



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 318 413**

51 Int. Cl.:
C09D 131/04 (2006.01)
C09J 131/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05028600 .4**
96 Fecha de presentación : **28.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1679353**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.07.2006**

54 Título: **Proceso para la fabricación de cajas de cartón.**

30 Prioridad: **05.01.2005 US 29292**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2009

73 Titular/es: **Wacker Chemical Corporation**
3301 Sutton Road
Adrian, Michigan 49221-9397, US

72 Inventor/es: **Lorenz, Randolph John;**
Daniels, Christian Leonard y
Rabasco, John Joseph

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

ES 2 318 413 T3

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

ES 2 318 413 T3

DESCRIPCIÓN

Proceso para la fabricación de cajas de cartón.

5 Antecedentes de la invención

Los envases de cartón y las cajas de cartón ondulado se han utilizado en una amplia variedad de aplicaciones tales como el empaquetado de productos alimenticios y de bienes de consumo, por ejemplo, cajas de cereales, alimentos precocinados y congelados. Típicamente, los envases de cartón y las cajas de cartón ondulado se construyen de cartón liso o cartón ondulado en el que una tapa plana se dobla y se pega a las partes asociadas de la tapa de cartón o de cartón ondulado para formar un envase. La presión se mantiene en las partes preseleccionadas y asociadas de la caja formada durante un tiempo suficiente para que el adhesivo se seque o se fije. Típicamente, es necesario además pegar la tapa y el fondo del envase o caja una vez montados según las condiciones mencionadas anteriormente.

Para facilitar el proceso de sellado, se han aplicado adhesivos termoplásticos y termofusibles a los envases y cajas por medios tales como chorro de pulverización, rodillo o rueda de impresión. En muchas situaciones el adhesivo se precalienta mediante chorros de aire caliente para ablandar y hacer el adhesivo pegajoso para ayudar al sellado. Además, se han utilizado adhesivos termoendurecibles, para facilitar el sellado con curado llevado a cabo por aplicación de calor.

La utilización *in situ* de adhesivos al envase o la tapa de la caja o al contenedor una vez montado ha creado numerosos problemas de proceso, que dan lugar habitualmente a retrasos de funcionamiento y a problemas de mantenimiento. Los adhesivos termofusibles, que se aplican en forma fundida a las partes preseleccionadas de la tapa de la caja, tienen desventajas por muchas razones. Los termofusibles, son típicamente adhesivos termoplásticos 100 por cien sólidos, basados habitualmente en polímeros de etileno-acetato de vinilo, y es necesario que se calienten entre 250-350°F antes de ser aplicados a la superficie de una caja. Debido a las temperaturas elevadas para la aplicación de los adhesivos termofusibles, existen habitualmente problemas de salud, que son resultado de quemaduras y de olores. Además, existen problemas significativos con respecto al almacenaje, y los sistemas de entrega para los adhesivos termofusibles y el mantenimiento de éstos.

Los adhesivos de endurecimiento en frío se han utilizado en la formación y sellado de cajas pero estos también presentan problemas. Éstos son el endurecimiento lento y habitualmente incompatible con la elevada velocidad de producción requerida en el empaquetado de los productos alimenticios. Habitualmente, los sistemas poliméricos de sellado por calor 100 por cien sólidos y acuosos no se activan bien y muchos requieren además una temperatura de activación demasiado elevada. Además, las láminas de material de cartón enrolladas recubiertas con estos adhesivos tienden a bloquearse (pegarse) entre ellas antes de que puedan ser conformadas en el proceso de ensamblaje de la caja y ser selladas en caliente.

Los artículos y las patentes siguientes son representativos de métodos para formar cajas:

El documento EP 0017678 A1 da a conocer la formación de una caja resistente al calor recubriendo, como mínimo, una de las superficies de la caja con un adhesivo termoendurecible activado con calor y, a continuación, pulverizando una emulsión adhesiva en base agua, por ejemplo, una emulsión acuosa de acetato de polivinilo en las superficies recubiertas. La caja que tiene la superficie recubierta de adhesivo en base acuosa se calienta con una corriente de aire caliente, como mínimo, para secar parcialmente el adhesivo en base acuosa. A continuación, las superficies de la caja se ponen en contacto una con la otra, y se aplica una presión durante un tiempo suficiente para sellar juntas las superficies de contacto. Se da a conocer que la combinación del adhesivo termoendurecible y del adhesivo en base acuosa permite que las superficies de unión de la caja se sellen rápidamente mediante el aparato automático de sellado de cajas.

La patente de EE.UU. 4.490.129 da a conocer la formación de cajas en la que se aplica un adhesivo en base acuosa, por ejemplo, acetato de polivinilo en forma de aerosol atomizado sobre las piezas seleccionadas de la caja y después se seca parcialmente. A continuación, el panel que se sellará se presiona conjuntamente mediante el troquel y la matriz en la fabricación de la caja.

La patente de EE.UU. 5.228.272 da a conocer la fabricación de cajas de alimentos de cartón plegado que tienen un recubrimiento de polímero en la superficie interior y los motivos gráficos de ventas en una superficie exterior recubierta de arcilla sustancialmente sin plastificar. Se aplica una emulsión de polímero en base acuosa, tal como una emulsión de etileno/acetato de vinilo por medio de una prensa a las áreas seleccionadas de la tapa de la caja. Se da a conocer en la patente la utilización de un recubrimiento completo de una película continua de un polímero tal como polietileno, polipropileno y similares para proteger contra la penetración de la humedad. Un adhesivo en base acuosa (Adcote) se solubiliza por modificación ácida y se ajusta su viscosidad mediante emulsificación en agua y se aplica mediante una prensa en partes seleccionadas y después se ponen en contacto con una corriente de aire caliente y se presionan conjuntamente para fundir las superficies.

El documento US 2004/0155238 da a conocer una máquina de fabricación de papel que comprende medios para depositar un adhesivo reactivable sobre una localización predeterminada de un material de reserva.

ES 2 318 413 T3

Características de la invención

La presente invención se refiere a una mejora en un proceso para formar una caja de cartón. El proceso básico comprende aplicar un adhesivo de base acuosa a las partes seleccionadas de una tapa de una caja de cartón obtenida de una materia prima para cartón, secar el adhesivo, doblar las partes seleccionadas de la tapa de la caja recubierta de adhesivo en partes asociadas de la tapa de cartón y el sellado por calor de las partes seleccionadas y asociadas para la formación de la caja. La mejora en el proceso de formación caja comprende:

la aplicación de dicho adhesivo en base acuosa a las partes seleccionadas de dicha materia prima para cartón de un adhesivo semi-cristalino de acetato de vinilo/etileno formado por polimerización en emulsión y que tiene

(a) un punto de fusión cristalino (T_m) que varía de 35 a 110°C, preferentemente de 50 a 90°C; medido a una velocidad de calentamiento de 20°C/minuto y,

(b) un módulo de tracción en almacenaje de, como mínimo 1×10^4 dinas/cm² a 115°C medido a 6,28 rad/s. Además, el adhesivo de acetato de vinilo/etileno polimerizado en emulsión debe tener (c) un calor de fusión cristalino (ΔH_f) que varía de 5 a 100 julios por gramo (J/g), preferentemente de 15 a 70 J/g; (d) una temperatura de transición vítrea (T_g) de +25°C a -40°C, aproximadamente, y (e) no presente bloqueo a temperaturas de 75°C, aproximadamente o menores; típicamente a temperaturas de 50°C o menores.

Se pueden obtener ventajas significativas utilizando una materia prima para cartón que tiene el adhesivo de acetato de vinilo/etileno preaplicado sobre la misma y entre éstas se incluyen:

un equilibrio excelente de la resistencia al bloqueo y flujo rápido a presiones y temperaturas suficientemente bajas para ser utilizados fácilmente como materiales sellables por calor para sistemas de cierre útiles en cajas de envasado y cajas de cartón ondulado;

la capacidad de eliminar los problemas de la utilización *in situ* de los adhesivos termofusibles, tales como bloqueo del inyector, quemaduras, etc.;

la capacidad de producir los cajas de cartón que tienen partes selladas resistentes a la delaminación debido a la humedad;

la capacidad de llevar a cabo una adherencia excelente al material sin recubrimiento y a las superficies de cartón recubiertas, y de unir estas superficies en un amplio intervalo de temperaturas; y,

la capacidad de llevar a cabo la adherencia de las superficies de la cartón a presiones y temperaturas más bajas que las emulsiones de copolímero de acetato de vinilo-etileno convencionales de igual resistencia al bloqueo.

Descripción detallada de la invención

En la fabricación de materia prima para cartón recubierta de adhesivo preaplicado para la fabricación de cajas, se aplica un adhesivo a las partes seleccionadas del cartón y el adhesivo se seca formando de este modo una materia prima preaplicada para cartón. Esta materia prima, a continuación, se enrolla para almacenaje y se envía a los fabricantes de cajas. En el proceso de fabricación de cajas, la materia prima preaplicada para cartón se desenrolla y se obtienen de la misma las tapas de las cajas. Las piezas preseleccionadas de la tapa de la caja que tienen el adhesivo aplicado a las mismas se doblan en las partes asociadas de la tapa de la caja. A continuación, las piezas seleccionadas y asociadas se mantienen en contacto y se calientan, típicamente, por medio del aire caliente para activar el adhesivo de sellado por calor y para sellar las piezas seleccionadas y asociadas de la caja. Otros medios, conocidos en la técnica, se pueden utilizar para activar el adhesivo de sellado por calor; por ejemplo, energía, infrarrojo, y microondas radiantes. Alternativamente, las tapas de cartón se pueden formar de la materia prima para cartón y del adhesivo aplicado a la misma. El adhesivo se seca y se forma la caja a partir de las mismas como se describe anteriormente.

El adhesivo de sellado por calor utilizado en la formación de la materia prima preaplicada para cartón es crítico para el proceso mejorado y proporciona la capacidad de alcanzar algunas de las ventajas mencionadas anteriormente. El adhesivo de sellado por calor utilizado en la materia prima para cartón recubierta de adhesivo preaplicado mejorado es una emulsión en base acuosa semi-cristalina de copolímero de acetato de vinilo-etileno, en el que el polímero contiene segmentos cristalinos de etileno. Los adhesivos de sellado por calor están preparados mediante la polimerización directa en emulsión en base acuosa de radicales libres de acetato de vinilo y de etileno y, opcionalmente otros comonomeros. Los polímeros semi-cristalinos de emulsión en base acuosa utilizados en la formación de la materia prima preaplicada para cartón tienen (a) a punto de fusión cristalino (T_m) que varía de 35 a 110°C, preferentemente de 50 a 90°C; medido a una velocidad de calentamiento de 20°C/minuto y, (b) un módulo de tracción en almacenaje de, como mínimo, 1×10^4 dinas/cm² a 115°C medido a 6,28 rad/s. Además, deben tener (c) un calor de la fusión cristalino (ΔH_f) que varía de 5 a 100 J/g, julios por gramo (J/g), preferentemente de 15 a 70 J/g; (d) una temperatura de transición vítrea (T_g) de +25°C a aproximadamente -40°C, y (e) no presenten bloqueo a temperaturas de aproximadamente 75°C o menores; típicamente a temperaturas de 50°C o menores.

ES 2 318 413 T3

Las emulsiones en base acuosa de polímero contienen segmentos cristalinos que son resultado de enlaces de etileno y se preparan por polimerización en emulsión de acetato de vinilo y de etileno, preferentemente con un monómero carboxílico, en presencia de un sistema estabilizante que comprende esencialmente, como mínimo, un tensoactivo o un coloide protector celulósico en combinación con un tensoactivo. Se puede utilizar un proceso de relativamente baja presión, es decir, menos de 2000 psig (13.891 KPa), preferentemente de aproximadamente 1000 (6.996 KPa) a aproximadamente 2000 psig (18.891 KPa) para llevar a cabo la polimerización.

Las emulsiones de polímero de base acuosa de la presente invención se basan en acetato de vinilo y etileno con un nivel de unidades de acetato de vinilo polimerizadas que varía del 15 al 90% en peso de polímero y un nivel de unidades de etileno polimerizadas que varía del 10% al 85% en peso; preferentemente acetato de vinilo del 25 al 80 por ciento en peso y etileno del 20 al 75% en peso; y más preferentemente acetato de vinilo del 35 al 75% en peso y etileno del 25 al 65% en peso. Una realización preferente de esta emulsión de polímero de base acuosa comprende del 30 al 50% en peso de acetato de vinilo y del 50 al 70% en peso de etileno. La distribución de acetato de vinilo y de etileno en el copolímero contribuye a otros parámetros del polímero, es decir, la T_g , T_m , ΔH_f , y el elevado módulo de tracción en almacenaje a elevada temperatura.

Un componente adicional para aumentar de forma mantenida la adherencia de los polímeros para la aplicación de sellado por calor preaplicada reside en la incorporación de un ácido carboxílico. Entre estos ácidos carboxílicos se incluyen los ácidos alquenoicos C_3 - C_{10} , tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, y ácido isocrotonico, y los ácidos alquenoídicos C_4 - C_{10} alfa, beta insaturados, tales como el ácido maleico, el ácido fumárico, y el ácido itacónico. Típicamente, estos ácidos se incorporan en una cantidad del 0,2 al 10% en peso y preferentemente del 0,5 al 5% en peso. Los polímeros de ejemplo para aplicaciones de sellado por calor tienen un contenido de acetato de vinilo del 15 al 80%, el contenido de etileno del 20 al 85%, y el nivel de ácido carboxílico del 0 al 5% en peso del polímero.

Entre otros monómeros que se pueden polimerizar en emulsión en el polímero, generalmente en cantidades pequeñas, se incluyen, sin que constituyan limitación, un éster de alquilo vinilo C_1 a C_{15} , un acrilato de alquilo C_1 a C_{15} o un metacrilato de alquilo C_1 a C_{15} , tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, y (met)acrilato de 2-etilhexilo, un (met)acrilato de hidroxialquilo C_1 a C_6 , por ejemplo, (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo, un maleato de alquilo C_1 a C_{15} , un fumarato de alquilo C_1 a C_{15} , ácido acrílico, ácido metacrílico. Amidas de N-metilol, éteres de ácidos alcanoicos C_1 - C_4 de las amidas de N-metilol y alilcarbamatos, tales como acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N-metilol acrilamida, N-metilol metacrilamida, N-metilol alilcarbamato, y éteres de alquilo C_1 - C_4 o ésteres de ácidos alcanoicos C_1 - C_4 de la acrilamida del N-metilol, vinil sulfonato sódico; y propanosulfonato de 2-acrilamido-2-metilo. Los monómeros se pueden incorporar en cantidades minoritarias, por ejemplo de 0 a aproximadamente el 10% en peso.

La utilidad de los polímeros en emulsión de acetato de vinilo-etileno y su utilización está determinada por las características del polímero que, a su vez, están influidas por muchos factores a parte de la formulación específica utilizada, por ejemplo, los monómeros utilizados, la proporción de monómeros, el nivel de iniciador y el conjunto de tensoactivos, así como por el procedimiento de polimerización. Por ejemplo, dado que el acetato de vinilo y el etileno tienen presiones de vapor significativamente diferentes cuando se someten a las condiciones de polimerización descritas en la presente memoria descriptiva y dado que el etileno es difícil de solubilizar en el medio de polimerización, se puede influir notablemente en la distribución de acetato de vinilo y etileno dentro del polímero. De este modo, dos polímeros que tienen niveles sustancialmente iguales de acetato de vinilo y etileno pueden tener estructuras sustancialmente diferentes y características notablemente diferentes.

Se ha descubierto que en el desarrollo de los polímeros para aplicaciones de sellado por calor con preaplicado, por polimerización en emulsión, la concentración de acetato de vinilo y etileno en el polímero no es lo único responsable de su utilización como adhesivo de sellado por calor. La distribución de acetato de vinilo y etileno es un factor importante. Se ha encontrado que es necesario que haya un nivel suficiente de segmentos de polímero de etileno amorfos para proporcionar adherencia a un sustrato y un nivel suficiente de segmentos de polímero de etileno cristalinos para proporcionar el equilibrio apropiado de las características de sellado por calor y de antibloqueo. Los segmentos polimerizados de etileno conducen a cristalinidad del etileno en el polímero. Demasiado de uno y demasiado poco de otro pueden conducir a polímeros que tienen poca adherencia en términos de resistencia en verde y en caliente y resistencia adhesiva a temperatura ambiente que, sin embargo, aprueban el examen de antibloqueo o pudiendo tener la adherencia deseada no cumplen el examen de antibloqueo a la temperatura y presión deseadas.

En polímeros de acetato de vinilo-etileno la T_g del polímero se puede controlar ajustando el contenido de etileno, es decir, generalmente cuanto más etileno está presente en el polímero en relación a otros co-monómeros, más baja es la T_g . Sin embargo, se ha encontrado que bajo ciertas condiciones de polimerización, en las que se favorece la formación de dominios cristalinos de polietileno, la T_g no continúa disminuyendo sistemáticamente en proporción al aumento en la concentración de etileno.

Los dominios de polietileno cristalino en el polímero proporcionan una T_m y un ΔH_f al polímero. Además se ha encontrado que influenciando el equilibrio de dominios amorfos de etileno-acetato de vinilo y dominios cristalinos de etileno en el polímero, se puede generar una gama de dispersiones acuosas de copolímero que contienen un intervalo de T_g , T_m y ΔH_f , y un elevado de módulo de tracción en almacenaje a temperaturas elevadas, es decir, a temperatu-

ES 2 318 413 T3

ras de aproximadamente 115°C. En polímeros en emulsión de acetato de vinilo/etileno convencionales, las unidades de etileno se incorporan en gran parte en un estado amorfo y hay una ausencia sustancial de dominios de etileno cristalinos.

5 Una forma preferente de aumentar la formación de dominios cristalinos de etileno en el polímero de acetato de vinilo-etileno es retrasar la adición de acetato de vinilo durante el proceso de polimerización, de modo que el nivel de acetato de vinilo no reaccionado presente en el reactor sea mínimo en las diferentes etapas durante el proceso, es decir, por debajo del 5% de monómero de acetato de vinilo libre no reaccionado. Particularmente, en ausencia de la funcionalidad carboxilo, se prefiere llevar a cabo la adición de acetato de vinilo en el proceso de polimerización en un período del tiempo inicial. Típicamente, se completa la adición de acetato de vinilo dentro del 75% del período total de polimerización y, generalmente, dentro de 3 horas o menos. De este modo, la polimerización de acetato de vinilo/etileno puede tener lugar en una etapa en la que la mayoría del etileno, pero no todo, se situará en regiones amorfas, y la formación de la mayoría de los dominios cristalinos de etileno puede tener lugar en otra etapa del proceso de polimerización.

15 El perfil del módulo de tracción en almacenaje para estos polímeros proporciona una indicación de la distribución de acetato de vinilo y etileno en el polímero y las características del índice de fluidez. Los polímeros adecuados para su utilización como adhesivos de sellado por calor, según se han descrito en la presente memoria descriptiva, pueden tener un módulo de tracción en almacenaje elevado y pueden ser altamente viscosos con características de fluidez mínimas a las temperaturas a las que otros polímeros de etileno/acetato de vinilo y de acetato de vinilo/etileno funden y muestran características de índice de fluidez. Esto permite que la unión del adhesivo de sellado por calor mantenga su resistencia cohesiva y adhesiva cuando está expuesto a las temperaturas elevadas encontradas a veces durante el almacenaje y transporte. Los polímeros descritos en la presente memoria descriptiva mantienen una gran viscosidad y una resistencia a la fluidez a temperaturas bien por encima de sus temperaturas de fusión. El módulo debe ser, como mínimo, 1×10^4 en dinas/cm² a 115°C según se mide a una frecuencia de examen de 6,28 rad/s.

Entre otros factores que conducen a dominios cristalinos de etileno dentro del polímero se incluyen la presión, la temperatura de polimerización y el nivel del iniciador. Aunque la presión es influyente en la obtención de niveles de concentración de etileno más elevados en el polímero, es además un factor que determina si la cantidad de etileno que está presente se encuentra en regiones amorfas o en dominios cristalinos. La temperatura es relevante además en la formación de la cristalinidad de etileno. Finalmente, el nivel del iniciador es además un factor en el desarrollo de los copolímeros para aplicaciones de sellado por calor con preaplicado.

35 En el proceso preferente para llevar a cabo la polimerización y la formación de polímeros de acetato de vinilo-etileno para aplicaciones de sellado por calor con preaplicado, la polimerización de etileno, acetato de vinilo, y el ácido carboxílico se inicia mediante iniciadores térmicos o mediante sistemas redox. Típicamente, el nivel de iniciador es, como mínimo, el 0,1% y, típicamente mayor que el 0,3% en peso del monómero total cargado. Además, se prefiere que el iniciador se añada durante el periodo de polimerización. Los iniciadores térmicos son bien conocidos en la técnica de polímeros en emulsión e incluyen, por ejemplo, persulfato amónico, persulfato sódico, y similares. Los sistemas redox adecuados se basan en agentes oxidantes y reductores. Son representativos los agentes de reducción tales como formaldehído sulfoxilato sódico y los eritorbatos. Son representativos los agentes oxidantes tales como peróxido de hidrógeno e hidroperóxido t-butílico (t-BHP).

45 A continuación, se introducen al reactor el etileno y, opcionalmente, los otros monómeros, a una presión menor que 2000 psig aproximadamente (13.891 KPa), o a una presión máxima de 1400 a 2000 psig (9754 al 13.891 KPa), con agitación, y la temperatura se aumenta a la temperatura de reacción. Típicamente, la presión varía de forma amplia durante una operación de polimerización; por ejemplo, puede variar de 300 a 1600 psig (2169 a 11.133 KPa) en una operación de polimerización. El iniciador, el acetato de vinilo, y el emulsificante se incluyen o se añaden gradualmente durante el período de reacción, y la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de reacción durante el tiempo requerido para producir el producto deseado.

55 La formación de polímeros adecuados para aplicaciones de sellado por calor con preaplicado está altamente influenciada por el sistema estabilizante. En primer lugar, el sistema estabilizante debe ayudar a la formación de emulsiones que tienen un contenido de sólidos de, como mínimo, el 40% en peso, generalmente el 50% en peso y mayor. En segundo lugar, el sistema estabilizante no debe interrumpir los dominios de etileno que conducen a los segmentos cristalinos de polietileno dentro del polímero.

60 Los coloides protectores preferentes utilizados como componente de un sistema estabilizante adecuado descrito en la presente memoria descriptiva son un coloide celulósico o alcohol polivinílico. Un ejemplo de un coloide protector celulósico es celulosa hidroxietilica. El coloide protector se puede utilizar en cantidades, aproximadamente, del 0,1 al 10% en peso, preferentemente del 0,5 al 5% en peso, basados en los monómeros totales.

65 El tensoactivo o el emulsificante se pueden utilizar a un nivel aproximadamente del 1 al 10% en peso, preferentemente del 1,5 al 6% en peso, basados en el peso total de monómeros y puede incluir cualquiera de los tensoactivos y los agentes emulsionantes conocidos y convencionales, principalmente materiales no iónicos, aniónicos, y catiónicos, utilizados hasta el momento en la polimerización en emulsión. Entre los tensoactivos aniónicos que se ha encontrado que proporcionan buenos resultados están los alquilsulfatos y étersulfatos, tales como laurilsulfato sódico, octilsulfato sódico, tridecilsulfato sódico, y isodecilsulfato sódico, sulfonatos, tales como dodecibenceno sulfonato, sulfonatos y

ES 2 318 413 T3

sulfosuccinatos de alfa olefina, y los ésteres de fosfato, tales como los varios ésteres de fosfato de alcoholes lineales, ésteres de fosfato de alcoholes ramificados, y los ésteres de alquilfenolfosfato.

5 Entre los ejemplos de tensoactivos no iónicos adecuados se incluyen los tensoactivos de Igepal que son miembros de una serie de alquilfenoxi-poli(etileno)etanolos que tienen grupos alquilo que contienen de 7 a 18 átomos de carbono, aproximadamente, y tienen de 4 a 100 unidades de oxietileno, aproximadamente, tales como octilfenoxi poli(etileno)etanolos, nonilfenoxi poli(etileno)etanolos y del dodecilfenoxi poli(etileno)etanolos. Otros incluyen amidas de ácido graso, ésteres de ácido graso, ésteres de glicerol, y su etoxilatos, polímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno, etoxilatos de alcohol secundario, y etoxilatos de tridecitalcohol.

10 Los ejemplos de tensoactivos catiónicos comunes son cuaternarias de dialquilo, cuaternarias de bencilo, y sus etoxilatos.

15 Se pueden utilizar agentes de transferencia de cadena, solubles en agua o solubles en aceite, en la polimerización y la formación preferente de polímeros de acetato de vinilo-etileno para aplicaciones de sellado por calor con preaplicado. Se puede utilizar cualquiera de los agentes de transferencia de cadena comunes conocidos en la técnica de polimerización en emulsión, por ejemplo derivados de mercaptano. El dodecilmercaptano es un ejemplo de un agente de transferencia de cadena soluble en aceite. Por ejemplo, el dodecilmercaptano se puede disolver en el monómero de acetato de vinilo e introducirlo al reactor mediante la alimentación de monómero retrasada. Los agentes de transferencia de cadena se utilizan típicamente en cantidades menores del 2,0 por ciento en peso, en base al peso total de polímero.

20 Las distribuciones de tamaño medio de partícula para las partículas de polímero de los polímeros en emulsión de la presente invención varían de 0,05 micras a 2 micras, preferentemente de 0,10 micras a 1 micra.

25 En un ejemplo de utilización de los polímeros en emulsión de la presente invención para aplicaciones de preaplicado en materia prima para cartón, los polímeros en emulsión pueden ser aplicados con un dispositivo de recubrimiento de fotograbado a un material de cartón impreso, secado, almacenado, y enviado a un usuario final en el que la caja se forma, se rellena, y se sella. Según se ha mencionado, el antibloqueo es esencial para apilar, manipular, y almacenar la materia prima para cartón. Además, se desea un sellado por calor rápido a presiones bajas de sellado y una temperatura de aire caliente tan baja como sea posible para maximizar la producción y reducir al mínimo el impacto del calor en el caja recubierto.

30 La invención se clarifica más detalladamente en consideración a los ejemplos siguientes, que pretenden ser puramente ejemplares de la presente invención.

Los niveles de etileno en el polímero fueron determinados por equilibrio de masas.

40 *Bloqueo*

El bloqueo se define como la adherencia no deseada entre capas en contacto de un sustrato de cartón recubierto de adhesivo consigo mismo o con un sustrato de cartón sin recubrimiento. Esto puede ocurrir a presión o temperaturas moderadas o elevada humedad relativa (HR), dado que los sustratos recubiertos se enrollan sobre sí mismos o se apilan sobre sí mismos durante el almacenaje o antes de su utilización.

Procedimiento de bloqueo

50 El lado recubierto de una tarjeta Lenetta se recubrió con la muestra de emulsión que se ensayará utilizando una barra enrollada de alambre #20 (para obtener aproximadamente una capa seca de 1 milipulgada). La tarjeta Lenetta recubierta se secó con aire en condiciones de TAPPI (73,4°F (23°C), 50% HR) durante 1 hora. El sustrato recubierto seco se cortó en cuadrados de 1 pulgada x 1 pulgada. Doce de estos cuadrados se apilaron uno encima de otro, de delante a atrás. Se colocó un peso de 1000 g encima de los cuadrados apilados. El material compuesto se puso en el horno de ventilación forzada fijado a 50°C durante 16-18 horas. Después de quitar el compuesto del horno, se retiró el peso y se permitió que el compuesto se enfriase hasta temperatura ambiente antes de separar el compuesto para registrar los resultados. Los resultados se dan a conocer a continuación (la prueba de bloqueo no es siempre indicativa del polímero y el registro de que un polímero bloquea puede no ser necesariamente atribuible solamente al polímero).

60 Las muestras se separan cuidadosamente y se califican en referencia al bloqueo tal como sigue:

65 1) antibloqueo (separable); 2) enérgico (superficie no estropeada), 3) superficie punteada (algo de superficie estropeada); 4) menos del 25% de rasgado de fibras; 5) menos del 50% de rasgado de fibras; 6) menos del 75% de rasgado de fibras 7) menos del 100% de rasgado de fibras; y 8) 100% de rasgado de fibras (bloqueo total). Un grado de 1 a 3 fue considerado como "aceptable".

ES 2 318 413 T3

Método de prueba de adherencia

Un sustrato (por ejemplo, cartón, cartón ondulado, etc.) se recubrió con una sola pasada de un cepillo de espuma y secó durante toda la noche (aproximadamente 16 horas) en condiciones TAPPI (73,4°F (23°C), HR 50%).

5 La capa debe ser continua y uniforme en la superficie del sustrato. Una segunda hoja de sustrato sin recubrimiento se colocó encima de la hoja recubierta y el compuesto se selló en caliente utilizando cualquiera de las dos condiciones siguientes: 1) colocarlos en las quijadas del Sentinel Laboratory Heat Sealer durante 1 segundo a 5-10 psig (170 KPa), o 2) mantener los sustratos recubiertos y sin recubrimiento en una formación en V y forzar aire caliente sobre ambas superficies seguido de puesta en contacto de las dos superficies calientes con una ligera presión manual para formar el enlace. El ajuste de la temperatura dependerá de la emulsión utilizada y el sustrato utilizado.

10 La construcción sellada en caliente se retiró 5 segundos después del proceso de sellado en caliente para determinar la resistencia en verde y en caliente y se registró el rasgado de fibras. Se dejó a muestras duplicadas enfriarse a temperatura ambiente durante toda una noche antes de separarlas para determinar la resistencia de enlace final y se registró el rasgado de fibras. La resistencia de enlace del adhesivo se calificó según la escala siguiente: 0) ningún enlace; 1) pegajosidad ligera, sin rasgado de fibras; 2) un cierto enlace, ningún rasgado de fibras; 3) menos del 25% de rasgado de fibras; 4) menos del 50% de rasgado de fibras; 5) menos del 100% de rasgado de fibras; 6) el mejor enlace, 100% de rasgado de fibras. Un grado de enlace final de rasgado de fibras de 4 o más elevado es aceptable. (En algunos casos una adherencia insatisfactoria puede ser resultado de un recubrimiento inadecuado u otras variables y puede no ser necesariamente atribuible solamente al polímero. Por ejemplo, aquellos polímeros que tienen un T_m y un elevado ΔH_f pueden no fundir suficientemente en el marco de tiempo asignado para llevar a cabo la adherencia).

20

Resistencia en verde y en caliente

25 La resistencia en verde y en caliente es una característica deseable del enlace de sellado por calor. Se define como la fuerza del enlace según se juzga por la adherencia o la separación de pelado inmediatamente después de formar el enlace en el proceso del sellado por calor. Los datos descritos corresponden al tanto por ciento de rasgado de fibras mientras el enlace sigue estando caliente. La capacidad mantener el enlace en su lugar hasta que la construcción se enfría da como resultado un enlace final más firme, más fuerte. Si el polímero muestra una resistencia en verde y en caliente insatisfactoria, aún puede tener buenas características de sellado por calor una vez que el enlace alcance la temperatura ambiente.

30

Módulo de tracción en almacenaje

El módulo de tracción en almacenaje, como función de la temperatura se midió a una frecuencia de prueba de 6,28 rad/s y se expresó como dinas/cm². Más específicamente, la prueba mecánica dinámica de las muestras de polímero para medir el módulo de tracción en almacenaje se llevó a cabo utilizando el procedimiento siguiente. Las normas ASTM-D-4065-94 y ASTM-D-5026-94 se utilizaron como pautas para este procedimiento. Cada emulsión de polímero se conformó en una película y se dejó secar un mínimo de varios días en condiciones ambientales. Típicamente, el espesor de la película seca estaba dentro del intervalo de 0,3 a 0,5 mm. Para muestras que no conformaron la película adecuadamente a temperatura ambiente, los polímeros se moldearon a compresión de 100 a 150°C. Los especímenes utilizados para el examen se cortaron de la película con una matriz y tenían, aproximadamente, 6,3 mm de ancho y 30 mm de largo. Los especímenes se ensayaron en un Rheometrics Solid Analyzer (RSA II), de Rheometric Scientific, Inc., para obtener las características mecánicas de tracción dinámica. Los datos se obtuvieron cada 6°C en el intervalo de -100 a 200°C, utilizando un accesorio de fibra/película y una frecuencia de deformación de 6,28 rad/s. Para ayudar a asegurar condiciones viscoelásticas lineales, las tensiones aplicadas fueron típicamente 0,05% en la región vítrea y hasta el 1% en la región gomosa. Se utilizó un tiempo de remojo de un minuto a cada temperatura para asegurar condiciones isotérmicas. Para cada temperatura, el RSA II calculó el módulo de tracción en almacenaje (E'), módulo de pérdida de tracción (E''), y delta de la tangente ($\tan \delta$) en base a la anchura, el grosor y la longitud de la muestra.

40

45

50

Medición de T_g , de T_m , y H_f

Las T_g , T_m , y ΔH_f se determinaron mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) utilizando Thermal Analyst 3100 de TA Instruments con módulo DSC 2010. Las muestras de polímero se secaron a fondo antes del examen. Las muestras se mantuvieron a 100°C en el calorímetro durante 5 minutos, se enfriaron a -75°C, y, a continuación, se adquirieron los datos de exploración a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto hasta una temperatura final de 200°C. La T_g corresponde a los valores de inicio extrapolados obtenidos del desplazamiento de la línea de base en la transición cristalina durante el barrido de calentamiento. La temperatura del punto de fusión corresponde al pico en la curva de flujo de calor. El calor de fusión se calculó integrando el área debajo de la endoterma de fusión; la línea de base para esta integración se construyó extrapolando la región lineal de la curva de flujo del calor después de la fusión, de nuevo al punto de la intersección con la curva de flujo de calor antes de la fusión.

55

60

65

ES 2 318 413 T3

Ejemplo 1

Se preparó una emulsión de polímero que contenía segmentos cristalinos de etileno cargando en primer lugar un reactor de presión de acero inoxidable de un galón de capacidad con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua DI	900
Tensoactivo aniónico Aerosol MA80I; suministrado por Cytec	14
Tensoactivo aniónico Rhodacal DS10 suministrado por Rhodia	5
Natrosol 250GR (2%) celulosa hidroxietilica (HEC) suministrado por Rhodia	200
Monómero Lubrizol 2403 (sal de sulfonato de 2-acrilamido-2-metilpropano)	3
Citrato sódico	1
Sulfato amónico ferroso (solución acuosa al 2%)	3
Acetato de vinilo	200

Anteriormente a la adición del sulfato amónico ferroso y del acetato de vinilo, el pH de la mezcla se ajustó a 4,0 con ácido cítrico. Se utilizaron las siguientes mezclas retrasadas:

Material	Masa cargada, g
t-BHP 4,0% acuoso	114
Formaldehído sulfoxilato sódico 8% acuoso	126
Solución acuosa que contiene 55 g de Rhodacal DS-10, 15 g de Lubrizol 2403, 10 g de Tergitol 15S20, y 320 g de agua	360
Solución de monómeros que comprende 97,54% en peso de acetato de vinilo, 2,29% en peso de ácido acrílico, y 0,16% en peso de dodecilmercaptano	504
Etileno	1300-1500 psig durante 6 horas

Tergitol 15S20 - tensoactivo no iónico suministrado por Union Carbide

El reactor se cargó con el contenido de la mezcla inicial y la agitación se inició a 100 rpm con una purga de nitrógeno. A continuación, la agitación se aumentó a 900 rpm y el reactor se calentó a 60°C. Después de presurizar el reactor con etileno a 1300 psig, se añadieron al reactor 10 g de formaldehído sulfoxilato sódico acuoso al 8%. Se iniciaron las alimentaciones retrasadas de peróxido de tert-butilhidrógeno (t-BHP) (4%) a 0,20 g/min y formaldehído sulfoxilato sódico (SFS) al 8% a 0,20 g/min. En la iniciación, el tensoactivo retrasado se inició a 1,00 g/min y la solución del monómero retrasada se inició a 2,0 g/min. A los 30 minutos, la presión de etileno se aumentó gradualmente a 1500 psig a una velocidad de 20 psig/min. La presión de 1500 psig de etileno se mantuvo durante el resto de la reacción. A las 3 horas, la velocidad de la solución de monómero retrasado se redujo a 0,80 g/min y las velocidades del redox se aumentaron a 0,30 g/min. A las 6 horas, se detuvieron el monómero retrasado, el tensoactivo retrasado, y el etileno retrasado. El redox retrasado se detuvo a las 6 horas y 40 minutos. La reacción, a continuación, se enfrió hasta 40°C, se transfirió a un desgasificador para eliminar el etileno no reaccionado, y se añadieron 2 g del desespumante Rhodaline 675 durante esta transferencia y después de la misma. A continuación, el producto se trató posteriormente con t-BHP

ES 2 318 413 T3

y SFS adicionales para reducir el acetato de vinilo no reaccionado residual. Se midieron las características siguientes del polímero en emulsión resultante:

5	Composición del polímero (por cálculo de sólidos)	48% Etileno 51,1% Acetato de vinilo 0,9% Ácido acrílico
10	Inicio de T_g (°C)	-30,2
	Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	210/302
15	% sólidos	47,4%
	pH	5,09
	T_m (°C) /Calor de fusión (J/g)	76,0/21,5

20

Ejemplo 2

25 Se preparó una emulsión de polímero que contenía segmentos cristalinos de etileno mediante el procedimiento siguiente:

30	Material	Masa cargada, g
	Agua DI	900
	Tensoactivo no iónico Tergitol 15-S-40	4
35	Tensoactivo no iónico Tergitol 15-S-20 (80%)	5
	Natrosol 250GR (2%) celulosa hidroxietilica (HEC)	300
40	Mezcla de acetato de vinilo/ácido acrílico 98,57:1,43	120

Se utilizaron las siguientes mezclas retrasadas:

45	Material	Masa cargada, g
50	Iniciador de azonitrilo VAZO 56 acuoso al 10%, suministrada por DuPont	125
55	Solución de tensoactivos compuesta de 26,2 g de Tergitol 15-S-40, 32,8 g de Tergitol 15-S-20 (80%), 10 g de Lubrizol 2403, y 281 g de agua DI	300
60	Mezcla de acetato de vinilo/ácido acrílico 98,57:1,43	540
	Bicarbonato sódico al 5%	34 g
65	Etileno	1400 psig durante 5,5 horas

ES 2 318 413 T3

La agitación se inició a 100 rpm con una purga con nitrógeno. A continuación, la agitación se aumentó a 1000 rpm y el reactor se calentó a 80°C. Después de presurizar el reactor con etileno a 1400 psig, se añadieron 15 g de solución de VAZO 56 a una velocidad de 1,0 g/min. Cuando se habían añadido los 15 gramos de iniciador, la velocidad de iniciador retrasado se redujo a 0,30 g/min, la solución del monómero retrasada se inició a 3,0 g/min y el tensoactivo retrasado se inició a 0,83 g/min y. La presión de etileno se mantuvo a 1400 psig durante 5,5 horas. A las 3 horas, se detuvo el acetato de vinilo retrasado. A las 6 horas, se detuvieron el tensoactivo retrasado, y el VAZO 56, seguido de mantenimiento de la reacción a temperatura durante 30 minutos. La reacción, a continuación, se enfrió hasta 40°C, se transfirió a un desgasificador y se añadieron 2 g del desespumante Rhodaline 675 durante esta transferencia y después de la misma. A continuación, el producto se trató posteriormente con hierro, t-BHP y SFS para reducir el acetato de vinilo no reaccionado residual. Se midieron las características siguientes del polímero en emulsión resultante:

Composición del polímero (por cálculo de sólidos)	43% Etileno 56,2% Acetato de vinilo 0,8% Ácido acrílico
Inicio de T_g (°C)	-32,8
Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	30/35
% sólidos	43,7
pH	4,13
T_m (°C) /Calor de fusión (J/g)	82,8/12,8

Ejemplo 3

Una emulsión de EVA que contenía segmentos cristalinos de etileno se preparó mediante el procedimiento siguiente: Se cargó un reactor de presión del acero inoxidable de un galón de capacidad con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua DI	1000
Rodapon UB lauril sulfato sódico	60
Natrosol 250GR (2%) HEC	500
Citrato sódico	1
Solución de monómeros que comprende 96,75% en peso de acetato de vinilo, 1,25% en peso de ácido acrílico, y 2,0% en peso de dodecilmercaptano	100
Rhodapon UB lauril sulfato sódico (solución acuosa al 30%); suministrada por Rhodia	

ES 2 318 413 T3

Se utilizaron las siguientes mezclas retrasadas:

Material	Masa cargada, g
Persulfato amónico acuoso al 10% que contiene un 3,0% de bicarbonato sódico	123
Lauril sulfato sódico acuoso al 10%	330
Solución de monómeros que comprende 96,75% en peso de acetato de vinilo, 1,25% en peso de ácido acrílico, y 2,0% en peso de dodecilmercaptano	250
Etileno	1400 psi durante 5 horas

La agitación se inició a 100 rpm con una purga de nitrógeno. A continuación, la agitación se aumentó a 900 rpm y el reactor se calentó a 80°C. Después de presurizar el reactor con etileno a 1400 psi, se añadieron 15 g de solución de iniciador a una velocidad de 1,0 g/min. A continuación, la velocidad del iniciador se redujo a 0,30 g/minuto. Después de que estuvieran los 15 g de solución de iniciador en el reactor, se inició el monómero retrasado a 2,78 g/minuto y el tensoactivo retrasado se inició a 1,10 g/minuto. La presión de etileno de 1400 psi se mantuvo durante 5 horas. El monómero retrasado se detuvo a las 1,5 horas. A las 2 horas se aumentó la velocidad del iniciador a 0,40 g/min. El tensoactivo retrasado, el iniciador retrasado, y la fuente de etileno se detuvieron a las 5 horas, seguido del mantenimiento de la mezcla de reacción a temperatura durante otros 30 minutos. La reacción, a continuación, se enfrió hasta 40°C, se transfirió a un desgasificador y se añadieron 2 g del desespumante Rhodaline 675. Se midieron las características siguientes del polímero en emulsión resultante:

Composición del polímero (por cálculo de sólidos)	73% Etileno 26,6% Acetato de vinilo 0,4% Ácido acrílico
Inicio de T_g (°C)	-37,6
Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	560/1050
% sólidos	41,0
pH	6,0
T_m (°C) /Calor de fusión (J/g)	91,1/58,6

Ejemplo 4

Se preparó una emulsión de polímero que contenía segmentos cristalinos de etileno mediante el procedimiento siguiente: Se cargó un reactor de presión del acero inoxidable de un galón de capacidad con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua DI	1100
Aerosol MA80I	7,5
Citrato sódico	1
Acetato de vinilo	75

ES 2 318 413 T3

Anteriormente a la adición del acetato de vinilo, el pH de la mezcla se ajustó a 4,5 con ácido cítrico. Se utilizaron las siguientes mezclas retrasadas:

Material	Masa cargada, g
Persulfato amónico acuoso al 10% que contiene un 4,0% de bicarbonato sódico	93
Rhodacal DS-10, diluido al 15% de materia activa	260
95:5 Mezcla de acetato de vinilo/ácido acrílico	586
Etileno	1400 psi durante 5,5 horas

La agitación a 100 rpm se inició con una purga de nitrógeno después de cargar la mezcla inicial al reactor. A continuación, la agitación se aumentó a 1000 rpm y el reactor se calentó a 80°C. Después de presurizar el reactor con etileno a 1400 psig, se añadieron 15 g de solución de iniciador a una velocidad de 1,0 g/min. Cuando se habían agregado los 15 g de iniciador, se redujo la velocidad del iniciador retrasado a 0,22 g/min, se inició el monómero retrasado a 3,25 g/minuto y el tensoactivo retrasado se inició a 0,72 g/minuto. La presión de etileno de 1400 psig se mantuvo durante 5,5 horas. El acetato de vinilo retrasado se detuvo a las 3 horas. El tensoactivo retrasado y el iniciador retrasado se detuvieron a las 6 horas, seguido de mantenimiento de la mezcla de reacción a temperatura durante otros 30 minutos. La reacción, a continuación, se enfrió hasta 40°C, se transfirió a un desgasificador y se añadieron 2 g del desespumante Rhodaline 675 durante esta transferencia y después de la misma. A continuación, el producto se trató posteriormente con hierro, t-BHP y SFS para reducir el acetato de vinilo no reaccionado residual. Se midieron las características siguientes del polímero en emulsión resultante:

Composición del polímero (por cálculo de sólidos)	48% Etileno 49,7% Acetato de vinilo 2,3% Ácido acrílico
Inicio de T_g (°C)	-28,1
Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	109/140
% sólidos	48,3
pH	4,71
T_m (°C) /Calor de fusión (J/g)	83,9/22,9

Ejemplo 5

Un reactor de presión de acero inoxidable de tres galones de capacidad se cargó con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua DI	3300
Aerosol MA-80I	30
Acetato de vinilo	360

ES 2 318 413 T3

Se utilizaron las siguientes mezclas retrasadas:

Material	Masa cargada, g
Persulfato amónico acuoso al 10% que contiene un 4,0% de bicarbonato sódico	345
Dilución acuosa al 15% de Rhodacal DS-10	795
Acetato de vinilo	1655
N-metilolacrilamida (48%) (NMA)	419
Etileno	1400 psi durante 5,5 horas

20

Se inició la agitación a 100 rpm con una purga de nitrógeno. A continuación la agitación se aumentó a 600 rpm y el reactor se calentó a 80°C. Después de presurizar el reactor con etileno a 1400 psig, se añadieron 15 g de solución de iniciador a una velocidad de 5,0 g/min. Después de que los 15 g de iniciador estuvieran en el reactor, se redujo la velocidad del iniciador retrasado a 0,90 g/min. En la iniciación, el acetato de vinilo retrasado se inició a 9,0 g/min, el tensoactivo retrasado se inició a 2,16 g/min, y la NMA retrasada se inició a 1,17 g/min. La presión de etileno de 1400 psig se mantuvo durante 5,5 horas. El acetato de vinilo retrasado se detuvo a las 3 horas. La fuente de etileno se detuvo a las 5,5 horas. El tensoactivo retrasado, la NMA retrasada, y el iniciador retrasado se detuvieron a las 6 horas, seguido del mantenimiento la mezcla de reacción a temperatura durante otros 30 minutos. A continuación, la reacción se enfrió, se transfirió a un desgasificador y se añadieron 2 g del desespumante Rhodaline 675. Se midieron las características siguientes del polímero en emulsión resultante:

30

35

Composición del polímero (por cálculo de sólidos)	43% Etileno 52% Acetato de vinilo 5% NMA
Inicio de T_g (°C)	-29,6
Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	53/55
% sólidos	47,2
pH	5,2
T_m (°C) /Calor de fusión (J/g)	79,0/12,2

40

45

50

Ejemplo 6

Una emulsión de polímero que contenía segmentos cristalinos de etileno se preparó mediante el procedimiento siguiente: Se cargó un reactor de presión de acero inoxidable de un galón de capacidad con la mezcla siguiente:

55

60

65

Material	Masa cargada, g
Agua DI	840
Aerosol MA80I	7,25
Natrosol 250GR (2%)	420
Citrato sódico	1
Acetato de vinilo	72

ES 2 318 413 T3

Se utilizaron las siguientes mezclas retrasadas:

5

10

15

20

Material	Masa cargada, g
Persulfato amónico acuoso al 8,24% que contiene un 3,35% de bicarbonato sódico	93
Rhodacal DS-10, diluido al 15% de materia activa	260
94,5:5,5 Mezcla de acetato de vinilo/ácido acrílico	586
Etileno	1250-1400 psig durante 5,5 horas

25

30

35

40

Se inició la agitación a 100 rpm con una purga de nitrógeno después de cargar la mezcla inicial al reactor. La agitación, a continuación, se aumentó a 1000 rpm y al reactor se calentó a 80°C. Después de presurizar el reactor con etileno a 1250 psig, se añadieron 18 g de solución de iniciador a una velocidad de 1,0 g/minuto. Cuando se habían añadido los 18 g de iniciador, la velocidad de iniciador retrasado se redujo a 0,29 g/min, el monómero retrasado se inició a 2,86 g/minuto y el tensoactivo retrasado se inició a 0,62 g/minuto. Una hora después de comenzar todas las alimentaciones retrasadas, la presión de etileno se aumentó gradualmente a 1400 psig durante los siguientes 40 minutos en un aumento de la velocidad lineal. A las 4 horas, se detuvo el acetato de vinilo retrasado. A las 7,5 horas, se cerró la válvula de etileno. A las 8 horas, se detuvieron el tensoactivo retrasado y el iniciador retrasado, seguido de mantenimiento de la mezcla de reacción a temperatura durante otros 30 minutos. La reacción, a continuación, se enfrió hasta 40°C, se transfirió a un desgasificador y se añadieron 2 g del desespumante Rhodaline 675 durante esta transferencia y después de la misma. A continuación, el producto se trató posteriormente con hierro, t-BHP y SFS para reducir el acetato de vinilo no reaccionado residual. Se midieron las características siguientes del polímero en emulsión resultante:

45

50

55

60

Composición del polímero (por cálculo de sólidos)	53% Etileno 44,6% Acetato de vinilo 2,4% Ácido acrílico
Inicio de T_g (°C)	-29,6
Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	828/1430
% sólidos	50,4
pH	4,73
T_m (°C) /Calor de fusión (J/g)	88,5/25,5

65

ES 2 318 413 T3

Ejemplo 7

Se siguió el procedimiento del ejemplo 6, excepto en que la cantidad de ácido de acrílico en el monómero retrasado fue reducida a la mitad, el monómero retrasado contenía 0,30% en peso de dodecilmercaptano, y la presión se aumentó gradualmente a 1450 psig. Se midieron las características siguientes del polímero en emulsión resultante:

10	Composición del polímero (por cálculo de sólidos)	52,5% Etileno 46,4% Acetato de vinilo 1,1% Ácido acrílico
15	Inicio de T_g (°C)	-29,8
	Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	954/2590
	% sólidos	50,7
20	pH	5,36
	T_m (°C) /Calor de fusión (J/g)	87,4/19,2

Ejemplo 8

Se siguió el procedimiento del ejemplo 4, excepto en que la carga inicial del reactor comprendía 30 g de Celvol 205 (20%), 10 g del aerosol MA80I, 1070 g de agua, y 120 g de solución de monómero.

30	Composición del polímero (por cálculo de sólidos)	49% Etileno 48,5% Acetato de vinilo 2,5% Ácido acrílico
35	Inicio de T_g (°C)	-30,0
	Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	5260/15950
	% sólidos	48,6
40	pH	4,61
	T_m (°C) /Calor de fusión (J/g)	87,0/28,1

Ejemplo 9

Se preparó una emulsión de polímero que contenía segmentos cristalinos de etileno, en primer lugar, cargando un reactor de presión de acero inoxidable de 35 galones de capacidad con la mezcla siguiente:

50	Material	Masa cargada, g
55	Agua DI	26.819
	Rhodacal DS-10	319
	Natrosol 250GR (solución acuosa al 2%)	20.114
60	Citrato sódico	34
	Sulfato amónico ferroso (solución acuosa al 2%)	201
65	Solución de monómeros que comprende 94,8% en peso de acetato de vinilo, 4,65% en peso de ácido acrílico, y 0,53% en peso de dodecilmercaptano	4859

ES 2 318 413 T3

Se utilizaron las siguientes mezclas retrasadas:

Material	Masa cargada, g
t-BHP 4,0% acuoso	5063
Formaldehído sulfoxilato sódico 8% acuoso	5079
Solución acuosa que contiene 1413 g Rhodacal DS-10, y 8007 g de agua	8868
Solución de monómeros que comprende 94,8% en peso de acetato de vinilo, 4,65% en peso de ácido acrílico, y 0,53% en peso de dodecilmercaptano	21711
Etileno	700-1400 psig durante 5,5 horas

La agitación se inició con una purga de nitrógeno. La agitación, a continuación, se aumentó a 375 rpm y al reactor se calentó a 60°C. Después de presurizar el reactor con etileno a 700 psig, se añadieron al reactor 331 g de formaldehído sulfoxilato sódico acuoso al 8%. Se iniciaron las alimentaciones retrasadas de peróxido de tert-butilhidrógeno (4%) a 16,1 g/min y formaldehído sulfoxilato sódico al 8% a 16,1 g/min. Después de un período de 10 minutos, se inició el tensoactivo retrasado a 26,1 g/min y se inició la solución de monómero retrasado a 122,6 g/min. Las velocidades del sistema redox se ajustaron durante el período de la reacción para mantener velocidades de reacción razonables. La presión de etileno de 700 psig se mantuvo durante 3 horas, después de lo cual la presión se aumentó gradualmente a 1400 psig en un período de 2 horas. La solución de monómero retrasado se detuvo a las 3 horas. La válvula de etileno se cerró a las 5,5 horas. El tensoactivo retrasado y el iniciador retrasado se detuvieron a las 6 horas. La reacción, a continuación, se enfrió hasta 35°C, se transfirió a un desgasificador para eliminar el etileno no reaccionado y se añadieron 2 g del desespumante Rhodaline 675 durante esta transferencia y después de la misma. A continuación, el producto se trató posteriormente con t-BHP y SFS para reducir el acetato de vinilo no reaccionado residual. Se midieron las características siguientes del polímero en emulsión resultante:

Composición del polímero (por cálculo de sólidos)	43% Etileno 54,3% Acetato de vinilo 2,7% Ácido acrílico
Inicio de Tg(°C)	-12,2
Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	1040/2850
% sólidos	40,0
pH	4,69
Tm (°C) /Calor de fusión (J/g)	102,2/8,2

ES 2 318 413 T3

Ejemplo 10

Se preparó una emulsión del polímero que contenía segmentos cristalinos de etileno mediante el procedimiento siguiente: Se cargó un reactor de presión de acero inoxidable de un galón de capacidad con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua DI	900
Rhodapon UB	20
Natrosol 250GR (2%)	500
Citrato sódico	1
Acetato de vinilo	75

Anteriormente a la adición del acetato de vinilo, el pH de la mezcla se ajustó a 4,5 con ácido cítrico. Se utilizaron las siguientes mezclas retrasadas:

Material	Masa cargada, g
Persulfato amónico acuoso al 10% que contiene un 3,0% de bicarbonato sódico	99,6
Rhodapon UB, diluido al 10% de materia activa	360
Acetato de vinilo que contiene 2,19% en peso de dodecilmercaptano	150
Etileno	1400 psig durante 5,5 horas

Se inició la agitación a 100 rpm con una purga de nitrógeno después de cargar la mezcla inicial al reactor. A continuación, la agitación se aumentó a 1000 rpm y se calentó el reactor a 80°C. Después de presurizar el reactor con etileno a 1400 psig, se añadieron 10 g de la solución de iniciador a una velocidad de 1,0 g/min. Cuando se habían añadido los 10 g del iniciador, se redujo la velocidad del iniciador retrasado a 0,30 g/minuto. En la iniciación, el monómero retrasado se inició a 0,5 g/minuto y el tensoactivo retrasado se inició a 1,20 g/minuto. La presión de etileno de 1400 psig se mantuvo durante 5 horas. Todas las retrasadas se detuvieron a las 5 horas, seguido del mantenimiento de la mezcla de reacción a temperatura durante otros 30 minutos. La reacción, a continuación, se enfrió hasta 40°C, se transfirió a un desgasificador y se añadieron 2 g del desespumante Rhodamine 675 durante esta transferencia y después de la misma. A continuación, el producto se trató posteriormente con hierro, t-BHP y SFS para reducir el acetato de vinilo no reaccionado residual. Se midieron las características siguientes del polímero en emulsión resultante:

Composición del polímero (por cálculo de sólidos)	73% Etileno 27% Acetato de vinilo
Inicio de T_g (°C)	-40,2
Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	88/104
% sólidos	36,3
pH	5,38
T_m (°C) /Calor de fusión (J/g)	78,8/64,2

ES 2 318 413 T3

Ejemplo 11

Una emulsión de polímero que contenía segmentos cristalinos de etileno se preparó mediante el procedimiento siguiente: Se cargó un reactor de presión de acero inoxidable de un galón de capacidad con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua DI	1000
Aerosol MA80I	9
Rhodacal DS10	2
Citrato sódico	1
Acetato de vinilo	80
Dodecilmercaptano	0,20

Anteriormente a la adición de acetato de vinilo, el pH de la mezcla se ajustó a 5,0 con ácido cítrico.

Se utilizaron las siguientes mezclas retrasadas:

Material	Masa cargada, g
Persulfato amónico acuoso al 10% que contiene un 4,0% de bicarbonato sódico	132
Rhodacal DS10, diluido al 15% de materia activa	251
Acetato de vinilo que contiene 3,33% en peso de ácido acrílico y 0,13% en peso de dodecilmercaptano	593
Etileno	variable

Se inició la agitación a 100 rpm con una purga de nitrógeno después de cargar la mezcla inicial al reactor. A continuación, la agitación se aumentó a 500 rpm y el reactor se calentó a 80°C. Después de presurizar el reactor con etileno a 400 psig, se añadieron 25 g de solución de iniciador a una velocidad de 1,0 g/minuto. Cuando se habían añadido los 25 g de iniciador, la velocidad de iniciador retrasado se redujo a 0,30 g/minuto. Después de que 18 g de iniciador estuvieran en el reactor, se inició el monómero retrasado a 9,0 g/minuto y se inició el tensoactivo retrasado a 1,20 g/minuto. La presión de etileno de 400 psig se mantuvo durante 1,5 horas. A 1 hora, se detuvo monómero retrasado, la velocidad de agitación se aumentó a 700 rpm, y se redujo la velocidad de tensoactivo retrasado a 0,60 g/min. A las 1,5 horas, la velocidad de agitación se aumentó a 900 rpm y se inició la rampa de presión de etileno. La presión de etileno se aumentó gradualmente a 1450 psig a una velocidad de 2,5 psig/minuto. Una vez que se alcanzaron los 1450 psig se mantuvo esta presión. A las 2 horas, el monómero retrasado se reinició a una velocidad de 0,25 g/min. A las 5,5 horas, se detuvo el monómero retrasado y se cerró la válvula de etileno. Todas las otras retrasadas se detuvieron a las 6 horas, seguido del mantenimiento de la mezcla de reacción a temperatura durante otros 60 minutos. La reacción, a continuación, se enfrió hasta 40°C, se transfirió a un desgasificador y se añadieron 2 g del desespumante Rhodaline 675 durante esta transferencia y después de la misma. A continuación, el producto se trató posteriormente con hierro, t-BHP y SFS para reducir el acetato de vinilo no reaccionado residual. Se midieron las características siguientes del polímero en emulsión resultante:

ES 2 318 413 T3

Composición del polímero (por cálculo de sólidos)	43% Etileno 55,3% Acetato de vinilo 1,7% Ácido acrílico
Inicio de T_g (°C)	+9,3
Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	117/137
% sólidos	47,9
pH	5,10
T_m (°C) /Calor de fusión (J/g)	81,5/30,1

Ejemplo 12

Una emulsión del polímero que contenía segmentos cristalinos de etileno se preparó mediante el procedimiento siguiente: Se cargó un reactor de presión de acero inoxidable de un galón de capacidad con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua DI	1200
Aerosol MA80I	12
Natrosol 250GR (2%)	300
Citrato sódico	1
Solución de monómeros que comprende 96,73% en peso de acetato de vinilo, 1,45% en peso de ácido acrílico, y 1,82% en peso de dodecilmercaptano	150

Se utilizaron las siguientes mezclas retrasadas:

Material	Masa cargada, g
Persulfato amónico acuoso al 10% que contiene un 3,0% de bicarbonato sódico	183
Rhodacal DS10, diluido al 10% de materia activa	480
Solución de monómeros que comprende 96,73% en peso de acetato de vinilo, 1,45% en peso de ácido acrílico, y 1,82% en peso de dodecilmercaptano	375
Etileno	1400 psig durante 5 horas

Se inició la agitación a 100 rpm con una purga de nitrógeno después de cargar la mezcla inicial al reactor. A continuación, la agitación se aumentó a 1000 rpm y el reactor se calentó a 80°C. Después de presurizar el reactor con etileno a 1400 psig, se añadieron 20 g de solución del iniciador a una velocidad de 1,0 g/minuto. Cuando se habían añadido los 20 g del iniciador, se redujo la velocidad de iniciador retrasado a 0,45 g/minuto. En la iniciación,

ES 2 318 413 T3

se inició la solución de monómero retrasado a 4,17 g/minuto y se inició el tensoactivo retrasado a 1,60 g/minuto. La presión de etileno de 1400 psig se mantuvo durante todo el período de reacción. A las 1,5 horas, la solución de monómero retrasado se detuvo. A las 2 horas, se aumentó la velocidad de iniciador retrasado a 0,60 g/min. A las 5 horas, se detuvieron el tensoactivo y el iniciador retrasado, y se cerró la válvula de etileno, seguido del mantenimiento de la mezcla de reacción a temperatura durante otros 30 minutos. La reacción, a continuación, se enfrió hasta 40°C, se transfirió a un desgasificador y se añadieron 2 g del desespumante Rhodaline 675 durante esta transferencia y después de la misma. A continuación, el producto se trató posteriormente con hierro, t-BHP y SFS para reducir el acetato de vinilo no reaccionado residual. Se midieron las características siguientes del polímero en emulsión resultante:

Composición del polímero (por cálculo de sólidos)	56% Etileno 43,3% Acetato de vinilo 0,7% Ácido acrílico
Inicio de T_g (°C)	-32,2
Viscosidad (60/12 rpm) (cps)	34/38
% sólidos	40,6
pH	5,41
T_m (°C) /Calor de fusión (J/g)	87,7/41,5

Ejemplo 13

Se preparó una emulsión de etileno/acetato de vinilo que contenía segmentos cristalinos de etileno mediante el procedimiento siguiente: Un reactor de presión de acero inoxidable de un galón de capacidad se cargó con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua DI	1100
Aerosol MA80I	11
Citrato sódico	1
Acetato de vinilo	100

Se ajustó el pH de la premezcla a 4,5 con ácido cítrico, antes de la adición de acetato de vinilo.

Se utilizaron las siguientes mezclas retrasadas:

Material	Masa cargada, g
Persulfato amónico acuoso al 10% que contiene un 4,0% de bicarbonato sódico	172
Solución acuosa compuesta de 47,5 g de Rhodacal DS10, 10 g de Lubrizol 2403 y 292,5 de agua DI	305
Solución de monómeros que comprende 96,44% en peso de acetato de vinilo, 2,0% en peso de ácido acrílico, y 1,56% en peso de dodecilmercaptano	416
Etileno	1400 psig durante 6 horas

ES 2 318 413 T3

Se inició la agitación a 100 rpm con una purga de nitrógeno. A continuación, la agitación se aumentó a 1000 rpm y el reactor se calentó a 80°C. Después de presurizar el reactor con etileno a 1400 psig, se añadieron 15 g de solución de iniciador a una velocidad de 1,0 g/minuto. A continuación, se redujo la velocidad de iniciador a 0,37 g/minuto. Después de que los 15 g de la solución del iniciador estuvieran en el reactor, se inició el monómero retrasado a 4,62 g/minuto y se inició el tensoactivo retrasado a 0,85 g/minuto. La presión de etileno de 1400 psig se mantuvo durante 6 horas. El monómero retrasado se detuvo a las 1,5 horas. A las 2 horas se aumentó la velocidad de iniciador a 0,50 g/minuto. El tensoactivo retrasado, el iniciador retrasado, y la fuente de etileno se detuvieron a las 6 horas, seguido del mantenimiento de la mezcla de reacción a temperatura durante otros 30 minutos. La reacción, a continuación, se enfrió hasta 40°C, se transfirió a un desgasificador y se añadieron 2 g del desespumante Rhodaline 675. Se midieron las características siguientes del copolímero en emulsión resultante:

Composición del copolímero (por cálculo de sólidos)	62% Etileno 37,4% Acetato de vinilo 0,6% Ácido acrílico
Inicio de T_g (°C)	-29,7
viscosidad (60 rpm) (cps)	269
% sólidos	48,2
pH	6,4
T_m (°C) /Calor de fusión (J/g)	90,6/40,6

Ejemplo 14

Los pruebas de evaluación del sellado por calor se realizaron sobre cartón ondulado que tiene diferentes formulaciones adhesivas aplicados al mismo utilizando el método manual de sellado por calor en el que el cartón ondulado recubierto y sin recubrimiento se sostenía en un formación en V y se aplicaba aire caliente forzado sobre ambas superficies seguido de puesta en contacto de las dos superficies calientes con una ligera presión manual para formar el enlace. Los sustratos se calificaron por su antibloqueo, la resistencia en verde y en caliente, y la resistencia de enlace final. Los resultados se muestran en la tabla A. La emulsión de polímero de acetato de vinilo/etileno AIRFLEX EF940 es un polímero completamente amorfo de acetato de vinilo/etileno que contiene aproximadamente el 50% en peso de etileno y una $T_g = -35^\circ\text{C}$ aproximadamente.

TABLA A

Muestra	Calificación de antibloqueo	Resistencia en verde y en caliente	Enlace final
Ejemplo 1	4	3	6
Ejemplo 6	3	3	4
Ejemplo 12	3	2	6
AIRFLEX EF940 VAE emulsión polimérica	8	ND	6

ND = sin datos

Los datos en la tabla A muestran que los ejemplos de presente invención mostraron un inesperadamente buen equilibrio de la característica de antibloqueo, resistencia en verde y en caliente y de enlace final, comparadas con el AIRFLEX EF940 VAE que tiene un nivel similar de etileno en el polímero, pero tenía una calificación insatisfactoria para el antibloqueo.

ES 2 318 413 T3

Ejemplo 15

Las pruebas de evaluación del sellado por calor se realizaron sobre materia prima de caja de plegado SBS (0,024 Masterprint, 83 libras/mil pies cuadrados) que tiene diferentes formulaciones adhesivas aplicadas al mismo en el que las tapas recubierta y sin recubrimiento se colocaron una encima de la otra y, a continuación, se colocaron en las quijadas del Sentinel Laboratory Heat Sealer durante 1 segundo a 5 psig con las tapas calentadas de una manera que se obtuviera una temperatura de enlace adhesivo de 220°F. Los sustratos se calificaron por su antibloqueo, la resistencia en verde y en caliente, y la resistencia de enlace final. Los resultados se muestran en la tabla B. AIRFLEX 300 es un polímero completamente amorfo de VAE que contiene aproximadamente el 10% en peso de etileno y una T_g aproximada de +15°C. La emulsión de polímero de acetato de vinilo/etileno AIRFLEX 920 es un polímero completamente amorfo de acetato de vinilo/etileno que contiene aproximadamente el 35% en peso de etileno y una T_g de -20°C aproximadamente.

TABLA B

Muestra	Calificación de antibloqueo	Resistencia en verde y en caliente	Enlace final
Ejemplo 3	1	3,5	6
Ejemplo 5	1	2	6
Ejemplo 13	2	3,5	6
Ejemplo 10	3	3	6
Ejemplo 8	2	3	6
Ejemplo 12	3	4	6
Ejemplo 6	3	4	6
AIRFLEX 300 VAE	1	2	0
AIRFLEX EF940 VAE	8	ND	6
AIRFLEX 920 VAE	8	ND	6

Los datos en la tabla B muestran que los adhesivos de los ejemplos de la presente invención demostraron inesperadamente un equilibrio superior de características de antibloqueo, resistencia en verde, y de enlace final, en comparación con los polímeros de AIRFLEX VAE que tienen cantidades comparables de etileno en los polímeros. AIRFLEX 300 VAE demostró una buena característica de antibloqueo, pero la resistencia en verde fue insatisfactoria y no enlazó. AIRFLEX EF940 VAE y AIRFLEX EF940 VAE mostraron características de antibloqueo insatisfactorias pero un buen enlace.

Sin deseo de limitación por esta teoría, se cree que la diferencia en el rendimiento entre los ejemplos de la presente invención y los polímeros de AIRFLEX VAE es debida a la distribución de etileno (totalmente amorfa para los polímeros de AIRFLEX VAE frente a la presencia de cristalinidad en los ejemplos de la presente invención).

ES 2 318 413 T3

REIVINDICACIONES

1. Proceso para formar una caja a partir de materia prima para cartón que comprende las etapas de:

5 aplicar un adhesivo en base acuosa a las partes seleccionadas de la tapa de una caja de cartón obtenida de una materia prima para cartón;

secar el adhesivo en base acuosa;

10 doblar las partes seleccionadas de la tapa de la caja recubierta de adhesivo sobre las partes asociadas de la tapa de cartón; y,

sellar por calor las partes seleccionadas y asociadas para formar la caja;

15 en el que el adhesivo en base acuosa comprende una emulsión de polímero de acetato de vinilo/etileno semi-cristalino formada por polimerización en emulsión y que tiene

20 (a) un punto de fusión cristalino (T_m) que varía de 35 a 110°C, medido a una velocidad de calentamiento de 20°C/minuto y,

(b) un módulo de tracción en almacenaje, como mínimo, de 1×10^4 dinas/cm² a 115°C medido a 6,28 rad/s.

25 2. Proceso, según la reivindicación 1, en el que la emulsión de polímero comprende un polímero que comprende del 15 al 90% en peso de unidades polimerizadas de acetato de vinilo y del 10 al 85% en peso de unidades polimerizadas de etileno, en base al peso total del polímero.

30 3. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el polímero comprende del 25 al 80% en peso de unidades polimerizadas de acetato de vinilo y del 20 al 75% en peso de unidades polimerizadas de etileno, en base al peso total del polímero.

4. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el sellado por calor se lleva a cabo mediante el contacto con aire caliente.

35 5. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el polímero comprende del 15 al 80% en peso de unidades polimerizadas de acetato de vinilo, del 20 al 85% en peso de unidades polimerizadas de etileno, y del 0 al 10% en peso de unidades polimerizadas de otro monómero, en base al peso total del polímero.

40 6. Proceso, según la reivindicación 5, en el que las unidades polimerizadas de ácido carboxílico están presentes en el polímero en una cantidad del 0,2 al 10% en peso del polímero.

7. Proceso, según la reivindicación 6, en el que el polímero comprende esencialmente unidades polimerizadas de acetato de vinilo, etileno, y ácido acrílico.

45 8. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el calor de fusión cristalino del polímero es de 5 a 100 julios por gramo, según medición a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto.

9. Proceso, según la reivindicación 8 en el que la temperatura de transición vítrea del polímero es de +25°C a -40°C, según medición a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto.

50 10. Proceso, según la reivindicación 9, en el que el punto térmico de fusión cristalina varía de 50 a 90°C, según medición a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto.

55 11. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el polímero comprende del 35 al 75% en peso de unidades polimerizadas de acetato de vinilo y del 25 al 65% en peso de unidades polimerizadas de etileno, en base al peso total de polímero.

60 12. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el polímero comprende del 30 al 50% en peso de unidades polimerizadas de acetato de vinilo y del 50 al 70% en peso de unidades polimerizadas de etileno, en base al peso total de polímero.

13. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el polímero presenta antibloqueo a temperaturas de 75°C o menos.

65 14. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el polímero presenta antibloqueo a temperaturas de 50°C o menos.

ES 2 318 413 T3

15. Proceso para formar una caja a partir de materia prima para cartón que comprende las etapas de:

aplicar un adhesivo en base acuosa a las partes seleccionadas de dicha materia prima para cartón;

5 secar el adhesivo en base acuosa;

formar una tapa de una caja de cartón a partir de la materia prima para cartón recubierta con adhesivo;

10 doblar las partes seleccionadas de dicha tapa de la caja de cartón en partes asociadas de la tapa de cartón; y,

10 sellar por calor las partes seleccionadas y asociadas para formar la caja;

15 en el que el adhesivo en base acuosa comprende una emulsión de polímero de acetato de vinilo/etileno semi-cristalino formada por polimerización en emulsión y que tiene

15 (a) un punto de fusión cristalino (T_m) que varía de 35 a 110°C, medido a una velocidad de calentamiento de 20°C/minuto y,

20 (b) un módulo de tracción en almacenaje, como mínimo, de 1×10^4 dinas/cm² a 115°C medido a 6,28 rad/s.

20 16. Proceso, según la reivindicación 15, en el que el polímero comprende del 15 al 90% en peso de unidades polimerizadas de acetato de vinilo y del 10 al 85% en peso de unidades polimerizadas de etileno, en base al peso total del polímero.

25 17. Proceso, según la reivindicación 15, en el que el polímero comprende del 25 al 80% en peso de unidades polimerizadas de acetato de vinilo y del 20 al 75% en peso de unidades polimerizadas de etileno, en base al peso total del polímero.

30 18. Proceso, según la reivindicación 15, en el que el secado de dicho adhesivo se lleva a cabo por contacto con aire caliente.

35 19. Proceso, según la reivindicación 15, en el que el polímero comprende del 15 al 80% en peso de unidades polimerizadas de acetato de vinilo, del 20 al 85% en peso de unidades polimerizadas de etileno, y del 0 al 10% en peso de unidades polimerizadas de otro monómero, en base al peso total del polímero.

35 20. Proceso, según la reivindicación 19, en el que las unidades polimerizadas de ácido carboxílico están presentes en dicho polímero en una cantidad, aproximadamente, del 0,2 al 10% en peso del polímero.

40 21. Proceso, según la reivindicación 15, en el que el calor de fusión cristalino del polímero es de 5 a 100 julios por gramo, según la medición a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto.

40 22. Proceso, según la reivindicación 15, en el que el calor de fusión cristalino varía de 15 a 70 julios por gramo, según la medición a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto.

45 23. Proceso, según la reivindicación 15, en el que el polímero presenta antibloqueo a temperaturas de 75°C o menores.

50 24. Proceso, según la reivindicación 15, en el que el polímero presenta antibloqueo a temperaturas de 50°C o menores.

55

60

65