar um processo de revestimento de cascata contínuo. Maquinaria de revestimento de cortina também pode ser utilizada. Outra alternativa de método de revestimento de mergulho para revestimentos de fusão quente é descrito na Patente U.S. nº 4,668,536 de Goodell *et al.* referido acima. Deseja-se que os revestidores comerciais tenham tipicamente desde cerca de 30 % até 80 % de revestimento captado nos produtos a serem revestidos.

Após utilização, os produtos de papel revestido podem então ser



repolpados essencialmente utilizando equipamento de repolpação de produtos de papel convencional e técnicas envolvendo a utilização das condições de repolpação de meio aquoso aquecido e pH próximo do neutro até alcalino. . uma base orgânica ou inorgânica tal como hidróxido de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, amónia, fosfato dissódio, borax e aminas orgânicas tais como trietanolamina, isopropilamina ou trietilamina podem ser utilizados para fornecer alcalinidade à solução aquosa utilizada no processo de repolpação com hidróxido de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, e sendo preferidas misturas destes. Bases possuindo capacidades tampão tais como o carbonato de sódio e bicarbonato de sódio são mais preferidas. O pH necessário do meio de repolpação dependo do (a) tipo e quantidade da base utilizada, e (b) do tipo de composição de polímero de fusão quente/ácido gordo utilizada da presente invenção. A vantagem de utilizar uma base com capacidade tampão é que o pH da solução tende para se manter relativamente constante enquanto a quantidade de base presente está em excesso do necessário para neutralização de qualquer ácido ou grupo carboxilo presente. Como é bem conhecido, para bases com capacidade tampão, o pH é característico dessa base particular. Por exemplo, o pH do carbonato de sódio aquoso é cerca de 10-10,5 visto que para bicarbonato de sódio aquoso o pH é cerca de 8-8,5. Devido ao seu baixo valor de pH em solução, o bicarbonato de sódio tem tendência para ser menos prejudicial para fibras de papel do que o carbonato de sódio, mas por último trás uma maior base efectiva de custos para utilização.

Os polímeros contendo monómeros com comprimento de cadeia alquilica mais curta tendem para ter maior solubilidade em água a mais baixos níveis de neutralização dos grupos carboxílos presentes e podem então ser repolpados em soluções aquosas a pH mais baixo (aproximadamente 7,5 até 8,5). Polímeros modificados contendo monoaminas funcionais tais como a taurina reagidos com alguns dos grupos carboxilos presentes tendem para ser repolpáveis



a valores de pH próximos de 7 utilizando água desionizada do que composições de revestimento à base de polímeros não modificados. Alguma quantidade de neutralização é requerida para activar os grupos carboxilo no polímero e no ácido gordo presente na composição de polímero de fusão quente/ácido gordo para separar o revestimento das fibras de papel.

Semelhantemente, produtos feitos por utilização de composições da presente invenção podem ser utilizadas como agentes de impregnação ou ligantes para ligar fibras celulósicas por aquecimento das misturas das fibras e revestimento simultâneo para formar produtos moldados tais como cartões e recipientes após arrefecimento. Tais cartões ou recipientes podem depois ser repolpados da mesma forma como descrito acima para produtos de papel revestido.

Informação adicional relativa com outros revestimentos de fusão quente e suas avaliações podem ser encontradas em WO-A-9503135 atribuída para o mesmo titular de direito tal como a presente invenção.

Os seguintes exemplos são fornecidos para mostrar vários aspectos da presente invenção. A menos que indicado de outra forma, tal como com os polímeros em que as percentagens de monómeros utilizados são expresso em por cento em moles, todas as outras partes e percentagens utilizadas nos seguintes exemplos são em peso. Nos exemplos, tempos vêm descritos em que 3' significa 3 minutos e 20" significa 20 segundos; medidas vêm descritas em que 5 in significa 5 polegadas, 2 cm significa 2 centímetros e 6 mm significa 6 milímetros; pesos são descritos em que 10 g significa 10 gramas e volumes são escritos em que 7 ml significa 7 mililitros e 16 oz significa 16 onças de fluido. "Temperatura ambiente" é cerca de 20 °C.



Várias formas de avaliar resistência à água dos produtos de papel revestidos têm sido desenvolvidos. Algumas vezes o termo "repelência à água" também é utilizado. Para os fins desta invenção, "resistentes à água" ou "composições ou revestimentos resistentes à água" devem significar uma composição utilizada como um revestimento que forneça um revestimento completo ou produtos fibrosos impregnadas com resistência suficiente à água que as propriedades físicas dos produtos fibrosos tais como a resistência física e integridade das fibras não são significativamente degradadas após imersão em água gelada (0 °C) por um período de uma hora. Uma medição é para calcular a percentagem da amostra de produto fibroso revestido em peso após imersão em água gelada (0 °C) por um período de uma hora pesando a amostra de produto fibroso revestido antes e depois do revestimento, então pesando a amostra de produto fibroso revestido após imersão em água, calculando a diferença em peso na amostra de produto fibroso revestido antes e depois da imersão, e dividindo essa diferença pelo peso da amostra de produto fibroso não revestido, e multiplicando por 100 para ter uma diferença de peso em percentagem ("TESTE DE IMERSÃO EM ÁGUA"). Um valor desejável de absorção de água ou ganho de peso pelo TESTE DE IMERSÃO EM ÁGUA não é mais do que cerca de 10 %, uma vez que acima deste valor, a resistência do papel começa a deteriorar-se visivelmente.

Uma medição da resistência à água que não é convincente como o teste uma hora de imersão em água gelada é apenas para colocar simplesmente uma gota de água na superfície do artigo de papel revestido. Este teste também foi utilizado para avaliar a sensibilidade à água das amostras do papel repulpado utilizando o MÉTODO DE REPOLPABILIDADE descrito a seguir. O ângulo de contacto inicial à temperatura ambiente da gotícula de água é anotado e a gotícula é observada durante um período de tempo. Se a gotícula foi completamente absorvida pela amostra do papel em alguns segundos, essa observação e o tempo que levou a ser absorvida foi relatada.



Se a gotícula não foi absorvida rapidamente, uma escala de medida visual foi utilizada para descrever o ângulo de contacto da gotícula de água. Uma medida de ângulo de contacto "elevado" ou "H" indica que a gotícula tem uma forma quase esférica quando vista de lado e a sua altura não é mais que cerca de metade da altura de uma gotícula de água do mesmo volume numa superfície hidrofóbica, resistente à água. Um valor nominal de ângulo de contacto de "médio" ou "M" foi atribuído em que a gotícula tende a expandir pela superfície, mas continua retida uma visível uma forma hemisférica quando vista de lado e tem um peso quase de metade do peso duma gotícula de água do mesmo volume numa superfície hidrofóbica, completamente resistente à água. Um valor nominal de ângulo de contacto de "baixo" ou "L" foi atribuído em que a gotícula não foi completamente absorvida na amostra de papel, mas a superfície foi essencialmente molhada e alargou pela superfície assim o peso da gotícula foi menos que cerca de um quarto do peso de uma gotícula de água do mesmo volume numa superfície hidrofóbica, completamente resistente à água. ("ÂNGULO DE CONTACTO DA ÁGUA").

Existem vários testes para medir a repulpabilidade dos produtos de papel. Alguns métodos utilizam misturadores de cozinha do tipo de corte que podem não reproduzir as condições utilizadas nos equipamentos de repolpação comercial. Para tentar duplicar mais fielmente as condições utilizadas nas operações de repolpação comercial, os seguintes procedimentos foram utilizados em alguns dos exemplos como referido (a seguir "MÉTODO DE REPOLPAÇÃO") com algumas modificações como para pH e natureza da solução de repolpação aquosa como referido nos exemplos.

O MÉTODO DE REPOLPAÇÃO utiliza amostras 3 in por 6 in (7,62 cm por 15,24 cm) 69 libras (31,3 quilogramas) de papel Kraft liner board



(i.e., 69 libras por 1000 pés quadrados ou 31.3 quilogramas por 92,9 metros quadrados) não revestido de cerca de 0,02 in (0,05 cm) de espessura pesando cerca de 4 g ("CARTÃO DE PAPEL") que é revestido por imersão numa composição de polímero de fusão quente/ácido gordo para fornecer aproximadamente 30-80 % de captação de peso de revestimento se possível. A solução aquosa utilizada para repolpação é uma solução 0,025 Molar ("0,025M") de carbonato de sódio (anidro, 2,65 g por litro) a um pH de cerca de 10,4 ("solução de carbonato de sódio aquoso").

O MÉTODO DE REPOLPAÇÃO envolve os seguintes passos:

1. Aquecer a solução de carbonato de sódio aquoso a 75 °C.
2. A amostra de cartão de papel canelado revestido é cortado em pedaços medindo cerca de 0,5 in por 0,5 in (1,27 cm por 1,27 cm).
3. Os pedaços são adicionados a 100 g de solução de carbonato de sódio aquecida e misturada utilizando um misturador de cozinha manual tendo um agitador tipo hélice de duas lâminas com pontas não cortantes, cegas. A mistura é contínua até que a polpa na mistura se torne uniforme (normalmente em cerca de dois minutos). Neste ponto, a mistura contém agora cerca de 4 % de teor de fibra de papel.
4. Diluir a polpa aquosa do passo 3 para 400 g com solução aquosa de carbonato de sódio a 75 °C e misturar um adicional de 30" com o misturador manual enquanto a temperatura da mistura é cerca de 70 °C-75 °C. a mistura agora contém cerca de 1 % teor de fibra de papel.
5. A mistura é então filtrada por sucção utilizando um funil de Buchner de porcelana contendo uma divisória de aço inoxidável 0,25 mm (ilegível ) em lugar de filtro de papel. O filtrado aquoso é guardado e o pH do filtrado é registado.
6. O bolo de polpa filtrado fica na divisória no funil de Buchner (pesando aproximadamente 15-19 g) é removido e diluído a 400 g utilizando uma



solução aquosa de carbonato de sódio do tipo descrito acima e agitada por 15" com a misturadora manual a 70 °C-75 °C.

7. O passo 5 é repetido novamente. O filtrado aquoso é guardado e o pH do filtrado é registado.

8. O bolo de polpa filtrado guardado na divisória do funil de Buchner (pesando aproximadamente 15-19 g) é removido e diluído a 400 g utilizando água desionizada à temperatura ambiente e agitada por 15" com a misturadora manual.

9. Uma centena de gramas de polpa aquosa do passo 8 é diluída para 300 g com água desionizada à temperatura ambiente e agitada por 15" com a misturadora manual. A mistura contém cerca de 0,3 % de teor de fibra de papel. A restante polpa de papel do passo 8 é também guardada em separadamente.

10. A mistura de polpa de papel diluída do passo 9 é filtrada pela divisória como no passo 5 para formar uma folha de papel. A sucção não é começada antes que toda a mistura de polpa seja vertida para dentro do funil. O filtrado aquoso é guardado e o seu pH é registado.

11. Com a folha de papel ainda colada à divisória, a divisória é removida do funil de Buchner. Uma segunda divisória do mesmo tipo é colocada por cima da folha de papel. A junção divisória/papel/divisória é colocado entre duas toalhas de papel.

12. Um copo de metal aço inoxidável de 1000 L é utilizado como rolo compressor para espremer a água da junção divisória/papel/divisória para as toalhas. Este processo é utilizado até que todo o excesso de água seja removido.

13. A folha de papel fica agarrada a uma das divisórias e colocada, o lado da divisória para baixo, num jarro com tampa de metal de 16 oz (473 mL) num prato quente a com a afinação 3 (prato quente Corning ® modelo nº PC-35, 600 watts). Alternativamente, a folha de papel pode ser seca na divisória num forno por 30' a 80 °C ou de outra forma indicada nos seguintes exemplos. O método de secagem foi estabelecido para afectar a permeabilidade e sensibilidade da folha de papel resultante.



Para testar a sensibilidade à água da folha de papel, a gotícula de água é colocada na folha de papel obtida acima. O tempo para a gotícula da água ser completamente absorvida para a folha de papel é medida um total de duas a vinte vezes. A média das medições é registrada. Se uma ou mais gotículas demorarem mais de 25', então a observação é descontínua e o resultado é simplesmente registrado como maior que 25' ("TEMPO DE ABSORÇÃO DA ÁGUA").

A eficiência da repulpabilidade foi medida diluindo 50 mL de polpa aquosa do passo 8 acima para 500 mL com água desionizada num cilindro graduado. A mistura é agitada e observada visualmente para a presença de flocos de papel não polpado utilizando uma escala de nenhum, fraco, moderado, considerável e denso ("EFICIÊNCIA DE REPOLPABILIDADE").

O peso molecular dos polímeros abaixo determinados pelo método de cromatografia líquida de alta pressão utilizando polistireno de peso molecular padrão para medir o peso molecular do valor médio (" $M_n$ ") em daltons, o peso molecular do peso médio (" $M_w$ ") em daltons, a peso molecular da média z (" $M_z$ ") em daltons, o peso molecular da viscosidade média (" $M_v$ ") em daltons.

Os seguintes ingredientes foram utilizados nos exemplos:

POLÍMERO A: um polímero de adição do anidrido maleico e uma mistura de 1-alcenos em cerca de uma razão molar 50:50 de anidrido maleico para 1-alcenos em que os 1-alcenos utilizados eram uma mistura de 50 por cento em moles de 1-decennno e 50 por cento em moles de  $C_{24}$ - $C_{28}$  1-alcenos. Os valores de peso molecular de Polímero A foram:  $M_n$  – 3,090 daltons;  $M_w$  – 12,280 daltons;  $M_z$  – 27,260 daltons e  $M_v$  – 10,910 daltons.



Um polímero de adição de anidrido maleico e uma mistura de 1-alcenos em cerca de razão molar de 50:50 de anidrido maleico para 1-alcenos foi preparado em que os 1-alcenos utilizados eram uma mistura de 20 por cento em moles de 1-octadeceno e 80 por cento em moles de 1-alceno contendo substancialmente desde cerca de 24 a 28 átomos de carbono por molécula. Os valores dos pesos moleculares obtidos para uma carga de um tal polímero foi:  $M_n$  - 2,707;  $M_w$  - 17,230 daltons;  $M_z$  - 68,330 daltons e  $M_v$  - 13,920 daltons. Um polímero desta composição foi modificada por aquecimento do polímero, uma quantidade suficiente de taurino para reagir com 10 por cento em moles de grupos anidrido presentes no polímero, e 1 mole equivalente de água (com base no total de moles do anidrido maleico) à mistura num reactor pressurizado a 150 C com agitação e permitindo reagir o taurino com os grupos carboxilos presentes no polímero até que uma porção considerável de taurino tenha reagido (90', 75 p.s.i.g. (0,52 megaPascal)).

Nos exemplos seguintes, o ácido esteárico era EMERSOL® 132 da Henkel Corp./Emery Division of Cincinnati, OH. Igualmente, nos exemplos, "PARAFINA A foi cera parafina com um ponto de fusão entre 51 °C e 53 °C.

Deverá ser referido que a hidrofiliabilidade do papel repulpado ou artigo de fibroso não é o único critério de avaliação da repulpabilidade dos produtos revestidos. Enquanto a hidrofiliabilidade é desejável, boa repulpabilidade existe se (1) for obtida boa separação das fibras na polpa com pouca ou nenhuma evidência de flocos de papel não polpado remanescente, (2) existe pouca ou nenhuma tendência das fibras separadas para aglomerar na polpa diluída, (3) o papel formado é uniforme e limpo na aparência com pequenas evidências de gordura ou pontos de óleo e imperfeições devido a flocos de não repulpado, e (4)



o equipamento utilizado para conduzir a repolpação é razoavelmente livre de depósitos insolúveis da composição utilizada para revestir os artigos de natureza repolpados. Por exemplo, artigos fibrosos repolpados que são hidrofóbicos na superfície podem continuar a ser utilizados na produção de artigos em que é desejável alguma resistência à água.

#### Exemplos 1-4

Estes exemplos comparativos ilustram várias composições de revestimento como descrito na tabela I bem como um CARTÃO DE PAPEL não revestido incluem como um controlo (exemplo 1). Cada um dos exemplo 2-4 foram fundidos para revestimento de imersão dos dois lados dos CARTÕES DE PAPEL num banho da composição a 70 °C-75 °C ("REVESTIMENTO DE IMERSÃO").

Os cartões de papel não revestidos do exemplo 1 e os cartões de papel revestidos do exemplo 2 foram sujeitos ao MÉTODO DE REPOLPAÇÃO. Durante o processo de repolpação, o pH do filtrado para os exemplos 1 e 2 tinham um média entre 10 e 11 para cada uma das três soluções de lavagem (repolpação). A resistência à água do papel feito de CARTÃO DE PAPEL repolpado foi medido pelo método da gota de água após secagem num prato quente como descrito acima e é registado na tabela II.

O exemplo 3 comparativo envolve revestimento de CARTÕES DE PAPEL com um revestimento consistindo apenas de POLÍMERO B sem qualquer adição de ácido gordo. Devido às altas viscosidades a 115 °C, a captação do revestimento original para 100 % de POLÍMERO B foi inaceitavelmente alto.



Assim, 2,8 g de POLÍMERO B foi dissolvida em 10 g de heptano e revestiu por cima de CARTÃO DE PAPEL absorvido em heptano para permitir resistência à água e repolpabilidade para ser medida num CARTÃO DE PAPEL com um baixo revestimento ganho. Isto ilustra a desvantagem da tentativa de utilizar 100 % de polímero como um revestimento resistente à água para ser aplicado a temperaturas usualmente utilizadas para revestimentos de fusão quente de produtos fibrosos tais como o papel.

Os CARTÕES DE PAPEL revestidos do exemplo 3 foram sujeitos ao MÉTODO DE REPOLPAÇÃO e os valores de pH para as três soluções de lavagens (repolpação) utilizadas foram 10,4, 11,0, e 10,3, respectivamente. A tabela II regista o ÂNGULO DE CONTACTO DA ÁGUA e TEMPO DE ABSORÇÃO DA ÁGUA dos papéis repolpados obtidos após secagem a três diferentes períodos de tempo a três diferentes temperaturas (amostras "A", "B" e "C") para determinar o efeito do tempo de secagem e temperatura na hidrofilicidade do papel repolpado.

O exemplo 4 comparativo envolve a utilização de 100 % de ácido esteárico como uma composição de revestimento de fusão quente em CARTÕES DE PAPEL. Os CARTÕES DE PAPEL do exemplo 4 foram repolpados de acordo com o MÉTODO DE REPOLPAÇÃO, mas foram utilizadas 2,65 g de bicarbonato de sódio por litro de água em vez da solução de carbonato de sódio especificada no MÉTODO DE REPOLPAÇÃO. A tabela II regista o ÂNGULO DE CONTACTO DA ÁGUA e O tempo de absorção da água DOS PAPÉIS REPOLPADOS obtidos após secagem a dois períodos de tempo diferentes a duas temperaturas diferentes (amostras "A", "B" e "C") para determinar o efeito do tempo de secagem e temperatura na hidrofilicidade do papel repolpado.



Tabela I

| Exemplo | Parafina A<br>(%) | Ácido esteárico<br>(%) | Polímero B<br>(%) | Captação de<br>revestimento <sup>1</sup> (%) |
|---------|-------------------|------------------------|-------------------|----------------------------------------------|
| 1       | 0                 | 0                      | 0                 | Sem revestimento                             |
| 2       | 100               | 0                      | 0                 | 52,5                                         |
| 3       | 0                 | 0                      | 100               | 33,1 <sup>2</sup>                            |
| 4       | 0                 | 100                    | 0                 | 65,0                                         |

- 
1. Nesta e nas seguintes tabelas, o aumento da percentagem de peso de uma amostra de CARTÃO DE PAPEL (descrito acima) após revestimento, i.e., peso do revestimento menos o peso inicial de um CARTÃO DE PAPEL, tudo dividido pelo peso inicial do CARTÃO DE PAPEL e multiplicado por 100.
  2. Revestimento de uma solução de solvente como descrito acima.

Tabela II

| Exemplo | Peso do papel<br>repulpado<br>(g) | Tempo de<br>secagem<br>(min) | Temperatura<br>de secagem<br>(°C) | Ângulo de<br>contacto da<br>água <sup>1</sup> | Absorção de<br>água – em<br>tempo <sup>1</sup> |
|---------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 1       | 0,83                              | (2)                          | (2)                               | Nenhum                                        | Imediatamente<br>e absorvida                   |
| 2       | 0,86                              | (2)                          | (2)                               | H                                             | >25'                                           |
| 3A      | 0,86                              | ~16 hr                       | R.T.                              | M                                             | 8"                                             |
| 3B      | 0,80                              | 45                           | 40                                | M                                             | 7,5"                                           |
| 3C      | 0,74                              | 30                           | 80                                | 5-M; 1-L                                      | 185"                                           |
| 4A      | 0,94                              | 45                           | 40                                | L                                             | 5"                                             |
| 4B      | 0,71                              | 30                           | 80                                | L                                             | 45"                                            |

-----

R.T. = temperatura ambiente

1. Os registos parentéricos do ângulo de contacto da água como H = elevado; M = médio e L = baixo. Os valores registados em tempo são uma média de pelo menos dois e até sete medições.
2. Secagem feita num prato quente como descrito.



Para o exemplo 1, os resultados do TESTE DE IMERSÃO EM ÁGUA para CARTÃO DE PAPEL não revestido foram 66,1 % e 78 %, respectivamente, em peso ganho para os duas amostras testadas.

As amostras de CARTÃO DE PAPEL revestidas com exemplo 2 tornaram o CARTÃO DE PAPEL hidrofóbico e resistente à água. Exemplo 2 é um exemplo de um revestimento de cera de fusão quente convencional. O TESTE DE IMERSÃO DE ÁGUA não foi feito no exemplo 2.

Exemplo 3 foi imaginado para ser um revestimento resistente à água também o TESTE DE IMERSÃO EM ÁGUA não foi feito no exemplo 3.

Exemplo 4 deu um valor de ganho de peso inaceitável do TESTE DE IMERSÃO NA ÁGUA de 33,3 % indicando que o exemplo 4 foi inaceitável para utilização como artigo de papel revestido em que o papel deve ficar em contacto com a água. O revestimento de exemplo 4 foi inicialmente muito cristalino e não muito branco na aparência. Após o TESTE DE IMERSÃO DE ÁGUA, o revestimento continuava muito cristalino e indesejavelmente tornou-se muito branco na aparência.

EFICIÊNCIA DE REPOLPABILIDADE: não foram registados flocos de papel não polpado nos exemplos 1 e 2. A presença de flocos de papel não polpado nos exemplos 3 e 4 não foram avaliados.

Acreditou-se que muito pouco material hidrofóbico estava presente nas amostras de papel repulpado revestido com composições da presente invenção. Isto é baseado nas medições feitas em papel repulpado utilizando revestimentos repulpáveis de composições um pouco similares no pedido de



patente copendente entitulado "Polímero de fusão quente repulpável/composições de cera para produtos fibrosos" registado anteriormente. Pensou-se que secagem a altas temperaturas, especialmente num prato quente, pode causar a fusão de qualquer material hidrofóbico presente e surgir à superfície ou expandir-se por toda a amostra de papel repulpado e dar à superfície do papel uma maior aparência hidrofóbica do que a que na realidade possui. O método de secagem em prato quente não é aquele que comercialmente é utilizado, mas é muitas vezes utilizado para avaliação laboratorial de amostras de papel convencional que não tenham sido tornadas resistentes à água. Contudo, composições de cera de fusão quente convencionais não são consideradas repulpáveis. Assim, papéis repulpados de composições da presente invenção podem não se adaptar elas próprias para avaliações utilizando métodos de laboratório desenvolvidos para papéis repulpados feitos de hidrofílicos, amostras de papel não revestido. Esta premissa é suportada pelos resultados observados nos exemplos 3A - 3C e 4A - 4B em que em que diferentes tempos de secagem e temperaturas afectam o TEMPO DE ABSORÇÃO DA ÁGUA observado. Temperaturas de secagem mais elevadas tendem para produzir amostras de papel que exibem ângulos de contacto da água mais elevados e tempos de absorção de água mais longos apesar de menor quantidade de material hidrofóbico na composição de revestimento. Este efeito deve ser lembrado na avaliação dos exemplos deste assunto.

Acredita-se que amostras de papel repulpado feitas de produtos de papel revestido com composições da presente invenção possam ser utilizadas satisfatoriamente para a produção de produtos de papel reciclado tais como caixas de papel canelado sob condições de secagem convenientes.

#### Exemplos 5-8

Estes exemplos demonstram a utilização de vários níveis de



POLÍMERO A em composições da presente invenção. A tabela III regista as composições utilizadas e captação de revestimento em CARTÃO DE PAPEL utilizando REVESTIMENTO DE IMERSÃO (duas amostras de cada foram revestidas e designadas "A" e "B"). Exemplos 5, 6 e 8 foram preparados e avaliados ao mesmo tempo enquanto que o exemplo 7 foi preparado e avaliado numa altura diferente. Os resultados do TESTE DE IMERSÃO NA ÁGUA decorridos nas amostras "B" também foram registado na tabela III.

Tabela III

| Exemplo | Ácido esteárico<br>(%) | Polímero A<br>(%) | Captação de<br>revestimento<br>(%) | Teste de imersão<br>na água<br>(%) |
|---------|------------------------|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 5A      | 95                     | 5                 | 63,0                               | --                                 |
| 5B      | 95                     | 5                 | 64,9                               | 6,5                                |
| 6A      | 90                     | 10                | 66,5                               | --                                 |
| 6B      | 90                     | 10                | 67,8                               | 2,5                                |
| 7A      | 75                     | 25                | 64,7                               | --                                 |
| 7B      | 75                     | 25                | 64,6                               | 3,4                                |
| 8A      | 50                     | 50                | 143,9                              | --                                 |
| 8B      | 50                     | 50                | 145,5                              | 0,2                                |

Com base nos valores do TESTE DE IMERSÃO NA ÁGUA do peso ganho para captação de água, o exemplo 5 é marginalmente aceitável com um ganho de 6,5 % em peso enquanto que o ganho de água baixou com o aumento dos níveis de polímero. Contudo, isto é deslocado pelo facto de que a viscosidade da composição do revestimento a uma dada temperatura de revestimento também aumente com o aumento dos níveis de polímero. O exemplo 8 de REVESTIMENTO DE IMERSÃO deu elevados valores de captação de revestimento porque a composição era bastante viscosa à temperatura de revestimento de 70 °C – 75 °C.



Anteriormente ao TESTE DE IMERSÃO NA ÁGUA, o revestimento do exemplo 5B tem uma aparência brilhante, rugoso, e sarapintado com pontos brancos. Muito poucas diferenças no exemplo 5B foram observadas imediatamente após o TESTE DE IMERSÃO NA ÁGUA excepto que foi registado um pouco mais de branqueamento no revestimento.

Anteriormente ao TESTE DE IMERSÃO NA ÁGUA, o revestimento do exemplo 6B era um pouco menos brilhante que o exemplo 5B e tinha uma aparência rugosa e sarapintada com pontos branco. Foram observadas poucas diferenças no exemplo 6B imediatamente após o TESTE DE IMERSÃO NA ÁGUA excepto um pouco mais de branqueamento no revestimento foi registado.

Anteriormente ao TESTE DE IMERSÃO NA ÁGUA, o revestimento de CARTÃO DE PAPEL do exemplo 7B tinha uma aparência escura, uniforme. O exemplo 7B ficou sarapintado com zonas de manchas descoloradas imediatamente após o TESTE DE IMERSÃO NA ÁGUA.

Anteriormente ao TESTE DE IMERSÃO NA ÁGUA, o revestimento do exemplo 8B ficou liso, livre de brancura excepto para o revestimento agarrado na base do revestimento do CARTÃO DE PAPEL em que o revestimento escoou para baixo durante o arrefecimento, e não era brilhante. Nenhuma mudança foi observada no exemplo 8B imediatamente após o TESTE DE IMERSÃO NA ÁGUA.

Imediatamente após o TESTE DE IMERSÃO NA ÁGUA, o revestimento do exemplo 8 rachou quando o CARTÃO DE PAPEL revestido torceu enquanto os exemplos 5B e 6B não racharam e apenas embranqueceram com uma torcedela severa.



A tabela IV regista os resultados da sujeição das séries "A" de CARTÃO DE PAPEL revestido descritos na tabela III ao MÉTODO DE REPOLPAÇÃO, excepto uma solução de lavagem (repolpação) de 4,2 g de bicarbonato de sódio por litro de água foi utilizada para os exemplos 5A, 6A e 8A e a repolpação foi executada utilizando uma solução de lavagem a 65 °C em vez da temperatura estabelecida de 75 °C no MÉTODO DE REPOLPAÇÃO. Os valores de pH para a primeira solução de lavagem (repolpação) utilizada no MÉTODO DE REPOLPAÇÃO para estes exemplos foram entre 7,12 e 7,74. Duas folhas de papel foram feitas de cada exemplo e são designadas "C" e "D".

O exemplo 7 foi repolpado de acordo com o MÉTODO DE REPOLPAÇÃO os valores de pH para estas três soluções de lavagem foram 9,15, 10,25 e 8,95, respectivamente. Apenas uma folha de papel repolpado foi feita e avaliada como exemplo 7C.

Tabela IV

| Exemplo | Peso de papel<br>(g) | Tempo de<br>secagem<br>(min) | Temperat.<br>de secagem<br>(°C) | Ângulo de<br>contacto de<br>água | Tempo de<br>absorção da<br>água |
|---------|----------------------|------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 5C      | NR                   | 30                           | 80                              | L a M <sup>1</sup>               | 12'                             |
| 5D      | NR                   | 30                           | 80                              | L a M <sup>1</sup>               | 12'                             |
| 6C      | NR                   | 30                           | 80                              | L a M                            | 4'                              |
| 6D      | NR                   | 30                           | 80                              | L a M                            | 6'                              |
| 7C      | 0,93                 | (2)                          | (2)                             | Muito baixo                      | Menos que<br>2"                 |
| 8C      | NR                   | ~16 hr                       | 80                              | M                                | >25'                            |
| 8D      | NR                   | ~16 hr                       | 80                              | M                                | >25'                            |

-----  
"NR" – não registado

1. A gotícula expande-se mais na absorção para o CARTÃO DE APEPL que o observado para os exemplos 6 e 8.
2. Secagem feita em prato quente como descrito acima.



Durante a repolpação dos exemplos 5C e 5D, foi observada uma espuma fina, mas a polpa misturou bem com a água. EFICIÊNCIA DE REPOLPABILIDADE: flocos de papel não repulpado contendo uma larga gama de tamanhos foi observada numa quantidade de pouco a médio. Nenhum resíduo de espuma foi deixado no misturador.

Exemplos 6C e 6D repulpados essencialmente do mesmo modo e essencialmente com os mesmos resultados observados para os exemplos 5C e 5D acima, mas contendo ligeiramente menos espuma e o CARTÃO DE PAPEL foi ligeiramente mais fácil de repolpar.

Uma vasta quantidade de espuma foi registrada para o exemplo 7C anteriormente à primeira lavagem. Para remover alguma da espuma, o bolo filtrado de polpa do exemplo 7C foi lavado com cerca de 10 a 25 gramas de água desionizada após a primeira e segunda lavagens.

Exemplos 8C e 8D criaram espuma durante a repolpação, mas foram caracterizados como sendo mais viscoso e muito cremoso mais que espumoso. A "espuma" não era expansiva, mas espessa, e causou alguns problemas durante a primeira filtração em que o produto obstruiu o filtro. O bolo de filtrado foi difícil de remover e a folha de papel aderiu muito suavemente à divisória. De outro modo, as características de repolpabilidade foram semelhantes àquelas observadas para os exemplo 6C e 6D. não aderiram resíduos insolúveis ao equipamento de repolpação. Alguma "espuma" foi deixada no equipamento tal como nos copos. A "espuma" não ficou colada e saiu com uma lavagem com água.

Exemplos 5 e 8 deixaram o papel repulpado com as superfícies



muito mais hidrofólicas também o exemplo 8 foi seco por um período de tempo mais longo num forno a 80 °C antes de serem avaliados. Papel repulpado do exemplo 8 era rasoavelmente hidrofílico. O exemplo 7, repulpado sob condições de pH mais elevado que nos outros exemplos nestas séries, era muito hidrofílica. Alguma espuma foi registada para estas composições desde que cada uma contenha pelo menos 50 % de ácido esteárico que era provavelmente vertido dentro do sabão de estearato de sódio durante o processo de repolpação.

#### Exemplos 9 – 10

Nestes dois exemplos, a repolpação do CARTÃO DE PAPEL revestido com as composições dos exemplos 7 e 8 acima foi novamente repetida. As experiências decorreram lado a lado utilizando bicarbonato de sódio aquoso 0,025M (,2 g de bicarbonato de sódio por litro de água desionizada) tal como o meio de lavagem de repolpação. O exemplo 9 corresponde à composição do exemplo 7 e exemplo 10 corresponde à composição do exemplo 8.

Dois CARTÕES DE PAPEL para o exemplo 9 foram revestidos por REVESTIMENTO DE IMERSÃO e cada um tinha uma captação de revestimento de 77,3 %. O primeiro CARTÃO DE PAPEL para o exemplo 10 foi revestido por REVESTIMENTO DE IMERSÃO e tinha uma captação de revestimento de 141,2 % mesmo embora o revestimento não tenha coberto completamente o CARTÃO DE PAPEL. O segundo CARTÃO DE PAPEL para o exemplo 10 foi revestido por REVESTIMENTO DE IMERSÃO a 80 °C e tinha uma captação de revestimento de 132,5 %.

Cada CARTÃO DE PAPEL revestido foi sujeito ao PROCESSO DE REPOLPAÇÃO, mas utilizando a solução de bicarbonato de sódio aquoso 0,025 M referida acima e a repolpação foi conduzida a 65 °C. O pH do primeiro



filtrado da solução de lavagem de repolpação era 7,47 para os exemplos 9A e 9B e 7,37 para os exemplos 10A e 10B. os resultados estão sumarizados na tabela V a seguir.

Tabela V

| Exemplo | Tempo de secagem (min) | Temperatura de secagem (°C) | Ângulo de contacto da água | Tempo de absorção da água   |
|---------|------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 9A      | 30                     | 80                          | L a M <sup>1</sup>         | 24' a >25' <sup>1</sup>     |
| 9B      | 30                     | 80                          | L a M <sup>1</sup>         | 9', 20" a >25' <sup>1</sup> |
| 10A     | 30                     | 80                          | M                          | >25'                        |
| 10B     | 30                     | 80                          | M                          | >25'                        |

- 
1. Gama de valores mais elevados e mais baixos para um total de cinco pontos medidos.

Durante a repolpação dos exemplos 9A e 9B, uma significativa quantidade de espuma muito viscosa foi referida. A dispersibilidade da polpa era boa durante todo o procedimento. Foi necessário algum redemoinho da polpa para fazer a folha de papel repulpado do exemplo 9B. o equipamento foi essencialmente limpo e liberto de espuma. Alguns flocos do que deveria ter sido papel não repulpado foi registado após diluição da polpa em água, mas estes eram de natureza muito fina e poderiam ter sido bolhas minúsculas de espuma. O processo de repolpação abrandou após a espuma começar a formar e as últimas peças de CARTÃO DE PAPEL foram difíceis de assimilar. A repulpabilidade destes exemplos foram julgados moderados. No teste de EFICIÊNCIA DE REPOLPABILIDADE, flocos moderados de papel não repulpado foi observado, mas alguns eram muito grandes. A polpa diluída tendeu para depositar no fundo do recipiente. Não foi registada adesão da folha de papel à divisória.

Durante a repolpação dos exemplos 10A e 10B, uma quantidade muito grande de espuma foi registada contendo uma consistência de creme de barbear corrido que quase entupiu o filtro. A dispersibilidade da polpa foi julgada boa. Na EFICIÊNCIA DE REPOLPABILIDADE, estas amostras tiveram parecer quase como as do exemplo 9, mas os flocos ligeiramente mais pequenos no tamanho. Uma quantidade insignificante de depósitos foram encontrados no equipamento de repulpação. As folhas de papel repulpado tiveram adesão à divisória. A polpa diluída com água desionizada (teste de EFICIÊNCIA DE REPOLPABILIDADE) teve tendência para depositar no fundo do recipiente com a mesma extensão referida para o exemplo 9. Após alguns dias, a polpa diluída de ambos os exemplos 9 e 10 tiveram tendência para formar sedimento tipo depósito no fundo do recipiente.

A presença de pontos de gordura ou de óleo foi registada em cada uma das amostras de papel repulpado.

Lisboa, 10 de Julho de 2000



JORGE CRUZ  
Agente Oficial da Propriedade Industrial  
RUA VICTOR CORDON, 14  
1200 LISBOA



## REIVINDICAÇÕES

1. Uma composição de polímero de fusão quente/ácido gordo que é dispersível num meio aquoso aquecido tendo um pH numa gama de 7,1 a 13 e consistindo essencialmente de

A. desde 5 % a 50 % em peso com base no peso total da composição de pelo menos um polímero de adição seleccionado do grupo consistindo de

(i) um polímero de desde 5 a 95 por cento em moles de pelo menos um monómero ácido monocarboxílico etilénico insaturado contendo um grupo carboxilo livre e desde 5 a 95 por cento em moles de pelo menos um monómero adicional etilénicamente insaturado,

(ii) um polímero de desde 50 a 95 por cento em moles de pelo menos um monómero ácido monocarboxilo etilénico insaturado seleccionado de um grupo consistindo de um ácido etileno-1,2-dicarboxílico contendo dois grupos carboxilos livres e um anidrido ácido etileno-1,2-dicarboxílico na forma de um grupo anidrido, e desde 5 a 50 por cento em moles de pelo menos um monómero adicional etilénico insaturado, e

(iii) um polímero de um total de 5 a 95 por cento em moles de pelo menos um dos monómeros ácidos monocarboxilos etilénico insaturados e pelo menos um dos monómeros dicarboxílicos etilénico insaturados e desde 5 a 95 por cento de pelo menos um monómero adicional etilénico insaturado,

em que o monómero adicional etilénico insaturado é seleccionado desde o grupo consistindo de 1-alcenos contendo desde 4 a 60 átomos de carbono; alquilvinilo éteres contendo um grupo éter alquilo de desde 8 a 60 átomos de carbono, e acrilatos de alquilo ou metacrilatos de alquilo contendo um grupo alquilo de desde cerca de 8 a 60 átomos de carbono, e

B. desde 50 % a 95 % em peso com base no peso total da composição de pelo menos um ácido gordo seleccionado desde o grupo consistindo de ácidos



gordos sintéticos ou naturais desde 12 a 48 átomos de carbono, em que o ácido gordo é compatível com o polímero e em que a composição é um sólido a 20 °C, mas começa a ser fluido entre 50 °C e 95 °C.

2. Uma composição de acordo com a reivindicação 1, em que o monómero adicional etilénico insaturado contem, em adição aos monómeros especificados, mais de 50 por cento em moles desse polímero de outros monómeros adicionais etilénico insaturados.
3. A composição como reivindicado cada uma das reivindicações 1 e 2 em que o polímero é um polímero de adição de desde 50 a 95 por cento em moles de um ácido etileno-1,2-dicarboxílico ou um anidrido ácido etieno-1,2-dicarboxílico e desde 5 a 50 por cento em moles de pelo menos um monómero insaturado seleccionado desde o grupo consistindo de 1-alcenos contendo desde 4 a 60 átomos de carbono.
4. A composição como reivindicada na reivindicação 3, em que o monómero insaturado no polímero é seleccionado desde o grupo consistindo de 1-alcenos contendo desde 10 a 28 átomos de carbono.
5. Uma composição como reivindicada na reivindicação 3, em que 1 por cento em moles a 90 por cento em moles do total de grupos carboxílicos contribuem para o polímero pelo monómero ácido monocarboxílico ou pelo monómero ácido dicarboxílico são reagidos com compostos seleccionados desde o grupo consistindo de monoálcoois substituídos ou não substituídos contendo grupos alquilo de desde 1 a 48 átomos de carbono e mono aminas primárias ou secundárias substituídas ou não substituídas contendo grupos alquilo de desde 1 a 30 átomos de carbono.



6. A composição como reivindicado na reivindicação 3, em que o ácido gordo é seleccionado desde o grupo consistindo de ácidos gordos contendo desde 16 a 22 átomos de carbono.
7. A composição como reivindicado em qualquer uma das reivindicações 1 a 6 compreendendo desde 10 % a 30 % do polímero e desde 70 % a 90 % do ácido gordo.
8. A composição como reivindicado em qualquer uma das reivindicações 1 a 6 compreendendo desde 10 % a 25 % do polímero e desde 75 % a 90 % do ácido gordo.
9. A composição como reivindicado em qualquer uma das reivindicações 3 a 6 compreendendo desde 10 % a 30 % do polímero e desde 70 % a 90 % do ácido gordo.
10. A composição como reivindicado em qualquer uma das reivindicações 3 a 6 compreendendo desde 10 % a 30 % do polímero e desde 75 % a 90 % do ácido gordo.
11. A composição como reivindicado na reivindicação 4, em que a composição compreende desde 10 % a 25 % do polímero e desde 75 % a 90 % de ácido gordo e o ácido gordo tem desde 16 a 22 átomos de carbono.
12. A composição como reivindicado na reivindicação 11 em que o ácido gordo é o ácido esteárico.
13. A composição como reivindicado na reivindicação 5, em que o composto é taurino.



14. Uma folha de papel tornada resistente à água e repulpável num meio aquoso aquecido tendo um pH desde 7,1 a 13 como resultado de ser revestida com a composição da reivindicação 1.
15. Um recipiente de cartão de papel tornado resistente à água e repulpável num meio aquoso aquecido tendo um pH desde 7,1 a 13 como resultado de ser revestido com a composição da reivindicação 1.
16. Um recipiente de papel canelado tornado resistente à água e repulpável num meio aquoso aquecido tendo um pH desde 7,1 a 13 como resultado de ser revestido com a composição da reivindicação 1.
17. Um artigo fibroso tornado resistente à água e repulpável num meio aquoso aquecido tendo um pH desde 7,1 a 13 como resultado de ser impregnado com a composição da reivindicação 1.
18. Um método para tornar artigos de papel resistentes à água que compreende os passos de
- aquecimento da composição da reivindicação 1 até se tornar fluida,
  - aplicação a um artigo fibroso de uma quantidade da composição fluida aquecida que é eficaz para o tornar resistente à água, e
  - permitir à composição arrefecer até à temperatura ambiente para formar um artigo fibroso revestido contendo um revestimento sólido que seja removível com a exposição do artigo fibroso revestido a um meio aquoso aquecido tendo um pH desde 7,1 a 13.
19. O método da reivindicação 18 em que o artigo fibroso de papel é uma folha de papel.



20. O método da reivindicação 18, em que o artigo fibroso de papel é um artigo de cartão de papel.

21. O método da reivindicação 18, em que o artigo fibroso de papel é um artigo de papel canelado.

22. Uma folha de papel tornada resistente à água e repulpável num meio aquoso aquecido tendo um pH desde 7,1 a 13 como resultado de ser revestida com a composição da reivindicação 3.

23. Um recipiente de cartão de papel tornado resistente à água e repulpável num meio aquoso aquecido tendo um pH desde 7,1 a 13 como resultado de ser revestido com a composição da reivindicação 3.

24. Um recipiente de papel canelado tornado resistente à água e repulpável num meio aquoso aquecido tendo um pH desde 7,1 a 13 como resultado de ser revestido com a composição da reivindicação 3.

25. Um artigo fibroso tornado resistente à água e repulpável num meio aquoso aquecido tendo um pH desde 7,1 a 13 como resultado de ser impregnado com a composição da reivindicação 3.

26. Um método para tornar artigos de papel resistentes à água que compreendem os passos de

aquecimento da composição da reivindicação 3 até se tornar fluida,

aplicação a um artigo fibroso de uma quantidade da composição fluida aquecida que é eficaz para o tornar resistente à água, e

permitir à composição arrefecer até à temperatura ambiente para formar

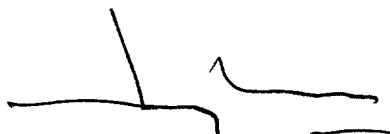
um artigo fibroso revestido contendo um revestimento sólido que seja removível com a exposição do artigo fibroso revestido a um meio aquoso aquecido tendo um pH desde 7,1 a 13.

27. O método da reivindicação 26, em que o artigo fibroso de papel é uma folha de papel.

28 O método da reivindicação 26, em que o artigo fibroso de papel é um artigo de cartão de papel.

29 O método da reivindicação 26, em que o artigo fibroso de papel é um artigo de papel canelado.

Lisboa, 10 de Julho de 2000



**JORGE CRUZ**  
Agente Oficial da Propriedade Industrial  
RUA VÍCTOR CORDON, 14  
1200 LISBOA