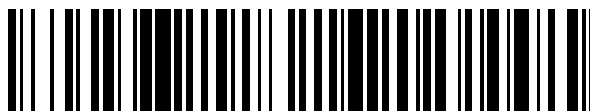


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 466 022**

51 Int. Cl.:

B32B 27/30 (2006.01)

B65D 65/40 (2006.01)

C08J 7/12 (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 09730055 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2266794**

54 Título: **Producto estratificado de barrera para gas y método de producción del mismo**

30 Prioridad:

09.04.2008 JP 2008101172

25.09.2008 JP 2008246189

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

09.06.2014

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 2 466 022 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

Producto estratificado de barrera para gas y método de producción del mismo

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un producto estratificado con propiedades de barrera para gas y a un método de producción del mismo.

10 **Técnica anterior**

A menudo se requiere que los materiales para envasar alimentos y diversos artículos tengan propiedades de barrera para gas, particularmente propiedades de barrera para el oxígeno. Esto pretende evitar efectos tales como degradación por oxidación de los contenidos envasados debido al oxígeno, por ejemplo. En particular, con respecto a envases alimentarios, la presencia de oxígeno permite que los microorganismos proliferen y, de esta manera, los contenidos se degradan, lo que es un problema. Por lo tanto, en materiales de envasado convencionales, se proporcionan capas de barrera para gas para evitar que el oxígeno pase a través de los mismos, de manera que se evita la permeación de oxígeno, etc.

20 Tal capa de barrera para gas puede ser, por ejemplo, una lámina metálica o una capa de deposición en fase vapor de metal o un compuesto metálico. En general, se usa una lámina de aluminio, una capa de deposición en fase vapor de aluminio, una capa de deposición en fase vapor de óxido de silicio, una capa de deposición en fase vapor de óxido de aluminio y similares. Sin embargo, las capas metálicas tales como una lámina de aluminio y una capa de deposición en fase vapor de aluminio tienen desventajas, tales como la invisibilidad de los contenidos envasados y la dificultad de evacuación. Adicionalmente, las capas de compuesto metálico tales como una capa de deposición en fase vapor de óxido de silicio y una capa de deposición en fase vapor de óxido de aluminio tienen la desventaja de una considerable degradación de las propiedades de barrera para gas provocadas por la deformación o la caída del material de envasado o el impacto durante el transporte, por ejemplo.

30 Además, una capa formada de un polímero de alcohol vinílico con excelentes propiedades de barrera para gas, tales como alcohol polivinílico y copolímero de alcohol etilenvinílico, pueden usarse como una capa de barrera para gas en algunos casos. Una capa formada de tal polímero de alcohol vinílico tiene ventajas de transparencia y menor dificultad de evacuación. Por consiguiente, el intervalo de aplicaciones de la misma es cada vez mayor.

35 El polímero de alcohol vinílico mencionado anteriormente se cristaliza mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo en las moléculas y, de esta manera, presenta propiedades de barrera para gas. Por tanto, el polímero de alcohol vinílico convencional presenta unas altas propiedades de barrera para gas en un estado seco. Sin embargo, en un estado donde el polímero ha absorbido humedad bajo la influencia por ejemplo, de vapor de agua, los enlaces de hidrógeno se debilitan y, de esta manera, las propiedades de barrera para gas tienden a deteriorarse. Por consiguiente, es difícil permitir que un polímero de alcohol vinílico tal como alcohol polivinílico presente un alto nivel de propiedades de barrera para gas a una elevada humedad.

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

Además, un material formado de ácido poliacrílico y un componente de reticulación se ha estudiado como un material con propiedades de barrera para gas (por ejemplo, el documento JP 2001-310425 A).

50 Recientemente, se han difundido mucho los alimentos esterilizados en retorta, que se producen envasando los contenidos en un material de envasado alimentario y después sumergiéndolos en agua caliente para un tratamiento de esterilización. En tal situación, está aumentando cada vez más el nivel requerido de rendimiento de los materiales de envasado para alimentos esterilizados en retorta, tales como resistencia contra la rotura de la bolsa en el momento de la caída de un material de envasado alimentario lleno con contenidos, propiedades de barrera para oxígeno después de la esterilización en agua caliente y propiedades de barrera para oxígeno a alta humedad durante el suministro a un consumidor. En particular, hay una demanda de materiales de envasado capaces de conseguir altas propiedades de barrera para oxígeno independientemente de la humedad y de conseguir altas propiedades de barrera para oxígeno incluso después de haberlos sometido a una esterilización en retorta, así como que tienen excelente resistencia y transparencia. Sin embargo, las técnicas convencionales mencionadas anteriormente, no pueden satisfacer tal demanda suficientemente.

60 Como resultado de los estudios para resolver los problemas mencionados anteriormente, los inventores han encontrado un método que posibilita mejorar drásticamente las propiedades de una capa de barrera para gas (documento WO 2005/053954 A1). En este método, una capa de barrera para gas formada de una composición que incluye el condensado hidrolizado del alcóxido metálico y un polímero que contiene un grupo -COO- se sumerge en una solución que contiene un ión metálico que tiene una valencia de al menos dos. El grupo -COO- en el polímero

se neutraliza mediante este tratamiento.

De acuerdo con el método del documento WO 2005/053954 A1, las propiedades de la capa de barrera para gas pueden mejorarse drásticamente. Sin embargo, se requiere que los materiales de envasado a usar para la bolsa de esterilización en retorta, por ejemplo, soporten el tratamiento en condiciones severas y, de esta manera, es deseable que tengan propiedades superiores. Se requiere también una reducción en el espesor de la capa de barrera para gas para potenciar la estabilidad dimensional durante el procesamiento, tal como impresión y laminación, y la flexibilidad del propio producto estratificado de barrera para gas, de manera que las propiedades mecánicas del producto estratificado de barrera para gas sean parecidas a las propiedades mecánicas originales de una película base. Sin embargo, cuando la capa de barrera para gas tiene un espesor reducido, sus propiedades de barrera para oxígeno se deterioran considerablemente en algunos casos. Adicionalmente, las capas de barrera para gas convencionales tenían una disminución de la transparencia en algunos casos cuando se sometían a esterilización en retorta en condiciones severas.

El documento EP1892089 divulga un producto estratificado de barrera para gas, que comprende un material base y una capa apilada sobre al menos una superficie del material base. La capa está formada por una composición que puede incluir un producto hidrolizado y condensado de al menos un compuesto (L) que contiene un átomo metálico, tal como un átomo de silicio. El compuesto (L) incluye al menos un compuesto (A) en el que un grupo orgánico se une adicionalmente al átomo metálico. El compuesto (L) puede comprender adicionalmente al menos un compuesto (B) que contiene un átomo M. El documento EP1892089 no divulga una composición que tenga una relación del número de moles de átomos M obtenidos a partir del compuesto (B) al número de moles de átomos de silicio obtenidos a partir del compuesto (A) que satisfaga la condición definida en las presentes reivindicaciones.

Lista de citas

Bibliografía de Patentes

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

Sumario de la invención

En vista de tal situación, uno de los objetos de la presente invención es proporcionar un producto estratificado de barrera para gas que: presenta altas propiedades de barrera para oxígeno incluso si su capa de barrera para gas tiene un espesor reducido; mantiene altas propiedades de barra para oxígeno y transparencia incluso después de haberlo sometido a esterilización en retorta en condiciones severas; tiene una excelente estabilidad dimensional durante el procesamiento, tal como impresión y laminación, y excelente flexibilidad; y adicionalmente tiene propiedades mecánicas parecidas a las propiedades mecánicas originales de una película base.

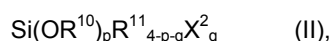
Como resultado de una serie de estudios para conseguir el objeto mencionado anteriormente, los inventores han encontrado que puede obtenerse una capa de barrera para gas excelente usando una composición específica. La presente invención está basada en esta nueva interpretación.

Es decir, el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención incluye una base, y al menos una capa con propiedades de barrera para gas que está apilada sobre la base. La capa con propiedades de barrera para gas está formada de una composición que incluye el condensado hidrolizado de al menos un tipo de compuesto (L) que contiene un grupo característico hidrolizable y un producto neutralizado de un polímero (X) que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido del ácido carboxílico. El compuesto (L) incluye un compuesto (A) y un compuesto (B) que contiene Si al que está unido el grupo característico hidrolizable. El compuesto (A) es al menos un tipo de compuesto expresando mediante la siguiente Fórmula (I):



donde: M^1 denota uno cualquiera seleccionado entre Al, Ti y Zr; X^1 denota uno cualquiera seleccionado entre F, Cl, Br, I, OR^1 , R^2COO , $R^3COCH_2COR^4$, y NO^3 ; Y^1 denota uno cualquiera seleccionado entre F, Cl, Br, I, OR^5 , R^6COO , $R^7COCH_2COR^8$, NO_3 y R^9 ; R^1 , R^2 , R^5 y R^6 denotan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, independientemente; R^3 , R^4 , R^8 y R^9 denotan cada uno un grupo alquilo, independientemente; n es igual a la valencia de M^1 ; y m denota un número entero de 1 a n.

El compuesto (B) incluye al menos un tipo de compuesto expresado por la siguiente Fórmula (II):



donde: R^{10} denota un grupo alquilo; R^{11} denota un grupo alquilo, un grupo aralquilo, un grupo arilo o un grupo alqueno; X^2 denota un átomo de halógeno; p y q denotan cada uno un número entero de 0 a 4, independientemente; y $1 \leq p + q \leq 4$.

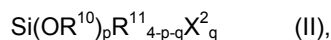
5 Al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X) está neutralizado con un ión metálico que tiene una valencia de al menos dos. El porcentaje del compuesto expresado por la Fórmula (II) en el compuesto (B) es de al menos el 80 % en moles. La composición tiene una relación de [el número de moles de átomos M^1 derivados del compuesto (A)]/[el número de moles de átomos de Si derivados del compuesto (B)] en el intervalo de 0,1/99,9 a 30,0/70,0.

10 Adicionalmente, el método de la presente invención para producir un producto estratificado de barrera para gas incluye las siguientes etapas: (i) formar, sobre una base, una capa formada por una composición que incluye un polímero (X) y el condensado hidrolizado de un compuesto (L) que contiene un grupo característico hidrolizable; y (ii) poner la capa en contacto con una solución que contiene un ión metálico que tiene una valencia de al menos dos. El compuesto (L) incluye un compuesto (A) y un compuesto (B) que contiene Si al que está unido el grupo característico hidrolizable. El compuesto (A) es al menos un tipo de compuesto expresado por la siguiente Fórmula (I):



20 donde: M^1 denota uno cualquiera seleccionado entre Al, Ti y Zr; X^1 denota uno cualquiera seleccionado entre F, Cl, Br, I, OR^1 , R^2COO , $R^3COCH_2COR^4$, y NO^3 ; Y^1 denota uno cualquiera seleccionado entre F, Cl, Br, I, OR^5 , R^6COO , $R^7COCH_2COR^8$, NO_3 y R^9 ; R^1 , R^2 , R^5 y R^6 denotan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, independientemente; R^3 , R^4 , R^8 y R^9 denotan cada uno un grupo alquilo, independientemente; n es igual a la valencia de M^1 ; y m denota un número entero de 1 a n.

El compuesto (B) incluye al menos un tipo de compuesto expresado por la siguiente Fórmula (II):



30 donde: R^{10} denota un grupo alquilo; R^{11} denota un grupo alquilo, un grupo aralquilo, un grupo arilo o un grupo alqueno; X^2 denota un átomo de halógeno; p y q denotan cada uno un número entero de 0 a 4, independientemente; y $1 \leq p + q \leq 4$.

35 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. El porcentaje del compuesto expresado por la Fórmula (II) en el compuesto (B) es de al menos el 80 % en moles. La composición tiene la relación de [el número de moles de átomos M^1 derivados del compuesto (A)]/[el número de moles de átomos de Si derivados del compuesto (B)] en el intervalo de 0,1/99,9 a 30,0/70,0.

40 El producto estratificado de barrera para gas producido usando el método de producción de la presente invención constituye otro aspecto del producto estratificado de barrera para gas de la presente invención.

45 El producto estratificado de barrera para gas de la presente invención presenta diferentes propiedades de barrera para oxígeno incluso aunque su capa de barrera para gas tenga un espesor reducido. Incluso después de someterlo a esterilización en retorta, el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención mantiene las excelentes propiedades de barrera para oxígeno y no muestra un cambio de aspecto en su transparencia, etc. Estas propiedades pueden mantenerse, incluso si la esterilización en retorta se realiza en condiciones más severas. Adicionalmente, el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención permite una reducción en el espesor de la capa de barrera para gas, de manera que las propiedades mecánicas del producto estratificado de barrera para gas de la presente invención sean parecidas a las propiedades mecánicas de la película base. Por lo tanto, el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención tiene excelentes propiedades mecánicas tales como flexibilidad y resistencia a tracción y alargamiento, y también excelente estabilidad dimensional durante el procesamiento tal como impresión y laminación.

55 Descripción de las realizaciones

60 Se describen a continuación las realizaciones de la presente invención. En las siguientes descripciones, pueden describirse compuestos específicos como ejemplos de las sustancias que muestran funciones particulares. Sin embargo, la presente invención no está limitada a las mismas. Adicionalmente, los materiales ejemplificados en este documento pueden usarse individualmente o en combinación a menos que se especifique de otra manera.

<Producto estratificado de barrera para gas>

65 El producto estratificado de barrera para gas de la presente invención incluye una base y al menos una capa con propiedades de barrera para gas apilada sobre la base. La capa (denominada en lo sucesivo en este documento

"capa de barrera para gas") está formada de una composición específica. La composición incluye el condensado hidrolizado de al menos un tipo de compuesto (L) que contiene un grupo característico hidrolizable y el producto neutralizado de un polímero (X) que contiene al menos un grupo funcional seleccionado de un grupo carboxilo y un grupo anhídrido de ácido carboxílico. El compuesto (L) es al menos un tipo de compuesto que contiene el grupo característico hidrolizable, y típicamente es al menos un tipo de compuesto que contiene un átomo metálico al que está unido el grupo característico hidrolizable. El compuesto (L) incluye un compuesto (A) y un compuesto (B) que contiene Si al que está unido el grupo característico hidrolizable. En lo sucesivo en este documento, el al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido de ácido carboxílico contenido en el polímero (X) puede denominarse "grupo funcional (F)". Al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional (F) se neutraliza con un ión metálico que tiene una valencia de al menos dos. A partir de otro aspecto, el grupo -COO- contenido en el grupo funcional (F) forma una sal con el ión metálico que tiene una valencia de al menos dos.

La capa de barrera para gas se apila sobre al menos una superficie de la base. La capa de barrera para gas puede apilarse solo sobre una superficie de la base o puede formarse sobre ambas superficies de la base. El producto estratificado de barrera para gas de la presente invención puede incluir una capa distinta de la capa de barrera para gas. La capa de barrera para gas puede apilarse directamente sobre la base o puede apilarse sobre la base mediante otra capa. Es decir, puede interponerse otra capa entre la base y la capa de barrera para gas.

El porcentaje del total del condensado hidrolizado del compuesto (L) y el producto neutralizado del polímero (X) en la composición es, por ejemplo, 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 gas contiene el condensado hidrolizado del compuesto (L). La hidrólisis del compuesto (L) permite que al menos parte del grupo característico del compuesto (L) se sustituya por un grupo hidroxilo. Adicionalmente, el hidrolizado se condensa para formar un compuesto al que está unido un átomo metálico mediante oxígeno. Esta condensación se repite, lo que permite que se forme un compuesto que puede considerarse sustancialmente un óxido metálico. En este caso, para provocar la hidrólisis y condensación, es importante que el compuesto (L) contenga un grupo característico hidrolizable (grupo funcional). Cuando tal grupo no está unido al compuesto (L), la hidrólisis y condensación no ocurren u ocurren muy lentamente. Por consiguiente, en tal caso, es difícil obtener los efectos de la presente invención. El Si puede clasificarse como un elemento semimetálico en algunos casos, pero en esta descripción se describe como un metal.

El condensado hidrolizado puede producirse, por ejemplo, a partir de una materia prima específica por una técnica que se usará en un método de sol-gel conocido. Los ejemplos de la materia prima a usar incluyen el compuesto (L), el hidrolizado parcial del compuesto (L), el hidrolizado total del compuesto (L), el condensado hidrolizado parcialmente del compuesto (L), el condensado parcial del hidrolizado total del compuesto (L) o una combinación de los mismos. Estas materias primas pueden producirse usando un método conocido o pueden usarse materias primas disponibles en el mercado. La materia prima no está particularmente limitada. Por ejemplo, puede usarse como materia prima un condensado que se quiere obtener mediante hidrólisis y condensación de aproximadamente 2 a 10 moléculas. Específicamente, la materia prima puede ser un condensado lineal de dímero a decámero obtenido por la hidrólisis y condensación de tetrametoxisilano, por ejemplo.

El compuesto (A) es al menos un tipo de compuesto expresado mediante la Fórmula (I):



donde: M^1 denota uno cualquiera seleccionado entre Al, Ti y Zr; X^1 denota uno cualquiera seleccionado entre F, Cl, Br, I, OR^1 , R^2COO , $R^3COCH_2COR^4$, y NO^3 ; Y^1 denota uno cualquiera seleccionado entre F, Cl, Br, I, OR^5 , R^6COO , $R^7COCH_2COR^8$, NO_3 y R^9 ; R^1 , R^2 , R^5 y R^6 denotan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, independientemente; R^3 , R^4 , R^8 y R^9 denotan cada uno un grupo alquilo, independientemente; n es igual a la valencia de M^1 ; y m denota un número entero de 1 a n.

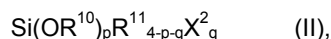
X^1 puede ser igual o diferente a Y^1 . M^1 es preferentemente Al porque los cambios en las propiedades de barrera para el oxígeno y de aspecto tales como la transparencia del producto estratificado de barrera para gas a obtener antes y después de someterlo a esterilización en retorta pueden reducirse particularmente. X^1 es un grupo hidrolizable. X^1 es preferentemente uno seleccionado entre Cl, OR^1 y NO_3 , más preferentemente OR^1 . Y^1 es preferentemente uno cualquiera seleccionado entre Cl, OR^5 y NO_3 , más preferentemente OR^5 .

El número de átomos de carbono contenidos en el grupo alquilo que se usará como R^1 , R^2 , R^5 y R^6 es preferentemente al menos 1 y no mayor de 20, más preferentemente al menos 1 y no mayor de 10 y, por ejemplo, al menos 1 y no mayor de 4. R^1 y R^5 son cada uno preferentemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo o un grupo t-butilo, particularmente preferentemente un grupo isopropilo o un grupo n-butilo. El número de átomos de carbono contenido en el grupo alquilo que se va a usar como R^3 , R^4 , R^7 , R^8 y R^9 es

preferentemente al menos 1 y no mayor de 4, más preferentemente al menos 1 y no mayor de 2. R^2 , R^4 , R^7 y R^8 son cada uno preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo. Cada uno de $R^3COCH_2COR^4$ y $R^7COCH_2COR^8$, están unidos de forma coordinada a un átomo M^1 mediante su grupo carbonilo. R^9 es preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo. El valor de $[n - m]$ en la Fórmula (I) puede ser de 0 o 1, por ejemplo.

Los ejemplos específicos del compuesto (A) incluyen compuestos de aluminio tales como cloruro de aluminio, trietóxido de aluminio, tri-n-propóxido de aluminio, triisopropóxido de aluminio, tri-n-butoxido de aluminio, tri-t-butoxido de aluminio, triacetato de aluminio, acetilacetato de aluminio y nitrato de aluminio; compuestos de titanio tales como tetraisopropóxido de titanio, tetra-n-butoxido de titanio, tetra(2-etilhexóxido) de titanio, tetrametóxido de titanio, acetilacetato de titanio y etilacetato de titanio; y compuestos de zirconio tales como tetra-n-propóxido de zirconio, tetrabutoxido de zirconio y tetraacetilacetato de zirconio. Los ejemplos preferidos del compuesto (A) incluyen triisopropóxido de aluminio y tri-n-butoxido de aluminio.

El compuesto (B) es al menos un tipo de compuesto de Si que contiene Si al que está unido el grupo característico hidrolizable. El compuesto (B) incluye al menos un tipo de compuesto expresado por la siguiente Fórmula (II):

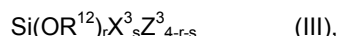


donde: R^{10} denota un grupo alquilo; R^{11} denota un grupo alquilo, un grupo aralquilo, un grupo arilo o un grupo alqueno; X^2 denota un átomo de halógeno; p y q denotan cada uno un número entero de 0 a 4, independientemente; y $1 \leq p + q \leq 4$.

El grupo alquilo denotado por R^{10} puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo o un grupo t-butilo y es preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo. El átomo de halógeno denotado 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. Adicionalmente, el grupo alquilo denotado por R^{11} puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo o un grupo n-octilo, por ejemplo. El grupo aralquilo denotado por R^{11} puede ser un grupo bencilo, un grupo fenilo o un grupo tritilo, por ejemplo. Adicionalmente, el grupo arilo denotado por R^{11} puede ser un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo tolilo, un grupo xililo o un grupo mesitilo, por ejemplo. El grupo alqueno denotado por R^{11} puede ser un grupo vinilo o un grupo alilo, por ejemplo.

Los ejemplos específicos del compuesto (B) expresado por la Fórmula (II) incluyen tetraclorosilano, tetrabromosilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, clorotrimetoxisilano, clorotriethoxisilano, diclorodimetoxisilano, diclorodietoxisilano, triclorometoxisilano, tricloroetoxisilano y viniltriclorosilano. Los ejemplos preferidos del compuesto (B) expresado por la Fórmula (II) incluyen tetrametoxisilano y tetraetoxisilano.

El compuesto (B) puede incluir adicionalmente al menos un tipo de compuesto expresado por la siguiente Fórmula (III) además del compuesto expresado por la Fórmula (II). Cuando el compuesto expresado por la Fórmula (III) está contenido en su interior, pueden reducirse adicionalmente los cambios en las propiedades de barrera para oxígeno y aspecto, tales como transparencia, antes y después de la ebullición o antes y después de la esterilización en retorta.



donde: R^{12} denota un grupo alquilo; X^3 denota un átomo de halógeno; Z^3 denota un grupo alquilo sustituido con un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo carboxilo; r y s denotan cada uno un número entero de 0 a 3, independientemente; y $1 \leq r + s \leq 3$.

El grupo alquilo denotado por R^{12} 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 denotado por X^3 puede ser un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo, por ejemplo, y es preferentemente un átomo de cloro. Los ejemplos del grupo funcional que tiene reactividad con el grupo carboxilo que está contenido en Z^3 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 oxazolina 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, debido a que los cambios en las propiedades de barrera para oxígeno y aspecto tales como transparencia, del producto esterificado de barrera para gas que se va a obtener antes y después de la esterilización en retorta pueden reducirse particularmente. El grupo funcional puede ser al menos uno seleccionado entre un grupo epoxi, un grupo amino, y un grupo isocianato, por ejemplo. Los ejemplos del grupo alquilo sustituido con tal grupo funcional incluyen aquellos ejemplificados para R^{12} .

Los ejemplos específicos del compuesto expresado mediante la Fórmula (III) incluyen gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltriethoxisilano, gamma-glicidoxipropiltriclorosilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, gamma-aminopropiltriclorosilano, 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 (III) incluyen gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltriethoxisilano, gamma-cloropropiltrimetoxisilano, gamma-cloropropiltriethoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano y gamma-aminopropiltriethoxisilano.

Los inventores han encontrado que el producto estratificado de barrera para gas obtenido usando el condensado hidrolizado del compuesto (L) que incluye el compuesto (A) y el compuesto (B) presenta excelentes propiedades de barrera para gas y resistencia al agua caliente, tal como resistencia al agua en ebullición y resistencia a esterilización en retorta. Es decir, se ha encontrado que el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención no solo tiene excelentes propiedades de barrera para gas sino que también es capaz de mantener las excelentes propiedades de barrera para gas incluso después de haberlo sometido a ebullición o esterilización en retorta, y tampoco muestra cambios en el aspecto. Adicionalmente, se ha encontrado recientemente que el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención podría mantener las altas propiedades de barrera para gas debido al uso del condensado hidrolizado del compuesto (L) incluso cuando la capa de barrera para gas tenía un espesor reducido, lo que era sorprendente, mientras que el producto estratificado de barrera para gas convencional tenía una considerable disminución en las propiedades de barrera para gas cuando la capa de barrera para gas tenía un espesor reducido en algunos casos, como se ha mencionado anteriormente.

Se requiere que la relación de [el número de moles de átomos M^1 derivados del compuesto (A)]/[el número de moles de átomos de Si derivados del compuesto (B)] esté en el intervalo de 0,1/99,9 a 30,0/70,0 (por ejemplo, 0,1/99,9 a 29,9/70,1) en ambos casos donde el compuesto (B) está compuesto únicamente del compuesto expresado por la Fórmula (II) y donde el compuesto (B) incluye el compuesto expresado por la Fórmula (III). Cuando la relación molar mencionada anteriormente está en este intervalo, puede obtenerse un producto estratificado de barrera para gas que presenta excelentes propiedades de barrera para gas y resistencia al agua caliente, tal como resistencia a agua en ebullición y resistencia a esterilización en retorta, como se ha mencionado anteriormente. Cuando el porcentaje de M^1 en el total de M^1 y Si es menor del 0,1 % en moles, la resistencia al agua caliente puede disminuir, las propiedades de barrera para gas después de la esterilización en retorta pueden deteriorarse y, adicionalmente, el aspecto puede verse afectado. Adicionalmente, un porcentaje mayor del 30 % en moles provoca el problema de que se deterioran las propiedades de barrera para gas antes y después de la esterilización en retorta. Además, para unas mejores propiedades de barrera para gas y resistencia a retorta, la relación de [el número de moles de átomos M^1 derivados del compuesto (A)]/[el número de moles de átomos de Si derivados del compuesto (B)] preferentemente está en el intervalo de 1,2/98,8 a 30,0/70,0, más preferentemente en el intervalo de 1,9/98,1 a 30,0/70,0, aún preferentemente en el intervalo de 2,8/97,2 a 30,0/70,0. La relación mencionada anteriormente puede estar también en el intervalo de 0,5/99,5 a 30,0/70,0, en el intervalo de 1,5/98,5 a 20,0/80,0 o en el intervalo de 2,5/97,5 a 10,0/90,0.

Los inventores han encontrado que el producto estratificado de barrera para gas obtenido usando el condensado hidrolizado del compuesto (L) que incluye el compuesto expresado por la Fórmula (III) además del compuesto (A) y el compuesto expresado por la Fórmula (II) presenta propiedades de barrera para gas y resistencia al agua caliente más excelentes, tal como resistencia al agua en ebullición y resistencia a retorta.

En el caso de que el compuesto (B) incluya el compuesto expresado por la Fórmula (III), se prefiere que satisfagan adicionalmente las siguientes condiciones. Es decir, la relación de [el número de moles de Si derivado del compuesto expresado por la Fórmula (II)]/[el número de moles de Si derivado del compuesto expresado por la Fórmula (III)] preferentemente está en el intervalo de 99,5/0,5 a 80,0/20,0. Esta relación que supera el 99,5/0,5 podría disminuir la propiedad de no mostrar cambios en las propiedades de barrera para gas y aspecto, tal como transparencia, antes y después de la ebullición o esterilización en retorta, es decir, la resistencia a agua caliente del producto estratificado de barrera para gas que se va a obtener. Adicionalmente, cuando esta relación es menor de 80/20 las propiedades de barrera para gas del producto estratificado para gas podrían deteriorarse. Adicionalmente, esta relación está más preferentemente en el intervalo de 98,0/0,2 a 89,9/10,1 porque tal intervalo proporciona una mejor resistencia a agua caliente y propiedades de barra para gas al producto estratificado de barrera para gas resultante.

El porcentaje del total del compuesto (A) y el compuesto (B) en el compuesto (L) es, por ejemplo, al menos el 80 % en moles y no mayor del 100 % en moles y puede ser al menos el 90 % en moles, al menos el 95 % en moles, al menos el 98 % en moles, al menos el 99 % en moles o el 100 % en moles.

El porcentaje del compuesto expresado por la Fórmula (II) en el compuesto (B) (el compuesto de Si que es el compuesto (L)) es al menos el 80 % en moles y no más del 100 % en moles, y puede ser al menos el 90 %, al menos el 95 %, al menos el 98 % o el 100 % en moles, por ejemplo. En un ejemplo, el compuesto (B) está compuesto únicamente por el compuesto expresado por la Fórmula (II) mientras que el compuesto (B) está compuesto únicamente por el compuesto expresado por la Fórmula (II) y el compuesto expresado por la Fórmula (III) en otro ejemplo.

El número de moléculas que se van a condensar en el condensado hidrolizado del compuesto (L) puede controlarse ajustando las condiciones que se van a emplear en la hidrólisis y la condensación. Por ejemplo, el número de moléculas que se van a condensar puede controlarse ajustando la cantidad de agua, el tipo y concentración de un catalizador, la temperatura de hidrólisis y condensación o similares.

Para unas mejores propiedades de barrera para gas del producto estratificado de barrera para gas, la relación de [el peso del componente inorgánico derivado del compuesto (L)]/[el peso total 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 30,5/69,5 a 70/30, en la composición que forma la capa de barrera para gas.

El peso del componente inorgánico derivado del compuesto (L) puede calcularse a partir del peso de la materia prima usada 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 hidrolizado parcialmente del compuesto (L), el condensado parcial del hidrolizado total del compuesto (L) o una combinación de los mismos se haya hidrolizado y condensado totalmente para formar un óxido metálico, el peso del óxido metálico se considera como el peso del componente inorgánico derivado del compuesto (L).

El cálculo del peso del óxido metálico se describe a continuación con detalle adicional. En el caso del compuesto (A) expresado por la Fórmula (I) que está libre de R^9 , la hidrólisis total y condensación del compuesto (A) da como resultado un compuesto formado de una composición expresada por la fórmula: $M^1O_{n/2}$. Adicionalmente, en el caso del compuesto (A) expresado por la Fórmula (I) que contiene R^9 , la hidrólisis total y condensación del compuesto (A) da como resultado un compuesto formado por una composición expresada por la fórmula: $M^1O_{m/2}R^9_{n-m}$. En este compuesto, $M^1O_{m/2}$ es un óxido metálico. R^9 se considera como el componente orgánico derivado del compuesto (L). El compuesto (B) puede calcularse también de la misma manera. En este caso, R^{11} y Z^3 se consideran como el componente orgánico derivado del compuesto (L). El contenido (%) del condensado hidrolizado en esta descripción es un valor obtenido: dividiendo el peso del óxido metálico por el peso de los componentes eficaces añadidos al final de la etapa (i) que se describirá posteriormente; y multiplicándolo por 100. En este caso, el peso de los componentes eficaces en este documento significa el valor obtenido restando, del peso de todos los componentes añadidos al final de la última etapa mencionada (i), el peso de los componentes volátiles tales como disolventes y compuestos que se producen en el proceso en el que el compuesto (L) mencionado anteriormente cambia a un óxido metálico.

Debe observarse que, en el caso de que el polímero (X) se neutralice con un ión distinto de iones metálicos (por ejemplo, ión amonio), el peso del ión (por ejemplo, ión amonio) se añade también al peso del componente orgánico derivado del polímero (X).

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

La composición que forma la capa de barrera para gas 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 en este documento, el polímero puede denominarse "polímero que contiene ácido carboxílico". El producto neutralizado del polímero que contiene ácido carboxílico puede obtenerse neutralizando al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero que contiene ácido carboxílico con un ión 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, puede usarse un polímero que contiene al menos dos unidades constitutivas cada una de las cuales tiene al menos un grupo carboxilo, tal como unidades ácido acrílico, unidades ácido metacrílico, unidades ácido maleico, y unidades ácido itacónico, en una molécula del polímero. También es posible usar un polímero que contiene una unidad constitutiva que tiene la estructura del anhídrido de ácido carboxílico, tal como una unidad anhídrido maleico y una unidad anhídrido ftálico. El polímero que contiene ácido carboxílico puede contener un tipo, o dos o más tipos de las unidades constitutivas cada una de las cuales tiene al menos un grupo carboxilo y/o la unidad constitutiva que tiene la estructura del anhídrido de ácido carboxílico (en lo sucesivo en este documento puede denominarse colectivamente "unidad que contiene ácido carboxílico (G)" en algunos casos).

Adicionalmente, el producto estratificado de barrera para gas que tiene buenas propiedades de barrera para gas puede obtenerse ajustando el contenido de la unidad que contiene ácido carboxílico (G) en todas las unidades constitutivas en el polímero que contiene ácido carboxílico al 10 % en moles o mayor. Este contenido es más preferentemente del 20 % en moles o mayor, adicionalmente preferentemente del 40 % en moles o mayor, particularmente preferentemente del 70 % en moles o mayor. En el caso de que el polímero que contiene ácido carboxílico incluya tanto ambas unidades constitutivas cada una de las cuales tiene al menos un grupo carboxilo y la unidad constitutiva que tiene la estructura de anhídrido de ácido carboxílico, el total de los contenidos de las mismas preferentemente está en el intervalo mencionado anteriormente.

Aparte de la unidad que contiene ácido carboxílico (G), otras unidades constitutivas que pueden estar contenidas en el polímero que contiene ácido carboxílico no están particularmente limitadas. Los ejemplos de las mismas incluyen al menos un tipo de unidad constitutiva seleccionada entre: unidades constitutivas derivadas de ésteres de

- (met)acrilato, tales como una unidad acrilato de metilo, una unidad metacrilato de metilo, una unidad acrilato de etilo, una unidad metacrilato de etilo, una unidad acrilato de butilo y una unidad metacrilato de butilo; unidades constitutivas derivadas de ésteres de vinilo, tales como una unidad formiato de vinilo, y una unidad acetato de vinilo; y unidades constitutivas derivadas de olefinas, tales como una unidad estireno, una unidad ácido p-estirenosulfónico,
- 5 una unidad etileno, una unidad propileno y una unidad isobutileno. Cuando el polímero que contiene ácido carboxílico contiene dos o más tipos de unidades constitutivas, el polímero que contiene ácido carboxílico puede tomar una cualquiera de las siguientes formas: la forma de un copolímero alterno, la forma de un copolímero aleatorio, la forma de un copolímero de bloques y, además, la forma de un copolímero ahusado.
- 10 Los ejemplos del polímero que contiene ácido carboxílico incluyen ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico y ácido 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. Adicionalmente, los ejemplos específicos del polímero que contiene ácido carboxílico que contiene las unidades constituidas descritas anteriormente distintas de la unidad que contiene ácido carboxílico (G) incluye un copolímero de etileno-anhídrido
- 15 maleico, un copolímero de estireno-anhídrido maleico, un copolímero alterno 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, el peso molecular promedio en número del mismo preferentemente es de al menos 5.000, más preferentemente de al menos
- 20 10.000, adicionalmente preferentemente de al menos 20.000, porque tal intervalo proporciona excelentes propiedades de barrera para las excelentes propiedades mecánicas tal como resistencia a impacto por caída al producto estratificado de barrera para gas resultante. No hay un límite superior particular respecto al peso molecular del polímero que contiene ácido carboxílico. Sin embargo, generalmente es de 1.500.000 o menor.
- 25 Análogamente, la distribución de peso molecular del polímero que contiene ácido carboxílico tampoco está particularmente limitada. Sin embargo, para conseguir un buen aspecto superficial, tal como la turbidez, de un producto estratificado de barrera para gas y una buena estabilidad durante el almacenamiento de una solución (U) que se describirá posteriormente, la distribución de peso molecular que está indicada por la relación de peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número del polímero que contiene ácido carboxílico
- 30 preferentemente está en el intervalo de 1 a 6, más preferentemente en el intervalo de 1 a 5, adicionalmente preferentemente en el intervalo de 1 a 4.

<Neutralización (ionización)>

- 35 El producto neutralizado del polímero que contiene ácido carboxílico puede obtenerse neutralizando al menos parte de 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 ión metálico que tiene una valencia de al menos dos. En otras palabras, este polímero contiene un grupo carboxilo neutralizado con un ión metálico que tiene una valencia de al menos dos.
- 40 Es importante que el ión 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 ión monovalente, no puede obtenerse un producto estratificado que tiene buenas propiedades de barrera para gas. Los ejemplos específicos del ión metálico que tiene una valencia de al menos dos incluyen ión calcio, ión magnesio, ión hierro divalente, ión hierro
- 45 trivalente, ión cinc divalente, ión cobre divalente, ión plomo, ión mercurio divalente, ión bario, ión níquel, ión zirconio, ión aluminio e ión titanio. Por ejemplo, el ión metálico que tiene una valencia de al menos dos puede ser al menos un ión seleccionado del grupo que consiste en ión calcio, ión magnesio, ión bario, ión cinc, ión hierro e ión aluminio.
- Por ejemplo, al menos un 10 % en moles (por ejemplo, al menos el 15 % en moles) del grupo -COO- contenido en el
- 50 grupo funcional (F) del polímero que contiene ácido carboxílico se neutraliza con un ión metálico que tiene una valencia de al menos dos. El producto estratificado de barrera para gas de la presente invención presenta buenas propiedades de barrera para gas cuando el grupo carboxilo y/o el grupo anhídrido de ácido carboxílico en el polímero que contiene ácido carboxílico se neutralizan con un ión metálico que tiene una valencia de al menos dos.
- 55 Se considera que el grupo anhídrido del ácido carboxílico incluye dos grupos -COO-. Es decir, cuando están presentes *a* moles de un grupo carboxilo y *b* moles de un grupo anhídrido de ácido carboxílico, el mol del grupo -COO- contenido en su interior es (*a* + 2*b*) moles en total. La relación del grupo -COO- neutralizado con un ión metálico que tiene una valencia de al menos dos con respecto al grupo -COO- contenido en el grupo funcional (F) preferentemente es al menos el 60 % en moles, pero no mayor del 100 % en moles, más preferentemente al menos
- 60 el 70 % en moles, adicionalmente preferentemente al menos el 80 % en moles. Pueden conseguirse propiedades de barrera para gas superiores aumentando la relación del grupo -COO- que se va a neutralizar.

- El grado de neutralización (el grado de ionización) del grupo funcional (F) puede determinarse midiendo el espectro de absorción infrarroja del producto estratificado de barrera para gas usando el método ATR (reflexión total atenuada), o retirando la capa de barrera para gas del producto estratificado de barrera para gas y después midiendo el espectro de absorción infrarroja del mismo usando el método de KBr. Adicionalmente, el grado de
- 65

neutralización puede determinarse también obteniendo el valor de la intensidad de fluorescencia de rayos X del elemento metálico que se ha usado para la ionización usando espectrometría de fluorescencia de rayos X.

En el espectro de absorción de infrarrojos, el pico atribuido a la vibración de tensión C=O del grupo carboxilo o 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 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, pueden evaluarse individualmente en el espectro de absorción de infrarrojos. Específicamente, las relaciones de los mismos se determinan a partir de la absorbancia máxima en cada intervalo, de manera que el grado de ionización del polímero que forma la capa de barrera para gas del producto estratificado de barrera para gas puede calcularse usando una curva patrón preparada de antemano. La curva patrón puede prepararse midiendo el espectro de absorción de infrarrojos para una pluralidad de muestras patrón cada una de las cuales tiene un grado de neutralización diferente.

En el caso de que el espesor de la película de la capa de barrera para gas sea $1\text{ }\mu\text{m}$ o menor y la base contenga un enlace éster, el grado de ionización no puede calcularse con precisión porque el pico del enlace éster contenido en la base es detectado en el espectro de absorción de infrarrojos obtenido usando el método ATR y el pico detectado solapa con el pico del -COO- en el polímero que contiene ácido carboxílico (polímero (X)) que forma la capa de barrera para gas. Por lo tanto, el grado de ionización del polímero (X) que forma la capa de barrera para gas con un espesor de película de $1\text{ }\mu\text{m}$ o menor debería calcularse basándose en los resultados dados por la espectrometría de fluorescencia de rayos X.

Específicamente, el grado de ionización del polímero (X) que forma la capa de barrera para gas apilada sobre la base libre de enlaces éster se determina a partir del espectro de absorción de infrarrojos. A continuación, el producto estratificado para el cual 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 usado para la ionización. Posteriormente, los cálculos se realizan de la misma manera para los productos estratificados que son diferentes únicamente en el grado de ionización. La correlación entre el grado de ionización y la intensidad de fluorescencia de rayos X del elemento metálico usado para la ionización se calcula a partir de este, de manera que se prepara una curva patrón. Después, el producto estratificado de barrera para gas que usa la base que contiene un enlace éster se somete a espectrometría de fluorescencia de rayos X, y el grado de ionización se calcula a partir de la intensidad de fluorescencia de rayos X del elemento metálico usado para la ionización basándose en la curva patrón mencionada anteriormente.

<Compuesto (P)>

La composición que forma la capa de barrera para gas de la presente invención puede incluir un compuesto (P) que contiene al menos dos grupos amino. El compuesto (P) es un compuesto diferente del compuesto (L) y el polímero (X). En el caso de que la composición incluya adicionalmente el compuesto (P), se permite que al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional (F) del polímero (X) se neutralice y/o reaccione con el compuesto (P). Los ejemplos del compuesto (P) que se van a usar incluyen alquilendiaminas, polialquilen poliaminas, poliaminas alicíclicas, poliaminas aromáticas, y polivinilaminas. Entre estas, se prefieren las alquilendiaminas para obtener el producto estratificado de barrera para gas con mejores propiedades de barrera para gas.

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 etilendiamina, propilendiamina o quitosano, para conseguir el producto estratificado de barrera para gas con mejores propiedades de barrera para gas.

Para una mejor resistencia al agua caliente del producto estratificado de barrera para gas de la presente invención, la relación molar de [los grupos amino contenidos en el compuesto (P)]/[el grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero que contiene ácido carboxílico] preferentemente está en el intervalo de 0,2/100 a 20/100, más preferentemente en el intervalo de 0,5/100 a 15/100, particularmente preferentemente en el intervalo de 1/100 a 10/100.

Cuando el compuesto (P) se añade al polímero que contiene ácido carboxílico, el compuesto (P) puede neutralizarse con ácido por adelantado. Los ejemplos del ácido que se va a usar para la neutralización incluyen ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido acético y ácido carbónico. Para obtener las mejores propiedades de barrera para gas del producto estratificado de barrera para gas, se usa preferentemente ácido clorhídrico, ácido acético, y ácido carbónico.

<Compuesto (Q)>

La composición que forma la capa de barrera para gas de la presente invención puede incluir un compuesto (Q) que contiene al menos dos grupos hidroxilo. En el caso de que la composición incluya adicionalmente el compuesto (Q), al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X) se hace reaccionar con el

compuesto (Q) para formar un enlace éster. Tal realización permite mejorar las propiedades de barrera para gas del producto estratificado de barrera para gas después de estirarlo. Más específicamente, la adición del compuesto (Q) hace improbable que la capa de barrera para gas se dañe incluso cuando el producto estratificado de barrera para gas se estira. Como resultado, pueden mantenerse unas altas propiedades de barrera para gas incluso después de

que el producto estratificado de barrera para gas se estire. Por ejemplo, una reducción en las propiedades de barrera para gas del producto estratificado de barrera para gas pueden evitarse incluso después de que el producto estratificado de barrera para gas se estire, cuando se aplica tensión durante el procesamiento (por ejemplo, impresión y laminación) o que se estire cuando una bolsa llena con productos alimentarios se deja caer, por ejemplo.

El compuesto (Q) es un compuesto diferente del compuesto (L) y el 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, acetato de polivinilo parcialmente saponificado, copolímero de etileno-alcohol vinílico, polietilenglicol, (met)acrilato de polihidroxietilo, polisacáridos tales como almidón y derivados de polisacárido derivados de polisacáridos tales como almidón.

Siempre y cuando los efectos de la presente invención no se vean afectados, la composición que forma la capa de barrera para gas puede incluir, si se desea: sales metálicas de ácido inorgánico tales como carbonato, clorhidrato, nitrato, hidrógeno carbonato, sulfato, hidrogenosulfato, fosfato, borato y aluminato; sales metálicas de ácido orgánico 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 ciano-metálico; un compuesto de arcilla estratificado, un agente de reticulación; un plastificante; un antioxidante; un absorbedor ultravioleta; y un retardante de llama. La composición que forma una capa de barrera para gas puede contener también polvo fino de un óxido metálico, polvo fino de sílice, etc.

<Base>

Pueden usarse bases preparadas de diversos materiales como la base que constituye el producto estratificado de barrera para gas de acuerdo con la presente invención. Los ejemplos de la base incluyen: películas tales como una película de resina termoplástica y una película de resina termoestable; un conjunto de fibras tal como tejidos y papeles; madera y películas en una forma específica fabricada de un óxido metálico, un metal o similares. Entre ellos, la película de resina termoplástica es particularmente útil como la base del producto estratificado de barrera para gas que se va a usar para un material de envasado de alimentos. Adicionalmente, la base puede incluir una capa de papel. Puede obtenerse un producto estratificado para un recipiente de papel usando una base que incluye una capa de papel. Además, la base puede tener una estructura multiestratificada formada de una pluralidad de materiales.

Los ejemplos de la película de resina termoplástica incluyen películas formadas procesando: resinas de poliolefina tales como polietileno y polipropileno; resinas de poliéster tales como polietilentereftalato, polietilen-2,6-naftalato, polibutilen tereftalato y copolímeros de los mismos, resinas de poliamida tales como nylon 6, nylon 66 y nylon 12; poliestireno; éster poli(met)acrílico; poliácridonitrilo; 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 que se va a usar para un material de envasado de alimentos incluyen películas fabricadas de polietileno, polipropileno, polietilentereftalato; nylon 6 y nylon 66.

La película de resina termoplástica puede ser una película estirada o puede ser una película no estirada. Sin embargo, las películas estiradas, particularmente las películas estiradas biaxialmente se prefieren porque estas películas permiten que el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención tenga una excelente procesabilidad, por ejemplo, en la impresión y laminación. La película estirada biaxialmente puede producirse usando cualquier método tal como estirado biaxial simultáneo, estirado biaxial secuencial, y estirado tubular.

El producto estratificado de barrera para gas de la presente invención puede incluir adicionalmente una capa de adhesivo (H) dispuesta entre la base y la capa de barrera para gas. De acuerdo con esta configuración, la adhesividad entre la base y la capa de barrera para gas puede mejorarse. La capa de adhesivo (H) fabricada de una resina adhesiva puede formarse tratando la superficie de la base con un agente de recubrimiento de anclaje conocido, o aplicando un adhesivo conocido sobre la superficie de la base. Como resultado de los estudios sobre diversas resinas adhesivas, se ha encontrado que se prefería una resina adhesiva que contiene un enlace uretano en la que el porcentaje de átomos de nitrógeno (el átomo de nitrógeno del enlace de uretano) en toda la resina que estaba en el intervalo de 0,5 al 12 % en peso. La adhesividad entre la base y la capa de barrera para gas puede mejorarse particularmente usando tal resina adhesiva. Un enlace fuerte entre la base y la capa de barrera para gas con la capa adhesiva (H) interpuesta entre medias puede evitar que las propiedades de barrera para gas y el aspecto se deterioren cuando el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención se somete a procesamiento, tal como impresión y laminación. El contenido de átomos de nitrógeno (el átomo de nitrógeno del enlace uretano) en las resinas adhesivas está más preferentemente en el intervalo del 2 al 11 % en peso, adicionalmente preferentemente en el intervalo del 3 al 8 % en peso.

Como una resina adhesiva que contiene un enlace de uretano, se prefiere un adhesivo de poliuretano reactivo de dos componentes en el que un componente de poliisocianato y un componente de poliol se mezclan juntos para reaccionar entre sí.

- 5 La resistencia del producto estratificado de barrera para gas puede mejorarse aumentando el espesor de la capa adhesiva (H). Sin embargo, cuando el espesor de la capa adhesiva (H) aumenta excesivamente, el aspecto se deteriora. El espesor de la capa adhesiva (H) preferentemente está en el intervalo de 0,03 μm a 0,18 μm . Tal capa adhesiva puede evitar que las propiedades de barrera para gas y el aspecto se deterioren cuando el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención se somete a procesamiento, tal como impresión y laminación. Además, la capa adhesiva puede mejorar la resistencia a caída del material de envasado que usa el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención. El espesor de la capa adhesiva (H) más preferentemente está en el intervalo de 0,04 μm a 0,14 μm , más preferentemente en el intervalo de 0,05 μm a 0,10 μm .
- 10
- 15 El espesor total de la capa o capas de barrera para gas incluidas en el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención preferentemente es de 1,0 μm o menor, y por ejemplo, de 0,9 μm o menor. Una reducción en el espesor de la capa o capas de barrera para gas permite que el nivel del cambio dimensional del producto estratificado de barrera para gas de la presente invención se mantenga bajo durante el procesamiento, tal como impresión y laminación, y aumenta adicionalmente la flexibilidad del producto estratificado de barrera para gas de la presente invención. De esta manera, es posible hacer que las propiedades mecánicas del producto estratificado de barrera para gas sean parecidas a las propiedades mecánicas adicionales de la película usada como base. El producto estratificado de barrera para gas de la presente invención permite que la permeabilidad al oxígeno en una atmósfera de 20 °C y 85 % de HR sea de 1,1 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm})$ o menor (por ejemplo, 1,0 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm})$ o menor), incluso cuando el espesor total de la capa o capas de barrera para gas incluidos en el producto estratificado es de 1,0 μm o menor (por ejemplo, 0,9 μm o menor). El espesor de cada capa de barrera para gas preferentemente es de 0,05 μm o mayor (por ejemplo, 0,15 μm o mayor) porque tal capa de barrera para gas proporciona unas buenas propiedades de barrera para gas al producto estratificado de barrera para gas de la presente invención. El espesor total de la capa o capas de barrera para gas preferentemente además es de 0,1 μm o mayor (por ejemplo, 0,2 μm o mayor). El espesor de la capa o capas de barrera para gas puede controlarse mediante la concentración de la solución y el método de aplicación de recubrimiento que se usan para formar la capa o capas de barrera para gas.
- 20
- 25
- 30

El producto estratificado de la presente invención puede incluir una capa formada de una sustancia inorgánica (denominada en lo sucesivo en este documento también "capa inorgánica") entre la base y la capa de barrera para gas. La capa inorgánica puede formarse de una sustancia inorgánica tal como óxidos inorgánicos. La capa inorgánica puede formarse por formación de película en fase vapor, tal como deposición en fase vapor.

35

La sustancia inorgánica que forma la capa inorgánica debería ser una que tuviera propiedades de barrera para gas frente a oxígeno, vapor de agua, etc. Preferentemente, es transparente. La capa inorgánica puede formarse usando un óxido inorgánico tal como óxido de aluminio, óxido de silicio, oxinitruro de silicio, óxido de magnesio, óxido de estaño o una mezcla de los mismos, por ejemplo. Entre ellos, el óxido de aluminio, óxido de silicio y óxido de magnesio puede usarse preferentemente puesto que tienen excelentes propiedades de barrera frente a gases tales como oxígeno y vapor de agua.

40

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

45

50

La capa inorgánica puede formarse depositando un óxido inorgánico sobre la base. Los ejemplos del método de formación incluyen deposición al vacío, bombardeo, metalizado con iones, deposición química en fase vapor (CVD), etc. Entre ellas, puede usarse preferentemente deposición al vacío en vistas de su productividad. Un método de calentamiento preferido que se emplea para realizar la deposición al vacío es el de calentamiento con chorro de electrones, calentamiento por resistencias y calentamiento por inducción. Para mejorar la adhesividad entre la capa inorgánica y la base así como la densificación de la capa inorgánica, la deposición asistida por plasma o la deposición asistida por chorro de iones puede emplearse en la deposición. Para mejorar la transparencia de la capa inorgánica, la evaporación reactiva en la que se provoca una reacción, por ejemplo, por inyección de oxígeno gas puede emplearse en la deposición.

55

60

La microestructura de la capa de barrera para gas no está particularmente limitada. Sin embargo, se prefiere que la capa de barrera para gas tenga la microestructura descrita más adelante porque, en ese caso, puede evitarse que

65

las propiedades de barrera para gas se deterioren cuando se estira el producto estratificado de barrera para gas. Una microestructura preferida es una estructura de islas en el mar compuesta de una fase de mar (α) y una fase de islas (β). La fase de islas (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 islas (β) tiene una microestructura adicional. Por ejemplo, la fase de mar (α) puede formar adicionalmente una estructura de mar-islas 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 islas (α_2) que consiste principalmente en el condensado hidrolizado del compuesto (L). Adicionalmente, la fase de islas (β) puede formar adicionalmente una estructura de mar-islas 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 islas (β_2) que consiste principalmente en el condensado hidrolizado del compuesto (L). Preferentemente, la relación (relación en volumen) de [la fase de islas (β_2)/la fase de mar (β_1) en la fase de islas (β) es mayor que la de [la fase de islas (α_2)/la fase de mar (α_1)] en la fase de mar (α). El diámetro de la fase de islas (β) está preferentemente en el intervalo de 30 nm a 1200 nm, más preferentemente en el intervalo de 50 a 500 nm, adicionalmente preferentemente en el intervalo de 50 nm a 400 nm. El diámetro de cada una de la fase de islas (β_2) y la fase de islas (α_2) preferentemente es de 50 nm o menor, más preferentemente 30 nm o menor, adicionalmente preferentemente 20 nm o menor.

Para obtener una estructura como se ha mencionado anteriormente, es necesario que ocurra una hidrólisis y condensación moderada del compuesto (L) antes de la reacción de reticulación entre el compuesto (L) y el polímero que contiene ácido carboxílico. Para esto, es posible emplear los métodos de: usar un compuesto específico (L) junto con un 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 usar un catalizador de condensación de hidrólisis adecuado, por ejemplo.

Adicionalmente, se ha encontrado que, cuando se emplean condiciones de producción específicas, se forma una región estratificada con una alta proporción del condensado hidrolizado del compuesto (L) sobre la superficie de la capa de barrera para gas. En lo sucesivo en este documento, la capa del condensado hidrolizado del compuesto (L) formado sobre la superficie de la capa de barrera para gas puede denominarse "capa superficial". La formación de la capa superficial mejora la resistencia al agua de la superficie de la capa de barrera para gas. La capa superficial formada del condensado hidrolizado del compuesto (L) da propiedades hidrófobas a la superficie de la capa de barrera, y da al producto estratificado de barrera para gas propiedades que evitan que las capas de barrera para gas apiladas en un estado acuoso-húmedo sea adhieran entre sí. Adicionalmente, es sorprendente que, incluso cuando la capa superficial que tiene propiedades hidrófobas se forma sobre la superficie de la capa de barrera para gas, la humectabilidad de la superficie, por ejemplo, por tinta de impresión aún es buena. La presencia o ausencia de la capa superficial sobre la capa de barrera para gas o el estado de la capa superficial que se va a formar sobre la misma difiere dependiendo de las condiciones de producción. Como resultado de estudios diligentes, los inventores han encontrado que el ángulo de contacto de la capa de barrera para gas con el agua y una capa superficial favorable están correlacionados, y se forma una capa superficial favorable cuando el ángulo de contacto satisface las siguientes condiciones. Cuando el ángulo de contacto de la capa de barrera para gas con el agua es menor de 20°, la capa superficial no puede formarse suficientemente en algunos casos. En tal caso, la superficie de la capa de barrera para gas se hincha fácilmente con agua, y los productos estratificados que se han apilado unos sobre otros en un estado acuoso-húmedo pueden adherirse entre sí en casos raros. Cuando el ángulo del contacto de la capa de barrera para gas es de 20° o mayor, la capa superficial puede formarse suficientemente, de manera que la superficie de la capa de barrera para gas no se hincha con agua. De esta manera, las capas no se adhieren. El ángulo de contacto de la capa de barrera para gas con el agua preferentemente es de 24° o mayor, adicionalmente preferentemente de 26° o mayor. Adicionalmente, cuando el ángulo de contacto es mayor de 65°, el espesor de la capa superficial aumenta excesivamente y, por lo tanto, la transparencia del producto estratificado de barrera para gas disminuye. Por consiguiente, el ángulo de contacto preferentemente es de 65° o menor, más preferentemente 60° o menor, adicionalmente preferentemente 58° o menor.

Aparte de la base y la capa de barrera para gas, el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención pueden incluir también otra capa (por ejemplo, una película de resina termoplástica o papel). La adición de esta otra capa puede dar propiedades de sellado por calor al producto estratificado de barrera para gas o puede mejorar las propiedades mecánicas del producto estratificado de barrera para gas.

A continuación se indican ejemplos del producto estratificado de barrera para gas de la presente invención, en el caso de usar una película de resina termoplástica o papel (una capa) como la base. En los siguientes ejemplos, para simplificar la descripción, puede omitirse la palabra "película (capa)" y solo se indican los materiales de la misma en algunos casos.

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

- (1) capa de barrera para gas/poliéster/poliamida/poliolefina;
- (2) capa de barrera para gas/poliéster/capa de barrera para gas/poliamida/poliolefina;
- (3) poliéster/capa de barrera para gas/poliamida/poliolefina;
- (4) capa de barrera para gas/poliamida/poliéster/poliolefina;
- 5 (5) capa de barrera para gas/poliamida/capa de barrera para gas/poliéster/poliolefina;
- (6) poliamida/capa de barrera para gas/poliéster/poliolefina;
- (7) capa de barrera para gas/poliolefina/poliamida/poliolefina;
- (8) capa de barrera para gas/poliolefina/capa de barrera para gas/poliamida/poliolefina;
- (9) poliolefina/capa de barrera para gas/poliamida/poliolefina;
- 10 (10) capa de barrera para gas/poliolefina/poliolefina;
- (11) capa de barrera para gas/poliolefina/capa de barrera para gas/poliolefina;
- (12) poliolefina/capa de barrera para gas/poliolefina;
- (13) capa de barrera para gas/poliéster/poliolefina;
- (14) capa de barrera para gas/poliéster/capa de barrera para gas/poliolefina;
- 15 (15) poliéster/capa de barrera para gas/poliolefina;
- (16) capa de barrera para gas/poliamida/poliolefina;
- (17) capa de barrera para gas/poliamida/capa de barrera para gas/poliolefina;
- (18) poliamida/capa de barrera para gas/poliolefina;
- (19) barrera para gas/poliéster/papel;
- 20 (20) capa de barrera para gas/poliamida/papel;
- (21) capa de barrera para gas/poliolefina/papel;
- (22) capa de polietileno (PE)/capa de papel/capa de PE/capa de barrera para gas/capa de polietilentereftalato (PET)/capa de PE;
- (23) capa de polietileno (PE)/capa de papel/capa de PE/capa de barrera para gas/capa de poliamida/capa de PE;
- 25 (24) capa de PE/capa de papel/capa de PE/capa de barrera para gas/PE;
- (25) capa de papel/capa de PE/capa de barrera para gas/capa de PET/capa de PE;
- (26) capa de PE/capa de papel/capa de barrera para gas/capa de PE;
- (27) capa de papel/capa de barrera para gas/capa de PET/capa de PE;
- 30 (28) capa de papel/capa de barrera para gas/capa de PE;
- (29) capa de barrera para gas/capa de papel/capa de PE;
- (30) capa de barrera para gas/capa de PET/capa de papel/capa de PE;
- (31) capa de PE/capa de papel/capa de PE/capa de barrera para gas/capa de PE/una capa de polímero que contiene un grupo hidroxilo;
- 35 (32) capa de PE/capa de papel/capa de PE/capa de barrera para gas/capa de PE/capa de poliamida; y
- (33) capa de PE/capa de papel/capa de PE/capa de barrera para gas/capa de PE/capa de poliéster.

Desde los puntos de vista de las propiedades de sellado con calor y las propiedades mecánicas del producto estratificado de barrera para gas, el polipropileno o polietileno se prefieren como la poliolefina, el polietilentereftalato (PET) se prefiere como el poliéster y el nylon 6 se prefiere como la poliamida. Además, un copolímero de etileno-alcohol vinílico se prefiere como el polímero que contiene un grupo hidroxilo. Puede proporcionarse otra capa, tal como una capa de recubrimiento de anclaje o una capa formada de un adhesivo, entre las capas, según se requiera.

Puede obtenerse un material de envasado usando el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención. Este material de envasado puede usarse para diversas aplicaciones. Este material de envasado se usa preferentemente para aplicaciones que requieren una barrera contra gases tales como gas oxígeno. Por ejemplo, el material de envasado obtenido usando el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención se usa preferentemente con un material de envasado para los alimentos esterilizados en retorta. Además, puede obtenerse un recipiente de papel usando una base que contiene una capa de papel.

<Método para producir el producto estratificado de barrera para gas>

En lo sucesivo en este documento, se describe el método para producir el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención. De acuerdo con este método, el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención puede producirse fácilmente. Los materiales que se van a usar en el método de producción de la presente invención y la estructura del producto estratificado son iguales que aquellos descritos anteriormente. Por tanto, pueden omitirse las mismas descripciones en algunos casos.

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

La etapa (i) es una etapa en la que una capa formada de una composición que incluye el polímero (X) y el condensado hidrolizado del compuesto (L) que contiene el grupo característico hidrolizable se forma sobre la base. La capa se forma directamente sobre la base, o se forma sobre la base mediante otra capa. El compuesto (L) incluye el compuesto (A) y el compuesto (B). Debe observarse que la reactividad del compuesto (L) en la hidrólisis y la condensación puede controlarse añadiendo un compuesto (D) que contiene un grupo carboxilo y que tiene un peso molecular de 100 o menor al compuesto (L), que permite que se obtenga el producto estratificado de barrera

para gas que tiene buenas propiedades de barrera para gas y resistencia al agua caliente. El compuesto (D) se describirá en detalle posteriormente.

El compuesto (A) y el compuesto (B), y la proporción de estos compuestos son iguales que las descritas para la composición que forma la capa de barrera para gas.

La etapa (ii) es una etapa en la que la capa que se ha formado en la etapa (i) se pone en contacto con una solución que contiene un ión metálico que tiene una valencia de al menos dos (en lo sucesivo en este documento, esta etapa puede denominarse etapa de ionización). La etapa (ii) puede realizarse pulverizando la solución que contiene el ión metálico que tiene una valencia de al menos dos sobre la capa que se ha formado, o sumergiendo tanto la base como la capa formada sobre la base en la solución que contiene el ión 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) se neutraliza mediante la etapa (ii).

En lo sucesivo en este documento, se describe en detalle la etapa (i). Cuando el polímero que contiene ácido carboxílico y el compuesto (L) que no se ha hidrolizado y condensado se mezclan entre sí, pueden reaccionar entre sí, haciendo de esta manera difícil aplicar la solución (U). Por lo tanto, se prefiere excepcionalmente que la etapa (i) incluya las etapas de:

- (i-a) preparar una solución (S) que incluye al menos un tipo de compuesto seleccionado entre el compuesto (A) y el condensado parcialmente hidrolizado del compuesto (A), y el compuesto (D) que contiene un grupo carboxilo y que tiene un peso molecular de 100 o menor;
- (i-b) preparar una solución (T) mezclando la solución (S) con al menos un tipo de compuesto seleccionado entre el compuesto (B) y el condensado parcialmente hidrolizado del compuesto (B);
- (i-c) formar, en la solución (T), un condensado hidrolizado (oligómero (V)) de una pluralidad de compuestos (L) que incluyen el compuesto (A) y el compuesto (B);
- (i-d) preparar la solución (U) mezclando el polímero (X) con la solución (T) que se ha sometido a la etapa (i-c); y
- (i-e) formar una capa recubriendo la base con la solución (U) y secándola.

Más específicamente, el oligómero (V) obtenido hidrolizando y condensando los compuestos (L) es al menos un compuesto que contiene un elemento metálico seleccionado entre el hidrolizado parcial de los compuestos (L), el hidrolizado total de los compuestos (L), el condensado hidrolizado parcialmente de los compuestos (L) y el condensado parcial del hidrolizado total de los compuestos (L). En lo sucesivo en este documento, el compuesto que contiene un elemento metálico puede denominarse "componente basado en el compuesto (L)". La etapa (i-a), la etapa (i-b), la etapa (i-c), la etapa (i-d) y la etapa (i-e) se describen más específicamente más adelante.

La etapa (i-a) es una etapa en la que el compuesto (A) incluido en el compuesto (L) se hidroliza y condensa en condiciones específicas. El compuesto (A) se hidroliza y condensa preferentemente en un sistema de reacción que incluye el compuesto (A), un catalizador ácido, agua y, si fuera necesario, un disolvente orgánico. Específicamente, puede usarse la técnica que se usa es un método de sol-gel conocido. En la hidrólisis y condensación, se prefiere excepcionalmente que el compuesto (D) que contiene un grupo carboxilo y que tiene un peso molecular o 100 o menor (denominado en lo sucesivo en este documento simplemente compuesto (D) en algunos casos) se añada al mismo de manera que la reacción pueda controlarse. La adición del compuesto (D) puede evitar la gelificación en la etapa de la hidrólisis y condensación del compuesto (A).

El compuesto (D) se añade a un compuesto que contiene elemento metálico que incluye al menos uno seleccionado entre el compuesto (A), el hidrolizado parcial del compuesto (A), el hidrolizado total del compuesto (A), el condensado hidrolizado parcialmente del compuesto (A), y el condensado parcial del hidrolizado total del compuesto (A) (en lo sucesivo en este documento, este compuesto que contiene el elemento metálico puede denominarse "componente basado en el compuesto (A)" en algunos casos). De manera que el compuesto (D) actúa sobre el componente basado en el compuesto (A). De esta manera, tienen lugar los efectos mencionados anteriormente. El método para añadir el compuesto (D) no está particularmente limitado siempre y cuando la adición pueda realizarse antes de que el componente basado en el compuesto (A) gelifique debido a las reacciones de hidrólisis y condensación. Sin embargo, los ejemplos preferidos del método incluyen los siguientes. En primer lugar, el compuesto (D), agua y, si fuera necesario, un disolvente orgánico, se mezclan para preparar una solución acuosa del compuesto (D). Posteriormente, la solución acuosa del compuesto (D) se añade al componente basado en el compuesto (A) permitiendo de esta manera que se obtenga la solución (S) en la cual ha actuado el compuesto (D) sobre el componente basado en el compuesto (A). Aunque no hay limitación respecto a la cantidad de agua que se va a mezclar con el compuesto (D), la relación de [el número de moles de agua]/[el número de moles del compuesto (D)] preferentemente está en el intervalo de 25/1 a 300/1, más preferentemente en el intervalo de 50/1 a 200/1, adicionalmente preferentemente en el intervalo de 75/1 a 150/1, para obtener una solución uniforme (S) con una alta concentración.

Con respecto a la cantidad de uso del compuesto (D), la relación de [el número de moles del compuesto (D)]/[el número de moles del compuesto (A)] preferentemente está en el intervalo de 0,25/1 a 30/1, más preferentemente en el intervalo de 0,5/1 a 20/1, adicionalmente preferentemente en el intervalo de 0,75/1 a 10/1 porque tal intervalo

proporciona un mejor control de la reacción del compuesto (A) y mejores propiedades de barrera para gas del producto estratificado de barrera para gas de la presente invención.

El compuesto (D) no está particularmente limitado siempre y cuando sea un compuesto que contiene un grupo carboxilo y que tiene un peso molecular de 100 o menor. Para aumentar la velocidad de reacción del compuesto (A) con el grupo funcional (F) del polímero (X) y conseguir el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención con una buena resistencia al agua caliente y propiedades de barrera para gas, puede usarse ácido acético, ácido propiónico, ácido hexanoico y similares como el compuesto (D), de los cuales el ácido acético es el más preferido.

En la etapa (i-b), se prepara la solución (T). Específicamente, la solución (T) puede prepararse, por ejemplo, usando un método en el cual la solución (S) y, si fuera necesario, un disolvente orgánico se añaden al compuesto (B), que sirve como un componente constitutivo del compuesto (L), y posteriormente se añade al mismo un catalizador ácido, agua y, si fuera necesario, un disolvente orgánico.

En la etapa (i-c), por ejemplo, las reacciones de hidrólisis y condensación se realizan en un sistema de reacción que incluye el componente basado en el compuesto (A), el compuesto (B) y un catalizador ácido, agua y, si fuera necesario, un disolvente orgánico. Puede usarse para ello la técnica que se usa en un método de sol-gel conocido. De esta manera, es posible obtener una solución de un compuesto que contiene un elemento metálico que incluye al menos uno seleccionado entre el componente basado en el compuesto (A), el compuesto (B), el hidrolizado parcial del compuesto (B), el hidrolizado total del compuesto (B), el condensado parcialmente hidrolizado del compuesto (B) y el condensado parcial del hidrolizado total del compuesto (B).

Tales etapas implicadas en la reacción pueden evitar la generación de gel en el momento de preparar el oligómero (V) y, adicionalmente, permiten controlar la reactividad del oligómero (V). Por lo tanto, es posible evitar la gelificación en el momento de la mezcla del oligómero (V) con el polímero (X).

Puede usarse un ácido conocido como el catalizador ácido en la etapa (i-a) y la etapa (i-b). Los ejemplos de los mismos incluyen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido benzoico, ácido láctico, ácido butírico, ácido carbónico, ácido oxálico y ácido maleico. Entre ellos, el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido láctico y ácido butanoico son particularmente preferidos. Una cantidad preferida del catalizador ácido que se va a usar varía dependiendo del tipo de ácido a usar. Sin embargo, con respecto a 1 mol del átomo metálico en el compuesto (L), la cantidad de catalizador ácido preferentemente está en el intervalo de 1×10^{-5} a 10 moles, más preferentemente en el intervalo de 1×10^{-4} a 5 moles, adicionalmente preferentemente en el intervalo de 5×10^{-4} a 1 moles. Cuando la cantidad de catalizador ácido que se va a usar está en este intervalo, puede obtenerse un producto estratificado de barrera para gas con altas propiedades de barrera para gas.

La cantidad de agua que se va a usar en la etapa (i-a) y la etapa (i-b) varía dependiendo del tipo de compuesto (L). Sin embargo, con respecto a 1 equivalente del grupo característico hidrolizable en el compuesto (L), la cantidad de agua que va a usar preferentemente está en el intervalo de 0,05 a 10 equivalentes, más preferentemente en el intervalo de 0,1 a 5 equivalentes, adicionalmente preferentemente en el intervalo de 0,2 a 3 equivalentes. Cuando la cantidad de agua que se va a usar está en este intervalo, un producto estratificado de barrera para gas que se va a obtener tiene unas propiedades de barrera para gas particularmente excelentes. En la etapa (i-a) y la etapa (i-b), en el caso de usar un componente que contiene agua tal como ácido clorhídrico, se prefiere que la cantidad de agua que se va a usar se determine en consideración de la cantidad de agua que se va a introducir mediante el componente.

Adicionalmente, en la etapa (i-a) y la etapa (i-b), puede usarse un disolvente orgánico, según sea necesario. El disolvente orgánico que se va a usar no está particularmente limitado, siempre y cuando el compuesto (L) pueda disolverse en su interior. Por ejemplo, pueden usarse alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol y propanol normal adecuadamente como el disolvente orgánico. Puede usarse más adecuadamente el alcohol que tiene una estructura molecular del mismo tipo que el grupo alcoxi (un componente alcoxi) contenido en el compuesto (L). Específicamente, se prefiere metanol con respecto a tetrametoxisilano, mientras que se prefiere etanol con respecto a tetraetoxisilano. La cantidad del disolvente orgánico que se va a usar no está particularmente limitada. Sin embargo, la cantidad de disolvente orgánico que se va a usar se ajusta de manera que la concentración del compuesto (L) sea del 1 al 90 % en peso, más preferentemente del 10 al 80 % en peso, adicionalmente preferentemente del 10 al 60 % en peso.

En la etapa en la etapa (i-a), la etapa (i-b) y la etapa (i-c), la temperatura del sistema de reacción que se va a emplear para la hidrólisis y condensación del compuesto (L) en el sistema de reacción no está necesariamente limitada. Sin embargo, la temperatura del sistema de reacción normalmente está en el intervalo de 2 a 100 °C, preferentemente en el intervalo de 4 a 60 °C, adicionalmente 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 ácido. Sin embargo, el tiempo de reacción normalmente está en el intervalo de 0,01 a 60 horas, preferentemente en el intervalo de 0,1 a 12 horas, y más preferentemente en el intervalo de 0,1 a 6 horas. Adicionalmente, la reacción puede realizarse en una atmósfera de diversos gases tales como aire, dióxido de carbono, nitrógeno y argón.

La etapa (i-d) es una etapa de preparación de la solución (U) mezclando el polímero que contiene ácido carboxílico (=polímero X) con la solución (T) que contiene el oligómero (V) obtenido en la etapa (i-c). La solución (U) puede prepararse usando la solución (T), el polímero que contiene ácido carboxílico y, si fuera necesario, agua y/o un disolvente orgánico. Por ejemplo, es posible emplear un método de adición de la solución (T) a una solución en la

que se ha disuelto el polímero que contiene ácido carboxílico, y mezclarla. También es posible emplear un método de adición de una solución en la que el polímero que contiene ácido carboxílico se ha disuelto en agua o un disolvente orgánico a la solución (T) y mezclarlo. En ambos métodos, la solución (T) o la solución en la que se ha disuelto el polímero que contiene ácido carboxílico que se va a añadir pueden añadirse de una vez o añadirse en varias veces.

La solución en la que se ha disuelto el polímero que contiene ácido carboxílico que se va a usar en la etapa (i-d) puede prepararse usando el siguiente método. El disolvente que se va a usar puede seleccionarse 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 agua. En el caso de un polímero tal como un copolímero de isobutileno-anhídrido maleico y un copolímero de estireno-anhídrido maleico, se prefiere agua que contiene una sustancia alcalina, tal como amoníaco, hidróxido sódico o hidróxido potásico. Además, pueden usarse alcoholes tales como metanol y etanol; éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano y trioxano; cetonas tales como acetona y metiletilcetona; glicoles tales como etilenglicol y propilenglicol; derivados de glicol tales como metil cellosolve, etil cellosolve y n-butil cellosolve; glicerina; acetonitrilo; dimetilformamida; dimetilsulfóxido; sulfolano; dimetoxietano, etc. en combinación, siempre y cuando no eviten que el polímero que contiene ácido carboxílico se disuelva.

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) puede neutralizarse con un ión monovalente. El grado de neutralización del grupo funcional (F) con el ión monovalente más preferentemente está en el intervalo del 0,5 al 5 % en moles, adicionalmente preferentemente en el intervalo del 0,7 al 3 % en moles, porque puede obtenerse el producto estratificado de barrera para gas que tiene buena transparencia. Los ejemplos del ión monovalente incluyen ión amonio, ión piridinio, ión sodio, ión potasio e ión litio, de los cuales se prefiere el ión amonio.

En vista de preservar la estabilidad 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) está 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, adicionalmente preferentemente en el intervalo del 5 % en peso al 12 % en peso.

En vista de preservar la estabilidad de la solución (U) y las propiedades de barrera para gas del producto estratificado de barrera para gas, el pH de la solución (U) preferentemente está en el intervalo de 1,0 a 7,0, más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 6,0, adicionalmente preferentemente en el intervalo de 1,5 a 4,0.

El pH de la solución (U) puede ajustarse usando un método conocido. Por ejemplo, puede ajustarse 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 sódico, hidróxido potásico, amoníaco, trimetilamina, piridina, carbonato sódico y acetato sódico. En este caso, el uso de un compuesto básico que introduce un catión monovalente en la solución ocasiona el efecto de que parte del grupo carboxilo y/o el grupo anhídrido del ácido carboxílico en el polímero que contiene ácido carboxílico puede neutralizarse con el ión monovalente.

Se describe ahora la etapa (i-e). El estado de la solución (U) preparada en la etapa (i-d) cambia con el tiempo y finalmente la solución (U) se convierte en una composición en gel. El tiempo requerido para la gelificación de la solución (U) depende de la composición de la solución (U). Para aplicar la solución (U) de forma constante a la base, se prefiere que la solución (U) tenga una viscosidad estable durante un largo periodo de tiempo, que después aumenta gradualmente. Preferentemente, la composición de la solución (U) se ajusta de manera que su viscosidad medida con un viscosímetro Brookfield (viscosímetro tipo B: 60 rpm) sea de $1 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o menor (más preferentemente $0,5 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o menor, particularmente preferentemente $0,2 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o menor), incluso después de que se permita que la solución (U) permanezca en reposo a 25°C durante 2 días, como se evalúa por referencia al tiempo en el que se había añadido la cantidad completa del componente basado en el compuesto (L). Adicionalmente, es más preferido que la composición de la solución (U) se ajuste de manera que su viscosidad sea de $1 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o menor (más preferentemente $0,1 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o menor, particularmente preferentemente $0,05 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o menor), incluso después de que se permita que la solución (U) permanezca en reposo a 25°C durante 10 días. Adicionalmente preferentemente, la composición de la solución (U) se ajusta de manera que su viscosidad sea de $1 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o menor (más preferentemente $0,1 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o menor, particularmente preferentemente $0,05 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o menor), incluso después de que la solución (U) se deje reposar a 50°C durante 10 días. Cuando la viscosidad de la solución (U) está en los intervalos mencionados anteriormente, la solución (U) tiene una estabilidad durante el almacenamiento excelente y el producto estratificado de barrera para gas que se va a obtener tiende a tener mejores propiedades de barrera para gas en muchos casos.

Para ajustar la viscosidad de la solución (U) para que caiga dentro de los intervalos mencionados anteriormente, es posible emplear los métodos, por ejemplo, de: ajustar la concentración del contenido de sólidos; ajustar el pH y

añadir un modificador de la viscosidad tal como carboximetil celulosa, almidón, bentonita, goma de tragacanto, estearato, alginato, metanol, etanol, n-propanol e isopropanol.

Para facilitar la aplicación de la solución (U) a la base, un disolvente orgánico que puede mezclarse uniformemente con la solución (U) puede añadirse a la solución (U) siempre y cuando la estabilidad de la solución (U) no se vea afectada. Los ejemplos del disolvente orgánico que pueden añadirse 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 cellosolve, etil cellosolve y n-butil cellosolve; glicerina; acetonitrilo; dimetilformamida; dimetilacetamida, dimetilsulfóxido; sulfolano y dimetoxietano.

Siempre y cuando los efectos de la presente invención no se vean afectados, la solución (U) puede incluir también, si se desea: sales metálicas de ácido inorgánico tales como carbonato, clorhidrato, nitrato, hidrogenocarbonato, sulfato hidrogenosulfato, fosfato, borato y aluminato; sales metálicas de ácido orgánico tales como oxalato, acetato, tartrato y estearato; complejos metálicos tales como 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 reticulante; el compuesto (P) mencionado anteriormente que contiene al menos dos grupos amino; el compuesto (Q) mencionado anteriormente que contiene al menos dos grupos hidroxilo; compuestos poliméricos distintos de estos; un plastificante; un antioxidante, un absorbedor ultravioleta; y un retardante de llama. Adicionalmente, la solución (U) puede contener también polvos finos de óxido metálico, polvo de sílice fino, etc.

La solución (U) preparada en la etapa (i-d) se aplica a al menos una superficie de la base de la etapa (i-e). Antes de la aplicación de la solución (U), la superficie de la base puede tratarse con un agente de recubrimiento de anclaje conocido, o puede aplicarse un adhesivo conocido a la superficie de la base. El método para aplicar la solución (U) a la base no está particularmente limitado y puede emplearse un método conocido. Los ejemplos preferidos del método incluyen colada, inmersión, recubrimiento con rodillo, recubrimiento por huecogrado, serigrafía, recubrimiento inverso, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por estrechamiento, recubrimiento con troquel, recubrimiento con barra dosificadora, recubrimiento por paleta en cámara y recubrimiento por cortina.

Después de la aplicación de la solución (U) a la base en la etapa (i-e), el disolvente contenido en la solución (U) se retira y, de esta manera, puede obtenerse un producto estratificado (producto estratificado (I)) antes de la etapa de ionización. El método para retirar el disolvente no está particularmente limitado y puede usarse un método conocido. Específicamente, puede usarse un método tal como secado con aire caliente, secado por contacto con rodillo caliente, calentamiento por infrarrojos o calentamiento por microondas, individualmente o en combinación. La temperatura de secado no está particularmente limitada siempre y cuando sea menor que la temperatura de inicio de flujo de la base en al menos 15 a 20 °C y también cuando sea menor que la temperatura de inicio de la descomposición térmica del polímero que contiene ácido carboxílico en al menos 15 a 20 °C. La temperatura de secado preferentemente está en el intervalo de 70 °C a 200 °C, más preferentemente en el intervalo de 80 °C a 180 °C, adicionalmente preferentemente en el intervalo de 90 °C a 160 °C. El disolvente puede retirarse a presión normal o a presión reducida.

En el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención, se forma preferentemente una capa superficial formada por el condensado hidrolizado del compuesto (L) sobre la superficie de la capa de barrera para gas. Adicionalmente, como se ha descrito anteriormente, un espesor excesivo de la capa superficial deteriora la transparencia del producto estratificado de barrera para gas, lo que no es preferido. Se describe a continuación un método para formar una capa superficial con un espesor apropiado. De acuerdo con el resultado de los diligentes estudios de los inventores, la aparición o no aparición de la formación de una capa superficial y el estado de la formación de la capa superficial dependen de la reactividad del condensado hidrolizado del compuesto (L), la composición del compuesto (L), el disolvente usado para la solución (U), la velocidad de secado de la solución (U) después haberla aplicado a la base y similares. Por ejemplo, es posible aumentar el ángulo de contacto del agua con respecto a la superficie de la capa de barrera para gas (es decir, formar una capa superficial apropiada) midiendo el ángulo de contacto y aumentando el tiempo de reacción en la etapa (i-a) y la etapa (i-c) con la condición de que el ángulo de contacto sea menor que el intervalo predeterminado mencionado anteriormente. A la inversa, cuando el ángulo de contacto es mayor que el ángulo predeterminado, el tiempo de reacción en la etapa (i-a) y la etapa (i-c) se acortaría, disminuyendo de esta manera el ángulo de contacto.

El producto estratificado (I) obtenido por las etapas mencionadas anteriormente se pone en contacto con una solución (denominada en lo sucesivo en este documento también "solución (IW)" en algunos casos) que contiene un ión metálico que tiene una valencia de al menos dos, en la etapa (it) (etapa de ionización). De esta manera, se obtiene el producto estratificado de barrera para gas (producto estratificado (II)) de la presente invención. La etapa de ionización puede realizarse en cualquier fase, siempre y cuando los efectos de la presente invención no se vean afectados. La etapa de ionización puede realizarse antes o después de que el producto estratificado se procese en forma de un material de envasado o después de que el material de envasado se llene con los contenidos y después se selle, por ejemplo.

La solución (IW) puede prepararse disolviendo, en un disolvente, un compuesto (compuesto metálico polivalente) que libera el ión metálico que tiene una valencia de al menos dos tras la disolución. El disolvente que se va a usar para preparar la solución (IW) es deseablemente agua, pero puede ser una mezcla de agua y un disolvente orgánico que puede mezclarse con agua. Los ejemplos de tal 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 cellosolve, etil cellosolve y n-butil cellosolve; glicerina; acetonitrilo; dimetilformamida; dimetilacetamida; dimetilsulfóxido; sulfolano y dimetoxietano.

Como un compuesto metálico polivalente, es posible usar un compuesto que libere el ión metálico (es decir, el ión metálico que tiene una valencia de al menos dos), que se ha ejemplificado en relación con el producto estratificado de barrera para gas 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 zirconio, cloruro de bario, sulfato de bario, sulfato de níquel, sulfato de plomo, cloruro de zirconio, nitrato de zirconio, sulfato de aluminio, alumbre potásica ($KAl(SO_4)_2$) y sulfato de titanio (IV). Puede usarse solo uno de los compuestos metálicos polivalentes o pueden usarse dos o más de ellos en combinación. Los ejemplos preferidos del compuesto metálico polivalente incluyen acetato de calcio, hidróxido de calcio, acetato de magnesio y acetato de cinc. Estos compuestos metálicos polivalentes pueden usarse en forma de un hidrato.

La concentración del compuesto metálico polivalente en la solución (IW) no está particularmente limitada, pero preferentemente está 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, adicionalmente más preferentemente en el intervalo del 1 % en peso al 20 % en peso.

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 es la velocidad de ionización del polímero que contiene grupo carboxilo. La temperatura, por ejemplo, está en el intervalo de 30 a 140 °C, y preferentemente está en el intervalo de 40 a 120 °C, más preferentemente en el intervalo de 50 a 100 °C.

Deseablemente, después de que el producto estratificado (I) se haya puesto en contacto con la solución (IW), se retira el disolvente residual en el producto estratificado. El método para retirar el disolvente no está particularmente limitado. Puede usarse un método conocido. Específicamente, puede usarse uno de los métodos de secado tal como secado con aire caliente, secado por contacto con rodillo caliente, calentamiento por infrarrojos o calentamiento por microondas individualmente, o pueden usarse dos o más de ellos en combinación. La temperatura a la que se retira el disolvente no está particularmente limitada siempre y cuando sea menor que la temperatura de inicio del flujo de la base en al menos 15 a 20 °C y cuando también sea menor que la temperatura de inicio de la descomposición térmica del polímero que contiene ácido carboxílico en al menos 15 a 20 °C. La temperatura de secado preferentemente está en el intervalo de 40 °C a 200 °C, más preferentemente en el intervalo de 60 °C a 150 °C, adicionalmente preferentemente en el intervalo de 80 °C a 130 °C. El disolvente puede retirarse a presión normal o a presión reducida.

Para no afectar al aspecto de la superficie del producto estratificado de barrera para gas, se prefiere que el exceso del compuesto metálico polivalente que se ha depositado sobre la superficie del producto estratificado se retire antes o después de la retirada del disolvente. Como un método para retirar el compuesto metálico polivalente, se prefiere el lavado con un disolvente capaz de disolver el compuesto metálico polivalente. Puede usarse un disolvente para la solución (IW) que puede emplearse como el disolvente capaz de disolver el compuesto metálico polivalente. Se prefiere que se use el mismo disolvente usado para la solución (IW).

El método de producción de la presente invención puede incluir adicionalmente una etapa de tratamiento con calor 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). Es decir, el producto estratificado (I) o (II) puede tratarse con calor. El tratamiento con calor puede realizarse en cualquier fase después de que el disolvente de la solución (U) aplicada se haya retirado casi completamente. Sin embargo, puede obtenerse un producto estratificado de barrera para gas con un buen aspecto superficial por tratamiento con calor del producto estratificado antes de someterlo a la etapa de ionización (es decir, el producto estratificado (I)). La temperatura del tratamiento con calor preferentemente está en el intervalo de 120 °C a 240 °C, más preferentemente en el intervalo de 140 °C a 240 °C, adicionalmente preferentemente en el intervalo de 160 °C a 220 °C. El tratamiento con calor puede realizarse en una atmósfera de aire, nitrógeno o argón, etc.

En el método de producción de la presente invención, el producto estratificado (I) o (II) puede irradiarse con rayos ultravioletas. La irradiación ultravioleta puede realizarse en cualquier momento después de que la retirada del disolvente en la solución (U) aplicada se haya casi completado. El método de irradiación ultravioleta no está particularmente limitado. Puede usarse un método conocido. La longitud de onda de los rayos ultravioleta que se va a emplear para la irradiación preferentemente está 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. Adicionalmente, en lugar de irradiación ultravioleta, puede realizarse irradiación con radiación de chorro de electrones, rayos gamma o similares.

Puede realizarse solo uno cualquiera del tratamiento con calor e irradiación ultravioleta o pueden usarse ambos en combinación. El tratamiento con calor y/o la irradiación ultravioleta pueden provocar que el producto estratificado desarrolle un mayor nivel de rendimiento de la barrera para gas en algunos casos.

La superficie de la base puede someterse a un tratamiento (tal como un tratamiento con un agente de recubrimiento de anclaje o recubrimiento con un adhesivo) antes de la aplicación de la solución (U), de manera que la capa adhesiva (H) se dispone entre la base y la capa de barrera para gas. En este caso, se prefiere que un proceso de envejecimiento en el que la base con la solución (U) aplicada se deja reposar a una temperatura relativamente baja durante un largo periodo de tiempo, se realiza después de la etapa (i) (la aplicación de la solución (U)) pero antes del tratamiento con calor mencionado anteriormente y la etapa (ii) (etapa de ionización). La temperatura del proceso de envejecimiento preferentemente está en el intervalo de 30 a 200 °C, más preferentemente en el intervalo de 30 a 150 °C, adicionalmente preferentemente en el intervalo de 30 a 120 °C. La duración del proceso de envejecimiento preferentemente está en el intervalo de 0,5 a 10 días, más preferentemente en el intervalo de 1 a 7 días, adicionalmente preferentemente en el intervalo de 1 a 5 días. La adhesividad entre la base y la capa de barrera para gas mejora adicionalmente debido a tal proceso de envejecimiento. Se prefiere que el tratamiento con calor mencionado anteriormente (tratamiento con calor de 120 °C a 240 °C) se realice adicionalmente después de este proceso de envejecimiento.

El producto estratificado de barrera para gas de la presente invención tiene excelentes propiedades de barrera contra gases tales como oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno, etc. Puede mantener las excelentes propiedades de barrera a un alto nivel incluso en condiciones de alta humedad o después de estar en un estado de torsión. Además, incluso después de someterlo a esterilización en retorta, presenta excelentes propiedades de barrera para gas. De esta manera, el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención tiene buenas propiedades de barrera para gas independientemente de las condiciones ambientales tales como humedad, y presenta excelentes propiedades de barrera para gas incluso después de estar en un estado de torsión. Por lo tanto, el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención puede usarse en diversas aplicaciones. Por ejemplo, el producto estratificado de barrera para gas de la presente invención es particularmente útil como un material de envasado de alimentos (particularmente un material envasado para alimentos esterilizados en retorta). El producto estratificado de barrera para gas de la presente invención puede usarse también como un material para envasar productos químicos tales como productos químicos agrícolas y medicinas, materiales industriales tales como materiales de precisión, prendas de vestir, etc.

Ejemplos

En lo sucesivo en este documento, la presente invención se describe adicionalmente en detalle con referencia a los ejemplos. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos.

Las mediciones y evaluaciones que se realizaron en los siguientes ejemplos se realizaron usando los siguientes métodos (1) a (9). Algunas de las abreviaturas usadas en las siguientes descripciones para los métodos de medición y los métodos de evaluación se describirán posteriormente. Los resultados de medición y los resultados de evaluación se indican en las tablas que aparecen después de las descripciones de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

(1) Propiedades de barrera para el oxígeno antes de la esterilización en retorta

La permeabilidad al oxígeno se midió usando un analizador de permeabilidad al oxígeno ("MOCON OX-TRAN 2/20", fabricado por Modern Controls, Inc.). La permeabilidad al oxígeno (unidad: $\text{cc}/\text{m}^2/\text{día}/\text{átomo}$) ($\text{cc} = \text{cm}^3$) se determinó a una temperatura de 20 °C, una presión del oxígeno de 1 atm y una presión de gas portador de 1 atm. Se usó gas nitrógeno que contenía un 2 % en volumen de gas hidrógeno como gas portador. En este momento, la humedad se ajustó al 85 % de HR, y la humedad en el lado de suministro de oxígeno era la misma que en el lado del gas portador. El producto estratificado que solo tenía una superficie de una base formada con la capa de barrera para gas se situó de manera que la capa de barrera para gas estaba orientada hacia el lado de suministro de oxígeno mientras que la base estaba orientada hacia el lado del gas portador.

(2) Propiedades de barrera para el oxígeno después de un alargamiento del 10 % pero antes de la esterilización en retorta

En primer lugar, el producto estratificado se cortó en piezas de 30 cm × 21 cm. A continuación, el producto estratificado cortado se estiró al 10 % en una atmósfera de 23 °C y un 50 % de HR usando un dispositivo de estirado manual, que se mantuvo durante 5 minutos en el estado estirado. Posteriormente, se determinó la permeabilidad al oxígeno de la misma manera que en el caso anterior.

(3) Ángulo de contacto

El producto estratificado se sometió a acondicionamiento de humedad en una atmósfera con una temperatura de 20 °C y una humedad del 65 % de HR durante 24 horas. Posteriormente, se añadieron gota a gota 2 µl de agua sobre la capa de barrera para gas usando un medidor de ángulo de contacto automático (DM500, fabricado por Kyowa Interface Science Co., Ltd.) en una atmósfera con una temperatura de 20 °C y una humedad del 65 % de HR. Después, se midió el ángulo de contacto de la capa de barrera para gas con el agua usando un método de acuerdo con la Norma Industrial Japonesa (JIS) - R3257.

(4) Resistencia a tracción y alargamiento y módulo de Young

El producto estratificado se sometió a acondicionamiento de humedad en una atmósfera con una temperatura de 23 °C y una humedad del 50 % de HR durante 24 horas. Posteriormente, el producto estratificado se cortó en piezas de 15 cm × 15 mm en la dirección DM y en la dirección DT. La resistencia a tracción y el alargamiento, y el módulo de Young del producto estratificado cortado de esta manera se midieron en una atmósfera con una temperatura de 23 °C y una humedad del 50 % de HR usando un método de acuerdo con JIS - K7127.

(5) Relación de contracción por calor seco

El producto estratificado se cortó en piezas de 10 cm × 10 cm, cuya longitud se midió en la DM y la DT con un pie de rey. El producto estratificado se dejó reposar en una secadora para calentarlo a 80 °C durante 5 minutos, y después se midió su longitud en la DM y la DT después del calentamiento. Posteriormente, la relación de contracción por calor seco (%) se calculó a partir de la siguiente fórmula:

$$\text{Relación de contracción por calor seco (\%)} = (l_b - l_a) \times 100/l_b,$$

donde l_b denota la longitud antes del calentamiento e l_a denota la longitud después del calentamiento.

(6) Grado de neutralización (grado de ionización) del grupo carboxilo con ión metálico

<Cálculo del grado de ionización usando FT-IR>

Se disolvió ácido poliacrílico con un peso molecular promedio 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 manera se aplicó a una base del mismo espesor que la capa de barrera para gas del producto estratificado para el cual se quería determinar el grado de ionización, seguido de secado. La base usada en este documento era una película de nylon estirada (Emblem ON-BC (nombre del producto), con un espesor de 15 µm, fabricada por Unitika Ltd., que en lo sucesivo en este documento se abrevia como "ON") que tiene una superficie recubierta con un agente de recubrimiento de anclaje de dos componentes (TAKELAC 626 y TAKENATE A50 (nombre del producto) fabricados por MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC., que en lo sucesivo en este documento puede abreviarse como "AC"). De esta manera, se produjeron muestras patrón del producto estratificado (la capa formada por el producto neutralizado de ácido poliacrílico/AC/ON). Los grados de neutralización del grupo carboxilo de las muestras patrón eran el 0, 25, 50, 75, 80 y 90 % en moles. Con respecto a estas muestras, el espectro de absorción de infrarrojos se midió usando un espectrofotómetro de infrarrojos con transformada de Fourier (Spectrum One, fabricado por PerkinElmer, Inc.) en el modo de ATR (reflexión total atenuada). Después, la relación de la absorbancia máxima se calculó a partir de los dos picos atribuidos en la vibración de tensión del C=O contenido en la capa formada por el 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. Usando la relación calculada y el grado de ionización de cada muestra patrón, se dibujó una curva patrón 1.

Los picos de vibración de tensión del C=O contenido en la capa de barrera para gas se midieron usando un espectrofotómetro de infrarrojos con transformada de Fourier (Spectrum One, fabricado por PerkinElmer, Inc.) en el modo ATR (reflexión total atenuada) para el producto estratificado que usaba una película de nylon estirada ("ON" mencionado anteriormente) como una base. El pico atribuido a la vibración de tensión del C=O del grupo carboxilo en el polímero que contiene ácido carboxílico antes de la ionización se observó en el intervalo de 1600 cm⁻¹ a 1850 cm⁻¹. Adicionalmente, la vibración de tensión del C=O del grupo carboxilo después de la ionización se observó en el intervalo de 1500 cm⁻¹ a 1600 cm⁻¹. Después, las relaciones de los mismos se calcularon a partir de la absorbancia máxima en cada intervalo. Posteriormente, el grado de ionización se determinó usando las relaciones y la curva patrón 1 mencionada anteriormente.

<Cálculo del grado de ionización usando fluorescencia de rayos X>

Se fabricaron muestras patrón cada una de las cuales tenía un grado de ionización diferente para el producto estratificado que usaba el "ON" mencionado anteriormente como una base, de acuerdo con los resultados de medición de FT-IR. Específicamente, se fabricaron 11 tipos de muestras patrón cada uno de los cuales tenía un

grado de ionización diferente (ión: ión calcio) en aproximadamente un 10 % en moles variando del 0 a 100 % en moles. Para cada muestra, se midió la intensidad de fluorescencia de rayos X del elemento calcio usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X dispersivo de longitud de onda (ZSX mini II, fabricado por Rigaku Corporation) y se dibujó una curva patrón 2 a partir del grado de ionización determinado por adelantado usando FT-IR. El grado de ionización con ión calcio se calculó usando la curva patrón 2 obtenida para cada uno de los productos estratificados que se habían fabricado en diversas condiciones.

También, en el caso de que se usaran otros metales (tales como ión magnesio e ión cinc) para la ionización, se empleó el mismo método que en el caso anterior para dibujar una curva patrón 2 para calcular el grado de ionización.

También para los productos estratificados que usaban una base distinta de "ON" (tal como PET), se usó la curva patrón 2 obtenida a partir de la medición de la intensidad de fluorescencia de rayos X para calcular el grado de ionización.

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

El peso total del componente inorgánico derivado del compuesto (L), el peso del componente orgánico derivado del compuesto (L) y el peso del componente orgánico derivado del polímero (X) se calcularon usando el método mencionada anteriormente.

(8) Propiedades de barrera para el oxígeno después de la esterilización en retorta

Se fabricaron dos laminados (tamaño: 12 cm × 12 cm). Después, los dos laminados se apilaron juntos de manera que cada una de las películas de polipropileno no estirado (RXC-18 (nombre del producto), con un espesor de 50 µm, fabricada por TOHCELLO CO, LTD., que en lo sucesivo en este documento puede abreviarse como "CPP") se orientaron 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 después el cuarto lado restante se selló térmicamente de la misma manera. De esta manera, se produjo una bolsa que contenía agua destilada en su interior.

A continuación, la bolsa se puso en un esterilizador de tipo retorta (Flavor Ace RCS-60, fabricado por HISAKA WORKS, LTD.) y se sometió a esterilización en retorta a 120 °C y 0,15 MPa, durante 30 minutos. Después de la esterilización en retorta, se detuvo el calentamiento. La bolsa se sacó del esterilizador tipo retorta en el momento en el que la temperatura dentro del esterilizador tipo retorta alcanzaba los 60 °C. Posteriormente, la bolsa se dejó reposar en una sala a 20 °C y 65 % de HR durante 1 hora. Posteriormente, las porciones selladas por calor se cortaron mediante unas tijeras, y los laminados se pusieron en contacto ligero con una toallita de papel para retirar el agua que quedaba sobre las superficies de los mismos. Posteriormente, la bolsa se dejó reposar en un desecador que se había ajustado a 20 °C y 85 % de HR durante al menos un día. Las propiedades de barrera para el oxígeno después de la esterilización en retorta se evaluaron midiendo la permeabilidad al oxígeno de los laminados que se habían sometido a esterilización de retorta de esta manera.

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 manera que la capa de barrera para gas se orientara hacia el lado de suministro de oxígeno mientras que el CPP estaba orientado hacia el lado del gas portador. Después, se midió la permeabilidad al oxígeno (unidad: cc/m²/día/atm) en una atmósfera con una temperatura de 20 °C, una humedad en el lado de suministro de oxígeno del 85 % de HR, una humedad en el lado del gas portador del 85 % de HR, una presión de oxígeno de 1 atm y una presión del gas portador de 1 atm.

(9) Aspecto después de la esterilización en retorta

En primer lugar, se produjo una bolsa de la misma manera que la usada para determinar las propiedades de barrera para el oxígeno después de la esterilización en retorta. Esta bolsa se sometió a esterilización en retorta a 135 °C y 0,25 MPa, durante 60 minutos. Después de la esterilización en retorta, se detuvo el calentamiento. La bolsa se extrajo del esterilizador tipo retorta en el momento en el que la temperatura interna alcanzaba los 60 °C. Posteriormente, la bolsa se dejó reposar en una sala a 20 °C y 65 % de HR durante 1 hora. Después, se observó el aspecto y se determinó como "muy bueno (S)" en el caso de que no se observara turbidez como antes de la esterilización en retorta, "bueno (A)" en el caso de que se observara una ligera turbidez, pero que no fuese un problema práctico y "malo (B)" en el caso de que se observara una turbidez obvia en comparación con antes de la esterilización en retorta.

Cada uno de los siguientes Ejemplos se comparó con los Ejemplos de Referencia 1 y 2. A pesar de tener una capa de recubrimiento más fina, el producto estratificado de cada uno de los Ejemplos antes y después de la esterilización en retorta presentó propiedades de barrera para el oxígeno equivalentes a o que superaban a aquellas de los productos estratificados de los Ejemplos de Referencia 1 y 2 y, de esta manera, tenían excelentes propiedades de barrera para gas y resistencia al agua caliente. Adicionalmente, el producto estratificado de cada Ejemplo tenía una

resistencia a tracción y alargamiento y un módulo de Young parecidos al rendimiento de la propia película base mostrada en los Ejemplos de Referencia 3 y 4. Adicionalmente, el producto estratificado de cada Ejemplo tenía una relación de contracción por calor seco mejorada en comparación con los productos estratificados de los Ejemplos de Referencia 1 y 2. Es decir, el producto estratificado de cada Ejemplo tenía una excelente procesabilidad.

Adicionalmente, cuando se sometió a esterilización en retorta en condiciones severas, los productos estratificados de los Ejemplos de Referencia 1 y 2 mostraron un ligero cambio en el aspecto, mientras que los productos estratificados de los Ejemplos no mostraron cambio en su aspecto, y los productos estratificados de los Ejemplos presentaron una excelente resistencia al agua caliente.

En los Ejemplos 1 y 2, el tiempo de reacción en la preparación de la solución mixta (T) era de 1 hora, y en los Ejemplos posteriores, el tiempo de reacción era de 5 horas. El ángulo de contacto de la capa de barrera para gas se aumentó ampliando el tiempo de reacción de 1 hora a 5 horas, dando como resultado un aumento en el espesor de la capa superficial. Puesto que la capa superficial tenía un mayor espesor, no había capas de barrera para gas adheridas entre sí incluso cuando la bolsa se llenaba con un contenido que tenía un peso de 5 kg, lo que no es habitual, se sometió a esterilización en retorta en condiciones severas y posteriormente las capas de barrera para gas en un estado seco se apilaron.

<Ejemplo 1>

Se disolvió ácido poliacrílico (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada y, de esta manera, se obtuvo una solución acuosa de PPA con una concentración del contenido de sólidos del 13 % en peso. Posteriormente, se añadió una solución acuosa de amoníaco al 13 % a esta solución acuosa de PAA de manera que podía neutralizarse un 1 % en moles del grupo carboxilo en el PAA. De esta manera, se obtuvo una solución acuosa de PAA parcialmente neutralizado.

Se mezclaron 60 partes en peso de ácido acético y 1800 partes en peso de agua destilada para producir una solución acuosa de ácido acético a la que se añadieron 204 partes en peso de isopropóxido de aluminio (AIP) (AIP/ácido acético/agua destilada = 1/1/100 (relación molar)) con agitación. Posteriormente, se calentó a 80 °C durante 1 hora. De esta manera, se obtuvo una solución acuosa de AIP (S1) con una concentración del 9,88 % en peso.

Posteriormente, se preparó una solución mixta (U1) de manera que la relación molar Al/Si era de 1,2/98,8, y la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de tetrametoxisilano (TMOS) y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 40,2/59,8. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol y 8,5 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S1) mencionada anteriormente se añadieron a esta. Posteriormente, 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N se añadieron a esta de manera que la relación de agua con respecto a TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 1 hora. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T1). Posteriormente, la solución mixta (T1) se diluyó con 425 partes en peso de agua destilada y 222 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 228 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U1) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Adicionalmente, una película de polietilenteraftalato estirada (Lumirror P60 (nombre del producto), con un espesor de 12 µm, fabricada por Toray Industries, Inc., que en lo sucesivo en este documento puede abreviarse como "PET") se recubrió con un agente de recubrimiento 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. De esta manera, se produjo una base (AC(0,1 µm)/PET(12 µm)) que tenía una capa de recubrimiento de anclaje. Esta capa de recubrimiento de anclaje de la base se recubrió con la solución mixta (U1) usando un recubridor de barra para formar una capa, de manera que la capa tuviera un espesor de 0,4 µm después del secado. Esta se secó a 120 °C durante 5 minutos. Posteriormente, la superficie opuesta de la base se recubrió también 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 con calor a 180 °C durante 5 minutos usando una secadora. Después, el producto estratificado se sumergió en una solución acuosa de acetato de calcio al 2 % en peso (85 °C) durante 12 segundos, y posteriormente se secó a 110 °C durante 1 minuto. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A1) que tenía una estructura de capa de barrera para gas (0,4 µm)/AC (0,1 µm)/PET (12 µm)/AC (0,1 µm)/capa de barrera para gas (0,4 µm). El grado de ionización, la permeabilidad al oxígeno antes de la esterilización en retorta, el ángulo de contacto, la resistencia a tracción y el alargamiento, el módulo de Young y la relación de contracción por calor seco del producto estratificado (A1) se midieron usando los métodos mencionados anteriormente.

Posteriormente, la película de nylon estirada (lo que anteriormente se ha denominado "ON") y la película de polipropileno no estirada (lo que anteriormente se ha denominado "CPP") se recubrieron cada una 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. Después, estas películas y el producto estratificado (A1) se laminaron. De esta manera, se obtuvo un laminado (1) que tenía la estructura de capa de barrera para gas/AC/PET/AC/capa de barrera para gas/adhesivo/ON/adhesivo/PPP. La permeabilidad al oxígeno y el aspecto de este laminado después de la esterilización en retorta se evaluaron usando los métodos mencionados anteriormente.

<Ejemplo 2>

Se preparó una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Posteriormente, se preparó una solución mixta (U2) de manera que la relación molar de Al/Si era 30,1/69,9 y la relación en peso del [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] era 25,5/74,5. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol y se añadieron 293 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S2) mencionada anteriormente a la misma. Posteriormente, 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N se añadieron a la misma de manera que la relación de agua con respecto a TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 1 hora. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T2). Posteriormente, la solución mixta (T2) se diluyó con 850 partes en peso de agua destilada y 405 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 607 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U2) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U2), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A2). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (2). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Como el compuesto (A), se usaron respectivamente un compuesto de Al, un compuesto de Ti y un compuesto de Zr en los Ejemplos 3 a 5. Incluso aunque se usara cualquiera de estos compuestos, se mostraron altas propiedades de barrera para gas y resistencia al agua caliente. Sin embargo, el compuesto de Al era excelente puesto que conseguía las mejores propiedades de barrera para gas antes y después de la esterilización en retorta.

<Ejemplo 3>

Se prepararon una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se preparó una solución mixta (U3), 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, y se añadieron 8,5 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S3) mencionada anteriormente a la misma. Posteriormente, 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes de ácido clorhídrico 0,1 N se añadieron a la misma de manera que la relación de agua con respecto a TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T3). Posteriormente, la solución mixta (T3) se diluyó con 425 partes en peso de agua destilada y 222 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 228 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U3) con una concentración del contenido de sólidos del 5 %. Usando la solución mixta (U3), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A3). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (3). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 4>

Se preparó una solución mixta (U4) usando tetraisopropóxido de titanio (TIP) en lugar de AIP. Específicamente, se mezclaron 1200 partes en peso de ácido acético y 1800 partes en peso de agua destilada para producir una solución acuosa de ácido acético a la que se habían añadido 284 partes en peso de TIP (TIP/ácido acético/agua destilada = 1/20/100 (relación molar)) con agitación. Posteriormente, se calentó a 80 °C durante 1 hora. De esta manera, se obtuvo una solución acuosa de TIP (S4) con una concentración del 8,6 % en peso. Posteriormente, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol y se añadieron a la misma 13,5 partes en peso de la solución acuosa de TIP (S4). Posteriormente, se añadieron a la misma 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto a TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T4). Posteriormente, se obtuvo una solución mixta (U4) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso con la misma composición y de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Usando la solución mixta (U4), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A4). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (4). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 5>

Se preparó una solución mixta (U5) usando tetraisopropóxido de zirconio (ZIP) en lugar de AIP. Específicamente, se mezclaron 1200 partes en peso de ácido acético y 1800 partes en peso de agua destilada para producir una solución acuosa de ácido acético a la que se añadieron 327 partes en peso de ZIP (ZIP/ácido acético/agua destilada = 1/20/100 (relación molar)) con agitación. Posteriormente, se calentó a 80 °C durante 1 hora. De esta manera, se obtuvo una solución acuosa de ZIP (S5) con una concentración del 9,8 % en peso. Posteriormente, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol y se añadieron a la misma 13,6 partes en peso de la solución acuosa de ZIP al 9,8 % en peso (S5) mencionado anteriormente. Posteriormente, se añadieron 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N a la misma de manera que la relación de agua con respecto a TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T5). Posteriormente, se obtuvo una solución mixta (U5) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso con la misma composición y de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Usando la solución mixta (U5), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A5). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (5). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

En los Ejemplos 6 a 12, se varió la relación de [el número de moles de átomos M¹ derivados del compuesto (A)]/[el número de moles de átomos de Si derivados del compuesto (B)].

Los Ejemplos 9 a 12 demostraron que la relación de [el número de moles de átomos M¹ derivados del compuesto (A)]/[el número de moles de átomos de Si derivados del compuesto (B)] en el intervalo de 0,1/99,9 a 30,0/70,0 permitió que se mostraran unas altas propiedades de resistencia al agua caliente y de barrera para gas. Cuando M¹ superaba este intervalo, las propiedades de barrera para gas antes y después de la esterilización en retorta se deterioraron. Cuando era menor que el intervalo, la resistencia al agua caliente disminuyó, dando como resultado una reducción en las propiedades de barrera para el oxígeno después de la esterilización en retorta (Ejemplos Comparativos 5 y 6). Para obtener mejores propiedades de barrera para gas, la relación de [el número de moles de átomos M¹ derivados del compuesto (A)]/[el número de moles de átomos de Si derivados del compuesto (B)] estaba preferentemente en el intervalo de 1,2/98,8 a 30,0/70,0 (véase el Ejemplo 6), más preferentemente en el intervalo de 1,9/98,1 a 30,0/70,0 (véase el Ejemplo 7), adicionalmente preferentemente en el intervalo de 2,8/97,2 a 30,0/70,0 (véase el Ejemplo 8).

<Ejemplo 6>

Se prepararon una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después, se preparó una solución mixta (U6) a la misma relación de material de partida que en el Ejemplo 3 excepto que la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] se ajustó a 30,2/69,8. Específicamente, en primer lugar, se preparó una solución mixta (T6) con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (T3) del Ejemplo 3. Después, la solución mixta (T6) se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 354 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U6) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U6), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A6). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (6). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 7>

Se prepararon una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después, se preparó una solución mixta (U7) a la misma relación de material de partida que en el Ejemplo 6 excepto que la relación molar de Al/Si se ajustó a 1,9/98,1. Específicamente, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol y se añadieron 13,2 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S7) a la misma. Posteriormente, se añadieron a la misma 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto a TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y

condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T7). Posteriormente, se obtuvo una solución mixta (U7) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso con la misma composición y de la misma manera que en el Ejemplo 6.

Usando la solución mixta (U7), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A7). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (7). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Adicionalmente, se midió también la permeabilidad al oxígeno después de un alargamiento del 10 %.

<Ejemplo 8>

Se prepararon una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después, se preparó una solución mixta (U8) a la misma relación de material de partida que en el Ejemplo 6 excepto que la relación molar de Al/Si se ajustó a 2,8/97,2. Específicamente, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol y se añadieron a la misma 19,8 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S8). Posteriormente, se añadieron a la misma 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto a TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T8). Posteriormente, se obtuvo una solución mixta (U8) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso con la misma composición y de la misma manera que en el Ejemplo 6.

Usando la solución mixta (U8), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A8). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (8). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 9>

Se prepararon una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después, se preparó una solución mixta (U9) a la misma relación de material de partida que en el Ejemplo 2, es decir, la relación molar de Al/Si era de 30/70 y la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 25,5/74,5. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol y se añadieron a la misma 293 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S9). Posteriormente, se añadieron a la misma 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto a TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T9). Posteriormente, la solución mixta resultante (T9) se diluyó con 850 partes en peso de agua destilada y 405 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 607 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U9) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U9), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A9). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (9). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 10>

Se prepararon una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después, se preparó una solución mixta (U10) de manera que la relación molar de Al/Si era de 0,1/99,9 y la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 80,0/20,0. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol y se añadieron a la misma 0,7 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S10). Posteriormente, se añadieron a la misma 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto a TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T10). Posteriormente, la solución mixta (T10) se diluyó con 212 partes en peso de agua destilada y 131 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 38 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U10) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U10), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A10). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (10). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 11>

Se prepararon una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después, se preparó una solución mixta (U11) de manera que la relación molar de Al/Si era de 29,9/70,1 y la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 36,9/63,1. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol y se añadieron a la misma 290 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S11). Posteriormente, se añadieron a la misma 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto a TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T11). Posteriormente, la solución mixta (T11) se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 354 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U11) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U11), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A11). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (11). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 12>

Se prepararon una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después, se preparó una solución mixta (U12) de manera que la relación molar de Al/Si era de 0,1/99,9 y la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 70,0/30,0. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol y se añadieron a la misma 0,7 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S12). Posteriormente, se añadieron a la misma 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto a TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T12). Posteriormente, la solución mixta (T12) se diluyó con 243 partes en peso de agua destilada y 144 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 65 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U12) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U12), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A12). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (12). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

En los Ejemplos 8 y 13 a 17, se varió la relación de [el peso del componente inorgánico derivado del compuesto (L)]/[el peso total del componente orgánico derivado del compuesto (L) y el peso del componente orgánico derivado del polímero (X)].

Para obtener mejores propiedades de resistencia al agua caliente y de barrera para gas del producto estratificado de barrera para gas, la relación de [el peso del componente inorgánico derivado del compuesto (L)]/[el peso total del componente orgánico derivado del compuesto (L) y el peso del componente orgánico derivado del polímero (X)] preferentemente está en el intervalo de 20,0/80,0 a 80,0/20,0 (véanse los Ejemplos 13, 14, 16 y 17), más preferentemente en el intervalo de 30,5/69,5 a 70,0/30,0 (véanse los Ejemplos 8 y 15).

<Ejemplo 13>

Se prepararon una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después, se preparó una solución mixta (U13) de manera que la relación molar de Al/Si era de 3,0/97,0 y la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 20,0/80,0. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol y se añadieron a la misma 20,8 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S13). Posteriormente, se añadieron a la misma 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto a

TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T13). Posteriormente, la solución mixta (T13) se diluyó con 868 partes en peso de agua destilada y 412 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 623 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U13) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U13), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A13). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (13). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 14>

Se prepararon una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después, se preparó una solución mixta (U14) de manera que la relación molar de Al/Si era de 3,0/97,0 y la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 80,0/20,0. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol y se añadieron a la misma 21,0 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S14). Posteriormente, se añadieron a la misma 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto a TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T14). Posteriormente, la solución mixta resultante (T14) se diluyó con 214 partes en peso de agua destilada y 132 partes en peso de metanol, y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 39 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U14) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U14), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A14). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (14). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 15>

Se prepararon una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después, se preparó una solución mixta (U15) de manera que la relación molar de Al/Si era de 3,0/97,0 y la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 70,0/30,0. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol y se añadieron a la misma 21,1 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S15). Posteriormente, se añadieron a la misma 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto a TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T15). Posteriormente, la solución mixta (T15) se diluyó con 245 partes en peso de agua destilada y 145 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 67 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U15) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U15), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A15). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (15). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 16>

Se prepararon una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después, se preparó una solución mixta (U16) de manera que la relación molar de Al/Si era de 2,9/97,1 y la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 10,2/89,8. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol, y se añadieron a la misma 20,3 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S16). Posteriormente, se añadieron a la misma 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto a TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T16). Posteriormente, la solución mixta (T16) se diluyó con 1700 partes en peso de agua destilada y 769 partes en peso de metanol y,

posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 1366 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U16) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

- 5 Usando la solución mixta (U16), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A16). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (16). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

10 <Ejemplo 17>

Se prepararon una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después, se preparó una solución mixta (U17) de manera que la relación molar de Al/Si era de 3,0/97,0 y la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 90,2/9,8. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol, y se añadieron a la misma 21,3 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S17). Posteriormente, se añadieron a la misma 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto a TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T17). Posteriormente, la solución mixta (T17) se diluyó con 189 partes en peso de agua destilada y 121 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 17 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U16) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U17), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A17). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (17). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

En los Ejemplos 18 a 23, se varió la relación de [el número de moles del compuesto expresado por la Fórmula (II)]/[el número de moles del compuesto expresado por la Fórmula (III)].

Los Ejemplos 18, 19, 22 y 23 demostraron que la relación de [el número de moles del compuesto expresado por la Fórmula (II)]/[el número de moles del compuesto expresado por la Fórmula (III)] preferentemente estaba en el intervalo de 99,5/0,5 a 80,0/20,0 para conseguir buenas propiedades de resistencia al agua caliente y de barrera para gas. Cuando el compuesto expresado por la Fórmula (III) era menor que este intervalo, la resistencia al agua caliente disminuía. Cuando superaba el intervalo, las propiedades de barrera para gas se deterioraron. Para unas mejores propiedades de resistencia al agua caliente y de barrera para gas, la relación mencionada anteriormente más preferentemente estaba en el intervalo de 98,0/2,0 a 89,9/10,1 (véanse los Ejemplos 20 y 21).

<Ejemplo 18>

Se prepararon una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Posteriormente, se preparó una solución mixta (U18) de manera que la relación molar de TMOS/gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMOS) era de 99,5/0,5, la relación molar de Al/Si era de 2,8/97,2, y la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS, AIP y GPTMOS]/[el componente orgánico de GPTMOS y el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 30,5/69,5. 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 y se añadieron a la misma 19,6 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S18) que se había preparado de la misma manera que en el Ejemplo 1. Posteriormente, se añadieron a la misma 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto al total de TMOS y GPTMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T18). Posteriormente, la solución mixta (T18) se diluyó con 566 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 352 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U18) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U18), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A18). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (18). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 19>

Se obtuvo una solución mixta (U19) a la misma relación de material de partida que en el Ejemplo 18 excepto que la relación molar de TMOS/GPTMOS se ajustó a 80,0/20,0. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 36,0 partes en peso de TMOS y 14,0 partes en peso de GPTMOS en 50 partes en peso de metanol y se añadieron a la misma 19,8 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S19). Después, se añadieron a la misma 3,0 partes en peso de agua destilada y 7,4 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto al total de TMOS y GPTMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T19). Posteriormente, la solución mixta (T19) se diluyó con 520 partes en peso de agua destilada y 302 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 267 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U19) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U19), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A19). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (19). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 7.

<Ejemplo 20>

Se prepararon una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Posteriormente, se preparó una solución mixta (U20) de manera que la relación molar de TMOS/GPTMOS era de 89,9/10,1, la relación molar de Al/Si era de 3,1/96,9, y la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS, AIP y GPTMOS]/[el componente orgánico de GPTMOS y el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 31,5/68,5. 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 y se añadieron a la misma 20,6 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S20). Después, se añadieron a la misma 3,2 partes en peso de agua destilada y 7,8 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto al total de TMOS y GPTMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T20). Posteriormente, la solución mixta (T20) se diluyó con 542 partes en peso de agua destilada y 302 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 293 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U20) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U20), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A20). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (20). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 7.

<Ejemplo 21>

Se obtuvo una solución mixta (U21) a la misma relación de material de partida que en el Ejemplo 18 excepto que la relación molar de TMOS/GPTMOS se ajustó a 98,0/2,0. 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 y se añadieron a la misma 19,2 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S21). Después, se añadieron a la misma 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,1 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto al total de TMOS y GPTMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T21). Posteriormente, la solución mixta (T21) se diluyó con 562 partes en peso de agua destilada y 285 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 345 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U21) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U21), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A21). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (21). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 7.

<Ejemplo 22>

Se obtuvo una solución mixta (U22) a la misma relación de material de partida que en el Ejemplo 18 excepto que 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 y se añadieron a la misma 21,0 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S22). Después, se añadieron a la misma 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,1 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto al total de TMOS y GPTMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T22). Posteriormente, la solución mixta (T22) se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 354 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U22) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U22), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A22). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (22). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 23>

Se obtuvo una solución mixta (U23) a la misma relación de material de partida que en el Ejemplo 18 excepto que la relación molar de TMOS/GPTMOS se ajustó a 70,0/30,0. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 30,0 partes en peso de TMOS y 20,0 partes en peso de GPTMOS en 50 partes en peso de metanol y se añadieron a la misma 17,9 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S23). Después, se añadieron a la misma 2,9 partes en peso de agua destilada y 7,0 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto al total de TMOS y GPTMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. Después se obtuvo una solución mixta (T23). Posteriormente, la solución mixta (T23) se diluyó con 500 partes en peso de agua destilada y 310 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 229 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U23) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U23), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A23). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (23). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 7.

En los Ejemplos 21 y 24 a 26, se varió [la relación del grupo -COO- neutralizado con un ión metálico que tenía una valencia de al menos dos con respecto al grupo -COO- contenido en el grupo funcional (F)] (el grado de ionización descrito anteriormente).

Los Ejemplos 21 y 24 a 26 demostraron que, para obtener un producto estratificado con excelentes propiedades de barrera para gas, el grado de ionización era preferentemente de al menos el 60 % en moles pero no mayor del 100 % en moles, más preferentemente al menos el 80 % en moles. Adicionalmente, la comparación de estos Ejemplos con el Ejemplo Comparativo 8 mostraba que no podían mostrarse altas propiedades de resistencia al agua caliente y de barrera para gas cuando no se realizaba la ionización.

<Ejemplo 24>

En el Ejemplo 24, se usó una solución mixta (U24) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U21) del Ejemplo 21. El recubrimiento y el tratamiento con calor se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se produjo 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 ionizarlo y, posteriormente, se secó de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A24).

Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (24). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 25>

En el Ejemplo 25, se usó una solución mixta (U25) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U21) del Ejemplo 21. El recubrimiento y el tratamiento con calor se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se produjo 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 ionizarlo y, posteriormente, se secó de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A25).

Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (25). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 26>

En el Ejemplo 26, se usó una solución mixta (U26) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U21) del Ejemplo 21. El recubrimiento y el tratamiento con calor se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se produjo 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 ionizarlo y, posteriormente, se secó de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A26).

Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (26). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

En los Ejemplos 21, 27 y 28, se varió el tipo de ión metálico que tenía una valencia de al menos dos que se va a usar para la neutralización (ionización) del grupo funcional (F) contenido en el polímero (X) (=el polímero que contiene ácido carboxílico). Estos Ejemplos mostraron que la ionización con un ión metálico que tenía una valencia de al menos dos, tal como Ca, Mg y Zn, permitía mostrar altas propiedades de resistencia al agua caliente y de barrera para gas.

<Ejemplo 27>

En el Ejemplo 27, se usó una solución mixta (U27) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U21) del Ejemplo 21. El recubrimiento y el tratamiento con calor se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se produjo un producto estratificado. Este producto estratificado se sumergió en una solución acuosa de acetato de magnesio al 2 % en peso (85 °C) durante 12 segundos para ionizarlo y, posteriormente, se secó de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A27).

Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (27). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 28>

En el Ejemplo 28, se usó una solución mixta (U28) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U21) del Ejemplo 21. El recubrimiento y el tratamiento con calor se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado. Este producto estratificado se sumergió en una solución acuosa de acetato de cinc al 2 % en peso (85 °C) durante 12 segundos para ionizarlo y, posteriormente, se secó de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A28).

Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (28). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Los efectos de usar el compuesto (P) que contenía al menos dos grupos amino se evaluaron comparando el Ejemplo 7 con el Ejemplo 29. Estos Ejemplos demostraron que el uso del compuesto (P) permitía mejorar la resistencia al agua caliente, es decir, las propiedades de barrera para el oxígeno después de la esterilización en retorta, del producto estratificado.

<Ejemplo 29>

Se prepararon una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Adicionalmente, se obtuvo una solución acuosa de clorhidrato de EDA disolviendo EDA en ácido clorhídrico 1 N de manera que la relación molar de etilen diamina (EDA)/HCl era 1/2. Se preparó una solución mixta (U29) a la misma relación de material de partida que en el Ejemplo 7 excepto que se añadió la solución acuosa de clorhidrato de EDA de manera que la relación de equivalentes de [los grupos amino en EDA]/[el grupo carboxilo en PAA] fuera de 1,9/100. Específicamente, en primer lugar, una solución mixta (T29) que se había preparado con la misma composición y de la misma manera que en la solución mixta (T7) del Ejemplo 7 se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 354 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. Adicionalmente, se añadieron 12,7 partes en peso de la solución acuosa de clorhidrato de EDA, de manera que se obtuvo la solución mixta (U29) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U29), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A29). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (29). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Los efectos de usar el compuesto (Q) que contenía al menos dos grupos hidroxilo se evaluaron comparando el Ejemplo 7 con el Ejemplo 30. Estos Ejemplos demostraron que el uso del compuesto (Q) permitía que mejoraran la resistencia al agua caliente (es decir, las propiedades de barrera para el oxígeno después de la esterilización en retorta) y la resistencia a tracción (es decir, las propiedades de barrera para el oxígeno después del estirado) del producto estratificado.

<Ejemplo 30>

Se prepararon una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Adicionalmente, se añadió alcohol polivinílico (PVA117, fabricado por KURARAY CO., LTD., que en lo sucesivo en este documento puede abreviarse como "PVA") a agua destilada a una concentración del 10 % en peso, que después se calentó a 85 °C durante 3 horas. De esta manera, se obtuvo una solución acuosa de PVA.

Se obtuvo una solución mixta (U27) a la misma relación de material de partida que en el Ejemplo 7 excepto que se añadió la solución acuosa de PVA de manera que la relación de equivalentes de [los grupos hidroxilo en PVA]/[el grupo carboxilo en PAA] fuera de 18,2/100. Específicamente, en primer lugar, se diluyó una solución mixta (T30) que se había preparado con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (T7) del Ejemplo 7 con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 354 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. Adicionalmente, se añadieron 51 partes en peso de la solución acuosa de PVA al 10 % en peso mencionada anteriormente, de manera que se obtuvo la solución mixta (U30) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U30), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A30). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (30). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 7.

En los Ejemplos 21, 31 y 32, se varió el tipo de compuesto (D) que se va a usar para preparar la solución (S). Estos Ejemplos demostraron que el uso de ácido acético o ácido propiónico como el compuesto (D) permitía conseguir unas buenas propiedades de barrera para gas antes y después de la esterilización en retorta.

<Ejemplo 31>

Se preparó una solución mixta (U31) a la misma relación de material de partida que en el Ejemplo 21 excepto que se usó ácido propiónico como un ácido para preparar una solución acuosa de AIP. Específicamente, a una solución acuosa de ácido propiónico obtenida mezclando 74 partes en peso de ácido propiónico con 1800 partes en peso de agua destilada se le añadieron 204 partes en peso de AIP (AIP/ácido propiónico/agua destilada = 1/1/100 (relación molar)) con agitación. Posteriormente, se calentó a 80 °C durante 1 hora. De esta manera, se obtuvo una solución acuosa de AIP (S31) con una concentración del 9,82 % en peso. Se obtuvo una solución mixta (U31) con la misma composición y de la misma manera que en la solución mixta (U21) del Ejemplo 21 excepto que se usó esta solución acuosa de AIP (S31).

Usando la solución mixta (U31), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A31). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (31). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 32>

Se preparó una solución mixta (U32) a la misma relación de material de partida que en el Ejemplo 21 excepto que se usó ácido hexanoico como un ácido para preparar una solución acuosa de AIP. Específicamente, a una solución acuosa de ácido hexanoico obtenida mezclando 116 partes en peso de ácido hexanoico con 1800 partes en peso de agua destilada se le añadieron 204 partes en peso de AIP (AIP/ácido hexanoico/agua destilada = 1/1/100 (relación molar)) con agitación. Posteriormente, se calentó a 80 °C durante 1 hora. De esta manera, se obtuvo una solución acuosa de AIP (S32) con una concentración del 9,62 % en peso. Se obtuvo una solución mixta (U32) con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U21) del Ejemplo 21 excepto que se usó esta solución acuosa de AIP (S32).

Usando la solución mixta (U32), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A32). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (32). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Se formaron capas de barrera para gas sobre ambas superficies de la base en el Ejemplo 21, mientras que se formó únicamente una capa de barrera para gas sobre una superficie de la base en el Ejemplo 33. Estos Ejemplos demostraban que, aunque las propiedades de barrera para gas del producto estratificado podrían disminuirse ligeramente cuando la capa de barrera para gas estaba presente solo sobre una superficie de la base, el módulo de Young del producto estratificado era parecido al módulo de Young de la base (Ejemplo de Referencia 3), lo que mejoraba la procesabilidad del producto estratificado.

<Ejemplo 33>

En el Ejemplo 33, se usó una solución mixta (U33) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U21) del Ejemplo 21. El recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se formó una capa de barrera para gas únicamente sobre una superficie de la base. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A33).

Posteriormente, se obtuvo un laminado (33) que tiene una estructura de PET/-AC/capa de barrera para gas/adhesivo/ON/adhesivo/CPP 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 7.

En los Ejemplos 34 y 35, el tipo de base se cambió de PET a ON, en comparación con los Ejemplos 8 y 21. Estos Ejemplos demostraron que el uso de PET como la base permitía conseguir mejores propiedades de barrera para gas que el uso de ON. Adicionalmente, se demostró que PET era más adecuado para su uso como la base en vista de las propiedades de barrera para gas. Sin embargo, el uso de ON como la base del producto estratificado era ventajoso en tanto que se conseguía una excelente procesabilidad debido a la resistencia del propio ON, que hizo factible simplificar la estructura del laminado a partir de una estructura de tres capas, por ejemplo, de producto estratificado/ON/CPP a un producto de dos capas, por ejemplo, de producto estratificado/CPP.

<Ejemplo 34>

En el Ejemplo 34, se usó una solución mixta (U34) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U8) del Ejemplo 8. El recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó una película de nylon estirada (el "ON" mencionado anteriormente) como la base. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (B34).

Posteriormente, una película de polipropileno no estirada (el "CPP" mencionado anteriormente) se recubrió 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. Después, estos se laminaron con el producto estratificado (B34). De esta manera, se obtuvo un laminado (34) que tenía una estructura de capa de barrera para gas/AC/ON/AC/capa de barrera para gas/adhesivo/CPP. El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 7.

<Ejemplo 35>

En el Ejemplo 35, se usó una solución mixta (U35) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U21) del Ejemplo 21. El recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 34. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (B35).

Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 34. De esta manera, se obtuvo un laminado (35). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 7.

En comparación con el Ejemplo 34 y 35 que tenían una estructura de laminado de "capa de barrera para gas/AC/ON/AC/capa de barrera para gas/adhesivo/CPP", los Ejemplos 36 y 37 tenían una estructura de laminado de "PET/adhesivo/capa de barrera para gas/AC/ON/AC/capa de barrera para gas/adhesivo/CPP". Estos Ejemplos demostraron que, en el caso de que el producto estratificado de barrera para gas que usaba ON como la base se usara como un laminado con una estructura de dos capas o una estructura de tres capas, las propiedades de barrera para gas permanecían sin cambios. Por consiguiente, se demostró que, en el producto estratificado usando ON como la base, la estructura del laminado podría seleccionarse a partir de una estructura de laminado de dos capas y una estructura de laminado de tres capas dependiendo del rendimiento requerido.

<Ejemplo 36>

En el Ejemplo 36, se usó una solución mixta (U36) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U8) del Ejemplo 8. El recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 34. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (B36).

Posteriormente, una película de polietilentereftalato estirada (el "PET" mencionado anteriormente) y una película de polipropileno no estirada (el "CPP" mencionado anteriormente) se revistieron cada una con un adhesivo de dos componentes (A-385 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricados por MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC.), seguido de secado. Después, estos se laminaron con el producto estratificado (B36). De esta manera, se obtuvo un laminado (36) que tenía una estructura de PET/adhesivo/capa de barrera para gas/AC/ON/AC/capa de barrera para gas/adhesivo/CPP. El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo 37>

En el Ejemplo 37, se usó una solución mixta (U37) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U21) del Ejemplo 21. El recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 34. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (B37).

Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 36. De esta manera, se obtuvo un laminado (37). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Las capas de barrera para gas se formaron sobre ambas superficies de la base en el Ejemplo 35, mientras que una capa de barrera para gas se formó únicamente en una superficie de la base en el Ejemplo 38. Estos Ejemplos demostraron que, aunque las propiedades de barrera para gas del producto estratificado podían disminuir ligeramente cuando una capa de barrera para gas estaba presente sobre una superficie de la base, el módulo de Young del producto estratificado era parecido al módulo de Young de la base (Ejemplo de Referencia 4), lo que mejoró la procesabilidad del producto estratificado.

<Ejemplo 38>

En el Ejemplo 38, se usó una solución mixta (U38) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U21) del Ejemplo 21. El recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 34, excepto que se formó una capa de barrera para gas únicamente sobre una superficie de la base. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (B38).

Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 34. De esta manera, se obtuvo un laminado (38) que tenía una estructura de capa de barrera para gas/AC/ON/adhesivo/CPP. El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Los productos estratificados de los Ejemplos de Referencia 1 y 2 usaron PET y ON respectivamente como sus bases, y estaban libres del compuesto (A). Cada una de las capas de recubrimiento de los Ejemplos de Referencia 1 y 2 tenía un espesor de 1 μm . Cuanto más gruesa sea la capa de recubrimiento (capa de barrera para gas) en los productos estratificados, más excelentes serán las propiedades de barrera para gas. Sin embargo, la resistencia a tracción y al alargamiento, y el módulo de Young eran considerablemente diferentes de aquellos de la película base, y la relación de contracción por calor seco eran mayores. De esta manera, la procesabilidad disminuyó. Adicionalmente, cuando no se usaba el compuesto (A), el aspecto de la bolsa disminuyó tras la esterilización en retorta en condiciones severas.

<Ejemplo de Referencia 1>

En el Ejemplo de Referencia 1, se preparó una solución mixta (T39) 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 parcialmente neutralizado de PAA] 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. Después, se añadieron a la misma 3,2 partes en peso de agua destilada y 7,8 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto al total de TMOS y GPTMOS fuera de 1,95 equivalentes molares y el pH era de 2 o menor, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T39).

Posteriormente, se preparó una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después, la solución mixta (T39) se diluyó con 61 partes en peso de agua destilada y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 308 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la

solución mixta (U39) con una concentración del contenido de sólidos del 13 % en peso.

Adicionalmente, una película de polietilenteraftalato estirada (el "PET" mencionado anteriormente) se recubrió con un agente de recubrimiento de anclaje de dos componentes (1 parte en peso de TAKELAC A-626 (nombre del producto) y 2 partes en peso de TAKELAC A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEA CHEMICALS INC.) que se había disuelto en 67 partes en peso de acetato de etilo, seguido de secado. De esta manera, se produjo una base (AC (0,1 μm)/PET (12 μm) que tenía una capa de recubrimiento de anclaje. Esta capa de recubrimiento de anclaje de la base se recubrió con la solución mixta (U39) usando un recubridor de barra para formar una capa de manera que la capa tuviera un espesor de 1,0 μm después del secado. Esta se secó a 120 °C durante 5 minutos. Ambas superficies de la base se revistieron de la misma manera, de manera que se obtuvo un producto estratificado. Este producto estratificado se envejeció a 40 °C durante 3 días. Posteriormente, el producto estratificado se sometió a tratamiento con calor a 180 °C durante 5 minutos usando una secadora. Después, el producto estratificado se sumergió en una solución acuosa de acetato de calcio al 2 % en peso (85 °C) durante 12 segundos y, posteriormente, se secó a 50 °C durante 5 minutos. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A39) que tiene una estructura de capa de barrera para gas (1,0 μm)/AC (0,1 μm)/PET (12 μm)/AC (0,1 μm /capa de barrera para gas (1,0 μm). La capa de barrera para gas era transparente e incolora y tenía muy buen aspecto. La permeabilidad al oxígeno antes de la esterilización en retorta, el ángulo de contacto, la resistencia a tracción y el alargamiento, el módulo de Young y la relación de contracción por calor seco del producto estratificado (A39) se midieron usando los métodos mencionados anteriormente.

Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (39). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 7.

<Ejemplo de Referencia 2>

En el Ejemplo de Referencia 2, se usó una solución mixta (U40) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U39) del Ejemplo de Referencia 1. El recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó ON como la base. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (B40).

Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 34. De esta manera, se obtuvo un laminado (40). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 7.

El rendimiento de la película base también se indicó en los Ejemplos de Referencia 3 y 4 de manera que pudiera comprobarse la diferencia entre el producto estratificado y la película base en la resistencia a tracción y alargamiento y el módulo de Young. Como la resistencia a tracción y al alargamiento, y el módulo de Young del producto estratificado de la presente invención eran bastante parecidos a aquellos de la película base, la necesidad de hacer que las condiciones de procesamiento del producto estratificado fueran diferentes de las condiciones de procesamiento de la película base se hicieran pequeñas, lo que sugería una excelente capacidad de procesamiento.

<Ejemplo de Referencia 3>

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

<Ejemplo de Referencia 4>

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

En los Ejemplos Comparativos 1 y 2, el espesor de la capa de barrera para gas se cambió respecto al de los Ejemplos de Referencia 1 y 2. En las composiciones de los Ejemplos de Referencia 1 y 2, cuando se redujo el espesor de la capa de barrera para gas, aunque la resistencia a tracción y al alargamiento y el módulo de Young eran parecidos a aquellos de la película base, las propiedades de barrera para gas disminuyeron notablemente. Adicionalmente, cuando no se usaba el compuesto (A), el aspecto de la bolsa disminuía tras la esterilización en retorta en condiciones severas. Estos resultados demostraron que el compuesto (A) tenía un buen efecto sobre las propiedades de resistencia al agua caliente y de barrera para gas.

<Ejemplo Comparativo 1>

Se obtuvo una solución mixta (U41) de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 1 excepto que la concentración del contenido de sólidos se ajustó al 5 % en peso. En primer lugar, una solución mixta (T41) que se había preparado con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (T39) del Ejemplo de

Referencia 1 se diluyó con 542 partes en peso de agua destilada y 293 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 308 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U41), con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U41), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo el producto estratificado (A41). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (41). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo Comparativo 2>

En el Ejemplo Comparativo 2, se usó una solución mixta (U42) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U41) del Ejemplo Comparativo 1. El recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 34. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (B42).

Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 34. De esta manera, se obtuvo un laminado (42). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

En el Ejemplo Comparativo 3 y el Ejemplo Comparativo 4, se usó únicamente el compuesto (A) como el compuesto (L). Estos resultados demostraron que, en el caso de usar Al o Ti como el átomo metálico del compuesto (A), las propiedades de barrera para gas disminuían y la resistencia al agua caliente también era pobre. Es decir, se demostró que el uso del compuesto (A) y el compuesto (B) a una relación específica como el compuesto (L) permitía mostrar excelentes propiedades de barrera para gas y de resistencia al agua caliente. Adicionalmente, cuando se usaba únicamente el compuesto (A) como el compuesto (L), el aspecto de la bolsa disminuía tras la esterilización en retorta en condiciones severas.

<Ejemplo Comparativo 3>

Se prepararon una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después, se preparó una solución mixta (U43) sin la adición de TMOS y GPTMOS de manera que la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 1,0/99,0. Específicamente, se añadieron rápidamente 100 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 5 % en peso) a 2,1 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S43) de manera que se obtuvo la solución mixta (U43).

Usando la solución mixta (U43), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A43). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (43). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 7.

<Ejemplo Comparativo 4>

Se preparó una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se preparó una solución mixta (U44) de manera que la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de lactato de titanio]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 0,9/99,1. Específicamente, se añadieron 1,6 partes en peso de una solución en alcohol isopropílico de lactato de titanio (concentración: 10 % en peso) a 100 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 5 % en peso) de manera que se obtuvo la solución mixta (U44).

Usando la solución mixta (U44), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A44). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (44). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 7.

Como se muestra en el Ejemplo Comparativo 6, cuando la relación de [el número de moles de átomos M¹ derivados del compuesto (A)]/[el número de moles de átomos de Si derivados del compuesto (B)] es menor que el intervalo de 0,1/99,9 a 30/70, la resistencia al agua caliente disminuyó. Por otro lado, cuando la relación mencionada anteriormente superaba el intervalo mencionado anteriormente, las propiedades de barrera para gas disminuyeron, como se muestra en el Ejemplo Comparativo 5. Estos resultados demostraron que la relación de [el número de moles de átomos M¹ derivados del compuesto (A)]/[el número de moles de átomos de Si derivados del compuesto (B)] en el intervalo mencionado anteriormente permitía conseguir una excelente resistencia al agua caliente y propiedades de barrera para gas.

<Ejemplo Comparativo 5>

Se preparó una solución mixta (U45) a la misma relación de material partida que en el Ejemplo 3 excepto que la relación molar de Al/Si era de 40,4/59,6 y la relación molar de [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] se ajustó a 40,3/59,7. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol y se añadieron a la misma 461 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S45). Posteriormente, se añadieron a la misma 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto a TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T45). Posteriormente, la solución mixta (T45) se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 354 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U45) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U45), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A45). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (45). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo Comparativo 6>

Se preparó una solución mixta (U46) a la misma relación de material de partida que en el Ejemplo 3 excepto que la relación molar de Al/Si se ajustó a 0,06/99,94 y la relación en peso de [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] se ajustó a 70,0/30,0. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol, y se añadieron a la misma 0,4 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S46). Posteriormente, se añadieron a la misma 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto a TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T46). Posteriormente, la solución mixta (T46) se diluyó con 243 partes en peso de agua destilada y 144 partes en peso de metanol y posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 65 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U46) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U46), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A46). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (46). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo Comparativo 7>

Se preparó una solución mixta (U47) a la misma relación de material de partida que en el Ejemplo Comparativo 6, únicamente variando el tiempo de reacción.

Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol, y se añadieron a la misma 0,4 partes en peso de la solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S47). Posteriormente, se añadieron a la misma 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la relación de agua con respecto a TMOS fuera de 1,95 equivalentes molares, y la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 1 hora. De esta manera, se obtuvo una solución mixta (T47). Posteriormente, la solución mixta (T47) se diluyó con 243 partes en peso de agua destilada y 144 partes en peso de metanol y, posteriormente, se añadieron rápidamente a la misma 65 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. De esta manera, se obtuvo la solución mixta (U47) con una concentración del contenido de sólidos del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U47), el recubrimiento, el tratamiento con calor, la ionización y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un producto estratificado (A47). Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (47). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Como resulta obvio a partir del Ejemplo Comparativo 8, en el caso de que el grupo funcional (grupo carboxilo) del polímero (X) no se neutralizara con un ión metálico que tenía una valencia de al menos dos, el producto estratificado fallaba a la hora de mostrar buenas propiedades de resistencia al agua caliente y de barrera para gas. Es decir, se demostró que se mostraban buenas propiedades de resistencia al agua caliente y de barrera para gas debido a la neutralización mencionada anteriormente.

<Ejemplo Comparativo 8>

En el Ejemplo Comparativo 8, se usó una solución mixta (U48) que se había obtenido con la misma composición y de la misma manera que la solución mixta (U21) del Ejemplo 21.

El recubrimiento y el tratamiento con calor se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se produjo un producto estratificado (A48). Este producto estratificado (A48) no se sometió a ionización y secado. Posteriormente, se realizó la laminación de la misma manera que en el Ejemplo 1. De esta manera, se obtuvo un laminado (48). El producto estratificado y el laminado se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

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 recubrimiento (*1)	Componente inorgánico / Componente orgánico I (*2) [relación en peso]	Átomo metálico del compuesto (A)	Compuesto expresado por la Fórmula (II) / Compuesto expresado por la Fórmula (III) [relación molar] (*3)	Compuesto (A)/ Compuesto (B) [relación molar] (*4)	Compuesto (D)	Ión metálico polivalente	
									Tipo de ión	Grado de neutralización [%]
Ej. 1	PET	Ambos lados	0,4 µm	40,2/59,8	A1	-	1,2/98,8	Ácido acético	Ca	91
Ej. 2	PET	Ambos lados	0,4 µm	25,5/74,5	A1	-	30,1/69,9	Ácido acético	Ca	90
Ej. 3	PET	Ambos lados	0,4 µm	40,2/59,8	A1	-	1,2/98,8	Ácido acético	Ca	91
Ej. 4	PET	Ambos lados	0,4 µm	40,4/59,6	Ti	-	1,2/98,8	Ácido acético	Ca	90
Ej. 5	PET	Ambos lados	0,4 µm	40,6/59,4	Zr	-	1,2/98,8	Ácido acético	Ca	92
Ej. 6	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,2/69,8	Al	-	1,2/98,8	Ácido acético	Ca	91
Ej. 7	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,4/69,6	A1	-	1,9/98,1	Ácido acético	Ca	90
Ej. 8	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	-	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	91
Ej. 9	PET	Ambos lados	0,4 µm	25,5/74,5	Al	-	30,1/69,9	Ácido acético	Ca	92
Ej. 10	PET	Ambos lados	0,4 µm	80,0/20,0	Al	-	0,1/99,9	Ácido acético	Ca	90
Ej. 11	PET	Ambos lados	0,4 µm	36,9/63,1	Al	-	29,9/70,1	Ácido acético	Ca	91
Ej. 12	PET	Ambos lados	0,4 µm	70,0/30,0	Al	-	0,1/99,9	Ácido acético	Ca	91
Ej. 13	PET	Ambos lados	0,4 µm	20,0/80,0	Al	-	3,0/97,0	Ácido acético	Ca	92
Ej. 14	PET	Ambos lados	0,4 µm	80,0/20,0	Al	-	3,0/97,0	Ácido acético	Ca	92
Ej. 15	PET	Ambos lados	0,4 µm	70,0/30,0	Al	-	3,0/97,0	Ácido acético	Ca	91
Ej. 16	PET	Ambos lados	0,4 µm	10,2/89,8	Al	-	2,9/97,1	Ácido acético	Ca	90
Ej. 17	PET	Ambos lados	0,4 µm	90,2/9,8	Al	-	3,0/97,0	Ácido acético	Ca	91
Ej. 18	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	99,5/0,5	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	90
Ej. 19	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	80,0/20,0	3,1/96,9	Ácido acético	Ca	92
Ej. 20	PET	Ambos lados	0,4 µm	31,5/68,5	Al	89,9/10,1	3,1/96,9	Ácido acético	Ca	92
Ej. 21	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	91
Ej. 22	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	99,9/0,1	3,0/97,0	Ácido acético	Ca	90
Ej. 23	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	70,0/30,0	3,0/97,0	Ácido acético	Ca	91
Ej. 24	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	51
Ej. 25	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	60
Ej. 26	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	82
Ej. 27	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Mg	90
Ej. 28	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Zn	90
Ej. 29 (*5)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,4/69,6	Al	-	1,9/98,1	Ácido acético	Ca	91
Ej. 30 (*6)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,4/69,6	Al	-	1,9/98,1	Ácido acético	Ca	90
Ej. 31	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido propiónico	Ca	92
Ej. 32	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido hexanoico	Ca	90
Ej. 33	PET	Un lado	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	92
Ej. 34	ON	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	-	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	91
Ej. 35	ON	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	92

	Base	Superficie recubierta	Espesor de la capa de recubrimiento (*1)	Componente inorgánico / Componente orgánico I (*2) [relación en peso]	Átomo metálico del compuesto (A)	Compuesto expresado por la Fórmula (II) / Compuesto expresado por la Fórmula (III) [relación molar] (*3)	Compuesto (A)/ Compuesto (B) [relación molar] (*4)	Compuesto (D)	Ión metálico polivalente	
									Tipo de ión	Grado de neutralización [%]
Ej. 36	ON	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	-	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	91
Ej. 37	ON	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	90
Ej. 38	ON	Un lado	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	91
Ej. R. 1	PET	Ambos lados	1,0 µm	31,5/68,5	-	89,9/10,1	0/100	-	Ca	60
Ej. R. 2	ON	Ambos lados	1,0 µm	31,5/68,5	-	89,9/10,1	0/100	-	Ca	60
Ej. R. 3	PET	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ej. R. 4	ON	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ej. C. 1	PET	Ambos lados	0,4 µm	31,5/68,5	-	89,9/10,1	0/100	-	Ca	60
Ej. C. 2	ON	Ambos lados	0,4 µm	31,5/68,5	-	89,9/10,1	0/100	-	Ca	60
Ej. C. 3	PET	Ambos lados	0,4 µm	1,0/99,0	Al	-	100/0	Ácido acético	Ca	90
Ej. C. 4	PET	Ambos lados	0,4 µm	0,9/99,1	Ti	-	100/0	-	Ca	90
Ej. C. 5	PET	Ambos lados	0,4 µm	40,3/59,7	Al	-	40,4/59,6	Ácido acético	Ca	92
Ej. C. 6	PET	Ambos lados	0,4 µm	70,0/30,0	Al	-	0,06/99,94	Ácido acético	Ca	90
Ej. C. 7	PET	Ambos lados	0,4 µm	70,0/30,0	Al	-	0,06/99,94	Ácido acético	Ca	90
Ej. C. 8	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	-	0

(*1) El espesor de una capa de barrera en un lado.

(*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.

(*3) Compuesto expresado por la Fórmula (II): TMOS: Compuesto expresado por la Fórmula (III): GPTMOS.

(*4) La relación molar de [el átomo metálico derivado del Compuesto (A)]/[el átomo de Si derivado del Compuesto (B)]

(*5) La relación de la cantidad de equivalentes de los grupos amino en la etilendiamina con respecto a 100 equivalentes del grupo carboxilo contenido en el polímero (X) es de 1,9.

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

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

Tabla 2

	Permeabilidad al oxígeno [cc/m ² /día/atm]		Ángulo de contacto [grados]	Resistencia a tracción [MPa]		Alargamiento a tracción [%]		Módulo de Young [MPa]		Relación de contracción por calor seco [%]	
	Antes de la esterilización en retorta	Después de un alargamiento del 10 %		DM	DT	DM	DT	DM	DT	DM	DT
Ej. 1	0,22	-	17	210	170	120	180	5500	5200	0,3	0,4
Ej. 2	0,63	-	18	210	160	110	170	5600	5100	0,4	0,3
Ej. 3	0,21	-	22	210	170	120	180	5500	5200	0,3	0,4
Ej. 4	0,33	-	21	210	180	130	180	5600	5300	0,3	0,4
Ej. 5	0,29	-	22	220	170	120	180	5600	5200	0,4	0,4
Ej. 6	0,24	-	21	210	170	120	180	5400	5200	0,4	0,4
Ej. 7	0,12	0,28	21	210	180	120	190	5500	5300	0,3	0,3
Ej. 8	0,05	-	22	220	170	130	180	5500	5300	0,4	0,4
Ej. 9	0,63	-	21	210	160	110	170	5600	5100	0,4	0,3
Ej. 10	0,58	-	22	200	170	120	180	5500	5200	0,3	0,4
Ej. 11	0,42	-	22	210	170	120	180	5500	5300	0,4	0,4
Ej. 12	0,43	-	21	210	160	120	180	5400	5300	0,3	0,4
Ej. 13	0,64	-	22	210	170	110	190	5500	5200	0,3	0,4
Ej. 14	0,59	-	22	210	170	110	180	5500	5300	0,4	0,4

ES 2 466 022 T3

Ej. 15	0,32	-	21	210	160	120	180	5400	5300	0,3	0,4
Ej. 16	0,78	-	21	220	170	120	190	5500	5200	0,4	0,4
Ej. 17	0,82	-	22	210	170	130	190	5400	5100	0,4	0,4
Ej. 18	0,05	-	23	210	180	120	180	5600	5200	0,4	0,4
Ej. 19	0,05	0,11	51	220	170	110	190	5500	5300	0,3	0,4
Ej. 20	0,05	0,20	46	210	160	120	180	5500	5100	0,4	0,4
Ej. 21	0,05	0,28	26	210	170	120	170	5600	5200	0,3	0,4
Ej. 22	0,05	-	21	220	170	130	190	5500	5200	0,4	0,3
Ej. 23	0,83	0,84	55	210	170	120	180	5400	5300	0,4	0,4
Ej. 24	0,62	-	24	200	170	120	170	5500	5100	0,3	0,4
Ej. 25	0,42	-	25	220	170	130	190	5400	5200	0,4	0,4
Ej. 26	0,05	-	26	210	170	120	170	5500	5200	0,3	0,4
Ej. 27	0,05	-	25	200	170	110	180	5600	5300	0,3	0,4
Ej. 28	0,05	-	25	210	170	120	190	5400	5100	0,4	0,3
Ej. 29	0,05	-	21	220	170	120	180	5500	5200	0,4	0,4
Ej. 30	0,05	0,05	22	200	170	130	190	5600	5300	0,4	0,4
Ej. 31	0,11	-	26	210	170	110	180	5500	5300	0,4	0,3
Ej. 32	0,62	-	25	200	170	120	180	5500	5200	0,4	0,4
Ej. 33	0,13	0,45	25	230	190	140	200	5200	5000	0,2	0,2
Ej. 34	0,09	0,47	21	230	220	120	130	2800	2400	0,4	0,6
Ej. 35	0,11	0,44	25	230	220	110	120	2900	2500	0,4	0,6
Ej. 36	0,14	-	22	240	230	120	130	2800	2600	0,5	0,6
Ej. 37	0,14	-	25	230	210	120	120	2800	2500	0,4	0,6
Ej. 38	0,23	-	25	260	240	140	150	2600	2300	0,3	0,3
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	0,5	0,6
Ej. C. 3	1,84	4,72	15	210	160	110	170	5600	5100	0,4	0,3
Ej. C. 4	2,02	5,04	14	210	160	110	170	5600	5100	0,4	0,4
Ej. C. 5	1,57	-	22	210	160	110	170	5600	5100	0,4	0,3
Ej. C. 6	0,58	-	21	200	170	120	180	5500	5200	0,3	0,4
Ej. C. 7	0,58	-	16	200	170	120	180	5500	5200	0,3	0,4
Ej. C. 8	40 <	-	45	210	170	130	180	5400	5100	0,4	0,4

La Tabla 3 muestra los resultados de evaluación de los laminados

Tabla 3

	Estructura de laminación (*1)	Permeabilidad al oxígeno después de la esterilización en retorta (*2) [cc/m ² /día/atm]	Aspecto después de la esterilización en retorta a 135 °C durante 60 minutos
Ej. 1	Producto estratificado (A1)//ON//CPP	0,62	S
Ej. 2	Producto estratificado (A2)//ON//CPP	0,82	S
Ej. 3	Producto estratificado (A3)//ON//CPP	0,62	S
Ej. 4	Producto estratificado (A4)//ON//CPP	0,79	S
Ej. 5	Producto estratificado (A5)//ON//CPP	0,82	S
Ej. 6	Producto estratificado (A6)//ON//CPP	0,63	S
Ej. 7	Producto estratificado (A7)//ON//CPP	0,49	S
Ej. 8	Producto estratificado (A8)//ON//CPP	0,31	S
Ej. 9	Producto estratificado (A9)//ON//CPP	0,82	S
Ej. 10	Producto estratificado (A10)//ON//CPP	0,84	S
Ej. 11	Producto estratificado (A11)//ON//CPP	0,61	S
Ej. 12	Producto estratificado (A12)//ON//CPP	0,58	S

	Estructura de laminación (*1)	Permeabilidad al oxígeno después de la esterilización en retorta (*2) [cc/m ² /día/atm]	Aspecto después de la esterilización en retorta a 135 °C durante 60 minutos
Ej. 13	Producto estratificado (A13)//ON//CPP	0,81	S
Ej. 14	Producto estratificado (A14)//ON//CPP	0,83	S
Ej. 15	Producto estratificado (A15)//ON//CPP	0,45	S
Ej. 16	Producto estratificado (A16)//ON//CPP	0,99	S
Ej. 17	Producto estratificado (A17)//ON//CPP	0,97	S
Ej. 18	Producto estratificado (A18)//ON//CPP	0,21	S
Ej. 19	Producto estratificado (A19)//ON//CPP	0,23	S
Ej. 20	Producto estratificado (A20)//ON//CPP	0,13	S
Ej. 21	Producto estratificado (A21)//ON//CPP	0,09	S
Ej. 22	Producto estratificado (A22)//ON//CPP	0,29	S
Ej. 23	Producto estratificado (A23)//ON//CPP	0,98	S
Ej. 24	Producto estratificado (A24)//ON//CPP	0,42	S
Ej. 25	Producto estratificado (A25)//ON//CPP	0,31	S
Ej. 26	Producto estratificado (A26)//ON//CPP	0,12	S
Ej. 27	Producto estratificado (A27)//ON//CPP	0,13	S
Ej. 28	Producto estratificado (A28)//ON//CPP	0,11	S
Ej. 29	Producto estratificado (A29)//ON//CPP	0,13	S
Ej. 30	Producto estratificado (A30)//ON//CPP	0,12	S
Ej. 31	Producto estratificado (A31)//ON//CPP	0,19	S
Ej. 32	Producto estratificado (A32)//ON//CPP	0,88	S
Ej. 33	Producto estratificado (A33)//ON//CPP	0,45	S
Ej. 34	Producto estratificado (B34)//CPP	0,42	S
Ej. 35	Producto estratificado (B35)//CPP	0,23	S
Ej. 36	PET//Producto estratificado (B36)//CPP	0,39	S
Ej. 37	PET//Producto estratificado (B37)//CPP	0,22	S
Ej. 38	Producto estratificado (B38)//CPP	0,63	S
Ej. R. 1	Producto estratificado (A39)//ON//CPP	0,18	A
Ej. R. 2	Producto estratificado (B40)//CPP	0,38	A
Ej. R. 3	-	-	-
Ej. R. 4	-	-	-
Ej. C. 1	Producto estratificado (A41)//ON//CPP	3,07	A

	Estructura de laminación (*1)	Permeabilidad al oxígeno después de la esterilización en retorta (*2) [cc/m ² /día/atm]	Aspecto después de la esterilización en retorta a 135 °C durante 60 minutos
Ej. C. 2	Producto estratificado (B42)//CPP	4.13	A
Ej. C. 3	Producto estratificado (A43)//ON//CPP	3.56	B
Ej. C. 4	Producto estratificado (A44)//ON//CPP	5.13	B
Ej. C. 5	Producto estratificado (A45)//ON//CPP	2.05	A
Ej. C. 6	Producto estratificado (A46)//ON//CPP	2.15	A
Ej. C. 7	Producto estratificado (A47)//ON//CPP	2.09	A
Ej. C. 8	Producto estratificado (A48)//ON//CPP	40 <	B
(*1) "/" denota una capa de adhesivo.			
(*2) Esterilización en retorta a 120 °C durante 30 minutos			

Como se muestra en la Tabla 2 y en la Tabla 3, los Ejemplos en los que la relación de [el número de moles de M¹ derivados del compuesto (A)]/[el número de moles de átomos de Si derivados del compuesto (B)] está en el intervalo de 0,1/99,9 a 30,1/69,9 (por ejemplo, 29,9/70,1 o 30,0/70,0) mostraron altas propiedades de barrera para oxígeno antes y después de la esterilización en retorta. Mientras tanto, los Ejemplos Comparativos en los que la relación mencionada anteriormente estaba fuera del intervalo mencionado anteriormente, mostraron bajas propiedades de barrera para el oxígeno después de la esterilización en retorta. Adicionalmente, como se muestra en el Ejemplo de Referencia 1, un aumento en el espesor de la capa o capas de barrera para gas potenciaba las propiedades de barrera para oxígeno incluso aunque no se añadiera el compuesto (A). Sin embargo, el aspecto después de la esterilización en retorta disminuyó en este caso.

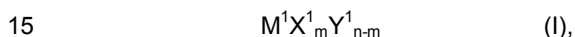
Aplicabilidad industrial

El producto estratificado de barrera para gas de la presente invención puede usarse eficazmente como material de envasado para alimentos, medicinas, equipo médico, piezas de máquinas y prendas de vestir, por ejemplo. Por encima de todo, se usa particularmente eficazmente para el envasado de alimentos, para lo cual se requieren propiedades de barrera para gas a alta humedad. Los ejemplos preferidos del uso del producto estratificado de barrera para gas de la presente invención incluyen una bolsa esterilizada en retorta.

REIVINDICACIONES

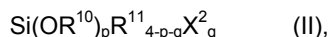
1. Un producto estratificado de barrera para gas que comprende:

- 5 una base; y
al menos una capa con propiedades de barrera para gas, estando la capa apilada sobre la base, donde la capa con propiedades de barrera para gas se forma de una composición que incluye un condensado hidrolizado de al menos un tipo de compuesto (L) que contiene un grupo característico hidrolizable, y un producto neutralizado de un polímero (X) que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido de ácido carboxílico,
10 el compuesto (L) incluye un compuesto (A) y un compuesto (B) que contiene Si al que está unido el grupo característico hidrolizable,
el compuesto (A) es al menos un tipo de compuesto expresado por la siguiente Fórmula (I):



- donde: M^1 denota uno cualquiera seleccionado entre Al, Ti y Zr; X^1 denota uno cualquiera seleccionado entre F, Cl, Br, I, OR^1 , R^2COO , $R^3COCH_2COR^4$, y NO^3 ;
 Y^1 denota uno cualquiera seleccionado entre F, Cl, Br, I, OR^5 , R^6COO , $R^7COCH_2COR^8$, NO_3 y R^9 ;
20 R^1 , R^2 , R^5 y R^6 denotan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, independientemente;
 R^3 , R^4 , R^8 y R^9 denotan cada uno un grupo alquilo, independientemente;
 n es igual a la valencia de M^1 ; y
 m denota un número entero de 1 a n .

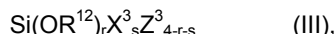
- 25 el compuesto (B) incluye al menos un tipo de compuesto expresado por la siguiente Fórmula (II):



- donde: R^{10} denota un grupo alquilo;
30 R^{11} denota un grupo alquilo, un grupo aralquilo, un grupo arilo o un grupo alquenoilo;
 X^2 denota un átomo de halógeno;
 p y q denotan cada uno un número entero de 0 a 4, independientemente; y
 $1 \leq p + q \leq 4$.

- 35 al menos parte del grupo $-COO-$ contenido en el grupo funcional del polímero (X) se neutraliza con un ión metálico que tiene una valencia de al menos dos,
el porcentaje del compuesto expresado por la Fórmula (II) en el compuesto (B) es de al menos el 80 % en moles, y la composición tiene una relación de [el número de moles de átomos M^1 derivados del compuesto (A)]/[el número de moles de átomos de Si derivados del compuesto (B)] en el intervalo de 0,1/99,9 a 30,0/70,0.

- 40 2. El producto estratificado de barrera para gas de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto (B) incluye adicionalmente al menos un tipo de compuesto expresado por la siguiente Fórmula (III)



- 45 donde: R^{12} denota un grupo alquilo;
 X^3 denota un átomo de halógeno;
 Z^3 denota un grupo alquilo sustituido con un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo carboxilo;
 r y s denotan cada uno un número entero de 0 a 3, independientemente; y
50 $1 \leq r + s \leq 3$, y

una relación de [el número de moles de átomos de Si derivados del compuesto expresado por la Fórmula (II)]/[el número de moles de átomos de Si derivados del compuesto expresado por la Fórmula (III)] en el intervalo de 99,5/0,5 a 80,0/20,0.

- 55 3. El producto estratificado de barrera para gas de acuerdo con la reivindicación 1, donde
la al menos una capa con las propiedades de barrera para gas tiene un espesor total de 1 μm o menor, y
el producto estratificado de barrera para gas tiene una permeabilidad al O_2 de 1,1 $cm^3/(m^2 \cdot día \cdot atm)$ o menor en una atmósfera de 20 °C y del 85 % de HR.

- 60 4. El producto estratificado de barrera para gas de acuerdo con la reivindicación 1, donde M^1 es Al.

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

6. El producto estratificado de barrera para gas de acuerdo con la reivindicación 1, donde una relación de [un peso del componente inorgánico derivado del compuesto (L)]/[un total de un peso del componente orgánico derivado del compuesto (L) y un peso del componente orgánico derivado del polímero (X)] está en el intervalo de 30,5/69,5 a 70,0/30,0.

7. El producto estratificado de barrera para gas de acuerdo con la reivindicación 1, donde el polímero (X) es al menos un tipo de polímero seleccionado entre ácido poliacrílico y ácido polimetacrílico.

8. El producto estratificado de barrera para gas de acuerdo con la reivindicación 1, donde al menos un 60 % en moles del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X) está neutralizado con el ión metálico.

9. El producto estratificado de barrera para gas de acuerdo con la reivindicación 1, donde el ión metálico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ión calcio, ión magnesio, ión bario, ión cinc, ión hierro e ión aluminio.

10. El producto estratificado de barrera para gas de acuerdo con la reivindicación 1, donde la capa con propiedades de barrera para gas tiene un ángulo de contacto con el agua de 20° o mayor.

11. El producto estratificado de barrera para gas de acuerdo con la reivindicación 1, donde la composición incluye un compuesto (P) diferente del compuesto (L) y el polímero (X), y el compuesto (P) contiene al menos dos grupos amino.

12. El producto estratificado de barrera para gas de acuerdo con la reivindicación 1, donde la composición incluye un compuesto (Q) diferente del compuesto (L) y el polímero (X), y el compuesto (Q) contiene al menos dos grupos hidroxilo.

13. Un método para producir un producto estratificado de barrera para gas que comprende las etapas de

(i) formar, sobre una base, una capa formada de una composición que incluye un polímero (X) y un condensado hidrolizado de un compuesto (L) que contiene un grupo característico hidrolizable;

(ii) poner en contacto la capa con una solución que contiene un ión metálico que tiene una valencia de al menos dos, donde,

el compuesto (L) incluye un compuesto (A) y un compuesto (B) que contiene Si al que está unido el grupo característico hidrolizable,

el compuesto (A) es al menos un tipo de compuesto expresado por la siguiente Fórmula (I):



donde: M^1 denota uno cualquiera seleccionado entre Al, Ti y Zr;

X^1 denota uno cualquiera seleccionado entre F, Cl, Br, I, OR^1 , R^2COO , $R^3COCH_2COR^4$, y NO^3 ;

Y^1 denota uno cualquiera seleccionado entre F, Cl, Br, I, OR^5 , R^6COO , $R^7COCH_2COR^8$, NO_3 y R^9 ;

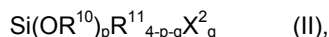
R^1 , R^2 , R^5 y R^6 denotan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, independientemente;

R^3 , R^4 , R^8 y R^9 denotan cada uno un grupo alquilo, independientemente;

n es igual a la valencia de M^1 ; y

m denota un número entero de 1 a n ,

el compuesto (B) incluye al menos un tipo de compuesto expresado por la siguiente Fórmula (II):



donde: R^{10} denota un grupo alquilo;

R^{11} denota un grupo alquilo, un grupo aralquilo, un grupo arilo o un grupo alqueniilo;

X^2 denota un átomo de halógeno;

p y q denotan cada uno un número entero de 0 a 4, independientemente; y

$1 \leq p + q \leq 4$.

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,

el porcentaje del compuesto expresado por la Fórmula (II) en el compuesto (B) es de al menos el 80 % en moles, y

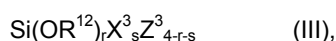
la composición tiene una relación de [el número de moles de átomos M^1 derivados del compuesto (A)]/[el número de moles de átomos de Si derivados del compuesto (B)] en el intervalo de 0,1/99,9 a 30,0/70,0.

14. El método de producción de acuerdo con la reivindicación 13, donde

la etapa (i) comprende las etapas de:

- 5 (i-a) preparar una solución (S) que incluye al menos un tipo de compuesto seleccionado entre el compuesto (A) y el condensado parcialmente hidrolizado del compuesto (A), y el compuesto (D) que contiene un grupo carboxilo y que tiene un peso molecular de 100 o menor;
 (i-b) preparar una solución (T) mezclando la solución (S) con al menos un tipo de compuesto seleccionado entre el compuesto (B) y el condensado parcialmente hidrolizado del compuesto (B);
 10 (i-c) formar, en la solución (T), un condensado hidrolizado de una pluralidad de compuestos que incluyen el compuesto (A) y el compuesto (B);
 (i-d) preparar una solución (U) mezclando el polímero (X) con la solución (T) que se ha sometido a la etapa (i-c); y
 (i-e) formar la capa recubriendo la base con la solución (U) y secándola.

15 15. El método de producción de acuerdo con la reivindicación 13, donde el compuesto (B) incluye adicionalmente al menos un tipo de compuesto expresado por la siguiente Fórmula (III)



- 20 donde: R^{12} denota un grupo alquilo;
 X^3 denota un átomo de halógeno;
 Z^3 denota un grupo alquilo sustituido con un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo carboxilo;
 r y s denotan cada uno un número entero de 0 a 3, independientemente; y
 25 $1 \leq r + s \leq 3$, y

una relación de [el número de moles de átomos de Si derivados del compuesto expresado por la Fórmula (II)]/[el número de moles de átomos de Si derivados del compuesto expresado por la Fórmula (III)] está en el intervalo de 99,5/0,5 a 80,0/20,0.

30 16. El método de producción de acuerdo con la reivindicación 13, donde se neutraliza al menos un 60 % en moles del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X) con el ión metálico en la etapa (ii).

35 17. El método de producción de acuerdo con la reivindicación 13 que comprende además la etapa de tratar con calor la capa a una temperatura de 120 °C a 240 °C, después de la etapa (i) y antes y/o después de la etapa (ii).