

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 987**

51 Int. Cl.:

B32B 27/30 (2006.01)

B65D 65/40 (2006.01)

C09D 133/08 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2009 E 09729601 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 2266793**

54 Título: **Laminado que tiene propiedades de barrera para gases, y método para su fabricación**

30 Prioridad:

09.04.2008 JP 2008101173

25.09.2008 JP 2008246190

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

21.01.2014

73 Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (100.0%)

1621, Sakazu Kurashiki-shi

Okayama 710-0801, JP

72 Inventor/es:

HIROSE, WATARU y

OSHITA, TATSUYA

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 438 987 T3

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

DESCRIPCIÓN

Laminado que tiene propiedades de barrera para gases, y método para su fabricación

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un producto estratificado con propiedades de barrera para gases y a un método para producirlo.

10

Antecedentes de la invención

Los materiales para envasar alimentos y varios artículos con frecuencia deben tener propiedades de barrera para gases, en particular, propiedades de barrera para el oxígeno. Esto está destinado a impedir efectos tales como la degradación por oxidación del contenido envasado debido al oxígeno, por ejemplo. En particular, con respecto a los envases de alimentos, la presencia de oxígeno permite que los microorganismos proliferen y que por tanto el producto se descomponga, lo que supone un problema. Por tanto, en materiales de envasado convencionales, se proporcionan capas de barrera para gases con el fin de impedir que el oxígeno pase a través de ellos, de forma que se impide la permeación del oxígeno, etc.

15

20

Dicha capa de barrera para gases puede ser, por ejemplo, un papel metálico, o una capa de deposición de vapor de un metal o un compuesto metálico. En general, se emplea papel de aluminio, una capa de deposición de vapor de aluminio, una capa de deposición de vapor de óxido de silicio, una capa de deposición de vapor de óxido de aluminio, y similares. No obstante, las capas metálicas tales como la capa de deposición de vapor de aluminio y el papel de aluminio presentan desventajas, tales como la imposibilidad de ver el contenido del paquete y la dificultad de su eliminación. Además, las capas de compuestos metálicos tales como una capa de deposición de vapor de óxido de silicio y una capa de deposición de vapor de óxido de aluminio tienen la desventaja de una degradación considerable de las propiedades de barrera para gases provocada por la deformación o la caída del material de envasado, o el impacto durante el transporte, por ejemplo.

25

30

Por otra parte, como capa de barrera para gases se puede utilizar una capa o un polímero de alcohol vinílico con unas propiedades de barrera para gases excelentes, tal como polivinilalcohol y copolímero de etileno-alcohol vinílico. En algunos casos la capa formada por dicho polímero de alcohol vinílico tiene la ventaja de ser transparente y una menor dificultad para su eliminación. Por consiguiente, su gama de aplicaciones va en aumento.

35

El polímero de alcohol vinílico mencionado anteriormente se cristaliza mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo en las moléculas, y así presenta propiedades de barrera para gases. Por tanto, el polímero de alcohol vinílico convencional presenta unas propiedades elevadas de barrera para gases en estado seco. No obstante, en un estado donde el polímero haya absorbido humedad en presencia, por ejemplo, de vapor de agua, los enlaces de hidrógeno se debilitan y así las propiedades de barrera para gases tienden a deteriorarse. Por consiguiente, es difícil conseguir que un polímero de alcohol vinílico tal como el polivinilalcohol presente un nivel elevado de propiedades de barrera para gases con una alta humedad.

40

Además, se han estudiado materiales que contienen un compuesto polimérico y el condensado hidrolizado de alcóxido metálico (por ejemplo, tetrametoxisilano) como material con propiedades de barrera para gases (por ejemplo, los documentos JP 2002-326303 A, JP 7(1995)-118543 A, y JP 2000-233478 A).

45

Por otra parte, se ha estudiado un material formado de ácido poliacrílico y un componente reticulante como material con propiedades de barrera para gases (por ejemplo, el documento JP 2001-310425 A).

50

Recientemente, los alimentos esterilizados en autoclave, que se producen al envasar el contenido en un material de envasado alimentario y a continuación sumergiéndolos en agua caliente para un tratamiento de esterilización, se han convertido en algo de uso generalizado. En dicha situación, se está incrementando adicionalmente el nivel necesario de comportamiento de los materiales de envase para alimentos esterilizados en autoclave, tales como la resistencia frente a la rotura de la bolsa en el momento de la caída de un material de envasado alimentario lleno de contenido, las propiedades de barrera para el oxígeno después de la esterilización con agua caliente, y las propiedades de barrera para el oxígeno con una alta humedad durante su entrega al consumidor. En particular, hay demanda de materiales de envase capaces de conseguir unas elevadas propiedades de barrera para el oxígeno independientemente de la humedad y conseguir unas elevadas propiedades de barrera para el oxígeno incluso después de someterlos a tratamiento en autoclave, así como tener una resistencia y una transparencia excelentes. No obstante, las técnicas convencionales mencionadas anteriormente no pueden satisfacer la demanda de forma suficiente.

55

60

Como consecuencia de estudios para resolver los problemas mencionados anteriormente, los inventores han descubierto un método que permite mejorar drásticamente las propiedades de una capa de barrera para gases (documento WO 2005/053954 A1). En este método, una capa de barrera para gases formada de una composición

65

que incluye un condensado hidrolizado de alcóxido metálico y un polímero que contiene un grupo -COO- se sumerge en una solución que contiene un ion metálico que tiene una valencia de al menos dos. El grupo -COO- en el polímero se neutraliza mediante este tratamiento.

- 5 De acuerdo con el método del documento WO 2005/053954 A1, las propiedades de la capa de barrera para gases se pueden mejorar drásticamente. No obstante, es necesario que los materiales de envase a utilizar para una bolsa esterilizada en autoclave, por ejemplo, soporten un tratamiento severo y así de forma deseable tengan unas propiedades superiores. También es necesario una reducción del espesor de la capa de barrera para gases con el fin de mejorar la estabilidad dimensional durante el procesamiento, tal como la impresión y la laminación, y la
- 10 flexibilidad de un producto estratificado de barrera para gases, de forma que las propiedades mecánicas del producto estratificado de barrera para gases sean parecidas a las propiedades mecánicas originales de una película base. No obstante, cuando la capa de barrera para gases tiene un espesor reducido, en algunos casos sus propiedades de barrera para el oxígeno se deterioran considerablemente.

15 Lista de citas

Bibliografía de patentes

- 20 Bibliografía de patente 1: JP 2002-326303 A
 Bibliografía de patente 2: JP 7(1995)-118543 A
 Bibliografía de patente 3: JP 2000-233478 A
 Bibliografía de patente 4: JP 2001-310425 A
 Bibliografía de patente 5: WO 2005/053954 A1

25 Sumario de la invención

En vista de dicha situación, es uno de los objetos de la presente invención proporcionar un producto estratificado de barrera para gases que: presente unas propiedades elevadas de barrera para el oxígeno incluso si su capa de barrera para gases tiene un espesor reducido; mantenga unas propiedades elevadas de barrera para gases incluso

30 después de haber sido sometido a esterilización en autoclave en condiciones severas; tenga una estabilidad dimensional excelente durante el procesamiento, tal como la impresión y la laminación, y una flexibilidad excelente; y además tenga propiedades mecánicas parecidas a las propiedades mecánicas originales de una película base.

35 Como consecuencia de una serie de estudios con el fin de conseguir el objeto mencionado anteriormente, los inventores han descubierto que se puede obtener una capa de barrera para gases excelente utilizando una composición específica. La presente invención se basa en este nuevo descubrimiento.

Esto es, el producto estratificado de barrera para gases de la presente invención incluye una base, y al menos una capa con propiedades de barrera para gases que está apilada sobre la base. La capa con propiedades de barrera

40 para gases está formada de una composición que incluye el condensado hidrolizado de al menos un tipo de compuesto (L) que contiene un grupo hidrolizable característico, y un polímero (X) que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido de ácido carboxílico. El compuesto (L) incluye al menos un tipo de compuesto (A) que contiene un átomo metálico al cual está unido el grupo hidrolizable característico. Al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X) se neutraliza y/o se

45 hace reaccionar con el compuesto (P) que contiene al menos dos grupos amino. Al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X) se neutraliza con un ion metálico que tiene una valencia de al menos dos. La composición tiene la relación de [la cantidad equivalente de grupos amino contenidos en el compuesto (P)]/[la cantidad equivalente del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X)] en el intervalo de 0,2/100 a 20,0/100.

50 Además, el método de la presente invención para producir un producto estratificado de barrera para gases incluye las siguientes etapas: (i) la formación, sobre una base, de una capa formada de una composición que incluye un polímero (X) que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido de ácido carboxílico, y un condensado hidrolizado de al menos un tipo de compuesto (L) que contiene un grupo

55 hidrolizable característico, y (ii) la puesta en contacto de la capa con una solución que contiene un ion metálico que tiene una valencia de al menos dos. El compuesto (L) incluye al menos un tipo de compuesto (A) que contiene un átomo metálico al cual está unido el grupo hidrolizable característico. En la composición, al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X) se neutraliza y/o se hace reaccionar con el compuesto (P) que contiene al menos dos grupos amino. La composición tiene la relación de [la cantidad equivalente de grupos

60 amino contenidos en el compuesto (P)]/[la cantidad equivalente del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X)] en el intervalo de 0,2/100 a 20,0/100.

En algunos casos el Si se puede clasificar como un semimetal, pero en esta descripción se describe como un metal.

65 El producto estratificado de barrera para gases producido utilizando el método de producción de la presente invención constituye otro aspecto del producto estratificado de barrera para gases de la presente invención.

El producto estratificado de barrera para gases de la presente invención presenta unas propiedades excelentes de barrera para el oxígeno incluso si la capa de barrera para gases tiene un espesor reducido. Incluso después de haberse sometido a esterilización en autoclave, el producto estratificado de barrera para gases de la presente invención mantiene unas propiedades excelentes de barrera para el oxígeno y no presenta cambios de apariencia en la transparencia, etc. Estas propiedades se puede mantener, incluso si el tratamiento en autoclave se lleva a cabo en condiciones más severas. Además, el producto estratificado de barrera para gases de la presente invención permite una reducción en el espesor de la capa de barrera para gases, de forma que las propiedades mecánicas del producto estratificado de barrera para gases de la presente invención son parecidas a las propiedades mecánicas de la película base. Por tanto, el producto de barrera para gases de la presente invención es excelente en cuanto a las propiedades mecánicas, tales como la flexibilidad, y la resistencia a la tracción y la elongación, y además es excelente en cuanto a la estabilidad dimensional durante el procesamiento, tal como la impresión y la laminación.

Descripción de realizaciones

15 A continuación se describen realizaciones de la presente invención. En las siguientes descripciones, compuestos específicos pueden aparecer descritos como ejemplos de sustancias que muestran funciones particulares. No obstante, la presente invención no se limita a ellos. Además, los materiales mostrados como ejemplo en este documento se pueden utilizar individualmente o en combinación, a menos que se especifique lo contrario.

20 <Producto estratificado de barrera para gases>

El producto estratificado de barrera para gases de la presente invención incluye una base y una capa con propiedades de barrera para gases apilada sobre al menos una superficie de la base. La capa (en lo sucesivo también denominada como "capa de barrera para gases") está formada de una composición que incluye un polímero (X) y el condensado hidrolizado de un compuesto (L). El compuesto (L) es al menos un tipo de compuesto que contiene un grupo hidrolizable característico, y por lo general es al menos un tipo de compuesto que contiene un átomo metálico al cual está unido el grupo hidrolizable característico. El polímero (X) es un polímero que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido de ácido carboxílico. En lo sucesivo, el al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido de ácido carboxílico contenido en el polímero (X) se puede denominar como "grupo funcional (F)". Al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional (F) del polímero (X) se neutraliza y/o se hace reaccionar con el compuesto (P) que contiene al menos dos grupos amino. Al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo se neutraliza con un ion metálico que tiene una valencia de al menos dos. En otras palabras, al menos parte de los grupos funcionales mencionados anteriormente forman una sal con el ion metálico que tiene una valencia de al menos dos. La composición tiene la relación de [la cantidad equivalente de grupos amino contenidos en el compuesto (P)]/[la cantidad equivalente del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X)] en el intervalo de 0,2/100 a 20,0/100. Aquí, es posible identificar [la cantidad equivalente de grupos amino contenidos en el compuesto (P)]/[la cantidad equivalente del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X)] como [el número de moles de los grupos amino contenidos en el compuesto (P)]/[el número de moles del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X)].

La capa de barrera para gases está apilada sobre al menos una superficie de la base. La capa de barrera para gases se puede apilar únicamente sobre una superficie de la base o se puede formar sobre ambas superficies de la base. El producto estratificado de barrera para gases de la presente invención puede incluir una capa distinta de la capa de barrera para gases. La capa de barrera para gases se puede apilar directamente sobre la base o se puede apilar sobre la base mediante otra capa. Esto es, entre la base y la capa de barrera para gases se puede interponer otra capa.

El porcentaje del total del polímero (X) y el condensado hidrolizado del compuesto (L) en la composición es, por ejemplo, de al menos el 50% en peso, al menos el 70% en peso, al menos el 80% en peso, al menos el 90% en peso, al menos el 95% en peso, o al menos el 98% en peso.

<Condensado hidrolizado>

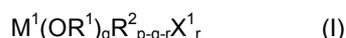
La composición que forma la capa de barrera para gases contiene el condensado hidrolizado del compuesto (L). La hidrólisis del compuesto (L) permite que al menos parte del grupo característico del compuesto (L) se pueda sustituir por un grupo hidroxilo. Además, el hidrolizado se condensa para formar un compuesto al cual se une un átomo metálico mediante el oxígeno. Esta condensación se repite, lo que permite producir un compuesto que se puede considerar sustancialmente como un óxido metálico. En este caso, con el fin de provocar la hidrólisis y condensación, es importante que el compuesto (L) contenga un grupo hidrolizable característico (grupo funcional). Cuando dicho grupo no está unido al compuesto (L), la hidrólisis y condensación no se produce o se produce muy lentamente. Por consiguiente, en ese caso, es difícil obtener los efectos de la presente invención. El Si se puede clasificar en algunos casos como un elemento semimetálico, pero en esta descripción se describe como un metal.

El condensado hidrolizado se puede producir, por ejemplo, a partir de una materia prima específica mediante una técnica a utilizar en un método de sol-gel conocido. Los ejemplos de materia prima a utilizar incluyen el compuesto

(L), el hidrolizado parcial del compuesto (L), el hidrolizado total del compuesto (L), el condensado parcialmente hidrolizado del compuesto (L), el condensado parcial del hidrolizado total del compuesto (L), o una de sus combinaciones. Estas materias primas se pueden producir utilizando un método conocido, o se pueden utilizar materias primas disponibles en el mercado. La materia prima no está limitada de forma particular. Por ejemplo, como materia prima se puede utilizar un condensado a obtener mediante hidrólisis y condensación de 2 a 10 moléculas aproximadamente. Específicamente, la materia prima a utilizar en este documento puede ser un condensado lineal de un dímero a un decámero obtenido mediante hidrólisis y condensación de tetrametoxisilano, por ejemplo.

Los ejemplos del grupo hidrolizable característico incluyen los grupos ejemplificados como OR^1 y X^1 en la siguiente Fórmula (I).

El compuesto incluye al menos un tipo de compuesto (A) que contiene un átomo metálico al cual está unido el grupo hidrolizable característico. El compuesto (A) por lo general es al menos un compuesto expresado mediante la siguiente Fórmula (I).

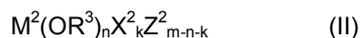


En la Fórmula (I), M^1 representa Si, Al, Ti, Zr, Cu, Ca, Sr, Ba, Zn, Ga, Y, Ge, Pb, Sb, V, Ta, W, La o Nd; R^1 representa un grupo alquilo; R^2 representa un grupo alquilo, un grupo aralquilo, un grupo arilo, o un grupo alquenoilo; X^1 representa un átomo de halógeno; p es igual a la valencia de M^1 ; q representa un número entero de 0 a p; r representa un número entero de 0 a p; y $1 \leq q + r \leq p$.

En la fórmula, M^1 representa un átomo seleccionado entre Si, Al, Ti, Zr, Cu, Ca, Sr, Ba, Zn, Ga, Y, Ge, Pb, Sb, V; Ta, W, La y Nd, pero es preferentemente Si, Al, Ti o Zr, en particular preferentemente Si, Al o Ti. Además, el grupo alquilo representado por R^1 puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, o un grupo t-butilo, por ejemplo, y es preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo. El átomo de halógeno indicado por X^2 puede ser un átomo de cloro, un átomo de bromo, o un átomo de yodo, por ejemplo, y es preferentemente un átomo de cloro. Además, el grupo alquilo representado por R^2 puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, o un grupo t-butilo, por ejemplo. El grupo aralquilo representado por R^2 puede ser un grupo bencilo, un grupo fenetilo, o un grupo tritilo, por ejemplo. Además, el grupo arilo representado por R^2 puede ser un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo tolilo, un grupo xililo, o un grupo mesitilo, por ejemplo. El grupo alquenoilo representado por R^2 puede ser un grupo vinilo, o un grupo alilo, por ejemplo.

Los ejemplos específicos del compuesto expresado por la Fórmula (I) incluyen: alcóxidos de silano tales como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrietoxisilano, etiltrietoxisilano, octiltrietoxisilano, feniltrietoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltrietoxisilano, clorotrietoxisilano, clorotrietoxisilano, diclorodietoxisilano, diclorodietoxisilano, triclorometoxisilano y tricloroetoxisilano; haluros de silano tales como viniltriclorosilano, tetraclorosilano, y tetrabromosilano; compuestos de alcoxítanio tales como tetrametóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetraisopropóxido de titanio, y triisopropóxido de metiltitanio; haluros de titanio tales como tetraclorotitanio; compuestos de alcoxialuminio, tales como trimetóxido de aluminio, trietóxido de aluminio, triisopropóxido de aluminio, diisopropóxido de metilaluminio, tributóxido de aluminio, y cloruro de dietoxialuminio; y compuestos de alcóxido de circonio tales como tetraetóxido de circonio, tetraisopropóxido de circonio, y triisopropóxido de metilcirconio. Los ejemplos preferidos del compuesto (A) expresados como Fórmula (I) incluyen tetrametoxisilano y tetraetoxisilano.

El compuesto (L) puede incluir al menos un tipo de compuesto (B) que contiene un átomo metálico al que está unido el grupo hidrolizable característico y un grupo alquilo sustituido por un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo carboxilo. El compuesto (B) por lo general es al menos un tipo de compuesto expresado por la siguiente Fórmula (II). La adición del compuesto (B) hace posible reducir aún más la modificación de las propiedades de barrera para el oxígeno o de la transparencia del producto estratificado de barrera para gases de la presente invención antes y después de someter a ebullición o antes y después de esterilización en autoclave.



En la Fórmula (II), M^2 representa Si, Al, Ti, Zr, Cu, Ca, Sr, Ba, Zn, Ga, Y; Ge, Pb, Sb, V, Ta, W, La o Nd; R^3 representa un grupo alquilo; X^2 representa un átomo de halógeno; Z^2 representa un grupo alquilo sustituido por un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo carboxilo; m es igual a la valencia de M^2 ; n representa un número entero de 0 a (m - 1); k representa un número entero de 0 a (m - 1); y $1 \leq n + k \leq (m - 1)$.

En la Fórmula (II), M^2 representa un átomo seleccionado entre Si, Al, Ti, Zr, Cu, Ca, Sr, Ba, Zn, Ga, Y, Ge, Pb, Sb, V, Ta, W, La y Nd. M^2 es preferentemente Si, Al, Ti o Zr, en particular preferentemente Si. Además, el grupo alquilo representado por R^3 puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, o un grupo t-butilo, por ejemplo, y es preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo. El átomo de halógeno representado por X^2 puede ser un átomo de cloro, un átomo de bromo, o un átomo de yodo, por ejemplo, y es preferentemente un átomo de cloro. Además, los ejemplos del grupo funcional que tiene reactividad con un grupo

carboxilo y que está contenido en Z^2 incluyen un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, un grupo mercapto, un grupo isocianato, un grupo ureido, un grupo oxazolona, y un grupo carbodiimida. Entre ellos, se prefiere un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo isocianato, un grupo ureido, o un átomo de halógeno. El grupo funcional es más preferentemente al menos uno seleccionado, por ejemplo, entre un grupo epoxi, un grupo amino, y un grupo isocianato. Los ejemplos del grupo alquilo que está sustituido por un grupo funcional de este tipo incluyen los ejemplificados para R^3 .

Los ejemplos específicos del compuesto expresado por la Fórmula (II) incluyen gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltriethoxisilano, gamma-glicidoxipropiltriclorosilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, gamma-aminopropiltriclorosilano, gamma-cloropropiltrimetoxisilano, gamma-cloropropiltriethoxisilano, gamma-cloropropiltriclorosilano, gamma-bromopropiltrimetoxisilano, gamma-bromopropiltriethoxisilano, gamma-bromopropiltriclorosilano, gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano, gamma-mercaptopropiltriethoxisilano, gamma-mercaptopropiltriclorosilano, gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano, gamma-isocianatopropiltriethoxisilano, gamma-isocianatopropiltriclorosilano, gamma-ureidopropiltrimetoxisilano, gamma-ureidopropiltriethoxisilano, y gamma-ureidopropiltriclorosilano. Los ejemplos preferidos del compuesto expresado por la Fórmula (II) incluyen gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltriethoxisilano, gamma-cloropropiltrimetoxisilano, gamma-cloropropiltriethoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, y gamma-aminopropiltriethoxisilano.

En el caso donde el compuesto (L) incluye el al menos un tipo de compuesto (A) expresado por la Fórmula (I) mencionada anteriormente y el al menos un tipo de compuesto (B) expresado por la Fórmula (II) mencionada anteriormente, la composición tiene preferentemente la relación de [el número de moles del átomo M^1 derivado del compuesto expresado por la Fórmula (I)]/[el número de moles del átomo M^2 derivado del compuesto expresado por la Fórmula (II)] en el intervalo de 99,5/0,5 a 80,0/20,0. Una relación superior a 99,5/0,5 podría deteriorar la resistencia al agua caliente del producto estratificado de barrera para gases. Por otra parte, una relación inferior a 80,0/20,0 podría deteriorar las propiedades de barrera para gases del producto estratificado de barrera para gases. La relación se encuentra más preferentemente en el intervalo de 98,0/2,0 a 89,9/10,1.

Cabe señalar que [el número de moles del átomo M^1 derivado del compuesto expresado por la Fórmula (I)] es sustancialmente igual a [el número de moles del compuesto expresado por la Fórmula (I)] que se ha utilizado para la formación del condensado hidrolizado y [el número de moles del átomo M^2 derivado del compuesto expresado por la Fórmula (II)] es sustancialmente igual a [el número de moles del compuesto expresado por la Fórmula (II)] que se ha utilizado para la formación del condensado hidrolizado. Por lo tanto, la relación mencionada anteriormente se puede sustituir por la relación de [el número de moles del compuesto expresado por la Fórmula (I)]/[el número de moles del compuesto expresado por la Fórmula (II)] en las siguientes descripciones.

El porcentaje del total del compuesto expresado por la Fórmula (I) y el compuesto expresado por la Fórmula (II) en el compuesto (L) (cuando el compuesto expresado por la Fórmula (II) no está contenido, el porcentaje del compuesto expresado por la Fórmula (I) es, por ejemplo, de al menos el 80% en moles, al menos el 90% en moles, al menos el 95% en moles, al menos el 96% en moles, al menos el 98% en moles, al menos el 99% en moles, o el 100% en moles.

El número de moléculas a condensar en el condensado hidrolizado del compuesto (L) se puede controlar mediante el ajuste, por ejemplo, de la cantidad de agua, el tipo y la concentración de catalizador, y la temperatura de hidrólisis y condensación que se emplean en la hidrólisis y condensación.

Para mejorar las propiedades de barrera para gases del producto estratificado de barrera para gases, la relación de [el peso de la componente inorgánico derivado del compuesto (L)]/[el total del peso del componente orgánico derivado del compuesto (L) y el peso del componente orgánico derivado del polímero (X)] está preferentemente en el intervalo de 20,0/80,0 a 80,0/20,0, más preferentemente en el intervalo de 30,0/70,0 a 69,9/30,1, en la composición que forma la capa de barrera para gases.

El peso del componente inorgánico derivado del compuesto (L) se puede calcular a partir del peso de la materia prima utilizada en la preparación de la composición. Es decir, suponiendo que el compuesto (L), el hidrolizado parcial del compuesto (L), el hidrolizado total del compuesto (L), el condensado parcialmente hidrolizado del compuesto (L), el condensado parcial del hidrolizado total del compuesto (L), o una de sus combinaciones se haya hidrolizado y condensado totalmente para formar un óxido metálico, el peso del óxido de metal se considera el peso del componente inorgánico derivado del compuesto (L).

El cálculo del peso del óxido de metal se describe a continuación con más detalle. En el caso del compuesto (A) expresado por la Fórmula (I) que está libre de R^2 , la hidrólisis y condensación total del compuesto (A) produce un compuesto que tiene una composición expresada mediante la fórmula: $M^1O_{p/2}$. Además, en el caso del compuesto (A) expresado mediante la Fórmula (I) que contiene R^2 , la hidrólisis y condensación total del compuesto (A) produce un compuesto que tiene una composición expresada mediante la fórmula: $M^1O_{(q+r)/2}R^2_{(p-q-r)}$. En este compuesto, $M^1O_{(q+r)/2}$ es un óxido metálico. R^2 se considera como el componente orgánico derivado del compuesto (L). El compuesto (B) también se puede calcular de la misma forma. En este caso, Z^2 se considera como el componente

orgánico derivado del compuesto (L).

Cabe señalar que, en el caso donde el polímero (X) se neutraliza con un ion distinto a iones metálicos (por ejemplo, ion de amonio), el peso del ion (por ejemplo, ion de amonio) también se añade al peso del componente orgánico derivado del polímero (X).

<Compuesto (P)>

El compuesto (P) que contiene al menos dos grupos amino es un compuesto diferente del compuesto (L) y del polímero (X). Los ejemplos específicos del compuesto (P) incluyen alquilendiaminas, polialquilenpoliaminas, poliaminas alicíclicas, aromáticas y polivinilaminas. Entre éstas, se prefieren las alquilendiaminas con el fin de obtener el producto estratificado de barrera para gases con mejores propiedades de barrera para gases.

Los ejemplos específicos del compuesto (P) incluyen hidrazina, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, diaminodifenilmetano, 1,3-diaminociclohexano, 1,2-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, xililendiamina, quitosano, polialilamina, y polivinilamina. El compuesto (P) es preferentemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en etilendiamina, propilendiamina y quitosano, y, por ejemplo, cualquiera de ellos, con el fin de conseguir el producto estratificado de barrera para gases con mejores propiedades de barrera para gases.

La composición que forma la capa de barrera para gases tiene la relación de [la cantidad equivalente de los grupos amino contenidos en el compuesto (P)]/[la cantidad equivalente del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X)] en el intervalo de 0,2/100 a 20,0/100 (por ejemplo, de 0,2/100 a 19,4/100). La relación en este intervalo permite que el producto estratificado de barrera para gases presente buenas propiedades de barrera para gases. Una relación mencionada anteriormente inferior a 0,2/100 deteriora la resistencia al agua caliente del producto estratificado de barrera para gases y las propiedades de barrera para gases después del tratamiento en autoclave. Por otra parte, una relación mencionada anteriormente superior a 20,0/100 deteriora las propiedades de barrera para gases antes y después del tratamiento en autoclave. Por las razones mencionadas anteriormente, la relación se encuentra preferentemente en el intervalo de 1,0/100 a 4,9/100.

<Compuesto (Q)>

La composición que forma la capa de barrera para gases de la presente invención puede incluir un compuesto (Q) que contiene al menos dos grupos hidroxilo. Dicha realización permite que las propiedades de barrera para gases del producto estratificado de barrera para gases mejoren después de someterse a estiramiento. Más específicamente, la adición del compuesto (Q) hace que disminuya la probabilidad de dañar la capa de barrera para gases incluso cuando el producto estratificado de barrera para gases se somete a estiramiento. Como consecuencia, la capa de barrera para gases puede mantener unas propiedades elevadas de barrera para gases después de someterse a estiramiento, que puede prevenir una reducción en las propiedades de barrera para gases del producto estratificado de barrera para gases después de someterlo a estiramiento, cuando se aplica tensión durante el procesamiento (por ejemplo, impresión y laminación) o se somete a estiramiento cuando se deja caer una bolsa llena con productos alimentarios, por ejemplo.

El compuesto (Q) es un compuesto diferente del compuesto (L) y del polímero (X). Los ejemplos del compuesto (Q) incluyen un compuesto de bajo peso molecular y un compuesto de alto peso molecular. Los ejemplos preferidos del compuesto (Q) incluyen compuestos poliméricos tales como alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo parcialmente saponificado, copolímero de etileno-vinil alcohol, polietilenglicol, polihidroxietil(met)acrilato, polisacáridos tales como almidón, y derivados polisacáridicos derivados de polisacáridos tales como el almidón.

<Polímero que contiene ácido carboxílico (polímero (X))>

La composición que forma la capa de barrera para gases incluye el producto neutralizado del polímero que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido de ácido carboxílico. En lo sucesivo, el polímero (polímero (X)) se puede denominar " polímero que contiene ácido carboxílico".

El producto neutralizado del polímero que contiene ácido carboxílico se puede obtener al neutralizar al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero que contiene ácido carboxílico con un ion metálico que tiene una valencia de al menos dos. El polímero que contiene ácido carboxílico tiene al menos dos grupos carboxilo o al menos un grupo anhídrido de ácido carboxílico en una molécula del polímero. Específicamente, se puede utilizar un polímero que contenga al menos dos unidades constitutivas, cada una que tiene al menos un grupo carboxilo, tal como unidades del ácido acrílico, unidades del ácido metacrílico, unidades del ácido maleico, y unidades del ácido itacónico, en una molécula del polímero. También es posible utilizar un polímero que contenga una unidad constitutiva que tenga una estructura de anhídrido de ácido carboxílico, tal como una unidad de anhídrido maleico y una unidad de anhídrido ftálico. El polímero que contiene ácido carboxílico puede contener un tipo, o dos o más tipos de las unidades constitutivas, cada una que tiene al menos un grupo carboxilo y/o la unidad constitutiva que tiene la estructura de anhídrido de ácido carboxílico (en lo sucesivo se pueden denominar en algunos casos de forma

colectiva como "unidad (G) que contiene ácido carboxílico").

Además, el producto estratificado de barrera para gases que tiene unas buenas propiedades de barrera para gases se puede obtener al ajustar el contenido de la unidad (G) que contiene ácido carboxílico en todas las unidad(es) constitutivas del polímero que contiene ácido carboxílico al 10% en moles o superior. Este contenido es más preferentemente del 20% en moles o superior, aún más preferentemente del 40% en moles o superior, en particular preferentemente del 70% en moles o superior. En el caso donde el polímero que contiene ácido carboxílico incluye ambas unidades constitutivas, cada una que tiene al menos un grupo carboxilo y la unidad constitutiva que tienen la estructura de anhídrido de ácido carboxílico, su contenido total está preferentemente en el intervalo mencionado anteriormente.

Aparte de la unidad (G) que contiene ácido carboxílico, no están limitadas en particular otras unidades constitutivas que pueden estar contenidas en el polímero que contiene ácido carboxílico. Los ejemplos del mismo incluyen al menos un tipo de unidad constitutiva seleccionada entre: unidades constitutivas derivadas de ésteres de (met)acrilato, tales como una unidad de acrilato de metilo, una unidad de metacrilato de metilo, una unidad de acrilato de etilo, una unidad de metacrilato de etilo, una unidad de acrilato de butilo, y una unidad de metacrilato de butilo; unidades constitutivas derivadas de ésteres de vinilo, tales como una unidad de formiato de vinilo, y una unidad de acetato de vinilo; y unidades constitutivas derivadas de olefinas, tales como una unidad de estireno, una unidad de ácido p-estirenosulfónico, una unidad de etileno, una unidad de propileno, y una unidad de isobutileno. Cuando el polímero que contiene ácido carboxílico contiene dos o más tipos de unidades constitutivas, el polímero que contiene ácido carboxílico puede adoptar una cualquiera de las formas siguientes: la forma de un copolímero alternante, la forma de un copolímero aleatorio, la forma de un copolímero en bloque, y además, la forma de un copolímero de tipo cónico.

Los ejemplos del polímero que contiene ácido carboxílico incluyen el ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, y poli(ácido acrílico/ácido metacrílico). Por ejemplo, el polímero que contiene ácido carboxílico puede ser al menos un tipo de polímero seleccionado entre ácido poliacrílico y ácido polimetacrílico. Además, los ejemplos específicos del polímero que contiene ácido carboxílico que contiene las unidades constitutivas descritas anteriormente distintas de la unidad (G) que contiene ácido carboxílico incluyen un copolímero de etileno-anhídrido maleico, un copolímero de estireno-anhídrido maleico, un copolímero alternante de isobutileno-anhídrido maleico, un copolímero de etileno-ácido acrílico, y un producto saponificado de un copolímero de etileno-acrilato de etilo.

El peso molecular del polímero que contiene ácido carboxílico no está particularmente limitado. Sin embargo, su peso molecular medio en número es preferentemente de al menos 5000, más preferentemente de al menos 10.000, aún más preferentemente de al menos 20.000, debido a que dicho intervalo proporciona al producto estratificado de barrera para gases resultante unas propiedades de barrera para gases excelentes y unas propiedades mecánicas excelentes tales como una resistencia al impacto por caída. No existe un límite superior particular en cuanto al peso molecular del polímero que contiene ácido carboxílico. No obstante, por lo general es de 1.500.000 o inferior.

Del mismo modo, la distribución del peso molecular del polímero que contiene ácido carboxílico tampoco está particularmente limitada. Sin embargo, con el fin de conseguir una buena apariencia de la superficie, tal como la turbidez, del producto estratificado de barrera para gases y una buena estabilidad de almacenamiento de la solución (U) que se describirá más adelante, la distribución de pesos moleculares indicada por la relación del peso molecular medio en peso/el peso molecular medio en número del polímero que contiene ácido carboxílico está preferentemente en el intervalo de 1 a 6, más preferentemente en el intervalo de 1 a 5, más preferentemente en el intervalo de 1 a 4.

<Neutralización (ionización)>

El producto neutralizado del polímero que contiene ácido carboxílico se puede obtener al neutralizar al menos parte del al menos un grupo funcional (grupo funcional (F)) seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido de ácido carboxílico del polímero que contiene ácido carboxílico con un ion metálico que tiene una valencia de al menos dos. En otras palabras, este polímero contiene un grupo carboxilo neutralizado con un ion metálico que tiene una valencia de al menos dos.

Es importante que el ion metálico que neutraliza el grupo funcional (F) tenga una valencia de al menos dos. Cuando el grupo funcional (F) no se ha neutralizado o se ha neutralizado únicamente con un ion monovalente, no se puede obtener el producto estratificado que tiene unas buenas propiedades de barrera para gases. Los ejemplos específicos del ion metálico que tiene una valencia de al menos dos incluyen iones de calcio, iones de magnesio, iones de hierro divalente, iones de hierro trivalente, iones de cinc, iones de cobre divalentes, iones de plomo, iones de mercurio divalente, iones de bario, iones de níquel, iones de circonio, iones de aluminio, e iones de titanio. Por ejemplo, el ion metálico que tiene una valencia de al menos dos puede ser al menos un ion seleccionado entre el grupo que consiste en iones de calcio, iones de magnesio, iones de bario, iones de cinc, iones de hierro e iones de aluminio.

65

Por ejemplo, al menos el 10% en moles (por ejemplo, al menos el 15% en moles) del grupo -COO- contenido en el grupo funcional (F) del polímero de ácido carboxílico se neutraliza con un ion metálico que tiene una valencia de al menos dos. El producto estratificado de barrera para gases de la presente invención muestra buenas propiedades de barrera para gases cuando el grupo carboxilo y/o el grupo anhídrido de ácido carboxílico en el polímero que
5 contiene ácido carboxílico se neutralizan con un ion metálico que tiene una valencia de al menos dos.

Se considera que el grupo anhídrido de ácido carboxílico incluye dos grupos -COO-. Es decir, cuando a moles de un grupo carboxilo y b moles de un grupo anhídrido de ácido carboxílico están presentes, los moles del grupo -COO- contenidos en él es de $(a + 2b)$ moles en total. La relación del grupo -COO- neutralizado con un ion metálico que
10 tiene una valencia de al menos dos con respecto al grupo -COO- contenido en el grupo funcional (F) es preferentemente de al menos el 60% en moles pero no superior al 100% en moles, más preferentemente de al menos el 70% en moles, aún más preferentemente de al menos el 80% en moles. Se pueden conseguir mejores propiedades de barrera para gases al incrementar la relación del grupo -COO- a neutralizar.

El grado de neutralización (el grado de ionización) del grupo funcional (F) se puede determinar midiendo el espectro de absorción infrarrojo del producto estratificado de barrera para gases usando el método de RTA (reflexión total atenuada), o mediante la eliminación de la capa de barrera para gases del producto estratificado de barrera para gases y a continuación midiendo su espectro de absorción infrarrojo utilizando el método del KBr. Además, también se puede determinar el grado de neutralización mediante la obtención del valor de la intensidad de fluorescencia de
15 rayos X del elemento metálico utilizado para la ionización mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X.

En el espectro de absorción infrarrojo, el pico atribuido a la vibración de tensión de C=O del grupo carboxilo o del grupo anhídrido de ácido carboxílico antes de la neutralización (antes de la ionización) se observa en el intervalo de 1600 cm^{-1} a 1850 cm^{-1} , mientras que la vibración de tensión de C=O del grupo carboxilo después de la neutralización (después de la ionización) se observa en el intervalo de 1500 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} . Por consiguiente, se pueden evaluar individualmente en el espectro de absorción infrarrojo. Específicamente, sus relaciones se determinan a partir de la absorbancia máxima en cada intervalo, de forma que el grado de ionización del polímero que forma la capa de barrera para gases del producto estratificado de barrera para gases se puede calcular utilizando una curva patrón preparada de antemano. La curva patrón se puede preparar midiendo el espectro de absorción infrarrojo para una pluralidad de muestras patrón, cada una de ellas con un grado de neutralización diferente.
25

En el caso donde el espesor de la película de la capa de barrera para gases es de $1\text{ }\mu\text{m}$ o inferior y la base contiene un enlace éster, el grado de ionización no se puede calcular con precisión debido a que el pico del enlace éster contenido en la base se detecta en el espectro de absorción infrarrojo obtenido utilizando el método de RTA y el pico detectado se solapa con el pico del -COO- en el polímero que contiene ácido carboxílico (polímero (X)) que forma la capa de barrera para gases. Por tanto, el grado de ionización del polímero (X) que forma la capa de barrera para gases con un espesor de $1\text{ }\mu\text{m}$ o inferior se debe calcular en función de los resultados proporcionados por la espectrometría de fluorescencia de rayos X.
30

Específicamente, el grado de ionización del polímero (X) que forma la capa de barrera para gases apiladas sobre la base libre de enlaces éster se determina a partir del espectro de absorción infrarrojo. A continuación, el producto estratificado para el que se ha determinado el grado de ionización se somete a espectrometría de fluorescencia de rayos X para calcular la intensidad de fluorescencia de rayos X del elemento metálico utilizado para la ionización. Posteriormente, los cálculos se realizan de la misma forma que para los productos estratificados que sólo son diferentes en el grado de ionización. A partir de ellos se calcula la correlación entre el grado de ionización y la intensidad de fluorescencia de rayos X del elemento metálico utilizado para la ionización, de manera que se prepara una curva patrón. A continuación, el producto estratificado de barrera para gases que utiliza la base que contiene un enlace éster se somete a espectrometría de fluorescencia de rayos X, y se calcula el grado de ionización a partir de la intensidad de la fluorescencia de rayos X del elemento metálico utilizado para la ionización en función de la curva patrón mencionada anteriormente.
35
40
45
50

Mientras los efectos de la presente invención no se vean perjudicados, la composición que forma la capa de barrera para gases puede incluir, si se desea: sales metálicas de ácidos inorgánicos tales como carbonato, clorhidrato, nitrato, hidrogenocarbonato, sulfato, hidrogenosulfato, fosfato, borato, y aluminato; sales metálicas de ácidos orgánicos tales como oxalato, acetato, tartrato, y estearato; complejos metálicos tales como un complejo metálico de acetilacetato, por ejemplo, acetilacetato de aluminio, un complejo metálico de ciclopentadienilo, por ejemplo, titanoceno, y un complejo cianometálico; un compuesto de arcilla estratificada, un agente de reticulación, un plastificante, un antioxidante, un absorbente de luz ultravioleta, y un retardante de la llama. La composición que forma la capa de barrera para gases también puede contener polvo fino de un óxido metálico, polvo fino de sílice, etc.
55
60

<Base>

Como base que constituye el producto estratificado de barrera para gases de acuerdo con la presente invención se pueden utilizar bases de diferentes materiales. Los ejemplos de bases incluyen: películas tales como una película de resina termoplástica y una película de resina termoendurecible; conjuntos de fibras tales como telas, y papeles;
65

madera; y películas de una forma específica fabricadas con un óxido metálico, un metal, o similar. Entre estas, como base del producto estratificado de barrera para gases es particularmente útil una película de resina termoplástica para su utilización en un material de envasado alimentario. Además, la base puede incluir una capa de papel. Un producto estratificado para un contenedor de papel se puede obtener utilizando una base que incluye una capa de papel. Además, la base puede tener una estructura multicapa formada de una pluralidad de materiales.

Los ejemplos de película de resina termoplástica incluyen películas formadas mediante el procesamiento de: resinas de poliolefina tales como polietileno y polipropileno; resinas de poliéster tales como polietilentereftalato, polietileno-2,6-naftalato, polibutilentereftalato, y sus copolímeros; resinas de poliamida tales como nailon 6, nailon 66, y nailon 12; poliestireno; éster poli(met)acrílico; poliacrilonitrilo; acetato de polivinilo; policarbonato; poliarilato; celulosa regenerada; poliimida; polieterimida; polisulfona; polietersulfona; polieteretercetona, y resinas de ionómero. Los ejemplos preferidos de la base de un producto estratificado para su utilización en un material de envasado alimentario incluyen películas de polietileno, polipropileno, polietilentereftalato, nailon 6, y nailon 66.

La película de resina termoplástica puede ser una película estirada o puede ser una película no estirada. Sin embargo, se prefieren películas estiradas, en particular películas estiradas biaxialmente, debido a que estas películas permiten que el producto estratificado de barrera para gases de la presente invención tenga una procesabilidad excelente, por ejemplo, en la impresión y laminación. La película estirada biaxialmente se puede producir utilizando cualquier método tal como estiramiento biaxial simultáneo, estiramiento biaxial secuencial, y estiramiento tubular.

El producto estratificado de la presente invención además puede incluir una capa adhesiva (H) dispuesta entre la base y la capa de barrera para gases. Según esta configuración, se puede mejorar la adhesividad entre la base y la capa de barrera para gases. La capa adhesiva (H) fabricada de una resina adhesiva se puede formar al tratar la superficie de la base con un agente de revestimiento de anclaje conocido, o al aplicar un adhesivo conocido sobre la superficie de la base. Como consecuencia de los estudios acerca de diversas resinas adhesivas, se ha descubierto que era preferible una resina adhesiva que contiene un enlace uretano donde el porcentaje del átomo de nitrógeno (el átomo de nitrógeno del enlace uretano) en toda la resina estaba en el intervalo del 0,5 al 12% en peso. La adhesividad entre la base y la capa de barrera para gases se puede mejorar en particular al utilizar dicha resina adhesiva. Un enlace fuerte entre la base y la capa de barrera para gases con la capa adhesiva (H) interpuesta entre ellas puede impedir que las propiedades de barrera para gases y el aspecto se deterioren cuando el producto estratificado de barrera para gases de la presente invención se somete a procesamiento tal como impresión y laminación. El contenido del átomo de nitrógeno (el átomo de nitrógeno del enlace uretano) en la resina adhesiva está más preferentemente en el intervalo del 2 al 11% en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 3 al 8% en peso.

Como resina adhesiva que tiene un enlace uretano, se prefiere un adhesivo de poliuretano reactivo de dos componentes donde se mezclan juntos un componente poliisocianato y un componente polioliol para que reaccionen entre sí.

La resistencia del producto estratificado de barrera para gases se puede mejorar al incrementar el espesor de la capa adhesiva (H). No obstante, cuando el espesor de la capa adhesiva (H) se incrementa en exceso, la apariencia se ve deteriorada. El espesor de la capa adhesiva (H) preferentemente está en el intervalo de 0,03 μm a 0,18 μm . Dicha capa adhesiva puede prevenir que las propiedades de barrera para gases y la apariencia se deterioren cuando el producto estratificado de barrera para gases de la presente invención se somete a procesamiento tal como impresión y laminación. Además, la capa adhesiva puede mejorar la resistencia a la caída del material de envasado que utiliza el producto estratificado de barrera para gases de la presente invención. El espesor de la capa adhesiva (H) está más preferentemente en el intervalo de 0,04 μm a 0,14 μm , aún más preferentemente en el intervalo de 0,05 μm a 0,10 μm .

El espesor total de la capa(s) de barrera para gases incluida en el producto estratificado de barrera para gases de la presente invención preferentemente es de 1,0 μm o inferior, y por ejemplo, de 0,9 μm o inferior. Una reducción en el espesor de la capa(s) de barrera para gases permite que el nivel de cambio dimensional del producto estratificado de barrera para gases de la presente invención se mantenga bajo durante el procesamiento tal como la impresión y laminación, e incrementa adicionalmente la flexibilidad del producto estratificado de barrera para gases de la presente invención. Así, es posible conseguir que las propiedades mecánicas del producto estratificado de barrera para gases sean parecidas a las propiedades mecánicas originales de la película utilizada como base. El producto estratificado de barrera para gases de la presente invención permite que la permeabilidad al oxígeno a 20 °C en una atmósfera con una humedad relativa del 85% sea de 1,1 $\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm})$ o inferior (por ejemplo, 1,0 $\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm})$ o inferior), incluso cuando el espesor total de la capa(s) de barrera para gases incluida en el producto estratificado es de 1,0 μm o inferior (por ejemplo, de 0,9 μm o inferior). El espesor de cada capa de barrera para gases es preferentemente del 0,05 μm o superior (por ejemplo, de 0,15 μm o superior) debido a que dicha capa de barrera para gases proporciona unas buenas propiedades de barrera para gases al producto estratificado de barrera para gases de la presente invención. El espesor total de la capa(s) de barrera para gases más preferentemente es de 0,1 μm o superior (por ejemplo, de 0,2 μm o superior). El espesor de la capa(s) de barrera para gases se puede controlar mediante la concentración de la solución y el método de aplicación del revestimiento

que se utilizan para la formación de la capa(s) de barrera para gases.

El producto estratificado de la presente invención puede incluir una capa formada de una sustancia inorgánica (en lo sucesivo también denominada "capa inorgánica") entre la base y la capa de barrera para gases. La capa inorgánica puede estar formada de una sustancia inorgánica tal como óxidos inorgánicos. La capa inorgánica se puede formar mediante la formación de una película en fase de vapor tal como deposición de vapor.

La sustancia inorgánica que forma la capa inorgánica debe ser una que tenga propiedades de barrera para gases frente al oxígeno, al vapor de agua, etc. Preferentemente, es transparente. La capa inorgánica se puede formar utilizando un óxido inorgánico tal como óxido de aluminio, óxido de silicio, oxinitruro de silicio, óxido de magnesio, óxido de estaño, o una de sus mezclas, por ejemplo. Entre ellos, preferentemente se pueden utilizar el óxido de aluminio, óxido de silicio, y óxido de magnesio puesto que tienen unas propiedades de barrera excelentes frente a gases tales como el oxígeno y el vapor de agua.

El espesor preferido de la capa inorgánica varía dependiendo del tipo de óxido inorgánico que forma la capa inorgánica, pero por lo general está en el intervalo de 2 nm a 500 nm. El espesor se puede seleccionar en este intervalo de forma que el producto estratificado de barrera para gases tenga unas buenas propiedades de barrera para gases y unas buenas propiedades mecánicas. En caso de que el espesor de la capa inorgánica sea inferior a 2 nm, la capa inorgánica no presenta reproducibilidad a la hora de exhibir las propiedades de barrera frente a gases tales como el oxígeno y el vapor de agua, y en algunos casos no presenta unas propiedades de barrera para gases satisfactorias. En caso de que el espesor de la capa inorgánica supere los 500 nm, las propiedades de barrera para gases de la capa inorgánica tienden a deteriorarse cuando el producto estratificado de barrera para gases se estira o se dobla. El espesor de la capa inorgánica está preferentemente en el intervalo de 5 a 200 nm, más preferentemente en el intervalo de 10 a 100 nm.

La capa inorgánica se puede formar al depositar un óxido inorgánico sobre la base. Los ejemplos del método de formación incluyen la deposición al vacío, pulverización catódica, deposición iónica, deposición de vapor químico (CVD), etc. Entre ellos, en vista de la productividad se puede utilizar preferentemente la deposición al vacío. Un método de calentamiento preferido que se utiliza para llevar a cabo la deposición al vacío es el calentamiento mediante haces de electrones, calentamiento por resistencia, y calentamiento por inducción. Con el fin de mejorar la transparencia de la capa inorgánica, en la deposición se puede emplear evaporación reactiva donde se provoca una reacción, por ejemplo, mediante la inyección de oxígeno gaseoso.

La microestructura de la capa de barrera para gases no está limitada en particular. No obstante, se prefiere que la capa de barrera para gases tenga la microestructura descrita a continuación debido a que en ese caso se puede evitar que las propiedades de barrera para gases se deterioren cuando el producto estratificado de barrera para gases se somete a estiramiento. Una microestructura preferida es una estructura en forma de mar-isla compuesta de una fase de mar (α) y una fase de isla (β). La fase de isla (β) es una región donde la proporción del condensado hidrolizado del compuesto (L) es mayor en comparación con la fase de mar (α).

Preferentemente, cada una de la fase de mar (α) y la fase de isla (β) tienen una microestructura adicional. Por ejemplo, la fase de mar (α) además puede formar una estructura mar-isla compuesta de una fase de mar (α_1) que consiste principalmente en el producto neutralizado del polímero que contiene ácido carboxílico, y una fase de isla (α_2) que consiste principalmente en el condensado hidrolizado del compuesto (L). Adicionalmente, la fase de isla (β) además puede formar una estructura de mar-isla compuesta de una fase de mar (β_1) que consiste principalmente en el producto neutralizado del polímero que contiene ácido carboxílico, y una fase de isla (β_2) que consiste principalmente en el condensado hidrolizado del compuesto (L). Preferentemente, la relación (relación en volumen) de [la fase de isla (β_2)/la fase de mar (β_1)] en la fase de isla (β) es mayor que la de [la fase de isla (α_2)/la fase de mar (α_1)] en la fase de mar (α). El diámetro de la fase de isla (β) está preferentemente en el intervalo de 30 nm a 1200 nm, más preferentemente en el intervalo de 50 a 500 nm, aún más preferentemente en el intervalo de 50 nm a 400 nm. El diámetro de cada una de la fase de isla (β_2) y la fase de isla (α_2) es preferentemente de 50 nm o inferior, más preferentemente 30 nm o inferior, aún más preferentemente de 20 nm o inferior.

Con el fin de obtener una estructura como se ha mencionado anteriormente, es necesario que se produzca una hidrólisis y condensación moderadas del compuesto (L) antes de la reacción de reticulación entre el compuesto (L) y el polímero que contiene ácido carboxílico. Para ello, es posible usar los métodos de: utilización de un compuesto (L) específico junto con el polímero que contiene ácido carboxílico en una relación adecuada; permitir que el compuesto (L) se someta a hidrólisis y condensación antes de mezclarlo con el polímero que contiene ácido carboxílico; y utilización de un catalizador de hidrólisis-condensación adecuado, por ejemplo.

Además, se ha descubierto que, cuando se emplean condiciones de producción específicas, se forma una región estratificada con una elevada proporción del condensado hidrolizado del compuesto (L) sobre la superficie de la capa de barrera para gases. En lo sucesivo, la capa del condensado hidrolizado del compuesto (L) formada sobre la superficie de la capa de barrera para gases se puede denominar como "capa superficial". La formación de la capa superficial mejora la resistencia al agua de la superficie de la capa de barrera para gases. La capa superficial formada del condensado hidrolizado del compuesto (L) proporciona propiedades hidrófobas a la superficie de la

capa de barrera para gases, y proporciona, al producto estratificado de barrera para gases, propiedades que impiden que las capas de barrera para gases apiladas en estado acuoso-húmedo se adhieran entre sí. Además, es sorprendente que, incluso cuando sobre la superficie de la capa de barrera para gases se forma la capa superficial que tiene propiedades hidrófobas, la humectabilidad de la superficie mediante, por ejemplo, impresión por tinta aún es buena. La presencia o ausencia de la capa superficial sobre la capa de barrera para gases o el estado de la capa superficial que se debe formar sobre ella difiere dependiendo de las condiciones de producción. Como consecuencia de estudios diligentes, los inventores han descubierto que existe correlación entre el ángulo de contacto de la capa de barrera para gases con el agua y una capa superficial favorable, y que se forme una capa superficial favorable cuando el ángulo de contacto satisface las siguientes condiciones. Cuando el ángulo de contacto de la capa de barrera para gases con el agua es inferior a 20°, en algunos casos no se puede formar de forma suficiente la capa superficial. En ese caso, la superficie de la capa de barrera para gases se dilata fácilmente con el agua, donde los productos estratificados que se han apilado unos sobre otros en estado acuoso-húmedo se adhieren entre sí muy raramente. Cuando el ángulo de contacto de la capa de barrera para gases es de 20° o superior, la capa superficial se puede formar suficientemente, de manera que la superficie de la capa de barrera para gases no se dilata por el agua. Así, las capas no se adhieren. El ángulo de contacto de la capa de barrera para gases con el agua preferentemente es de 24° o superior, más preferentemente de 26° o superior. Además, cuando el ángulo de contacto es superior a 65°, el espesor de la capa superficial se incrementa en exceso, y así se reduce la transparencia del producto estratificado de barrera para gases. Por consiguiente, el ángulo de contacto es preferentemente de 65° o inferior, más preferentemente de 60° o inferior, aún más preferentemente de 58° o inferior.

Aparte de la base y la capa de barrera para gases, el producto estratificado de barrera para gases de la presente invención también puede incluir otra capa (por ejemplo, una película o un papel de resina termoplástica). La adición de esta otra capa puede proporcionar propiedades de aislamiento térmico al producto estratificado de barrera para gases o puede mejorar las propiedades mecánicas del producto estratificado de barrera para gases.

Los ejemplos del producto estratificado de barrera para gases de la presente invención en el caso de utilizar una película o un papel (una capa) de resina termoplástica como base, se indican a continuación. En los siguientes ejemplos, con el fin de simplificar la descripción, se puede omitir la palabra "película (capa)" y en algunos casos sólo se indican sus materiales.

Los ejemplos de la estructura del producto estratificado de barrera para gases de acuerdo con la presente invención incluyen:

- (1) capa de barrera para gases/poliéster/poliamida/poliiolefina;
- (2) capa de barrera para gases/poliéster/capa de barrera para gases/poliamida/poliiolefina;
- (3) poliéster/capa de barrera para gases/poliamida/poliiolefina;
- (4) capa de barrera para gases/poliamida/poliéster/poliiolefina;
- (5) capa de barrera para gases/poliamida/capa de barrera para gases/poliéster/poliiolefina;
- (6) poliamida/capa de barrera para gases/poliéster/poliiolefina;
- (7) capa de barrera para gases/poliiolefina/poliamida/poliiolefina;
- (8) capa de barrera para gases/poliiolefina/capa de barrera para gases/poliamida/poliiolefina;
- (9) poliiolefina/capa de barrera para gases/poliamida/poliiolefina;
- (10) capa de barrera para gases/poliiolefina/poliiolefina;
- (11) capa de barrera para gases/poliiolefina/capa de barrera para gases/poliiolefina;
- (12) poliiolefina/capa de barrera para gases/poliiolefina;
- (13) capa de barrera para gases/poliéster/poliiolefina;
- (14) capa de barrera para gases/poliéster/capa de barrera para gases/poliiolefina;
- (15) poliéster/capa de barrera para gases/poliiolefina;
- (16) capa de barrera para gases/poliamida/poliiolefina;
- (17) capa de barrera para gases/poliamida/capa de barrera para gases/poliiolefina;
- (18) poliamida/capa de barrera para gases/poliiolefina;
- (19) capa de barrera para gases/poliéster/papel;
- (20) capa de barrera para gases/poliamida/papel;
- (21) capa de barrera para gases/poliiolefina/papel;
- (22) capa de polietileno (PE)/capa de papel/capa de PE/capa de barrera para gases/capa de polietilentereftalato (PET)/capa de PE;
- (23) capa de polietileno (PE)/capa de papel/capa de PE/capa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PE;
- (24) capa de PE/capa de papel/capa de PE/capa de barrera para gases/PE;
- (25) capa de papel/capa de PE/capa de barrera para gases/capa de PET/capa de PE;
- (26) capa de PE/capa de papel/capa de barrera para gases/capa de PE;
- (27) capa de papel/capa de barrera para gases/capa de PET/capa de PE;
- (28) capa de papel/capa de barrera para gases/capa de PE;
- (29) capa de barrera para gases/capa de papel/capa de PE;
- (30) capa de barrera para gases/capa de PET/capa de papel/capa de PE;
- (31) capa de PE/capa de papel/capa de PE/capa de barrera para gases/capa de PE/capa polimérica que

contiene un grupo hidroxilo;

(32) capa de PE/capa de papel/capa de PE/capa de barrera para gases/capa de PE/capa de poliamida; y

(33) capa de PE/capa de papel/capa de barrera para gases/capa de PE/capa de poliéster.

5 Desde el punto de vista de las propiedades de aislamiento térmico y las propiedades mecánicas del producto estratificado de barrera para gases, como poliolefina se prefiere el polipropileno o el polietileno, como poliéster se prefiere el polietilentereftalato (PET), y como poliamida se prefiere el nailon 6. Además, como polímero que contiene grupos hidroxilo se prefiere el copolímero de etileno-alcohol vinílico. Entre las capas se puede proporcionar otra capa tal como una capa de recubrimiento de anclaje o una capa formada de un adhesivo, según se requiera.

10 El material de envasado se puede obtener utilizando el producto estratificado de barrera para gases de la presente invención. Este material de envasado se puede utilizar para diversas aplicaciones. El material de envasado se utiliza preferentemente para las aplicaciones que requieran una barrera frente a gases tales como el oxígeno gaseoso. Por ejemplo, el material de envasado obtenido utilizando el producto estratificado de barrera para gases de la presente invención se utiliza preferentemente como material de envasado para alimentos esterilizados en autoclave. Además, mediante la utilización de una base que contiene una capa de papel se puede obtener un contenedor de papel.

<Método para la producción del producto estratificado de barrera para gases>

20 A continuación, se describe el método para la producción del producto estratificado de barrera para gases de la presente invención. De acuerdo con este método, se puede producir fácilmente el producto estratificado de barrera para gases de la presente invención. Los materiales a utilizar en el método de producción de la presente invención y la estructura del producto estratificado son iguales que los descritos anteriormente. Por tanto, es posible que en algunos casos se omitan descripciones idénticas.

25 El método de producción de la presente invención incluye las etapas (i) y (ii).

30 La etapa (i) es una etapa donde sobre la base se forma una capa formada de una composición que incluye el polímero (X) y el condensado hidrolizado del compuesto (L). La capa se forma directamente sobre la base, o se forma sobre la base mediante otra capa. En la composición, al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional (F) del polímero (X) se neutraliza y/o se hace reaccionar con el compuesto (P) que contiene al menos dos grupos amino. La composición tiene la relación de [la cantidad equivalente de grupos amino contenidos en el compuesto (P)]/[la cantidad equivalente del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X)] en el intervalo de 0,2/100 a 20,0/100.

35 Los compuestos incluidos en el compuesto (L) y la proporción de estos compuestos son como se ha descrito para la composición que forma la capa de barrera para gases.

40 La etapa (ii) es una etapa donde la capa que se ha formado en la etapa (i) se pone en contacto con una solución que contiene un ion metálico que tiene una valencia de al menos dos (en lo sucesivo, esta etapa se puede denominar como etapa de ionización). La etapa (ii) se puede llevar a cabo al pulverizar la solución que contiene un ion metálico que tiene una valencia de al menos dos sobre la capa que se ha formado, o al sumergir tanto la base como la capa formada sobre la base en la solución que contiene el ion metálico que tiene una valencia de al menos dos, por ejemplo. Al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional (F) del polímero (X) es neutralizado mediante la etapa (ii).

50 A continuación se describe con detalle la etapa (i). Cabe destacar que, cuando el compuesto (P) y el polímero que contiene ácido carboxílico se mezclan, se puede producir una reacción entre los dos, que puede dificultar la aplicación de la solución (U). Por tanto, la etapa (i) preferentemente incluye una etapa (i-a) de preparación de una solución (S) que contiene el compuesto (P) y un ácido (R). Aunque el método para la preparación de la solución (U) no está limitado en particular mientras sea posible la aplicación de la solución (U), por ejemplo se pueden mencionar los siguientes métodos.

55 Se puede emplear un método (1) donde se añade el compuesto (L), la solución (S) y, si es necesario, un disolvente a una solución en la que se ha disuelto el polímero (X), seguido por la mezcla. Además, se prepara un método (2) donde también se puede emplear un oligómero (V) (un tipo de condensado hidrolizado) preparado a partir del compuesto (L) en presencia de un disolvente o en ausencia de un disolvente, y a continuación la solución (S) y una solución en la que se ha disuelto el polímero (X) se mezclan con el oligómero (V). El compuesto (L) y el oligómero (V) se pueden añadir a la solución individualmente o se pueden añadir al disolvente en forma de solución en la que se han disuelto.

60 Al utilizar el método (2) mencionado anteriormente como método para la preparación de la solución (U), se puede obtener un producto estratificado de barrera para gases con unas propiedades excelentes de barrera para gases en particular. A continuación se describe con mayor detalle el método (2).

65

En el método (2) mencionado anteriormente, la etapa (i) puede incluir una etapa (i-a) de preparación de una solución (S) que contiene el compuesto (P) y el ácido (R), una etapa (i-b) de preparación de una solución (T) que contiene un oligómero obtenido mediante la hidrólisis y condensación del compuesto (L), una etapa (i-c) de preparación de la solución (U) que contiene la solución (S), la solución (T) y el polímero (X), y una etapa (i-d) de formación de la capa mencionada anteriormente al aplicar la solución (U) sobre una base y secarla. Cualquiera de la etapa (i-a) o etapa (i-b) se puede realizar de antemano, o ambas se pueden realizar de una vez.

En la etapa (i-a), se prepara la solución (S) que contiene el compuesto (P) y el ácido (R). La neutralización de antemano de los grupos amino en el compuesto (P) con el ácido (R) hace posible prevenir la gelificación cuando el compuesto (P) se mezcla con el polímero que contiene ácido carboxílico. El ácido (R) formado mediante la reacción de intercambio entre el grupo -COO- en el polímero de ácido carboxílico y las sales formadas del ácido (R) y el aminoácido en el compuesto (P) preferentemente se retiran de la capa de barrera para gases en la etapa (i-d) de secado. Como consecuencia del intercambio se produce una reacción de neutralización entre los grupos amino del compuesto (P) y el grupo -COO- en el polímero que contiene ácido carboxílico, y posteriormente, parte de las sales neutralizadas se transforman en un grupo amida mediante una reacción de amidación. Dicha reacción de neutralización y reacción de amidación permiten que el polímero que contiene ácido carboxílico se reticule, y así manifiesta la resistencia al agua caliente.

El ácido (R) no está limitado en particular. No obstante, debido a la facilidad de eliminación de la capa de barrera para gases en la etapa (i-d) de secado, preferentemente, como ácido (R), se utiliza por ejemplo ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido carbónico, ácido acético, o similar, y sobre todos se prefiere el ácido clorhídrico. La cantidad del ácido (R) a utilizar en la solución (S) se puede ajustar de forma que la relación de [la cantidad equivalente del ácido (R)]/[la cantidad equivalente de los grupos amino en el compuesto (P)] sea de 0,5/1 o superior. Cuando se satisface la relación de 0,5/1 o superior, es posible prevenir la gelificación tras la mezcla con el polímero que contiene ácido carboxílico. Para mejorar las propiedades de barrera para gases del producto estratificado de barrera para gases, la relación de [la cantidad equivalente del ácido (R)]/[la cantidad equivalente de los grupos amino en el compuesto (P)] está preferentemente en el intervalo de 0,5/1 a 10/1, más preferentemente en el intervalo de 0,7/1 a 5/1, aún más preferentemente en el intervalo de 0,7/1 a 2/1.

La etapa (i-b), por ejemplo, es una etapa de preparación de la solución (T) que contiene el oligómero (V) a obtener mediante hidrólisis y condensación del compuesto (L) que incluye el compuesto (A), o el compuesto (A) y el compuesto (B). Se prefiere que el oligómero (V) se obtenga mediante hidrólisis y condensación del compuesto (L) en un sistema de reacción que incluye el compuesto (L), un catalizador ácido, agua, y si es necesario, un disolvente orgánico. Específicamente, se puede emplear la técnica que se utiliza en un método de sol-gel conocido. El compuesto (L) puede ser un compuesto obtenido mediante hidrólisis y condensación de antemano del compuesto (L). En lo sucesivo, al menos un compuesto seleccionado entre el compuesto (L), el hidrolizado parcial del compuesto (L), el hidrolizado total del compuesto (L), el condensado parcialmente hidrolizado del compuesto (L), y el condensado parcial del hidrolizado total del compuesto (L) se pueden denominar como "componente basado en el compuesto (L)".

En la etapa (i-b), como catalizador ácido se puede utilizar un ácido conocido. Los ejemplos del mismo incluyen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido benzoico, ácido acético, ácido láctico, ácido butírico, ácido carbónico, ácido oxálico, y ácido maleico. Entre ellos, son particularmente preferidos el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido láctico, y ácido butírico. La cantidad preferida del catalizador ácido a utilizar varía dependiendo del tipo de ácido a utilizar. Sin embargo, con respecto a 1 mol del átomo metálico en el compuesto (L), la cantidad del catalizador ácido está preferentemente en el intervalo de 1×10^{-5} a 10 moles, más preferentemente en el intervalo de 1×10^{-4} a 5 moles, aún más preferentemente en el intervalo de 5×10^{-4} a 1 mol. Cuando la cantidad del catalizador ácido a utilizar se encuentra en este intervalo, se puede obtener un producto estratificado de barrera para gases con unas altas propiedades de barrera para gases.

La cantidad preferida de agua a utilizar en la etapa (i-b) varía dependiendo del tipo de compuesto (L). Sin embargo, con respecto a 1 equivalente del grupo hidrolizable característico en el compuesto (L), la cantidad de agua a utilizar está preferentemente en el intervalo de 0,05 a 10 equivalentes, más preferentemente en el intervalo de 0,1 a 5 equivalentes, aún más preferentemente en el intervalo de 0,2 a 3 equivalentes. Cuando la cantidad de agua a utilizar se encuentra en este intervalo, se puede obtener un producto estratificado de barrera para gases con unas propiedades de barrera para gases excelentes. En la etapa (i-b), en caso de utilizar un componente que contiene agua tal como ácido clorhídrico, se prefiere que la cantidad de agua a utilizar se determine considerando la cantidad de agua introducida por el componente.

Además, en el sistema de reacción de la etapa (i-b), se puede utilizar un disolvente orgánico, según sea necesario. El disolvente orgánico a utilizar no está limitado en particular, siempre que el compuesto (L) se pueda disolver en él. Por ejemplo, como disolvente orgánico se pueden utilizar de forma conveniente alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, y propanol normal. De forma más conveniente se puede utilizar un alcohol que tiene una estructura molecular del mismo tipo que el grupo alcoxi (un componente alcoxi) contenido en el compuesto (L). Específicamente, se prefiere el metanol con respecto al tetrametoxisilano, mientras que se prefiere el etanol con respecto al tetraetoxisilano. La cantidad de disolvente orgánico a utilizar no está limitada en particular. No obstante,

la cantidad del disolvente orgánico a utilizar se ajusta de forma que la concentración del compuesto (L) está preferentemente entre el 1 y el 90% en peso, más preferentemente entre el 10 y el 80% en peso, aún más preferentemente entre el 10 y el 60% en peso.

5 En la etapa (i-b), la temperatura del sistema de reacción a emplear para la hidrólisis y condensación del compuesto (L) en el sistema de reacción no está necesariamente limitada. No obstante, la temperatura del sistema de reacción por lo general está en el intervalo de 2 a 100 °C, preferentemente en el intervalo de 4 a 60 °C, más preferentemente en el intervalo de 6 a 50 °C. El tiempo de reacción varía dependiendo de las condiciones de reacción tales como la cantidad y tipo de catalizador. No obstante, el tiempo de reacción normalmente está en el intervalo de 0,01 a 60
10 horas, preferentemente en el intervalo del 0,1 a 12 horas, más preferentemente en el intervalo de 0,6 a 6 horas. Además, la reacción se puede realizar en diferentes atmósferas tales como aire, dióxido de carbono, nitrógeno, y argón.

15 En la etapa (i-b), toda la cantidad del compuesto (L) se puede añadir al sistema de reacción de una vez, o se puede añadir una pequeña cantidad del compuesto (L) al sistema de reacción en varias veces. En ambos casos, se prefiere que la cantidad total del compuesto (L) a utilizar satisfaga el intervalo referido mencionado anteriormente.

20 La etapa (i-c) es una etapa para preparar la solución (U) que contiene la solución (T) que contiene el oligómero (V) obtenido en la etapa (i-b), la solución (S) preparada en la etapa (i-a), y el polímero (X). La solución (U) se puede preparar utilizando la solución (T), el polímero (X) (= el polímero que contiene ácido carboxílico), la solución (S), y si es necesario, agua y/o un disolvente orgánico. Por ejemplo, es posible utilizar un método (1) de mezcla de la solución (S) con una solución en la que se ha disuelto el polímero que contiene ácido carboxílico, a continuación añadirle la solución (T) y mezclarlo. También es posible utilizar un método (2) de mezcla de la solución (S) con una
25 solución en la que se ha disuelto un polímero que contiene ácido carboxílico, a continuación añadirle la solución (T) y mezclarlo. Adicionalmente, es posible utilizar un método (3) de adición de una solución en la que se ha disuelto el polímero que contiene ácido carboxílico en la solución (T) y mezclarlo, y posteriormente añadirle la solución (S) y mezclarlo.

30 En cada uno de los métodos (1), (2) y (3), la solución (T), la solución en la que se ha disuelto el polímero que contiene ácido carboxílico, y la solución (S) a añadir, se pueden añadir de una vez, o se pueden añadir en varias veces.

35 La solución en la que se ha disuelto el polímero que contiene ácido carboxílico a utilizar en la etapa (i-c) se puede preparar utilizando el método siguiente. El disolvente a utilizar se puede seleccionar dependiendo del tipo de polímero que contiene ácido carboxílico. Por ejemplo, en el caso de un polímero soluble en agua tal como ácido poliacrílico y ácido polimetacrílico, se prefiere el agua. En el caso de un polímero tal como un copolímero de isobutileno-anhídrido maleico y un copolímero de estireno y anhídrido maleico, se prefiere agua que contiene una sustancia alcalina tal como amoníaco, hidróxido sódico, o hidróxido de potasio. Por otra parte, se pueden utilizar en combinación alcoholes tales como metanol, y etanol; éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano, y trioxano; cetonas
40 tales como acetona, y metilacetona; glicoles tales como etilenglicol, y propilenglicol; derivados de glicol tales como metil celosolva, etil celosolva, y n-butil celosolva; glicerina; acetonitrilo; dimetilformamida; dimetilsulfóxido; sulfolano; dimetoxietano; etc. siempre que no impidan que el polímero que contiene ácido carboxílico se disuelva.

45 En el polímero que contiene ácido carboxílico contenido en la solución (U), parte (por ejemplo, del 0,1 al 10% en moles) del grupo -COO- contenido en el grupo funcional (F) se puede neutralizar con un ion monovalente. El grado de neutralización del grupo funcional (F) con el ion monovalente se encuentra más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 5% en moles, aún más preferentemente en el intervalo del 0,7 al 3% en moles debido a que se puede obtener un producto estratificado de barrera para gases que tiene una buena transparencia. Los ejemplos del ion monovalente incluyen iones de amonio, iones de piridinio, iones de sodio, iones de potasio, e iones de litio, de los
50 cuales se prefieren los iones de amonio.

55 La relación de mezcla de la solución (T), el polímero (X) (= el polímero que contiene ácido carboxílico), y la solución (S) en la solución (U) no está limitada en particular siempre que la composición de la capa de barrera para gases a obtener satisfaga los requerimientos de composición mencionados anteriormente.

60 En vista de la estabilidad de conservación de la solución (U) y las propiedades de aplicación de la solución (U) sobre la base, la concentración de contenido sólido de la solución (U) se encuentra preferentemente en el intervalo del 3% en peso al 20% en peso, más preferentemente en el intervalo del 4% en peso al 15% en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 5% en peso al 12% en peso.

65 En vista de la estabilidad de conservación de la solución (U) y las propiedades de barrera para gases del producto estratificado de barrera para gases, el pH de la solución (U) se encuentra preferentemente en el intervalo de 1,0 a 7,0, más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 6,0, incluso más preferentemente en el intervalo de 1,5 a 4,0.

El pH de la solución (U) se puede ajustar utilizando un método conocido. Por ejemplo, se puede ajustar añadiendo: un compuesto ácido tal como ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido acético, ácido

butanoico, y sulfato de amonio; y un compuesto básico tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoniaco, trimetilamina, piridina, carbonato de sodio, y acetato de sodio. En este caso, el uso de un compuesto básico que introduce un catión monovalente en la solución permite que parte del grupo carboxilo y/o grupo anhídrido de ácido carboxílico en el polímero que contiene ácido carboxílico sea neutralizado con el ion monovalente.

5 Se describe la etapa (i-d). El estado de la solución (U) preparada en la etapa (i-c) varía con el tiempo y en última instancia la solución (U) se convierte en una composición de gel. El tiempo necesario para la gelificación de la solución (U) depende de la composición de la solución (U). Con el fin de aplicar la solución (U) de manera sostenida a una base, se prefiere que la solución (U) tenga una viscosidad estable durante un período de tiempo prolongado, que a continuación se incrementa gradualmente. Preferentemente, la composición de la solución (U) se ajusta de forma que su viscosidad medida con un viscosímetro de Brookfield (viscosímetro de tipo B: 60 rpm) sea de 1 N·s/m² o inferior (más preferentemente de 0,5 N·s/m² o inferior, en particular preferentemente de 0,2 N·s/m² o inferior), incluso después de que la solución (U) se haya dejado en reposo a 25 °C durante 2 días, como se valora por referencia con el tiempo cuando se ha añadido toda la cantidad del componente basado en los compuestos (L).
10
15 Además, es más preferido que la composición de la solución (U) se ajuste de forma que su viscosidad sea de 1 N·s/m² o inferior (más preferentemente de 0,1 N·s/m² o inferior, en particular preferentemente de 0,05 N·s/m² o inferior), incluso después de que la solución (U) se haya dejado en reposo a 25 °C durante 10 días. Aún más preferentemente, la composición de la solución (U) se ajusta de forma que su viscosidad sea de 1 N·s/m² o inferior (más preferentemente de 0,1 N·s/m² o inferior, en particular preferentemente de 0,05 N·s/m² o inferior), incluso después de que la solución (U) se haya dejado en reposo a 50 °C durante 10 días. Cuando la viscosidad de la solución se encuentra en los intervalos mencionados anteriormente, la solución (U) tiene una estabilidad de almacenamiento excelente y el producto estratificado de barrera para gases que se obtiene tiende a tener, en muchos casos, unas mejores propiedades de barrera para gases.

25 Con el fin de ajustar la viscosidad de la solución (U) para que caiga dentro de los intervalos mencionados anteriormente, es posible utilizar, por ejemplo, métodos de: ajuste de la concentración de contenido sólido; ajuste del pH; y adición de un modificador de la viscosidad tal como carboximetilcelulosa, almidón, bentonita, goma de tragacanto, estearato, alginato, metanol, etanol, n-propanol, e isopropanol.

30 Con el fin de facilitar la aplicación de la solución (U) a la base, a la solución (U) se le puede añadir un disolvente orgánico que se puede mezclar de manera uniforme con la solución (U) siempre que la estabilidad de la solución (U) no se vea perjudicada. Los ejemplos del disolvente orgánico que se pueden añadir incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, e isopropanol; éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano, y trioxano; cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil vinil cetona, y metil isopropil cetona; glicoles tales como etilenglicol y propilenglicol; derivados de glicol tales como metil celosolva, etil celosolva, y n-butil-celosolva; glicerina; acetonitrilo; dimetilformamida; dimetilacetamida; dimetilsulfóxido; sulfolano; y dimetoxietano.

Mientras los efectos de la presente invención no se vean perjudicados, la solución (U) también puede incluir, si se desea: sales metálicas de ácidos inorgánicos tales como carbonato, clorhidrato, nitrato, hidrogenocarbonato, sulfato, hidrogenosulfato, fosfato, borato, y aluminato; sales metálicas de ácidos orgánicos tales como oxalato, acetato, tartrato, y estearato; complejos metálicos tales como un complejo metálico de acetilacetato, por ejemplo, acetilacetato de aluminio, un complejo metálico de ciclopentadienilo, por ejemplo, titanoceno, y un complejo cianometálico; un compuesto de arcilla estratificada; un agente de reticulación; el compuesto (P) mencionado anteriormente que contiene al menos dos grupos amino; el compuesto (Q) mencionado anteriormente que contiene al menos dos compuestos poliméricos de hidroxilo además de esos; un plastificante; un antioxidante; un absorbente de luz ultravioleta, y un retardante de la llama. Además, la solución (U) también puede contener polvo fino de un óxido metálico, polvo fino de sílice, etc.

50 La solución (U) preparada en la etapa (i-c) se aplica a al menos una superficie de la base en la etapa (i-d). Antes de la aplicación de la solución (U), la superficie de la base se puede tratar con un agente de revestimiento de anclaje conocido, o a la superficie de la base se le puede aplicar un adhesivo conocido. El método de aplicación de la solución (U) a la base no está limitado en particular y se puede emplear un método conocido. Los ejemplos preferidos del método incluyen moldeo, inmersión, revestimiento con rodillo, revestimiento por grabado, serigrafía, revestimiento inverso, revestimiento por pulverización, revestimiento con rodillo de recubrimiento inferior, revestimiento con matriz, revestimiento con varilla dosificadora, revestimiento con huecograbado, y revestimiento de cortina.

60 Después de la aplicación de la solución (U) a la base en la etapa (i-d), el disolvente contenido en la solución (U) se retira y así se puede obtener un producto estratificado (producto estratificado (I)) antes de la etapa de ionización. El método para retirar el disolvente no está limitado en particular y se puede utilizar un método conocido. Específicamente, se puede utilizar individualmente o en combinación un método tal como secado con aire caliente, secado por contacto con un rodillo caliente, calentamiento por infrarrojos, o calentamiento por microondas. La temperatura de secado no está limitada en particular siempre que sea inferior a la temperatura de iniciación de flujo de la base en al menos 15 a 20 °C y también sea inferior a la temperatura de iniciación de la descomposición térmica del polímero que contiene ácido carboxílico en al menos 15 a 20 °C. La temperatura de secado preferentemente se encuentra en el intervalo de 70 °C a 200 °C, más preferentemente en el intervalo de 80 a

180 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 90 a 160 °C. El disolvente se puede retirar a presión normal o a presión reducida.

5 En el producto estratificado de barrera para gases de la presente invención, sobre la superficie de la capa de barrera para gases preferentemente se forma una capa superficial formada del condensado hidrolizado del compuesto (L). Además, como se ha descrito anteriormente, un espesor excesivo de la capa superficial deteriora la transparencia del producto estratificado de barrera para gases, lo que no es preferible. A continuación se describe un método para la formación de una capa superficial con un espesor adecuado. De acuerdo con un resultado de estudios diligentes por parte de los inventores, que se produzca o no la formación de una capa superficial y el estado de la formación de la capa superficial depende de la reactividad del condensado hidrolizado del compuesto (L), de la composición del compuesto (L), del disolvente utilizado para la solución (U), de la velocidad de secado de la solución (U) después de ser aplicada a la base, y similares. Por ejemplo, es posible incrementar el ángulo de contacto del agua con respecto a la superficie de la capa de barrera para gases (esto es, formar una capa superficial apropiada) midiendo el ángulo de contacto e incrementando el tiempo de reacción en la etapa (i-b) y en la etapa (i-c) a condición de que el ángulo de contacto sea inferior al intervalo predeterminado mencionado anteriormente. Por el contrario, cuando el ángulo es superior al intervalo predeterminado, el tiempo de reacción en la etapa (i-b) y en la etapa (i-c) se acortará, y de esta forma el ángulo de contacto.

20 El producto estratificado (1) obtenido mediante las etapas mencionadas anteriormente se pone en contacto con una solución (en lo sucesivo también denominada en algunos casos como "solución (IW)") que contiene un ion metálico que tiene una valencia de al menos dos, en la etapa (ii) (etapa de ionización). Así, se obtiene el producto estratificado de barrera para gases (producto estratificado (II)) de la presente invención. La etapa de ionización se puede llevar a cabo en cualquier fase, siempre que los efectos de la presente invención no se vean perjudicados. La etapa de ionización se puede llevar a cabo antes o después de que el producto estratificado se procese en forma de material de envasado, o después de que el material de envasado se haya rellenado con el contenido y a continuación se selle, por ejemplo.

30 La solución (IW) se puede preparar disolviendo, en un disolvente, un compuesto (compuesto metálico polivalente) que libere el ion metálico que tiene una valencia de al menos dos tras su disolución. El disolvente a utilizar para preparar la solución (IW) de forma deseable es agua, pero puede ser una mezcla de agua y un disolvente orgánico que se puede mezclar con agua. Los ejemplos de dicho disolvente orgánico incluyen: alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, e isopropanol; éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano, y trioxano; cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil vinil cetona, y metil isopropil cetona; glicoles tales como etilenglicol y propilenglicol; derivados de glicol tales como metil celosolva, etil celosolva, y n-butil-celosolva; glicerina; acetonitrilo; 35 dimetilformamida; dimetilacetamida; dimetilsulfóxido; sulfolano, y dimetoxietano.

40 Como compuesto metálico polivalente es posible utilizar un compuesto que libera el ion metálico (esto es, el ion metálico que tiene una valencia de al menos dos), que se ha puesto como ejemplo en relación con el producto estratificado de barrera para gases de la presente invención. Los ejemplos del mismo incluyen: acetato de calcio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, cloruro de calcio, nitrato de calcio, carbonato de calcio, acetato de magnesio, hidróxido de magnesio, cloruro de magnesio, carbonato de magnesio, acetato de hierro (II), cloruro de hierro (II), acetato de hierro (III), cloruro de hierro (III), acetato de cinc, cloruro de cinc, acetato de cobre (II), acetato de cobre (III), acetato de plomo, acetato de mercurio (II), acetato de bario, acetato de circonio, cloruro de bario, sulfato de bario, sulfato de níquel, sulfato de plomo, cloruro de circonio, nitrato de circonio, sulfato de aluminio, alumbre de potasio (KMn(SO₄)₂), y sulfato de titanio (IV). Se puede utilizar sólo uno de los compuestos metálicos polivalentes o se pueden utilizar dos o más de ellos en combinación. Los ejemplos preferidos de los compuestos polivalentes incluyen acetato de calcio, hidróxido de calcio, acetato de magnesio, y acetato de cinc. Estos compuestos metálicos polivalentes se pueden usar en forma de hidrato.

50 El compuesto metálico polivalente en la solución (IW) no está particularmente limitado, pero preferentemente se encuentra en el intervalo del 5×10^{-4} % en peso al 50% en peso, más preferentemente en el intervalo del 1×10^{-2} % en peso al 30% en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 1% en peso al 20% en peso.

55 Cuando el producto estratificado (I) se pone en contacto con la solución (IW), la temperatura de la solución (IW) no está particularmente limitada. Sin embargo, cuanto mayor es la temperatura, mayor será la velocidad de ionización del polímero que contiene un grupo carboxilo. La temperatura se encuentra, por ejemplo, en el intervalo de 30 a 140 °C, y preferentemente se encuentra en el intervalo de 40 °C a 120 °C, más preferentemente en el intervalo de 50 °C a 100 °C.

60 De forma deseable, el disolvente residual en el producto estratificado se retira después de que el producto estratificado (I) se haya puesto en contacto con la solución (IW). El método para retirar el disolvente no está limitado en particular. Se puede utilizar un método conocido. Específicamente, se puede utilizar individualmente o en combinación un método tal como secado con aire caliente, secado por contacto con un rodillo caliente, calentamiento por infrarrojos, o calentamiento por microondas. La temperatura de secado no está limitada en particular siempre que sea inferior a la temperatura de iniciación de flujo de la base en al menos 15 a 20 °C y también sea inferior a la temperatura de iniciación de la descomposición térmica del polímero que contiene ácido

carboxílico en al menos 15 a 20 °C. La temperatura de secado preferentemente se encuentra en el intervalo de 40 °C a 200 °C, más preferentemente en el intervalo de 60 a 150 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 80 a 130 °C. El disolvente se puede retirar a presión normal o a presión reducida.

- 5 Con el fin de no alterar el aspecto de la superficie del producto estratificado de barrera para gases, se prefiere retirar el exceso de compuesto metálico polivalente que se haya depositado sobre la superficie del producto estratificado antes o después de la retirada del disolvente. Como método para retirar el compuesto metálico polivalente, se prefiere el lavado con un disolvente capaz de disolver el compuesto metálico polivalente. Como disolvente capaz de disolver el compuesto metálico polivalente se puede emplear un disolvente que se puede utilizar para la solución (IW). Se prefiere la utilización del mismo disolvente utilizado para la solución (IW).

15 El método de producción de la presente invención además puede incluir una etapa de tratamiento térmico de la capa formada en la etapa (i) a una temperatura de 120 a 240 °C, después de la etapa (i) y antes y/o después de la etapa (ii). Esto es, el producto estratificado (I) o (II) se puede tratar térmicamente. El tratamiento térmico se puede llevar a cabo en cualquier fase después de que el disolvente de la solución (U) aplicada se haya retirado casi completamente. No obstante, se puede obtener un producto estratificado de barrera para gases con un buen aspecto superficial al tratar térmicamente el producto estratificado antes de someterlo a la etapa de ionización (esto es, el producto estratificado (I)). La temperatura del tratamiento térmico preferentemente está en el intervalo de 120 °C a 240 °C, más preferentemente en el intervalo de 140 a 240 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 160 °C a 220 °C el tratamiento térmico se puede llevar a cabo en una atmósfera de aire, nitrógeno, argón, etc. La reacción de amidación entre los grupos amino del compuesto (P) y el grupo -COO- en el polímero que contiene ácido carboxílico prosigue adicionalmente debido al tratamiento térmico. Como consecuencia, es posible obtener un producto estratificado de barrera para gases que tiene unas propiedades de barrera para el oxígeno y un aspecto (tal como la transparencia) aún mejores después del procesamiento tal como ebullición y tratamiento en autoclave, y que también presenta unas buenas propiedades de barrera para el oxígeno y un buen aspecto (tal como la transparencia), incluso después de tratamiento en autoclave en condiciones de tratamiento en autoclave severas.

30 En el método de producción de la presente invención, el producto estratificado (I) o (II) se puede irradiar con radiación ultravioleta. La irradiación ultravioleta se puede llevar a cabo en cualquier momento después de que casi se haya completado la retirada del disolvente en la solución (U) aplicada. El método de irradiación ultravioleta no está limitado en particular. Se puede utilizar un método conocido. La longitud de onda de los rayos ultravioleta a utilizar para la irradiación preferentemente se encuentra en el intervalo de 170 a 250 nm, más preferentemente en el intervalo de 170 a 190 nm y/o en el intervalo de 230 a 250 nm. Además, en lugar de la irradiación ultravioleta, también se puede llevar a cabo la irradiación con haces de electrones, rayos gamma, y similares.

35 Se puede llevar a cabo uno solo del tratamiento térmico y la irradiación ultravioleta, o se pueden utilizar ambos en combinación. El tratamiento térmico y/o la irradiación ultravioleta pueden provocar que el producto estratificado desarrolle en algunos casos un mayor nivel de rendimiento de barrera para gases.

40 La superficie de la base se puede someter a un tratamiento (tal como un tratamiento con un agente de revestimiento de anclaje, o revestimiento con un adhesivo) antes de la aplicación de la solución (U) de forma que la capa adhesiva (G) queda dispuesta entre la base y la capa de barrera para gases. En este caso, se prefiere que después de la etapa (i) (aplicación de la solución (U)) se aplique un proceso de envejecimiento donde la base con la solución (U) aplicada se deja en reposo a una temperatura relativamente baja durante un período de tiempo prolongado, pero antes del tratamiento térmico mencionado anteriormente y la etapa (ii) (etapa de ionización). La temperatura del proceso de envejecimiento preferentemente se encuentra en el intervalo de 30 a 200 °C, más preferentemente en el intervalo de 30 a 150 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 30 a 120 °C. La duración del proceso de envejecimiento preferentemente se encuentra en el intervalo del 0,5 a 10 días, más preferentemente en el intervalo de 1 a 7 días, aún más preferentemente en el intervalo de 1 a 5 días. La interfase entre la base y la capa de barrera para gases se mejora debido a dicho proceso de envejecimiento. Se prefiere que el tratamiento térmico mencionado anteriormente (tratamiento térmico de 120 °C a 240 °C) se lleve a cabo adicionalmente después de este proceso de envejecimiento.

55 El producto de barrera para gases de la presente invención tiene unas propiedades de barrera excelentes frente a gases tales como el oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono, nitrógeno, etc. Puede mantener las propiedades de barrera excelentes a un nivel elevado incluso en condiciones de mucha humedad o después de doblarse. Además, incluso después de someterse a tratamiento en autoclave, presenta unas propiedades excelentes de barrera para gases. Así, el producto estratificado de barrera para gases de la presente invención tiene unas buenas propiedades de barrera para gases independientemente de las condiciones medioambientales tales como la humedad, y presenta unas propiedades de barrera para gases excelentes incluso después de doblarse. Por tanto, el producto estratificado de barrera para gases de la presente invención se puede utilizar en diversas aplicaciones. Por ejemplo, el producto estratificado de barrera para gases de la presente invención es útil en particular como material de envasado alimentario (en particular un material de envase para alimentos esterilizados en autoclave). El producto estratificado de barrera para gases de la presente invención también se puede utilizar como material para envasar productos químicos tales como productos químicos agrícolas y medicamentos, materiales industriales tales como materiales de precisión, prendas de vestir, etc.

Ejemplos

A continuación se describe la presente invención con mayor detalle en referencia a los ejemplos. No obstante, la presente invención no está limitada a estos ejemplos.

5 Las mediciones y evaluaciones que se llevaron a cabo en los siguientes ejemplos se realizaron utilizando los siguientes métodos (1) a (8). Algunas de las abreviaturas utilizadas en las siguientes descripciones para los métodos de medición y los métodos de evaluación se describirán más adelante. Los resultados de la medición y los resultados de la evaluación están indicados en las tablas que aparecen después de las descripciones de los
10 Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

(1) Propiedades de barrera para el oxígeno antes del tratamiento en autoclave

15 Se midió la permeabilidad al oxígeno utilizando un analizador de permeabilidad al oxígeno ("MOCON OX-TRAN 2/20", fabricado por Modern Controls, Inc.). La permeabilidad al oxígeno (unidades: cc/m²/día/atm) (cc = cm³) se determinó a una temperatura de 20 °C, una presión de oxígeno de 1 atm, y una presión de gas de carrera de 1 atm. Se utilizó nitrógeno gaseoso que contiene el 2% en volumen de hidrógeno gaseoso como gas portador. En este momento, la humedad se ajustó a una humedad relativa del 85%, y la humedad en la parte del suministro de oxígeno era la misma que en la parte del gas de carrera. El producto que tiene solamente una superficie de una
20 base formada con las formas de barrera para gases posicionada de manera que la capa de barrera para gases daba a la parte del suministro de oxígeno mientras que la base daba a la parte de gas portador.

(2) Propiedades de barrera para el oxígeno después de una elongación del 10%, pero antes del tratamiento en autoclave

25 En primer lugar, el producto estratificado se cortó en piezas de 30 cm × 21 cm. A continuación, el producto estratificado cortado de esta forma se estiró al 10% en una atmósfera a 23 °C y una humedad relativa del 50% utilizando un dispositivo de estiramiento manual, que se mantuvo durante 5 minutos en estado estirado. Posteriormente, se determinó la permeabilidad al oxígeno de la misma forma que anteriormente.

(3) Ángulo de contacto

30 El producto estratificado se sometió a acondicionamiento en humedad en una atmósfera a una temperatura de 20 °C y una humedad relativa del 65% durante 24 horas. A continuación, sobre la capa de barrera para gases se dejó caer 2 µl de agua utilizando un medidor automático del ángulo de contacto (DM500, fabricado por Kyowa Interface Science Co., Ltd.) en una atmósfera a una temperatura de 20 °C y una humedad relativa del 65%. A continuación, el ángulo de contacto de la capa de barrera para gases con el agua se midió utilizando un método de acuerdo a las Normas Industriales Japonesas (JIS) - R3257.

(4) Resistencia a la tracción y elongación, y módulo de Young

45 El producto estratificado se sometió a acondicionamiento en humedad en una atmósfera a una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del 50% durante 24 horas. A continuación, el producto estratificado se cortó en piezas de 15 cm × 15 mm en la dirección MD y en la dirección TD. La resistencia a la tracción y la elongación, y el módulo de Young del producto estratificado cortado de esta forma se midieron en una atmósfera a una temperatura de 23 °C, y una humedad relativa del 50% utilizando un método de acuerdo con JIS - K7127.

(5) Relación de contracción por calentamiento en seco

50 El producto estratificado se cortó en piezas de 10 cm × 10 cm, en las que se midieron las longitudes en MD y TD con un calibre deslizante. El producto estratificado se dejó en reposo en una secadora en donde se calentó a 80 °C durante 5 minutos, y a continuación se midieron sus longitudes en MD y TD después del calentamiento. A continuación, la relación de contracción por calentamiento en seco (%) se calculó a partir de la fórmula siguiente:

$$55 \quad \text{Relación de contracción por calentamiento en seco (\%)} = (l_b - l_a) \times 100/l_b$$

en donde l_b representa la longitud antes del calentamiento y l_a representa la longitud después del calentamiento.

(6) Grado de neutralización (grado de ionización) del grupo carboxilo con iones metálicos

60 <Cálculo del grado de ionización mediante FT-IR>

65 Se disolvió ácido poliacrílico con un peso molecular medio en número de 150.000 en agua destilada, y el grupo carboxilo se neutralizó con una cantidad predeterminada de hidróxido sódico. Una solución acuosa del producto neutralizado del ácido poliacrílico obtenido de esta forma se aplicó a una base con el mismo espesor que la capa de barrera para gases del producto estratificado para el que se debe determinar el grado de ionización, seguido de

5 secado. La base utilizada en este experimento era una película de nailon estirada (Emblem ON-BC (nombre del producto), con un espesor de 15 μm , fabricado por Unitika Ltd., que en adelante se puede abreviar como "ON") que tiene una superficie recubierta con un agente de revestimiento de anclaje de dos componentes (TAKELAC 626 y TAKENATE A50 (nombre del producto), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals Inc., que en adelante se puede abreviar como "AC"). Por lo tanto, se produjeron muestras patrón del producto estratificado (la capa formada del producto neutralizado del ácido poliacrílico/AC/ON). Los grados de neutralización del grupo carboxilo de las muestras patrón fueron del 0, 25, 50, 75, 80, y 90% en moles. Con respecto a estas muestras, se midió el espectro de absorción de infrarrojos utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (Spectrum One, fabricado por PerkinElmer, Inc.) en el modo de RTA (reflexión total atenuada). A continuación, se calcula la relación de la absorbancia máxima a partir de los dos picos atribuidos a la vibración de tensión del C=O contenido en la capa formada del producto neutralizado de ácido poliacrílico, es decir, el pico observado en el intervalo de 1600 cm^{-1} a 1850 cm^{-1} y el pico observado en el intervalo de 1500 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} . Utilizando la relación calculada y el grado de ionización de cada muestra patrón, se representó gráficamente una curva patrón 1.

15 Se midieron los picos de la vibración de tensión del C=O contenido en la capa de barrera para gases utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (Spectrum One, fabricado por PerkinElmer, Inc.) en el modo de RTA (reflexión total atenuada) para el producto estratificado que utiliza una película de nailon estirada (el "ON" mencionado anteriormente) como base. Se observó el pico atribuido a la vibración de tensión de C=O del grupo carboxilo en el polímero que contiene ácido carboxílico antes de la ionización en el intervalo de 1600 cm^{-1} a 1850 cm^{-1} . Además, se observó la vibración de tensión de C=O del grupo carboxilo después de la ionización en el intervalo de 1500 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} . A continuación se calcularon sus relaciones a partir de la absorbancia máxima en cada intervalo. Posteriormente, se determinó el grado de ionización utilizando las relaciones y la curva patrón 1 mencionada anteriormente.

25 <Cálculo del grado de ionización utilizando fluorescencia de rayos X>

Se fabricaron muestras patrón, cada una con un grado de ionización diferente, para el producto estratificado que utilizan el "ON" mencionado anteriormente como base, según los resultados de las mediciones del FT-IR. Específicamente, se fabricaron 11 tipos de muestras patrón, cada una con un grado de ionización diferente (iones: iones de calcio) en aproximadamente un 10% en moles que oscilan entre el 0 y el 100% en moles. Para cada muestra, se midió la intensidad de fluorescencia de rayos X del elemento de calcio utilizando el espectrómetro de fluorescencia de rayos X con dispersión de la longitud de onda (ZSX Mini II, fabricado por Rigaku Corporation) y una curva patrón 2 a partir del grado de ionización determinado de antemano utilizando FT-IR. Se calculó el grado de ionización con iones de calcio utilizando la curva patrón 2 para cada uno de los productos estratificados fabricados en diversas condiciones.

También en el caso en que se utilizaron otros metales (tales como iones de magnesio y iones de cinc) para la ionización, para calcular el grado de ionización se utilizó el mismo método que anteriormente para representar una curva patrón 2.

40 También para productos estratificados usando una base distinta de "ON" (tal como PET), para calcular el grado de ionización se utilizó la curva patrón 2 obtenida a partir de las mediciones de la intensidad de fluorescencia de rayos X.

45 (7) Peso del condensado hidrolizado y del polímero (X)

Utilizando el método mencionado anteriormente se calculó el peso total del componente inorgánico procedente del compuesto (L), el peso del componente orgánico procedente del compuesto (L) y el peso del componente orgánico procedente del polímero (X).

50 (8) Propiedades de barrera para el oxígeno después del tratamiento en autoclave

Se fabricaron dos laminados (tamaño: 12 cm \times 12 cm). A continuación, los dos laminados se apilaron juntos de forma que cada una de las películas de propileno no estiradas (RXC-18 (nombre de producto), con un espesor de 50 μm , fabricadas por TOHCELLO CO., LTD., que en adelante se puede abreviar como "CPP") apuntan hacia el interior, y 3 lados de los laminados se sellaron térmicamente con 5 mm desde cada borde. Se vertieron 80 g de agua destilada entre los dos laminados que se habían sellado térmicamente y a continuación el cuarto lado restante se selló térmicamente de la misma forma. Así, se produjo una bolsa que contiene el agua destilada dentro de ella.

60 A continuación, la bolsa se puso en un esterilizador autoclave (Flavor Ace RCS-60, fabricado por Hisaka WORKS, LTD.) para someterlo a tratamiento en autoclave a 120 $^{\circ}\text{C}$ y 0,15 MPa, durante 30 minutos. Después del tratamiento en autoclave, se detuvo el calentamiento. La bolsa se sacó del esterilizador autoclave en el momento en el que la temperatura dentro del esterilizador autoclave alcanzó los 60 $^{\circ}\text{C}$. A continuación, la bolsa se dejó en reposo en una sala a 20 $^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa del 65% durante 1 hora. A continuación, las porciones selladas térmicamente se cortaron con tijeras, y el laminado se puso en ligero contacto con una toallita de papel para retirar el agua restante sobre su superficie. A continuación, la bolsa se dejó en reposo en un desecador ajustado a 20 $^{\circ}\text{C}$ y una

humedad relativa del 85% durante al menos un día. Se evaluaron las propiedades de barrera para el oxígeno después del tratamiento en autoclave midiendo la permeabilidad al oxígeno de los laminados que se habían sometido al tratamiento en autoclave de esta forma.

- 5 La permeabilidad al oxígeno se midió usando el analizador de permeabilidad al oxígeno ("MOCON OX-TRAN 2/20", fabricado por Modern Controls, Inc.). Específicamente, el producto estratificado se colocó de tal forma que la capa de barrera daba a la parte del suministro de oxígeno mientras que la CPP daba a la parte del gas portador. A continuación se midió la permeabilidad al oxígeno (unidades: $\text{cc}/\text{m}^2/\text{día}/\text{atm}$) en una atmósfera a una temperatura de 20 °C, una humedad sobre la parte de suministro del oxígeno del 85% de HR, una humedad sobre la parte del gas portador del 85% de HR, una presión de oxígeno de 1 atm, y una presión del gas de carrera de 1 atm.

15 Cada uno de los Ejemplos siguientes se comparó con los Ejemplos de Referencia 1 y 2. A pesar de tener una capa de revestimiento más delgada, el producto estratificado de cada uno de los Ejemplos antes y después del tratamiento en autoclave presentaban unas propiedades de barrera al oxígeno equivalentes o superiores a las de los productos estratificados de los Ejemplos de Referencia 1 y 2, y así tenían unas propiedades de barrera para gases excelentes y una resistencia al agua caliente excelente. Además, el producto estratificado de cada uno de los Ejemplos presentaba una resistencia a la tracción y la elongación, y un módulo de Young parecidos al comportamiento de la propia película base mostrada en los Ejemplos de Referencia 3 y 4. Además, el producto estratificado de cada uno de los Ejemplos tenía una mejor relación de contracción por calentamiento en seco comparada con los productos estratificados de los Ejemplos de Referencia 1 y 2. Esto es, el producto estratificado de cada uno de los Ejemplos tenía una procesabilidad excelente. Además, cuando se someten a tratamiento en autoclave en condiciones severas, los productos estratificados de los Ejemplos de Referencia 1 y 2 mostraban un ligero cambio en su apariencia, mientras que los productos estratificados de los Ejemplos no mostraban ningún cambio en su apariencia, y los productos estratificados de los Ejemplos presentaban una resistencia al agua caliente excelente.

30 En los Ejemplos 1 y 2, el tiempo de reacción en la preparación de la solución mixta (T) fue de 1 hora, y en los Ejemplos posteriores, el tiempo de reacción fue de 5 horas. El ángulo de contacto de la capa de barrera para gases se incrementó al extender el tiempo de reacción desde 1 hora a 5 horas, produciendo un incremento en el espesor de la capa superficial. Puesto que la capa superficial tenía un mayor espesor, las capas de barrera para gases no se adhirieron entre sí incluso cuando la bolsa se rellenó con un contenido que tiene un peso de 5 kg, algo poco habitual, se sometió a tratamiento en autoclave en condiciones severas y posteriormente las capas de barrera para gases en estado mojado se apilaron.

35 <Ejemplo 1>

Se disolvió ácido poliacrílico (PAA) con un peso molecular medio en número de 150.000 en agua destilada y a continuación se obtuvo una solución acuosa de PAA con una concentración de contenido sólido del 13% en peso. Posteriormente, se añadió una solución acuosa de amoníaco al 13% a esta solución acuosa de PAA de forma que se debe neutralizar el 1% en moles del grupo carboxilo en el PAA. Así, se obtuvo PAA acuoso parcialmente neutralizado.

45 Además, se añadió HCl 1 N a EDA de forma que la relación equivalente de [los grupos amino contenidos en etilendiamina (EDA)]/[HCl] debe ser 1/1. Así, se obtuvo una solución acuosa (S1) de clorhidrato de EDA.

50 Posteriormente, se preparó una solución mixta (U1) de forma que la relación de [el peso del componente inorgánico derivado del tetrametoxisilano (TMOS)]/[el peso del producto de PAA parcialmente neutralizado] debe ser de 30,0/70,0, y la relación equivalente de [los grupos amino en EDA]/[el grupo carboxilo en PAA] debe ser de 0,2/100. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol. Posteriormente, se añadieron 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de forma que la relación de agua con respecto al TMOS debe ser de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 1 hora. Así, se obtuvo una solución mixta (T1). A continuación, la solución mixta (T1) se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente con agitación 354 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 1,27 partes en peso de la solución acuosa (S1) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U1) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

60 Además, la película de polietilentereftalato estirada (Lumirror P60 (nombre del producto), con un espesor de 12 μm , fabricada por Toray Industries, Inc., que en adelante se puede abreviar como "PET") se revistió con un agente de revestimiento de anclaje de dos componentes (1 parte en peso de TAKELAC A-626 (nombre del producto) y 2 partes en peso de TAKENATE A-50 (nombre del producto), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals Inc.) que se había disuelto en 67 partes en peso de acetato de etilo, seguido de secado. Por lo tanto, se produce una base (AC/PET) con una capa de recubrimiento de anclaje. Esta capa de recubrimiento de anclaje de la base se revistió con la solución mixta (U1) usando un aplicador de barra para formar una capa de modo que la capa tuviera un espesor de 0,4 μm después del secado. Esto se secó a 120 °C durante 5 minutos. Posteriormente, la superficie opuesta de la

base también se revistió de la misma manera. El producto estratificado resultante se envejeció a 40 °C durante 3 días. A continuación, el producto estratificado se sometió a tratamiento térmico a 180 °C durante 5 minutos utilizando un secador. A continuación, el producto estratificado se sumergió en una solución acuosa al 2% en peso de acetato de calcio (85 °C) durante 12 segundos, y posteriormente se secó a 110 °C durante 1 minuto. De este modo, se

5 obtuvo un producto estratificado (A1) que tiene la estructura de capa de barrera para gases (0,4 µm)/AC (0,1 µm)/PET (12 µm)/AC (0,1 µm)/capa de barrera para gases (0,4 µm). La capa de barrera para gases era transparente e incolora y tenía una muy buena apariencia. El grado de ionización, la permeabilidad al oxígeno antes del tratamiento en autoclave, el ángulo de contacto, la resistencia a la tracción y la elongación, el módulo de Young, y la relación de contracción por calentamiento en seco del producto estratificado (A1) se midieron usando los métodos

10 mencionados anteriormente.

Posteriormente, la película de nailon estirado (el "ON" mencionado anteriormente) y la película de polipropileno no estirado (el "CPP" mencionado anteriormente) se recubrieron con un adhesivo de dos componentes (A-385 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals Inc.), seguido de secado. A

15 continuación, estas películas y el producto estratificado (A1) se laminaron. Por lo tanto, se obtuvo un laminado (1) que tiene la estructura de capa de barrera para gases/AC/PET/AC/capa de barrera para gases/adhesivo/ON/adhesivo/CPP. La permeabilidad al oxígeno de este laminado después de tratamiento en autoclave se evaluó usando el método mencionado anteriormente.

20 <Ejemplo 2>

Se preparó una solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado y una solución acuosa de clorhidrato de EDA de la misma forma que en el Ejemplo 1. A continuación, se preparó una solución mixta (U2) con la misma relación de materiales de partida que en el Ejemplo 1 excepto porque la relación equivalente de [los grupos

25 amino en EDA]/[el grupo carboxilo en PAA] se ajustó a 1,0/100. Específicamente, en primer lugar, una solución mixta (T2) que se había obtenido con la misma composición y de la misma forma que la solución mixta (T1) del Ejemplo 1 se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol, y a continuación se añadió rápidamente con agitación 354 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 6,3 partes en peso de la solución acuosa (S2) de clorhidrato

30 de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U2) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

Utilizando la solución mixta (U2), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A2). Posteriormente, se llevó a

35 cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (2). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

En los Ejemplos 3 a 6, y 33, se modificó la cantidad añadida de EDA. Estos Ejemplos demuestran que se pueden conseguir unas propiedades de barrera para gases y una resistencia al agua excelentes cuando la relación de [la

40 cantidad equivalente de los grupos amino contenidos en el compuesto (P)]/[la cantidad equivalente del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X)] estaba en el intervalo de 0,2/100 a 20,0/100. Cuando la cantidad del compuesto (P) era inferior a este intervalo, la resistencia al agua caliente disminuía. Cuando supera el intervalo, las propiedades de barrera para gases disminuían (véanse Ejemplos Comparativos 8 y 4). Para mejorar las propiedades de barrera para gases y la resistencia al agua caliente, la relación mencionada anteriormente preferentemente se encontraba en el intervalo de 1,0/100 a 4,9/100 (véanse los Ejemplos 5 y 6).

45 <Ejemplo 3>

Se preparó una solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado y una solución acuosa de clorhidrato de EDA de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se preparó una solución mixta (U3) con la misma

50 relación de materiales de partida que en el Ejemplo 1, variando únicamente el tiempo de reacción.

Específicamente, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol. Posteriormente, se añadieron 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de forma que la

55 relación de agua con respecto al TMOS debe ser de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. Así, se obtuvo una solución mixta (T3). A continuación, la solución mixta (T3) se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol, y a continuación se añadió rápidamente con agitación 354 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 127 partes en peso de la solución acuosa (S3) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U3) con una

60 concentración de contenido sólido del 5% en peso.

Utilizando la solución mixta (U3), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A3). Posteriormente, se llevó a

65 cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (3). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 4>

Se preparó una solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado y una solución acuosa de clorhidrato de EDA de la misma forma que en el Ejemplo 1. A continuación, se preparó una solución mixta (U4) con la misma relación de materiales de partida que en el Ejemplo 3, excepto porque la relación equivalente de [los grupos amino en EDA]/[el grupo carboxilo en PAA] se ajustó a 19,4/100. Específicamente, en primer lugar, una solución mixta (T4) que se había obtenido con la misma composición y de la misma forma que la solución mixta (T3) del Ejemplo 3 se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol, y a continuación se añadió rápidamente con agitación 354 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 1,27 partes en peso de la solución acuosa (S4) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U4) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

Utilizando la solución mixta (U4), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A4). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (4). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 5>

Se preparó una solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado y una solución acuosa de clorhidrato de EDA de la misma forma que en el Ejemplo 1. A continuación, se preparó una solución mixta (U5) con la misma relación de materiales de partida que en el Ejemplo 3, excepto porque la relación equivalente de [los grupos amino en EDA]/[el grupo carboxilo en PAA] se ajustó a 4,9/100. Específicamente, en primer lugar, una solución mixta (T5) que se había obtenido con la misma composición y de la misma forma que la solución mixta (T3) del Ejemplo 3 se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol, y a continuación se añadió rápidamente con agitación 354 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 32 partes en peso de la solución acuosa (S5) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U5) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

Utilizando la solución mixta (U5), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A5). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (5). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 6>

Se preparó una solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado y una solución acuosa de clorhidrato de EDA de la misma forma que en el Ejemplo 1. A continuación, se preparó una solución mixta (U6) con la misma relación de materiales de partida que en el Ejemplo 3, excepto porque la relación equivalente de [los grupos amino en EDA]/[el grupo carboxilo en PAA] se ajustó a 1,0/100. Específicamente, en primer lugar, una solución mixta (T6) que se había obtenido con la misma composición y de la misma forma que la solución mixta (T3) del Ejemplo 3 se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol, y a continuación se añadió rápidamente con agitación 354 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 6,3 partes en peso de la solución acuosa (S6) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U6) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

Utilizando la solución mixta (U6), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A6). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (6). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

En los Ejemplos 7 a 12, se modificó la relación de [el número de moles del compuesto expresado por la Fórmula (I)]/[el número de moles del compuesto expresado por la Fórmula (II)].

Los Ejemplos 7, 8, 11 y 12 demostraron que la relación de [el número de moles del compuesto expresado por la Fórmula (I)]/[el número de moles del compuesto expresado por la Fórmula (II)] preferentemente estaba en el intervalo de 99,5/0,5 a 80,0/20,0 para conseguir una buena resistencia al agua caliente y unas buenas propiedades de barrera para gases. Cuando el contenido del compuesto expresado mediante la Fórmula (II) era inferior a este intervalo, la resistencia al agua caliente del producto estratificado de barrera para gases disminuía. Cuando este contenido superaba el intervalo, sus propiedades de barrera para gases se reducían. Para mejorar la resistencia al agua caliente y las propiedades de barrera para gases, la relación mencionada anteriormente estaba más preferentemente en el intervalo de 98,0/2,0 a 89,9/10,1 (véanse los Ejemplos 9 y 10).

<Ejemplo 7>

Se preparó una solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado y una solución acuosa de clorhidrato de EDA de la misma forma que en el Ejemplo 1. A continuación, se preparó una solución mixta (U7) de manera que la relación molar de [TMOS]/[gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMOS)] era de 99,5/0,5, la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS y GPTMOS]/[el componente orgánico de GPTMOS y el producto de PAA parcialmente neutralizado] era de 30,0/70,0, y la relación molar de [los grupos amino en EDA]/[el grupo carboxilo en PAA] era de 1,0/100. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 49,6 partes en peso de TMOS y 0,4 partes en peso de GPTMOS en 50 partes en peso de metanol. A continuación, se añadieron 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de forma que la relación de agua con respecto al total de TMOS y GPTMOS debe ser de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. Así, se obtuvo una solución mixta (T7). A continuación, la solución mixta (T7) se diluyó con 566 partes en peso de agua destilada y 284 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente con agitación 352 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 6,3 partes en peso de la solución acuosa (S7) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U7) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

Utilizando la solución mixta (U7), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A7). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (7). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 8>

Se preparó una solución mixta (U8) a la misma relación del material de partida que en el Ejemplo 7 excepto porque la relación molar de TMOS/GPTMOS se ajustó a 80,0/20,0. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 36 partes en peso de TMOS y 14 partes en peso de GPTMOS en 50 partes en peso de metanol. A continuación, se añadieron 3,0 partes en peso de agua destilada y 7,4 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de forma que la relación de agua con respecto al total de TMOS y GPTMOS debe ser de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. Así, se obtuvo una solución mixta (T8). A continuación, la solución mixta (T8) se diluyó con 520 partes en peso de agua destilada y 301 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente con agitación 267 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 4,8 partes en peso de la solución acuosa (S8) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U8) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

Utilizando la solución mixta (U8), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A8). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (8). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 9>

Se preparó una solución mixta (U9) a la misma relación del material de partida que en el Ejemplo 7 excepto porque la relación molar de TMOS/GPTMOS se ajustó a 89,9/10,1. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 42,6 partes en peso de TMOS y 7,4 partes en peso de GPTMOS en 50 partes en peso de metanol. A continuación, se añadieron 3,2 partes en peso de agua destilada y 7,8 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de forma que la relación de agua con respecto al total de TMOS y GPTMOS debe ser de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. Así, se obtuvo una solución mixta (T9). A continuación, la solución mixta (T9) se diluyó con 542 partes en peso de agua destilada y 293 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente con agitación 308 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 5,5 partes en peso de la solución acuosa (S9) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U9) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

Utilizando la solución mixta (U9), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A9). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (9). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 10>

Se preparó una solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado y una solución acuosa de clorhidrato de EDA de la misma forma que en el Ejemplo 1. A continuación, se preparó una solución mixta (U10) de manera que la relación molar de [TMOS]/[GPTMOS] era de 98,0/2,0, la relación en peso de [el componente

inorgánico derivado de TMOS y GPTMOS]/[el componente orgánico de GPTMOS y el producto de PAA parcialmente neutralizado] era de 32,4/67,6, y la relación molar de [los grupos amino en EDA]/[el grupo carboxilo en PAA] era de 1,1/100. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 48,5 partes en peso de TMOS y 1,5 partes en peso de GPTMOS en 50 partes en peso de metanol. A continuación, se añadieron 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de forma que la relación de agua con respecto al total de TMOS y GPTMOS debe ser de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. Así, se obtuvo una solución mixta (T10). A continuación, la solución mixta (T10) se diluyó con 562 partes en peso de agua destilada y 293 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente con agitación 308 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 6,2 partes en peso de la solución acuosa (S10) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U10) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

Utilizando la solución mixta (U10), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A10). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (10). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1. También se midió la permeabilidad al oxígeno después de una elongación del 10%.

<Ejemplo 11>

Se obtuvo una solución mixta (U11) a la misma relación del material de partida que en el Ejemplo 7 excepto porque la relación molar de TMOS/GPTMOS se ajustó a 99,9/0,1. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 49,9 partes en peso de TMOS y 0,1 partes en peso de GPTMOS en 50 partes en peso de metanol. A continuación, se añadieron 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de forma que la relación de agua con respecto al total de TMOS y GPTMOS debe ser de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. Así, se obtuvo una solución mixta (T11). A continuación, la solución mixta (T11) se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente con agitación 354 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 6,3 partes en peso de la solución acuosa (S11) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U11) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

Utilizando la solución mixta (U11), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A11). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (11). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 12>

Se preparó una solución mixta (U12) a la misma relación del material de partida que en el Ejemplo 7 excepto porque la relación molar de TMOS/GPTMOS se ajustó a 70,0/30,0. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 30 partes en peso de TMOS y 20 partes en peso de GPTMOS en 50 partes en peso de metanol. A continuación, se añadieron 2,9 partes en peso de agua destilada y 7,0 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de forma que la relación de agua con respecto al total de TMOS y GPTMOS debe ser de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. Así, se obtuvo una solución mixta (T12). A continuación, la solución mixta (T12) se diluyó con 500 partes en peso de agua destilada y 310 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente con agitación 229 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 4,1 partes en peso de la solución acuosa (S12) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U12) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

Utilizando la solución mixta (U12), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A12). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (12). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

En los Ejemplos 13 a 17, se modificó la relación de [el peso del componente inorgánico derivado del compuesto (L)]/[el total del peso del componente orgánico derivado del compuesto (L) y el peso del componente orgánico derivado del polímero (X)]. La relación mencionada anteriormente estaba preferentemente en el intervalo de 20,0/80,0 a 80,0/20,0 para conseguir un producto estratificado de barrera para gases con una buena resistencia al agua caliente y buenas propiedades de barrera para gases, esto es, propiedades de barrera al oxígeno antes y después del tratamiento en autoclave (véanse los Ejemplos 13, 14, 16 y 17). Además, la relación mencionada anteriormente estaba más preferentemente en el intervalo de 30,0/70,0 a 69,9/30,1 para mejorar las propiedades de barrera al oxígeno antes y después del tratamiento en autoclave (véanse los Ejemplos 11 y 15).

<Ejemplo 13>

Se preparó una solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado y una solución acuosa de clorhidrato de EDA de la misma forma que en el Ejemplo 1. A continuación, se preparó una solución mixta (U13) a la misma relación del material de partida que en el Ejemplo 10 excepto porque la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS y GPTMOS]/[el componente orgánico de GPTMOS y el producto de PAA parcialmente neutralizado] se ajustó a 20,0/80,0. Específicamente, en primer lugar, se obtuvo una solución mixta (T13) con la misma composición y de la misma forma que la solución mixta (T10) del Ejemplo 10. Posteriormente, la solución mixta (T13) se diluyó con 842 partes en peso de agua destilada y 405 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente con agitación 595 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 10,6 partes en peso de la solución acuosa (S13) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U13) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

Utilizando la solución mixta (U13), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A13). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (13). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

20 <Ejemplo 14>

Se preparó una solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado y una solución acuosa de clorhidrato de EDA de la misma forma que en el Ejemplo 1. A continuación, se preparó una solución mixta (U14) a la misma relación del material de partida que en el Ejemplo 10 excepto porque la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS y GPTMOS]/[el componente orgánico de GPTMOS y el producto de PAA parcialmente neutralizado] se ajustó a 80,0/20,0. Específicamente, en primer lugar, se obtuvo una solución mixta (T14) con la misma composición y de la misma forma que la solución mixta (T10) del Ejemplo 10. Posteriormente, la solución mixta (T14) se diluyó con 211 partes en peso de agua destilada y 135 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente con agitación 32 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 0,6 partes en peso de la solución acuosa (S14) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U14) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

Utilizando la solución mixta (U14), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A14). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (14). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

40 <Ejemplo 15>

Se preparó una solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado y una solución acuosa de clorhidrato de EDA de la misma forma que en el Ejemplo 1. A continuación, se preparó una solución mixta (U15) a la misma relación del material de partida que en el Ejemplo 10 excepto porque la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS y GPTMOS]/[el componente orgánico de GPTMOS y el producto de PAA parcialmente neutralizado] se ajustó a 69,9/30,1. Específicamente, en primer lugar, se obtuvo una solución mixta (T15) con la misma composición y de la misma forma que la solución mixta (T10) del Ejemplo 10. Posteriormente, la solución mixta (T15) se diluyó con 241 partes en peso de agua destilada y 148 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente con agitación 59 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 1,0 partes en peso de la solución acuosa (S15) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U15) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

Utilizando la solución mixta (U15), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A15). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (15). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 16>

Se preparó una solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado y una solución acuosa de clorhidrato de EDA de la misma forma que en el Ejemplo 1. A continuación, se preparó una solución mixta (U16) a la misma relación del material de partida que en el Ejemplo 10 excepto porque la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS y GPTMOS]/[el componente orgánico de GPTMOS y el producto de PAA parcialmente neutralizado] se ajustó a 10,0/90,0. Específicamente, en primer lugar, se obtuvo una solución mixta (T16) con la misma composición y de la misma forma que la solución mixta (T10) del Ejemplo 10. Posteriormente, la solución mixta (T16) se diluyó con 1683 partes en peso de agua destilada y 766 partes en peso de metanol, y a continuación

se le añadieron rápidamente con agitación 1346 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 24 partes en peso de la solución acuosa (S16) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U16) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

5 Utilizando la solución mixta (U16), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A16). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (16). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

10 <Ejemplo 17>

15 Se preparó una solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado y una solución acuosa de clorhidrato de EDA de la misma forma que en el Ejemplo 1. A continuación, se preparó una solución mixta (U17) a la misma relación del material de partida que en el Ejemplo 10 excepto porque la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS y GPTMOS]/[el componente orgánico de GPTMOS y el producto de PAA parcialmente neutralizado] se ajustó a 90,0/10,0. Específicamente, en primer lugar, se obtuvo una solución mixta (T17) con la misma composición y de la misma forma que la solución mixta (T10) del Ejemplo 10. Posteriormente, la solución mixta (T17) se diluyó con 188 partes en peso de agua destilada y 125 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente con agitación 11 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 0,2 partes en peso de la solución acuosa (S17) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U17) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

25 Utilizando la solución mixta (U17), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A17). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (17). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

30 En los Ejemplos 10, y 18 a 20, se modificó el tipo de compuesto (P). Estos Ejemplos demuestran que la etilendiamina, propilendiamina, y quitosano eran preferidos como compuesto (P).

<Ejemplo 18>

35 Se añadió HCl 1 N a PDA de forma que la relación equivalente de [los grupos amino contenidos en propilendiamina (PDA)]/[HCl] era de 1/1. Así, se obtuvo una solución acuosa (S18) de clorhidrato de PDA. Se obtuvo una solución mixta (U18) con la misma composición y de la misma forma que la solución mixta (U10) del Ejemplo 10 excepto porque se utilizó la solución acuosa (S18) de clorhidrato de PDA en lugar de la solución acuosa de clorhidrato de EDA.

40 Utilizando la solución mixta (U18), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A18). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (18). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 10.

45 <Ejemplo 19>

50 Se añadió HCl 1 N a quitosano de forma que la relación equivalente de [los grupos amino contenidos en quitosano]/[HCl] era de 1/1. Así, se obtuvo una solución acuosa (S19) de clorhidrato de quitosano. Se obtuvo una solución mixta (U19) con la misma composición y de la misma forma que la solución mixta (U10) del Ejemplo 10 excepto porque se utilizó la solución acuosa (S19) de clorhidrato de quitosano en lugar de la solución acuosa de clorhidrato de EDA.

55 Utilizando la solución mixta (U19), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A19). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (19). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 20>

60 Se añadió HCl 1 N a HMDA de forma que la relación equivalente de [los grupos amino contenidos en hexametildiamina (HMDA)]/[HCl] era de 1/1. Así, se obtuvo una solución acuosa (S20) de clorhidrato de HMDA. Se obtuvo una solución mixta (U20) con la misma composición y de la misma forma que la solución mixta (U10) del Ejemplo 10 excepto porque se utilizó la solución acuosa (S20) de clorhidrato de HMDA en lugar de la solución acuosa de clorhidrato de EDA.

65

Utilizando la solución mixta (U20), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A20). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (20). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

5 En los Ejemplos 10, y 21 a 23, se modificó [la relación del grupo -COO- neutralizado con un ion metálico que tiene una valencia de al menos dos con respecto al grupo -COO- contenido en el grupo funcional (F)] (el grado de ionización). Los resultados de los Ejemplos 10, y 21 a 23 demostraron que, para obtener un producto estratificado con propiedades excelentes de barrera para gases, el grado de ionización era preferentemente de al menos el 60%
10 en moles pero no superior al 100% en moles, más preferentemente al menos del 80% en moles. Además, el producto estratificado de barrera para gases que no se había sometido a ionización (Ejemplo Comparativo 7) no presentaba una alta resistencia al agua caliente ni buenas propiedades de barrera para gases.

<Ejemplo 21>

15 En el Ejemplo 21, se utilizó una solución mixta (U21) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U10) del Ejemplo 10.

20 Utilizando la solución mixta (U21), se llevaron a cabo el revestimiento y el tratamiento térmico de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado. Este producto estratificado se sumergió en una solución acuosa de acetato de calcio al 0,1% en peso (85 °C) durante 12 segundos para someterlo a ionización. A continuación, este producto estratificado se secó de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un producto estratificado (A21). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (21). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo
25 1.

<Ejemplo 22>

30 En el Ejemplo 22, se utilizó una solución mixta (U22) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U10) del Ejemplo 10.

Utilizando la solución mixta (U22), se llevaron a cabo el revestimiento y el tratamiento térmico de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado. Este producto estratificado se sumergió en una solución acuosa de acetato de calcio al 0,2% en peso (85 °C) durante 6 segundos para someterlo a ionización. A
35 continuación, este producto estratificado se secó de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un producto estratificado. Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (22). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 23>

40 En el Ejemplo 23, se utilizó una solución mixta (U23) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U10) del Ejemplo 10.

45 Utilizando la solución mixta (U23), se llevaron a cabo el revestimiento y el tratamiento térmico de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado. Este producto estratificado se sumergió en una solución acuosa de acetato de calcio al 0,2% en peso (85 °C) durante 12 segundos para someterlo a ionización. A continuación, este producto estratificado se secó de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un producto estratificado (A23). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se
50 obtuvo un laminado (23). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

En el Ejemplo 6 y el Ejemplo 24, se investigaron los efectos de utilizar el compuesto (Q) que contiene al menos dos grupos hidroxilo. Estos ejemplos demostraron que el uso del compuesto (Q) posibilita la resistencia al agua caliente, es decir, mejora la permeabilidad al oxígeno después del tratamiento en autoclave del producto estratificado, y
55 además posibilita la resistencia a la tracción, es decir, mejora la permeabilidad al oxígeno después de someterlo a estiramiento.

<Ejemplo 24>

60 Se preparó una solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado y una solución acuosa de clorhidrato de EDA de la misma forma que en el Ejemplo 1. A continuación, se añadió alcohol polivinílico (PVA117 (nombre del producto), fabricado por Kuraray Co., LTD., que en lo sucesivo se puede abreviar como "PVA") a agua destilada al 10% en peso, que a continuación se calentó a 85 °C durante 3 horas. De este modo, se obtuvo una solución acuosa de PVA.

65

Se obtuvo una solución mixta (U24) a la misma relación del material de partida que en el Ejemplo 6 excepto porque se añadió la solución acuosa de PVA de forma que la relación equivalente de [los grupos hidroxilo en el PVA]/[el grupo carboxilo en PAA] era de 18,2/100.

- 5 Específicamente, en primer lugar, se diluyó una solución mixta (T24) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (T6) del Ejemplo 6 con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente con agitación 354 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso).
 10 Además, se añadieron 6,3 partes en peso de la solución acuosa (S24) de clorhidrato de EDA, y a continuación se añadieron 51 partes en peso de la solución acuosa de PVA al 10% en peso mencionada anteriormente. Así, se obtuvo la solución mixta (U24) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

- Utilizando la solución mixta (U24), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A24). Posteriormente, se
 15 llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (24). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 10.

- En los Ejemplos 10, 25, y 26, se modificó el tipo de ion metálico que tiene una valencia de al menos dos a utilizar para la neutralización (ionización) del grupo funcional (F) contenido en el polímero (X) (= polímero que contiene el
 20 ácido carboxílico). Estos ejemplos demostraron que la ionización con el ion metálico que tiene una valencia de al menos dos, tal como Ca, Mg, y Zn, permite que se consiga una alta resistencia al agua caliente y buenas propiedades de barrera para gases.

<Ejemplo 25>

- 25 En el Ejemplo 25, se utilizó una solución mixta (U25) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U10) del Ejemplo 10. Utilizando la solución mixta (U25), se llevaron a cabo el revestimiento y el tratamiento térmico de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado. Este producto estratificado se sumergió en una solución acuosa de acetato de magnesio al 2% en peso
 30 (85 °C) durante 12 segundos para someterlo a ionización. A continuación, este producto estratificado se secó de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un producto estratificado (A25). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (25). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

35 <Ejemplo 26>

- En el Ejemplo 26, se utilizó una solución mixta (U26) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U10) del Ejemplo 10. Utilizando la solución mixta (U26), se llevaron a cabo el revestimiento y el tratamiento térmico de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto
 40 estratificado. Este producto estratificado se sumergió en una solución acuosa de acetato de cinc al 2% en peso (85 °C) durante 12 segundos para someterlo a ionización. A continuación, este producto estratificado se secó de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un producto estratificado (A26).

- Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado
 45 (26). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

- En el Ejemplo 27, se recubrió únicamente una superficie de la base con la solución (U) para la formación de la capa de barrera para gases, mientras que en el Ejemplo 10 se recubrieron las dos superficies de la base. Estos ejemplos demostraron que, aunque las propiedades de barrera para gases del producto estratificado a obtener podrían
 50 reducirse ligeramente debido a que la capa de barrera para gases estaba presente sólo sobre una superficie de la base, el módulo de Young estaba próximo a los valores de las propiedades mecánicas de la base, lo que mejora la procesabilidad.

<Ejemplo 27>

- 55 En el Ejemplo 27, se utilizó una solución mixta (U27) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U10) del Ejemplo 10. Se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto porque se usó la solución mixta (U27) y se aplicó sólo sobre una superficie. De este modo, se obtuvo un producto estratificado (A27).

- 60 Posteriormente, se obtuvo un laminado (27) que tiene una estructura de PET/AC/capa de barrera para gases/adhesivo/ON/adhesivo/OPP de la misma manera que en el Ejemplo 1. El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 10.

- 65 En los Ejemplos 28 y 29, el tipo de base se modificó de PET a ON, en comparación con los Ejemplos 6 y 10. Estos ejemplos demostraron que el uso de PET como base en lugar de ON permitió que se consiguieran mejores

propiedades de barrera para gases, y por lo tanto el PET era más preferible para su uso como base en vista de las propiedades de barrera para gases. Sin embargo, el uso de ON como base del producto estratificado era ventajoso en cuanto a la excelente procesabilidad que se podía conseguir debido a que la estructura del laminado se simplificó de una estructura en tres capas tal como producto estratificado/ON/ON/ON a una estructura en dos capas tal como producto estratificado/ON/ON debido a la resistencia del propio ON.

<Ejemplo 28>

En el Ejemplo 28, se utilizó una solución mixta (U28) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U6) del Ejemplo 6. Se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto porque se usó la solución mixta (U28) y como base se utilizó una película de nailon estirada (el "ON" mencionado anteriormente). Así, se obtuvo un producto estratificado (B28).

Posteriormente, la película de polipropileno no estirado (el "CPP" mencionado anteriormente) se recubrió con un adhesivo de dos componentes A-385 (nombre del producto) y A-50 (producto fabricado por Mitsui Takeda Chemicals Inc.), seguido de secado. A continuación, la película y el producto estratificado (B28) se laminaron. Por lo tanto, se obtuvo un laminado (28) que tiene una estructura de capa de barrera para gases/AC/ON/AC/capa de barrera para gases/adhesivo/ON/ON. El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 10.

<Ejemplo 29>

En el Ejemplo 29, se utilizó una solución mixta (U29) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U10) del Ejemplo 10.

Se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que en el Ejemplo 28 excepto porque se usó la solución mixta (U29). Así, se obtuvo un laminado (29). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 10.

En los Ejemplos 30 y 31, la estructura de la laminación se modificó de capa de barrera para gases/AC/ON/AC/capa de barrera para gases/adhesivo/ON/ON a PET/adhesivo/capa de barrera para gases/AC/ON/AC/capa de barrera para gases/adhesivo/ON/ON, en comparación con el Ejemplo 28 y 29. Estos ejemplos demostraron que, en cualquiera de los casos del producto estratificado de barrera para gases donde se utiliza ON como base usada como laminado con una estructura de dos capas o una estructura de tres capas, las propiedades de barrera para gases permanecen inalteradas. Por consiguiente, se demostró que, en el producto estratificado que utiliza ON como base, la estructura de la laminación se podría seleccionar entre una estructura de dos capas y una estructura de tres capas dependiendo del comportamiento requerido.

<Ejemplo 30>

En el Ejemplo 30, se utilizó una solución mixta (U30) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U6) del Ejemplo 6. Utilizando la solución mixta (U30), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que en el Ejemplo 28. Así, se obtuvo un producto estratificado (B30).

Posteriormente, una película de polietilentereftalato estirado (el "PET" mencionado anteriormente) y una película de polipropileno no estirado (el "CPP" mencionado anteriormente) se recubrieron con un adhesivo de dos componentes (A-385 (nombre del producto) y A-50 (producto fabricado por Mitsui Takeda Chemicals Inc.), seguido de secado. A continuación, estas películas y el producto (B30) se laminaron. Por lo tanto, se obtuvo un laminado (30) que tiene una estructura de PET/adhesivo/capa de barrera para gases/AC/ON/AC/capa de barrera para gases/adhesivo/ON/ON. El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 10.

<Ejemplo 31>

En el Ejemplo 31, se utilizó una solución mixta (U31) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U10) del Ejemplo 10.

Se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que en el Ejemplo 28 excepto porque se usó la solución mixta (U31). Así, se obtuvo un producto estratificado (B31). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 30. Así se obtuvo un laminado (31). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

En el Ejemplo 32, se recubrió únicamente una superficie de la base con la solución (U) para la formación de la capa de barrera para gases, mientras que en el Ejemplo 29 se recubrieron las dos superficies de la base. Estos ejemplos demostraron que, aunque las propiedades de barrera para gases del producto estratificado a obtener podrían reducirse ligeramente debido a que la capa de barrera para gases estaba presente sólo sobre una superficie de la base, el módulo de Young estaba próximo a los valores de las propiedades mecánicas de la base, lo que mejora la procesabilidad.

<Ejemplo 32>

10 En el Ejemplo 32, se utilizó una solución mixta (U32) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U10) del Ejemplo 10. Se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que en el Ejemplo 28 excepto porque se usó la solución mixta (U32) y se aplicó únicamente a una superficie. Así, se obtuvo un producto estratificado (B32).

15 Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 28. Por lo tanto, se obtuvo un laminado (32) que tiene una estructura de capa de barrera para gases/AC/ON/adhesivo/PPP. El laminado se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1.

20 Los productos estratificados de los Ejemplos de Referencia 1 y 2 utilizan como bases PET y ON, respectivamente, y estaban libres del compuesto (P). Cada una de las capas de revestimiento de los Ejemplos de Referencia 1 y 2 tenía un espesor de una capa de revestimiento de 1 µm. Cuanto más gruesa sea la capa de revestimiento (capa de barrera para gases) en los productos de capas, mejores serán las propiedades de barrera para gases. No obstante, la resistencia a la tracción y la elongación, y el módulo de Young fueron considerablemente diferentes de los de la película base, y la relación de contracción por calentamiento en seco fue mayor. Por lo tanto, la procesabilidad disminuyó.

<Ejemplo de Referencia 1>

30 Se preparó una solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado de la misma forma que en el Ejemplo 1. A continuación, se preparó una solución mixta (U33) de manera que la relación molar de TMOS/GPTMOS era de 89,9/10,1, y la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS y GPTMOS]/[el componente orgánico de GPTMOS y el producto de PAA parcialmente neutralizado] era de 31,5/68,5. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 46 partes en peso de TMOS y 8 partes en peso de GPTMOS en 50 partes en peso de metanol. A continuación, se añadieron 3,2 partes en peso de agua destilada y 7,8 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de forma que la relación de agua con respecto al TMOS debe ser de 1,95 equivalentes molares y el pH era de 2 o inferior, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. Así, se obtuvo una solución mixta (T33). A continuación, la solución mixta (T33) se diluyó con 61 partes en peso de agua destilada, y a continuación se le añadieron rápidamente con agitación 308 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Así, se obtuvo la solución mixta (U33) con una concentración de contenido sólido del 13% en peso.

45 Por otra parte, una película de polietilentereftalato estirado (el "PET" mencionado anteriormente) se revistió con un agente de revestimiento de anclaje de dos componentes (1 parte en peso de TAKELAC A-626 (nombre del producto) y 2 partes en peso de TAKENATE A-50 (nombre de producto), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals Inc.) que se había disuelto en 67 partes en peso de acetato de etilo, seguido de secado. Por lo tanto, se produce una base (AC (0,1 µm)/PET (12 µm)) que tiene una capa de recubrimiento de anclaje. Esta capa de recubrimiento de anclaje de la base se revistió con la solución mixta (U33) utilizando un aplicador en barra para formar una capa de modo que la capa tuviera un espesor de 1,0 µm después del secado. Esto se secó a 120 °C durante 5 minutos. Posteriormente, la otra superficie de la base también se revistió de la misma manera. El producto estratificado resultante se envejeció a 40 °C durante 3 días. A continuación, el producto estratificado se sometió a tratamiento térmico a 180 °C durante 5 minutos utilizando un secador. A continuación, este producto estratificado se sumergió en una solución acuosa de acetato de calcio al 2% en peso (85 °C) durante 12 segundos con el fin de someterlo a ionización. A continuación, se secó a 50 °C durante 5 minutos. De este modo, se obtuvo un producto estratificado (A33) que tiene una estructura de capa de barrera para gases (1,0 µm)/AC (0,1 µm)/PET (12 µm)/AC (0,1 µm)/gas de barrera para gases (1,0 µm). La capa de barrera para gases era transparente e incolora y tenía un aspecto excelente. La permeabilidad al oxígeno antes del tratamiento en autoclave, el ángulo de contacto, el módulo de Young, y la relación de contracción térmica del producto estratificado (A33) se midieron utilizando los métodos mencionados anteriormente.

60 Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1 utilizando el producto estratificado (A33). Así se obtuvo un laminado (33). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 10.

<Ejemplo de Referencia 2>

En el Ejemplo de Referencia 2, se utilizó una solución mixta (U34) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U33) del Ejemplo de Referencia 1. Se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto porque se utilizó ON como base. De este modo, se obtuvo un producto estratificado (B34).

Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 28. De este modo, se obtuvo un laminado (34). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 10.

El comportamiento de la película base también se indica en los Ejemplos de Referencia 3 y 4 de manera que se pueda comprobar la diferencia entre el producto estratificado y la película base en cuanto a la resistencia a la tracción y la elongación, y el módulo de Young. A medida que la resistencia a la tracción y la elongación, y el módulo de Young del producto estratificado de la presente invención se aproximaban a los de la película base, se reducía la necesidad de hacer que las condiciones de procesamiento del producto estratificado fueran diferentes a las condiciones de procesamiento de la película base, lo que sugiere una excelente procesabilidad.

<Ejemplo de Referencia 3>

Se indicó el comportamiento de la película de polietilentereftalato estirado (Lumirror P60 (nombre del producto), con un espesor de 12 μm , fabricado por Toray Industries, Inc., denominado "PET") que se había utilizado en los Ejemplos, etc., de la presente invención.

<Ejemplo de Referencia 4>

Se indicó el comportamiento de la película de nailon estirado (Emblem ON-BC (nombre del producto), con un espesor de 15 μm , fabricado por Unitika Ltd., denominado "ON") que se había utilizado en los Ejemplos, etc., de la presente invención.

En los Ejemplos Comparativos 1 y 2, el espesor de la capa de barrera para gases se modificó con respecto a los Ejemplos de Referencia 1 y 2. En las composiciones que estaban libres del compuesto (P), cuando se redujo el espesor de la capa de barrera para gases, y a pesar de que la resistencia a la tracción y la elongación, y el módulo de Young estaban próximos a los de la película base, las propiedades de barrera para gases disminuyeron notablemente.

<Ejemplo Comparativo 1>

Se obtuvo una solución mixta (U35) con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U33) del Ejemplo de Referencia 1, excepto porque la concentración de contenido sólido de la solución mixta se ajustó al 5% en peso. Específicamente, en primer lugar, la solución mixta (T35) que se había preparado con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (T33) del Ejemplo de Referencia 1 se diluyó con 542 partes en peso de agua destilada y 293 partes en peso de metanol. Mientras se agitaba la solución mixta resultante, se le añadieron rápidamente 308 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). De este modo, se obtuvo una solución mixta (U35) con una concentración de contenido sólido de 5% en peso.

Utilizando la solución mixta (U35), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A35). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (35). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo Comparativo 2>

Se obtuvo una solución mixta (U36) con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U35) del Ejemplo Comparativo 1. Se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que en el Ejemplo 28 excepto porque se usó la solución mixta (U36). Así, se obtuvo un producto estratificado (B36). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 38. Así se obtuvo un laminado (36). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Como se muestra en el Ejemplo Comparativo 3, cuando la relación de [la cantidad equivalente de los grupos amino contenidos en el compuesto (P)]/[la cantidad equivalente del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X)] era inferior a 0,2/100, la resistencia del producto estratificado al agua caliente se redujo. Por otra parte, cuando la relación mencionada anteriormente es superior a 20,0/100, las propiedades de barrera para gases del producto estratificado se redujeron como se muestra en el Ejemplo Comparativo 4. Es decir, se demostró que la relación de [la cantidad equivalente de los grupos amino contenidos en el compuesto (P)]/[la cantidad equivalente

del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X)] en el intervalo de 0,2/100 a 20,0/100 permite que se consigan unas propiedades de barrera para gases y una resistencia al agua caliente excelentes.

<Ejemplo Comparativo 3>

5 Se preparó una solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado y una solución acuosa de clorhidrato de EDA de la misma forma que en el Ejemplo 1. A continuación, se preparó una solución mixta (U37) a la misma relación del material de partida que en el Ejemplo 3 excepto porque la relación equivalente de [los grupos amino en EDA]/[el grupo carboxilo en PAA] se ajustó a 0,1/100. Específicamente, en primer lugar, la solución mixta
10 que se había preparado con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (T3) del Ejemplo 3 se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol. Mientras se agitaba la solución mixta resultante, se le añadieron rápidamente 354 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 0,6 partes en peso de la solución acuosa (S37) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U37) con una concentración
15 de contenido sólido del 5% en peso.

Utilizando la solución mixta (U37), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A37). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (37). El producto
20 estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo Comparativo 4>

25 Se preparó una solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado y una solución acuosa de clorhidrato de EDA de la misma forma que en el Ejemplo 1. A continuación, se preparó una solución mixta (U38) a la misma relación del material de partida que en el Ejemplo 3 excepto porque la relación equivalente de [los grupos amino en EDA]/[el grupo carboxilo en PAA] se ajustó a 29,0/100. Específicamente, en primer lugar, la solución mixta (T38) que se había preparado con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (T3) del Ejemplo 3 se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol. Mientras se agitaba
30 la solución mixta resultante, se le añadieron rápidamente 354 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 190 partes en peso de la solución acuosa (S38) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U38) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

35 Utilizando la solución mixta (U38), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A38). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (38). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

40 <Ejemplo Comparativo 5>

Se preparó una solución mixta (U39) a la misma relación del material de partida que en el Ejemplo Comparativo 4, variando únicamente el tiempo de reacción. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol. A continuación, se añadieron 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2
45 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de forma que la relación de agua con respecto al TMOS debe ser de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 1 hora. Así, se obtuvo una solución mixta (T39). A continuación, la solución mixta resultante (T39) se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente con agitación 354 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado
50 (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 190 partes en peso de la solución acuosa (S38) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U39) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

Utilizando la solución mixta (U39), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A39). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (39). El producto
55 estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

Como resulta evidente del Ejemplo Comparativo 6, en el caso donde no se neutraliza al menos parte del grupo funcional (grupo carboxilo) del polímero (X) con un ion metálico que tiene una valencia de al menos dos, el producto
60 estratificado resultante no presenta una buena resistencia al agua caliente ni unas buenas propiedades de barrera para gases. Es decir, se demostró que sólo cuando se lleva a cabo la neutralización, se puede presentar una resistencia al agua caliente y unas propiedades de barrera para gases excelentes.

<Ejemplo Comparativo 6>

En el Ejemplo Comparativo 6, se utilizó una solución mixta (U40) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U10) del Ejemplo 10.

5 Utilizando la solución mixta (U40), se llevaron a cabo el revestimiento y el tratamiento térmico de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado. Este producto estratificado no se sometió a la ionización y secado. Utilizando este producto estratificado, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (40). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 33 >

15 Se preparó una solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado y una solución acuosa de clorhidrato de EDA de la misma forma que en el Ejemplo 1. A continuación, se preparó una solución mixta (U41) a la misma relación del material de partida que en el Ejemplo 3 excepto porque la relación equivalente de [los grupos amino en EDA]/[el grupo carboxilo en PAA] se ajustó a 20,0/100. Específicamente, en primer lugar, la solución mixta (T41) que se había preparado con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (T3) del Ejemplo 3 se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente con agitación 354 partes en peso de la solución acuosa del producto de PAA parcialmente neutralizado (concentración: 13% en peso). Además, se añadieron 131 partes en peso de la solución acuosa (S41) de clorhidrato de EDA, de forma que se obtuvo la solución mixta (U41) con una concentración de contenido sólido del 5% en peso.

25 Utilizando la solución mixta (U41), se llevaron a cabo el revestimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así, se obtuvo un producto estratificado (A41). Posteriormente, se llevó a cabo la laminación de la misma forma que en el Ejemplo 1. Así se obtuvo un laminado (41). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

30 En la Tabla 1 muestra las condiciones de producción de los productos estratificados de los Ejemplos, Ejemplos de Referencia y Ejemplos Comparativos.

Tabla 1

	Base	Superficie recubierta	Espesor de la capa de revestimiento (*1)	Componente inorgánico/componente orgánico (*2) [relación en peso]	Compuesto (A)/Compuesto (B) [relación molar] (*3)	Compuesto (P)		Ion metálico polivalente	
						Tipo	Cantidad añadida (*4)	Tipo de ion	Grado de neutralización [%]
Ej. 1	PET (*6)	Ambas caras	0,4 µm	30,0/70,0	-	EDA (*8)	0,2	Ca	91
Ej. 2	PET	Ambas caras	0,4 µm	30,0/70,0	-	EDA	1,0	Ca	92
Ej. 3	PET	Ambas caras	0,4 µm	30,0/70,0	-	EDA	0,2	Ca	91
Ej. 4	PET	Ambas caras	0,4 µm	30,0/70,0	-	EDA	19,4	Ca	91
Ej. 5	PET	Ambas caras	0,4 µm	30,0/70,0	-	EDA	4,9	Ca	90
Ej. 6	PET	Ambas caras	0,4 µm	30,0/70,0	-	EDA	1,0	Ca	92
Ej. 7	PET	Ambas caras	0,4 µm	30,0/70,0	99,5/0,5	EDA	1,0	Ca	90
Ej. 8	PET	Ambas caras	0,4 µm	30,0/70,0	80,0/20,0	EDA	1,0	Ca	91
Ej. 9	PET	Ambas caras	0,4 µm	30,0/70,0	89,9/10,1	EDA	1,0	Ca	92
Ej. 10	PET	Ambas caras	0,4 µm	32,4/67,6	98,0/2,0	EDA	1,1	Ca	91
Ej. 11	PET	Ambas caras	0,4 µm	30,0/70,0	99,9/0,1	EDA	1,0	Ca	92

	Base	Superficie recubierta	Espesor de la capa de revestimiento (*1)	Componente inorgánico/componente orgánico (*2) [relación en peso]	Compuesto (A)/Compuesto (B) [relación molar] (*3)	Compuesto (P)		Ion metálico polivalente	
						Tipo	Cantidad añadida (*4)	Tipo de ion	Grado de neutralización [%]
Ej. 12	PET	Ambas caras	0,4 µm	30,0/70,0	70,0/30,0	EDA	1,0	Ca	90
Ej. 13	PET	Ambas caras	0,4 µm	20,0/80,0	98,0/2,0	EDA	1,0	Ca	91
Ej. 14	PET	Ambas caras	0,4 µm	80,0/20,0	98,0/2,0	EDA	1,0	Ca	92
Ej. 15	PET	Ambas caras	0,4 µm	69,9/30,1	98,0/2,0	EDA	0,9	Ca	90
Ej. 16	PET	Ambas caras	0,4 µm	10,0/90,0	98,0/2,0	EDA	1,0	Ca	90
Ej. 17	PET	Ambas caras	0,4 µm	90,0/10,0	98,0/2,0	EDA	1,0	Ca	90
Ej. 18	PET	Ambas caras	0,4 µm	32,4/67,6	98,0/2,0	PDA (*9)	1,1	Ca	92
Ej. 19	PET	Ambas caras	0,4 µm	32,4/67,6	98,0/2,0	Quitosano	1,1	Ca	90
Ej. 20	PET	Ambas caras	0,4 µm	32,4/67,6	98,0/2,0	HMDA (*10)	1,1	Ca	92
Ej. 21	PET	Ambas caras	0,4 µm	32,4/67,6	98,0/2,0	EDA	1,1	Ca	52
Ej. 22	PET	Ambas caras	0,4 µm	32,4/67,6	98,0/2,0	EDA	1,1	Ca	63
Ej. 23	PET	Ambas caras	0,4 µm	32,4/67,6	98,0/2,0	EDA	1,1	Ca	81
Ej. 24 (*5)	PET	Ambas caras	0,4 µm	30,0/70,0	-	EDA	1,1	Ca	90
Ej. 25	PET	Ambas caras	0,4 µm	32,4/67,6	98,0/2,0	EDA	1,1	Mg	90
Ej. 26	PET	Ambas caras	0,4 µm	32,4/67,6	98,0/2,0	EDA	1,1	Zn	91
Ej. 27	PET	Una cara	0,4 µm	32,4/67,6	98,0/2,0	EDA	1,1	Ca	92
Ej. 28	ON (*7)	Ambas caras	0,4 µm	30,0/70,0	-	EDA	1,1	Ca	90
Ej. 29	ON	Ambas caras	0,4 µm	32,4/67,6	98,0/2,0	EDA	1,1	Ca	92
Ej. 30	ON	Ambas caras	0,4 µm	30,0/70,0	-	EDA	1,1	Ca	91
Ej. 31	ON	Ambas caras	0,4 µm	32,4/67,6	98,0/2,0	EDA	1,1	Ca	92
Ej. 32	ON	Una cara	0,4 µm	32,4/67,6	98,0/2,0	EDA	1,1	Ca	90
Ej. 33	PET	Ambas caras	0,4 µm	30,0/70,0	-	EDA	20,0	Ca	91
Ej.R. 1	PET	Ambas caras	1,0 µm	31,5/68,5	89,9/10,1	-	-	Ca	61
Ej.R. 2	ON	Ambas caras	1,0 µm	31,5/68,5	89,9/10,1	-	-	Ca	60
Ej.R. 3	PET	-	-	-	-	-	-	-	-
Ej.R. 4	ON	-	-	-	-	-	-	-	-
Ej.C. 1	PET	Ambas caras	0,4 µm	31,5/68,5	89,9/10,1	-	-	Ca	60
Ej.C. 2	ON	Ambas	0,4	31,5/68,5	89,9/10,1	-	-	Ca	61

	Base	Superficie recubierta	Espesor de la capa de revestimiento (*1)	Componente inorgánico/componente orgánico (*2) [relación en peso]	Compuesto (A)/Compuesto (B) [relación molar] (*3)	Compuesto (P)		Ion metálico polivalente	
						Tipo	Cantidad añadida (*4)	Tipo de ion	Grado de neutralización [%]
		caras	µm						
Ej.C. 3	PET	Ambas caras	0,4 µm	30,0/70,0	-	EDA	0,1	Ca	92
Ej.C. 4	PET	Ambas caras	0,4 µm	30,0/70,0	-	EDA	29,0	Ca	92
Ej.C. 5	PET	Ambas caras	0,4 µm	30,0/70,0	-	EDA	29,0	Ca	92
Ej.C. 6	PET	Ambas caras	0,4 µm	32,4/67,6	98,0/2,0	EDA	1,1	-	0

(*1) El espesor de la capa de barrera para gases sobre una cara

(*2) El componente inorgánico es el componente inorgánico derivado del Compuesto (L). El componente orgánico es el total del componente orgánico derivado del Compuesto (L) y el componente orgánico derivado del polímero (X) e incluye el componente orgánico de GPTMOS.

5 (*3) Compuesto (A): TMOS; Compuesto (B): GPTMOS.

(*4) Se indica la relación de la cantidad equivalente de los grupos amino en EDA con respecto a 100 equivalentes del grupo carboxilo contenido en el polímero (X).

(*5) La relación de la cantidad equivalente de los grupos hidroxilo en alcohol polivinílico con respecto a 100 equivalentes del grupo carboxilo contenido en el polímero (X) es de 18,2.

10 (*6) PET: Polietilentereftalato estirado

(*7) ON: Nailon estirado

(*8) EDA: Etilendiamina

(*9) PDA: Propilendiamina

15 (*10) HMDA: Hexametilendiamina

La Tabla 2 muestra los resultados de la evaluación de los productos estratificados.

Tabla 2

	Permeabilidad al oxígeno [cc/m ² /día/atm]		Ángulo de contacto [grados]	Resistencia a la tracción [MPa]		Elongación [%]		Módulo de Young [MPa]		Relación de contracción por calentamiento en seco [%]	
	Antes del tratamiento en autoclave	Después de una elongación del 10%		MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
Ej. 1	0,05	-	17	210	170	120	180	5500	5200	0,3	0,4
Ej. 2	0,05	-	18	210	170	120	180	5400	5100	0,4	0,4
Ej. 3	0,05	-	22	210	170	120	180	5500	5200	0,3	0,4
Ej. 4	0,42	-	21	210	180	130	180	5600	5300	0,3	0,4
Ej. 5	0,19	-	22	220	170	120	180	5600	5200	0,4	0,4
Ej. 6	0,05	-	20	210	170	120	180	5400	5100	0,4	0,4
Ej. 7	0,05	-	21	210	180	120	190	5500	5300	0,3	0,3
Ej. 8	0,05	-	51	220	170	130	180	5500	5200	0,4	0,4
Ej. 9	0,05	-	45	210	160	110	170	5600	5100	0,4	0,3
Ej. 10	0,05	0,31	22	200	170	120	180	5500	5300	0,3	0,4
Ej. 11	0,05	-	21	210	170	120	180	5500	5200	0,4	0,4
Ej. 12	0,83	-	55	210	160	120	180	5400	5100	0,4	0,4
Ej. 13	0,42	-	22	220	170	120	190	5500	5200	0,4	0,4
Ej. 14	0,41	-	22	210	170	130	190	5400	5300	0,4	0,4
Ej. 15	0,29	-	21	200	170	120	180	5600	5200	0,5	0,4
Ej. 16	0,64	-	22	210	170	120	180	5400	5100	0,3	0,4

ES 2 438 987 T3

	Permeabilidad al oxígeno [cc/m ² /día/atm]		Ángulo de contacto [grados]	Resistencia a la tracción [MPa]		Elongación [%]		Módulo de Young [MPa]		Relación de contracción por calentamiento en seco [%]	
	Antes del tratamiento en autoclave	Después de una elongación del 10%		MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
Ej. 17	0,62	-	22	210	180	120	190	5500	5100	0,4	0,3
Ej. 18	0,05	0,28	23	210	160	110	170	5600	5100	0,3	0,4
Ej. 19	0,05	-	21	220	170	110	190	5500	5300	0,4	0,4
Ej. 20	0,56	-	21	210	160	120	180	5500	5200	0,4	0,4
Ej. 21	0,59	-	20	210	170	120	180	5400	5100	0,4	0,4
Ej. 22	0,38	-	22	220	170	110	190	5600	5100	0,3	0,4
Ej. 23	0,05	-	22	220	170	110	190	5500	5200	0,3	0,4
Ej. 24	0,05	0,05	21	210	160	120	180	5400	5100	0,4	0,5
Ej. 25	0,05	-	21	210	170	120	180	5600	5200	0,3	0,3
Ej. 26	0,05	-	22	210	170	120	180	5500	5200	0,4	0,4
Ej. 27	0,09	0,45	25	230	190	140	200	5200	5000	0,2	0,2
Ej. 28	0,13	0,47	21	230	220	120	130	2800	2400	0,4	0,6
Ej. 29	0,14	0,44	25	230	220	110	120	2900	2500	0,4	0,6
Ej. 30	0,11	-	22	240	230	120	130	2800	2600	0,5	0,6
Ej. 31	0,13	-	25	230	210	120	120	2800	2500	0,4	0,6
Ej. 32	0,18	-	25	260	240	140	150	2600	2300	0,3	0,3
Ej. 33	0,45	-	22	210	190	120	180	5500	5300	0,4	0,4
Ej.R. 1	0,41	0,85	45	180	150	100	170	6200	5600	1,0	1,5
Ej.R. 2	0,62	1,03	45	200	210	100	80	3300	3000	1,5	2,1
Ej.R. 3	-	-	-	250	230	110	130	4800	4700	0,2	0,2
Ej.R. 4	-	-	-	220	260	90	100	2400	2200	0,3	0,3
Ej.C. 1	5,03	-	45	210	170	120	180	5500	5200	0,4	0,4
Ej.C. 2	6,14	-	45	260	240	140	150	2600	2300	0,7	0,8
Ej.C. 3	0,58	-	22	210	180	120	190	5600	5100	0,4	0,5
Ej.C. 4	1,56	-	21	220	170	120	180	5600	5200	0,3	0,4
Ej.C. 5	1,57	-	15	210	180	120	190	5600	5100	0,4	0,5
Ej.C. 6	40 <	-	45	220	180	110	180	5500	5200	0,4	0,4

La Tabla 3 muestra los resultados de la evaluación de los laminados.

Tabla 3

	Estructura de la laminación (*1)	Permeabilidad al oxígeno después de tratamiento en autoclave (*2) [cc/m ² /día/atm]
Ej. 1	Producto estratificado (A1)//ON//CPP	0,58
Ej. 2	Producto estratificado (A2)//ON//CPP	0,33
Ej. 3	Producto estratificado (A3)//ON//CPP	0,58
Ej. 4	Producto estratificado (A4)//ON//CPP	0,61
Ej. 5	Producto estratificado (A5)//ON//CPP	0,43
Ej. 6	Producto estratificado (A6)//ON//CPP	0,33
Ej. 7	Producto estratificado (A7)//ON//CPP	0,21
Ej. 8	Producto estratificado (A8)//ON//CPP	0,23
Ej. 9	Producto estratificado (A9)//ON//CPP	0,13

	Estructura de la laminación (*1)	Permeabilidad al oxígeno después de tratamiento en autoclave (*2) [cc/m ² /día/atm]
Ej. 10	Producto estratificado (A10)//ON//CPP	0,09
Ej. 11	Producto estratificado (A11)//ON//CPP	0,35
Ej. 12	Producto estratificado (A12)//ON//CPP	0,98
Ej. 13	Producto estratificado (A13)//ON//CPP	0,63
Ej. 14	Producto estratificado (A14)//ON//CPP	0,58
Ej. 15	Producto estratificado (A15)//ON//CPP	0,42
Ej. 16	Producto estratificado (A16)//ON//CPP	0,97
Ej. 17	Producto estratificado (A17)//ON//CPP	0,82
Ej. 18	Producto estratificado (A18)//ON//CPP	0,11
Ej. 19	Producto estratificado (A19)//ON//CPP	0,13
Ej. 20	Producto estratificado (A20)//ON//CPP	0,88
Ej. 21	Producto estratificado (A21)//ON//CPP	0,39
Ej. 22	Producto estratificado (A22)//ON//CPP	0,22
Ej. 23	Producto estratificado (A23)//ON//CPP	0,11
Ej. 24	Producto estratificado (A24)//ON//CPP	0,14
Ej. 25	Producto estratificado (A25)//ON//CPP	0,11
Ej. 26	Producto estratificado (A26)//ON//CPP	0,13
Ej. 27	Producto estratificado (A27)//ON//CPP	0,45
Ej. 28	Producto estratificado (B28)//CPP	0,42
Ej. 29	Producto estratificado (B29)//CPP	0,23
Ej. 30	PET//Producto estratificado (B30)//CPP	0,39
Ej. 31	PET//Producto estratificado (B31)//CPP	0,22
Ej. 32	Producto estratificado (B32)//CPP	0,63
Ej. 33	Producto estratificado (A41)//ON//CPP	0,63
Ej.R. 1	Producto estratificado (A33)//ON//CPP	0,18
Ej.R. 2	Producto estratificado (B34)//CPP	0,38
Ej.R. 3	-	-
Ej.R. 4	-	-
Ej.C. 1	Producto estratificado (A35)//ON//CPP	3,07
Ej.C. 2	Producto estratificado (B36)//CPP	4,13
Ej.C. 3	Producto estratificado (A37)//ON//CPP	2,63
Ej.C. 4	Producto estratificado (A38)//ON//CPP	2,06
Ej.C. 5	Producto estratificado (A39)//ON//CPP	2,13
Ej.C. 6	Producto (A40)//ON//CPP	40 <

(*1) Indica una capa adhesiva

(*2) Tratamiento en autoclave a 120 °C durante 30 minutos

5 Según la Tabla 2 y la Tabla 3, los Ejemplos en los que la relación de [la cantidad equivalente de los grupos amino contenidos en el compuesto (P)]/[la cantidad equivalente del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero] estaba en el intervalo de 0,2/100 a 20,0/100 mostraron altas propiedades de barrera para el oxígeno antes y después del tratamiento en autoclave. Por otra parte, los Ejemplos Comparativos en los que la relación mencionada anteriormente estaba fuera del intervalo mencionado anteriormente mostraron bajas propiedades de barrera para el oxígeno antes del tratamiento en autoclave y/o después del tratamiento en autoclave.

10 Además, el espesor total de las dos capas de barrera para gases era de 2 µm en el Ejemplo de Referencia 1. Por lo tanto, un incremento en el espesor de las capas de barrera para gases mejoró las propiedades de barrera para el oxígeno incluso cuando no se añadía el compuesto (P). Sin embargo, la procesabilidad disminuyó en este caso. En el Ejemplo Comparativo 1 donde únicamente el espesor de las capas de barrera para gases era diferente con respecto al del Ejemplo de Referencia 1, las propiedades de barrera para gases antes y después del tratamiento en autoclave se redujeron considerablemente. Como se puede observar anteriormente, cuando no se añade el compuesto (P) en un intervalo adecuado, la reducción en el espesor de la capa(s) de barrera para gases degrada significativamente las propiedades de barrera para gases.

20 Aplicabilidad industrial

25 El producto estratificado de barrera para gases de la presente invención se puede utilizar eficazmente como materiales de envasado para alimentos, medicamentos, equipos médicos, partes mecanizadas, y prendas de vestir, por ejemplo. Por encima de todo, se usa en particular de forma eficaz para el envasado de alimentos para los que son necesarias propiedades de barrera para gases bajo una alta humedad. Los ejemplos preferidos de la utilización del producto estratificado de barrera para gases de la presente invención incluyen una bolsa sometida a tratamiento en autoclave.

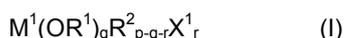
REIVINDICACIONES

1. Un producto estratificado de barrera para gases que comprende:

5 una base; y
 al menos una capa con propiedades de barrera, la capa que está apilada sobre la base, donde
 la capa con las propiedades de barrera para gases está formada de una composición que incluye un condensado
 hidrolizado de al menos un tipo de compuesto (L) que contiene un grupo hidrolizable característico, y un polímero
 (X) que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido de
 10 ácido carboxílico,
 el compuesto (L) incluye al menos un tipo de compuesto (A) que contiene un átomo metálico al que está unido el
 grupo hidrolizable característico,
 al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X) se neutraliza y/o se hace
 reaccionar con un compuesto P que contiene al menos dos grupos amino,
 15 al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X) se neutraliza con un ion
 metálico que tiene una valencia de al menos dos, y
 la composición tiene una relación de [una cantidad equivalente de los grupos amino contenidos en el compuesto
 P]/[una cantidad equivalente del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X)] en el intervalo de
 20 0,2/100 a 20,0/100.

2. El producto estratificado de barrera para gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde al menos una capa tiene
 un espesor total de 1 μm o inferior, y el producto estratificado de barrera para gases tiene una permeabilidad al
 oxígeno de 1,1 $\text{cm}^3/(\text{m}^2\text{-día-atm})$ o inferior a 20 $^\circ\text{C}$ en una atmósfera con una humedad relativa del 85%.

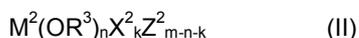
25 3. El producto estratificado de barrera para gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto (A) es al
 menos un tipo de compuesto expresado mediante la siguiente Fórmula (I):



30 donde M^1 representa Si, Al, Ti, Zr, Cu, Ca, Sr, Ba, Zn, Ga, Y, Ge, Pb, Sb, V, Ta, W, La o Nd;
 R^1 representa un grupo alquilo;
 R^2 representa un grupo alquilo, un grupo aralquilo, un grupo arilo, o un grupo alquenoilo;
 X^1 representa un átomo de halógeno;
 p es igual a la valencia de M^1 ;
 35 q representa un número entero de 0 a p;
 r representa un número entero de 0 a p; y
 $1 \leq q + r \leq p$.

40 4. El producto estratificado de barrera para gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto (L) incluye
 al menos un tipo de compuesto (B) que contiene un átomo metálico al cual están unidos el grupo hidrolizable
 característico y un grupo alquilo sustituido mediante un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo carboxilo.

45 5. El producto estratificado de barrera para gases de acuerdo con la reivindicación 3, donde el compuesto (L) incluye
 al menos un tipo de compuesto (B) que contiene un átomo metálico al cual están unidos el grupo hidrolizable
 característico y un grupo alquilo sustituido mediante un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo carboxilo,
 y el compuesto (B) es al menos un tipo de compuesto expresado mediante la siguiente Fórmula (II):



50 donde M^2 representa Si, Al, Ti, Zr, Cu, Ca, Sr, Ba, Zn, Ga, Y; Ge, Pb, Sb, V, Ta, W, La o Nd;
 R^3 representa un grupo alquilo;
 X^2 representa un átomo de halógeno;
 Z^2 representa un grupo alquilo sustituido por un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo carboxilo;
 m es igual a la valencia de M^2 ;
 55 n representa un número entero de 0 a (m - 1);
 k representa un número entero de 0 a (m - 1); y
 $1 \leq n + k \leq (m - 1)$, y
 una relación de [el número de moles del átomo M^1 derivado del compuesto expresado por la Fórmula (I)]/[el
 número de moles del átomo M^2 derivado del compuesto expresado por la Fórmula (II)] en el intervalo de 99,5/0,5
 60 a 80,0/20,0.

6. El producto estratificado de barrera para gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde una relación de [un peso
 de un componente inorgánico derivado del compuesto (L)]/[un total de un peso de un componente orgánico derivado
 del compuesto (L) y un peso de un componente orgánico derivado del polímero (X)] está en el intervalo de 20,0/80,0
 65 a 80,0/20,0.

7. El producto estratificado de barrera para gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto P es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en etilendiamina, propilendiamina y quitosano.
- 5 8. El producto estratificado de barrera para gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde el polímero (X) es al menos un polímero seleccionado entre ácido poliacrílico y ácido polimetacrílico.
9. El producto estratificado de barrera para gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde al menos el 60% en moles del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X) se neutraliza con el ion metálico.
- 10 10. El producto estratificado de barrera para gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde el ion metálico es al menos un ion seleccionado del grupo que consiste en iones de calcio, iones de magnesio, iones de bario, iones de cinc, iones de hierro e iones de aluminio.
- 15 11. El producto estratificado de barrera para gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde la capa con propiedades de barrera para gases tiene un ángulo de contacto con el agua de 20° o superior.
12. El producto estratificado de barrera para gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde la composición incluye un compuesto (Q) diferente del compuesto (L) y del polímero (X), y el compuesto (Q) contiene al menos dos grupos hidroxilo.
- 20 13. Un método para producir un producto estratificado de barrera para gases que comprende las etapas de:
- (i) formación, sobre una base, de una capa formada de una composición que incluye un polímero (X) que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido de ácido carboxílico, y un condensado hidrolizado de al menos un tipo de compuesto (L) que contiene un grupo hidrolizable característico; y
- 25 (ii) puesta en contacto de la capa con una solución que contiene un ion metálico que tiene una valencia de al menos dos, donde
- 30 el compuesto (L) incluye al menos un tipo de compuesto (A) que contiene un átomo metálico al cual está unido el grupo hidrolizable característico, al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X) se neutraliza y/o se hace reaccionar con el compuesto (P) que contiene al menos dos grupos amino, y la composición tiene la relación de [una cantidad equivalente de grupos amino contenidos en el compuesto (P)]/[una cantidad equivalente del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X)] en el intervalo de 0,2/100 a 20,0/100.
- 35 14. El método de producción de acuerdo con la reivindicación 13, donde el compuesto (L) incluye al menos un tipo de compuesto (B) que contiene un átomo metálico al cual están unidos el grupo hidrolizable característico y un grupo alquilo sustituido mediante un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo carboxilo.
- 40 15. El método de producción de acuerdo con la reivindicación 13, donde la etapa (i) comprende las etapas de:
- (i-a) preparación de una solución (S) que contiene el compuesto (P) y un ácido (R);
- (i-b) preparación de una solución (T) que contiene un oligómero obtenido mediante la hidrólisis y condensación del compuesto (L);
- 45 (i-c) preparación de una solución (U) que contiene la solución (S), la solución (T) y el polímero (X); y
- (i-d) formación de la capa mediante el revestimiento de la base con la solución (U) seguido de secado.
16. El método de producción de acuerdo con la reivindicación 13, que además comprende la etapa de: tratamiento térmico de la capa a una temperatura de 120 °C a 240 °C, después de la etapa (i) y antes y/o después
- 50 de la etapa (ii).