

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 468 222**

51 Int. Cl.:

**B65D 5/52** (2006.01)

**B65D 5/42** (2006.01)

**B32B 27/10** (2006.01)

**B32B 29/00** (2006.01)

**C08J 7/00** (2006.01)

**C08L 83/02** (2006.01)

**C08L 101/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2006 E 06729950 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 1870342**

54 Título: **Recipiente de papel**

30 Prioridad:

**25.03.2005 JP 2005087370**

**25.03.2005 JP 2005087371**

**30.03.2005 JP 2005096784**

**30.03.2005 JP 2005096786**

**31.03.2005 JP 2005101470**

**03.06.2005 JP 2005164318**

**03.06.2005 JP 2005164319**

**03.06.2005 JP 2005164320**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.06.2014**

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)**

**1621 SAKAZU**

**KURASHIKI-SHI, OKAYAMA 710-8622, JP**

72 Inventor/es:

**OSHITA, TATSUYA;**

**UEHARA, GOKI y**

**SHIBATA, MANABU**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 468 222 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

Recipiente de papel

5 **Campo de la técnica**

La presente descripción divulga un recipiente de papel que tiene unas propiedades de barrera frente a gases excelentes y una ventana a través de la cual los contenidos pueden comprobarse. La presente invención se refiere a un recipiente de papel que incluye una capa de papel, con el recipiente de papel teniendo unas propiedades de barrera frente a gases excelentes y una resistencia al calor que permite que el recipiente de papel sea resistente a un proceso de esterilización en autoclave. Estos recipientes de papel también son adecuados para el calentamiento en horno de microondas.

15 **Antecedentes de la técnica**

Los recipientes de papel conocidos convencionales con una ventana son, por ejemplo, los que se describen en el documento de patente 1, el documento de patente 2, y el documento de patente 3. Cada uno de los documentos de patente 1 a 3 describe un recipiente de papel con una capa de papel dotada con una parte recortada que está cubierta con un material transparente. En el documento de patente 1, no obstante, no hay descripción alguna acerca de un material de barrera frente a gases. Por otro lado, cada uno de los documentos de patente 2 y 3 describe que una parte recortada está cubierta con un material de barrera frente a gases. El material de barrera frente a gases que se describe en el documento de patente 2 es una película de plástico de orientación biaxial con deposición de óxido de metal, y ejemplos del material de barrera frente a gases que se describe en el documento de patente 3 incluyen películas de, por ejemplo, poli(alcohol vinílico) y un copolímero de acetato de vinilo - etileno saponificado, películas formadas mediante el revestimiento de, por ejemplo, tereftalato de polietileno, poliamida, poli(alcohol vinílico), o un copolímero de acetato de vinilo - etileno saponificado con poli(cloruro de vinilideno), y películas sometidas a deposición en fase de vapor de un material inorgánico, tal como óxido de silicio u óxido de aluminio.

Recientemente, no obstante, con un aumento en las aplicaciones de recipientes de papel en las que se requieren unas propiedades de barrera cada vez más altas, unas propiedades de barrera frente a gases lo bastante altas para tales aplicaciones no pueden obtenerse mediante películas de, por ejemplo, poli(alcohol vinílico) y un copolímero de acetato de vinilo - etileno saponificado, o películas formadas mediante el revestimiento de, por ejemplo, tereftalato de polietileno, poliamida, poli(alcohol vinílico), o un copolímero de acetato de vinilo - etileno saponificado con poli(cloruro de vinilideno). En las películas que se obtienen mediante deposición de vapor de un material inorgánico tal como óxido de silicio u óxido de aluminio sobre, por ejemplo, tereftalato de polietileno, poliamida, poli(alcohol vinílico), o un copolímero de acetato de vinilo - etileno saponificado, debido a que la capa de material inorgánico carece de flexibilidad, tienden a producirse defectos cuando estas se someten a flexión o impacto y las propiedades de barrera frente a gases pueden deteriorarse durante la producción o el transporte de los recipientes. Por consiguiente, no son satisfactorias en términos de productividad, y también carecen de fiabilidad como recipientes.

Un material laminado en el que se usa papel como un sustrato y una superficie que ha de encontrarse sobre el lado interno del recipiente o ambas superficies del mismo se laminan con polietileno de baja densidad que tiene, por ejemplo, adhesividad por calor y resistencia frente al agua se usa para un recipiente de papel. Cuando un recipiente de papel va a someterse a un proceso de esterilización en autoclave, se selecciona poliolefina resistente al calor tal como resina de polietileno de baja densidad lineal, resina de polietileno de alta densidad, o resina de polipropileno que tiene una alta resistencia al calor y adhesividad por calor en lugar del polietileno de baja densidad.

Además, un material laminado se describe en el documento de patente 4, en el que aluminio, revestimiento de óxido de aluminio, revestimiento de sílice, poliéster orientado metalizado, polipropileno orientado metalizado, poliéster orientado (habitualmente con aluminio) metalizado, polipropileno orientado metalizado (habitualmente con aluminio) metalizado, etileno / alcohol vinílico, o poli(alcohol vinílico) se incluye como una capa de barrera cuando se requiere que un recipiente de papel tenga unas propiedades de barrera frente a gases.

No obstante, cuando aluminio, revestimiento de óxido de aluminio, revestimiento de sílice, poliéster orientado metalizado, o polipropileno orientado metalizado se usa para una capa de barrera frente a gases, hay un problema por que debido a que la capa de barrera frente a gases no tiene a durabilidad lo bastante alta frente a flexión durante la formación de la misma, la capa de barrera frente a gases tiene escasa formabilidad y picaduras tienden a formarse durante la formación de los recipientes de papel para perjudicar las propiedades de barrera de la misma de manera considerable. Además, en el caso de usar aluminio, hay un problema por que cuando el recipiente de papel se desecha mediante, por ejemplo, incineración, queda aluminio y por lo tanto no es adecuado en términos de desechado. Además, también hay una desventaja por que los contenidos no pueden calentarse con un horno de microondas en el caso de un producto que incluye alimentos envasados en un recipiente de papel en el que se usa metal tal como aluminio.

Por otro lado, cuando se usa, por ejemplo, etileno / alcohol vinílico, etileno / alcohol vinílico que contiene poli(alcohol vinílico), o poli(alcohol vinílico), tiene un determinado grado de durabilidad frente a flexión pero las propiedades de

barrera frente a gases de los mismos se deterioran en la condición en húmedo. Por consiguiente, cuando este se somete a un proceso en una condición en húmedo con agua a alta temperatura, tal como un proceso en autoclave, las propiedades de barrera frente a gases tienden a no mostrarse de forma satisfactoria.

- 5 Tal como se ha descrito en lo que antecede, actualmente no existe recipiente de papel alguno que pueda someterse a un proceso en autoclave, que tenga una alta aptitud de procesamiento de formación y que tenga unas propiedades de barrera frente a gases lo bastante altas en diversas formas.

10 Convencionalmente, los aislantes de calor que contienen espuma de poliuretano se han usado como materiales de aislamiento de calor para refrigeradores y paneles de aislamiento para paredes aisladas para carcasas. Recientemente, no obstante, un aislante de calor de vacío que está compuesto por una película de material laminado de barrera frente a gases y un material de núcleo se usa como un mejor material que sustituye a los aislantes de calor que se han mencionado en lo que antecede. Principalmente, se usa una lámina de aluminio como un material de barrera frente a gases pero el aluminio es un buen conductor del calor. Por lo tanto se produce el fenómeno de que el calor se transfiere a través de la porción de aluminio de una película de material laminado, el decir, el denominado "puente térmico" y de ese modo se deteriora el rendimiento de aislamiento de calor.

20 Con el fin de solucionar el problema de puente térmico, hay intentos de reducir el espesor de la capa de metal y de usar un material de barrera frente a gases que tenga una capa de barrera frente a gases formada usando óxido de metal en lugar de metal. Dicho de otra forma, hay un método en el que se usa un material de barrera frente a gases que incluye una capa depositada como una capa de barrera frente a gases, donde la capa depositada se forma mediante deposición de vapor de metal tal como aluminio u óxido de metal tal como sílice o alúmina sobre la superficie de una película tal como una película de poliéster o una película de copolímero de etileno - alcohol vinílico. Por ejemplo, el documento de patente 5 describe un aislante de calor de vacío que incluye una capa de barrera frente a gases formada mediante deposición de vapor de aluminio sobre una película fabricada de resina de copolímero de etileno - alcohol vinílico.

30 No obstante, tienden a formarse picaduras en capas depositadas que se obtienen mediante el método de deposición en fase de vapor, y tienden a producirse defectos tales como picaduras en capas depositadas en la producción de películas de material laminado o el transporte de los productos. Como resultado, las propiedades de barrera frente a gases son escasas y no se muestran de forma estable, y de ese modo hay un problema en cuanto a la fiabilidad.

35 Con el fin de solucionar un problema de este tipo, el documento de patente 6 propone un aislante de calor de vacío que incluye un material de barrera frente a gases que tiene una capa de barrera frente a gases que está compuesta por resina y un compuesto estratificado inorgánico que se usa encima de una capa depositada formada de un compuesto de metal tal como alúmina que se ha depositado sobre una resina de sustrato. No obstante, las propiedades de barrera frente a gases de la misma aún no son lo bastante altas y el efecto de aislamiento de calor no puede mantenerse satisfactoriamente a lo largo de un periodo de tiempo prolongado.

40 Convencionalmente, los recipientes de vidrio que son excelentes en cuanto a su transparencia, estabilidad de almacenamiento, y la resistencia al calor se usan como recipientes de infusión. No obstante, los recipientes de vidrio tienen problemas ya que, por ejemplo, estos tienden a verse dañados por los impactos, son pesados, tienden a generar escamas de vidrio, y generan partículas finas insolubles. Los recipientes de plástico han llegado a usarse ampliamente como recipientes de infusión, debido a que estos solucionan esos problemas. Hay recipientes de infusión de plástico en forma de bolsa y aquellos en forma de botella.

50 Las bolsas de infusión en forma de bolsa se fabrican de, por ejemplo, resina de poliolefina tal como polietileno o resina de poli(cloruro de vinilo). No puede considerarse que la resina de poliolefina tenga unas propiedades de barrera frente a gases lo bastante altas y tiene un problema por que las soluciones de infusión tal como preparaciones de aminoácidos, preparaciones de glucosa, preparaciones de emulsión de grasa o soluciones de electrolito, con las que se cargan las bolsas de infusión, tienden a deteriorarse por gas tal como oxígeno. Debido a que la resina de poli(cloruro de vinilo) contiene aditivos tales como un plastificante y un estabilizante, existe el temor de la elución de la misma. Tal como se ha descrito en lo que antecede, hay un problema por que la resina de poliolefina tiene unas propiedades de barrera frente a gases malas.

55 Por consiguiente, cuando una solución de fármaco tal como el aminoácido que se ha mencionado en lo que antecede se encierra, el lado externo de una bolsa de infusión fabricada de, por ejemplo, poliolefina se envasó doblemente con una bolsa que tiene unas propiedades de barrera frente a gases que se han preparado por separado, es decir, con un material de envasado externo tal como una película de múltiples capas formadas usando resina de copolímero de etileno - alcohol vinílico y poli(cloruro de vinilideno) como materiales constituyentes, por ejemplo, una película de múltiples capas formada de una capa de poliéster / capa de copolímero de etileno - alcohol vinílico / capa de polipropileno no orientado (véase, por ejemplo, el documento de patente 7). No obstante, en el método en el que un material de envasado externo separado se usa, una vez que el material de envasado externo se abre, por ejemplo, para mezclar una solución de fármaco en el mismo, se pierde la estanqueidad frente al aire.

65 Por consiguiente, es necesario que el contenido del mismo se use en el plazo de un corto periodo de tiempo a continuación de lo anterior. Para tal uso, se desea que se impartan unas propiedades de barrera frente a gases a las

propias bolsas de infusión.

También se proponen métodos de impartir las propiedades de barrera frente a gases a las propias bolsas de infusión en, por ejemplo, el documento de patente 8 y el documento de patente 9. El documento de patente 8 describe una  
5 bolsa de infusión formada usando una resina de poliamida. No obstante, tal resina de poliamida no tiene unas propiedades de barrera lo bastante altas para las aplicaciones que requieren un alto grado de propiedades de barrera frente a gases y tiende a tener unas propiedades de barrera deterioradas cuando se está sometiendo a una esterilización por vapor a alta temperatura. El documento de patente 9 describe una bolsa de infusión cuya superficie exterior está dotada con una capa de material de revestimiento de barrera frente a gases formada sobre la misma,  
10 que a continuación se reviste con un protector. No obstante, la capa de barrera que se describe en el mismo, por ejemplo, sílice o alúmina depositada, tiene una mala flexibilidad. Por consiguiente, existen preocupaciones de que la bolsa se vea dañada durante el transporte o el manejo de la misma y se deterioren las propiedades de barrera. Además, cuando EVOH, PVA, o PVDC se somete a una esterilización por vapor a alta temperatura, las propiedades de barrera de los mismos se deterioran. Además, debido a que PVDC contiene cloro, ha de tenerse cuidado durante  
15 el desechado y la incineración del mismo.

Recientemente, los recipientes con una cubierta, cada uno de los cuales está compuesto por un miembro de cubierta y un vaso o bandeja que tiene una porción de pestaña, se usan con frecuencia como recipientes para conservar contenidos tales como productos alimentarios. En estos recipientes con una cubierta, no es necesario impartir propiedades de barrera frente a gas oxígeno solo a los recipientes tales como vasos o bandejas sino también a miembros de cubierta dependiendo del tipo de contenidos. Por lo tanto convencionalmente se ha propuesto usar, como un miembro de cubierta, un material laminado que incluye otra película laminada sobre una película con unas propiedades de barrera frente a gas oxígeno excelentes tales como una película formada de resina de poli(cloruro de vinilideno) (que se describe en lo sucesivo en el presente documento como "película de PVDC"), una película formada de un copolímero de etileno - alcohol vinílico (que se describe en lo sucesivo en el presente documento como "película de EVOH"), o una película depositada que tiene una capa depositada de un material inorgánico tal como sílice, alúmina, o aluminio sobre una película de sustrato (que se describe en lo sucesivo en el presente documento como "película depositada"). Por ejemplo, los documentos de patente 10, 11, y 12 describen un miembro de cubierta que incluye una película de PVDC, un miembro de cubierta que incluye una película de EVOH, y un miembro de cubierta que incluye una película depositada, respectivamente.  
20  
25  
30

Cuando una película de PVDC se usa para un miembro de cubierta, las propiedades de barrera frente a oxígeno de la misma pueden cumplir el rendimiento deseado a pesar de que esto también depende de los contenidos que van a envasarse en el recipiente con una cubierta. No obstante, cuando se desecha como desecho después de usarse como un miembro de cubierta, hay un problema ya que, por ejemplo, provoca que se regenere un gas venenoso tal como dioxina con la incineración y por lo tanto se ve perjudicada la idoneidad medioambiental.  
35

Además, cuando una película de EVOH se usa, esta muestra unas propiedades de barrera frente a oxígeno excelentes en una atmósfera de baja humedad. No obstante, hay un problema por que cuando la película de EVOH absorbe humedad, se deterioran las propiedades de barrera frente a oxígeno de la misma.  
40

Además, cuando se usa una película depositada, hay un problema en cuanto a la fiabilidad para las propiedades de barrera frente a gases, es decir, una capa depositada inorgánica que sirve como una capa de barrera frente a gases tiende a agrietarse y a tener unas propiedades de barrera frente a gases deterioradas. Las propiedades de barrera frente a gases pueden deteriorarse debido a, por ejemplo, grietas provocadas en un proceso de impresión o un proceso de laminación a través del cual un material laminado de múltiples capas se produce con una película depositada y otra película, o grietas provocadas en una capa de barrera frente a gases debido a las vibraciones durante el transporte cuando han de transportarse un número de recipientes con una cubierta, con unos recipientes respectivos con una cubierta estando apilados entre sí.  
45  
50

Se requiere que los recipientes de tubo de material laminado que se usan para envasar productos cosméticos, productos químicos, agentes farmacéuticos, artículos de aseo tales como pastas de dientes, y productos alimentarios tales como una pasta de mostaza y una pasta de rábano rústico verde tengan unas propiedades de retención de aroma y unas propiedades de barrera frente a gases excelentes. Por consiguiente, materiales laminados formados usando una película de resina que tiene una lámina de aluminio o una capa de aluminio depositada se usan con frecuencia convencionalmente. No obstante, debido a que el material laminado no puede hacerse transparente, el diseño de materiales de envasado está limitado. Además, debido a que es difícil ver los contenidos a través del mismo, no es fácil de comprobar, por ejemplo, el deterioro o la cantidad restante de los contenidos y además era inconveniente para sacar por aplastamiento la totalidad de los contenidos del mismo. Además, cuando los recipientes de tubo se usan como recipientes de envasado y, a continuación de lo anterior se desechan como desecho, debido a que queda aluminio, estos carecen de susceptibilidad de desechado y el aluminio restante daña los incineradores, lo que son problemas.  
55  
60

Los ejemplos de la película de barrera frente a gases que tiene transparencia y una excelente susceptibilidad de desechado incluyen una película depositada transparente que tiene una capa depositada formada de óxido inorgánico mediante un método de deposición en fase de vapor en vacío, una película formada usando resina de  
65

poli(cloruro de vinilideno), y una película formada usando un copolímero de etileno - alcohol vinílico. Estas películas también se usan para los recipientes de tubo de material laminado (véase, por ejemplo, los documentos de patente 13 y 14).

5 No obstante, las películas depositadas transparentes tienden a tener defectos tales como grietas provocadas en una capa depositada que sirve como una capa de barrera frente a gases en los procesos para fabricar un recipiente de tubo de material laminado, por ejemplo, un proceso de impresión y un proceso de laminación. Además, cuando los recipientes de tubo de material laminado se aplastan, también tienden a producirse defectos tales como grietas. Como resultado, la película depositada transparente tiene unas propiedades de barrera frente a gases malas.

10 La película formada usando resina de poli(cloruro de vinilideno) tiene un problema desde un punto de vista medioambiental debido a que cuando el recipiente de tubo de material laminado se usa como un recipiente de envasado y, a continuación, se incinera como desecho, puede generarse un gas perjudicial tal como dioxina.

15 El copolímero de etileno - alcohol vinílico es una película de barrera excelente desde la totalidad de los puntos de vista de las propiedades de barrera frente a gases, la transparencia, y la respetuosidad con el medioambiente. No obstante, el copolímero de etileno - alcohol vinílico tiene un problema por que cuando absorbe humedad, las propiedades de barrera frente a gases del mismo se deterioran.

20 Convencionalmente, el envasado al vacío se caracteriza por que cada uno de los contenidos tales como mazorcas de maíz, hojas de té, granos de café, carne, pescado, y confitería están encerrados en un artículo de tipo bolsa y, a continuación, el interior del mismo se desgasifica bajo una presión reducida se ha empleado ampliamente como un método efectivo para prevenir cambios químicos y cambios microbianos de los contenidos para conservar los mismos durante un periodo de tiempo prolongado. A pesar de que la esterilización por calor se lleva a cabo después del envasado al vacío en muchos casos, otro método también puede emplearse en el que los contenidos se envasan al vacío en un estado estéril y no se someten a una esterilización por calor. En ambos casos de llevar a cabo y de no llevar a cabo una esterilización por calor, con el fin de evitar los cambios microbianos y cambios químicos durante un periodo de tiempo prolongado después del envasado al vacío, es necesario que el interior del material de envasado tenga una concentración de oxígeno alta, y por lo tanto un material que tiene unas propiedades de barrera frente a gases altas y puede cambiar su forma con facilidad de acuerdo con el contorno de los productos alimentarios se usa como un material para el envasado al vacío.

Tales materiales para el envasado al vacío que tienen unas propiedades de barrera frente a gases altas que se han usado hasta la fecha incluyen materiales laminados, cada uno de los cuales tiene, como una capa de barrera frente a gases, una capa de resina de poli(cloruro de vinilideno), una capa de copolímero de acetato de vinilo - etileno saponificado (EVOH), una capa de lámina de aluminio, o una capa depositada formada de, por ejemplo, óxido de silicio u óxido de aluminio. No obstante, la totalidad de los materiales laminados tienen los problemas que se describen en lo sucesivo y no son satisfactorios como materiales para el envasado al vacío. Recientemente, hay una tendencia a abstenerse de usar los materiales laminados que incluyen una capa de lámina de aluminio y los que incluyen una capa de resina de poli(cloruro de vinilideno) en consideración del medio ambiente. El material laminado que contiene lámina de aluminio y el material laminado que incluye una capa de resina de poli(cloruro de vinilideno) tienen los siguientes problemas, respectivamente. Cuando el material laminado que contiene lámina de aluminio se incinera después de su uso, la lámina de aluminio queda como un residuo. Cuando el material laminado que incluye una capa de resina de poli(cloruro de vinilideno) se incinera después de su uso, puede generarse un compuesto perjudicial que contiene cloro. Además, los siguientes problemas también se han destacado. Es decir, el material laminado que incluye una capa de lámina de aluminio no es transparente y por lo tanto no permite que el estado de los contenidos se compruebe o no permite que se use un detector de metales para la inspección de los contenidos.

50 Un material laminado que incluye, como una capa de barrera frente a gases, una capa depositada formada mediante deposición de vapor de un óxido inorgánico tal como óxido de aluminio u óxido de silicio sobre una película de sustrato es transparente y tiene unas propiedades de barrera frente a gases excelentes. No obstante, se generan grietas y picaduras en la capa depositada debido a la deformación del material de envasado que se produce durante el envasado al vacío y de ese modo las propiedades de barrera frente a gases del mismo se deterioran. Dicho de otra forma, se producen defectos tales como grietas y picaduras en la capa depositada debido a la deformación del material de envasado que se produce de acuerdo con el contorno de los contenidos, o debido a la flexión en el límite entre una porción sellada por calor y una porción que entra en contacto con los contenidos. Además, esto también tiene problemas porque se producen grietas y picaduras en la capa depositada para deteriorar las propiedades de barrera frente a gases del mismo debido a la expansión y contracción provocadas durante un procesamiento de esterilización por calor así como choque y la flexión provocados durante el manejo de los productos envasados. Por consiguiente, hay intentos para mejorar la resistencia frente a grietas y la resistencia a picaduras proporcionando adicionalmente una capa de resina sobre una capa depositada. No obstante, el efecto de mejora del mismo no es satisfactorio y el uso del mismo como una bolsa de envasado al vacío está limitado en la actualidad. Un material laminado que incluye, como una capa de barrera frente a gases, una capa de copolímero de acetato de vinilo - etileno saponificado (EVOH) es excelente en cuanto a las propiedades de barrera frente a gases pero tiene un problema porque las propiedades de barrera frente a gases se deterioran mediante el proceso de esterilización por calor a continuación del envasado al vacío.

El envasado al vacío que se lleva a cabo tal como se ha descrito en lo que antecede prolonga la vida en almacenamiento de los contenidos, productos alimentarios. No obstante, si los contenidos son productos alimentarios que contienen sólidos, la bolsa de envasado se deforma de acuerdo con los contornos de los productos alimentarios y también se dobla en el límite entre la porción sellada por calor y una porción que se encuentra en contacto con los productos alimentarios, y de ese modo se deterioran las propiedades de barrera frente a gases, lo que da como resultado una vida en almacenamiento más corta de los productos alimentarios. En la actualidad, aún no existen bolsas de envasado que hayan solucionado los problemas que afectan al medio ambiente y la seguridad que se han resaltado recientemente y han solucionado los problemas que se han mencionado en lo que antecede que acompañan al envasado al vacío.

Convencionalmente, agentes líquidos tales como, por ejemplo, detergentes líquidos, champús y acondicionadores, bebidas líquidas tales como refrescos, así como productos alimentarios líquidos o fluidos se envasan en recipientes rígidos tales como botellas de vidrio, latas de metal, o botellas de plástico. No obstante, tales recipientes dan como resultado un coste de materiales de envasado elevado y tienen una mala susceptibilidad de desecho debido a que los materiales de envasado no pueden reducirse en volumen en el momento del desecho. Por consiguiente, bolsitas de película de plástico con una parte de boquilla formada en una superficie de sellado se usan ampliamente como recipientes de peso ligero, económicos, sencillos y simples que se usan para el envasado recientemente. Los recipientes de bolsita con una boquilla incluyen aquellos de tipo erguido (figura 1) y de tipo almohadilla (figura 2).

La película de plástico y la estructura de capas que van a emplearse para una bolsita con una boquilla pueden seleccionarse de acuerdo con las propiedades de los contenidos que van a envasarse en la bolsita. Por ejemplo, una película laminada con una estructura de dos capas puede usarse para una bolsita que se requiere que se produzca con un bajo coste, tal como una bolsa de envasado para una recarga de detergente. No obstante, cuando los contenidos que se requiere que tengan estabilidad de almacenamiento, tal como bebidas, condimentos, y alimentos envasados en bolsitas van a envasarse, es preferible usar una película laminada con por lo menos tres capas que incluyen una capa de barrera formada de una película dotada con lámina de aluminio o una capa depositada inorgánica, una película de resina de barrera frente a gases, o una película que se obtiene mediante el revestimiento de una cualquiera de ellas.

Con respecto a un método de impartir unas propiedades de barrera frente a gases a bolsitas que incluyen una bolsita con una boquilla, se ha propuesto una bolsa de envasado formada usando una resina de poliamida (véase, por ejemplo, el documento de patente 8). No obstante, la resina de poliamida tal como se ha descrito en lo que antecede no tiene unas propiedades de barrera lo bastante altas para las aplicaciones que requieren un alto grado de propiedades de barrera frente a gases y tienden a tener unas propiedades de barrera deterioradas cuando se están sometiendo a un proceso de esterilización en autoclave. Además, hay un problema por que por ejemplo, el cloruro de vinilideno o el poliácrlonitrilo pueden volverse una fuente de sustancia perjudicial en el momento del desecho y la incineración. A pesar de que las láminas de metal son excelentes en cuanto a las propiedades de barrera frente a gases, tienen problemas porque no permiten que los contenidos se vean a través del material de envasado que va a comprobarse, estas no permiten que se use un detector de metales para la inspección, y son medioambientalmente indeseables debido a que es difícil separar una capa de metal de otras capas para su desecho después de su uso y por lo tanto han de tratarse como un incombustible. Además, se propuso el uso de una película de plástico que tiene una capa depositada de óxido inorgánico tal como una capa depositada de óxido de aluminio o una capa depositada de óxido de silicio. Una capa depositada de óxido inorgánico es una película delgada con un espesor de hasta 800 Å, tiene transparencia, y no provoca problema medioambiental alguno debido a que se trata de la misma forma que en el caso de la tinta de impresión y por lo tanto no requiere separarse para la incineración.

No obstante, cuando estas películas se doblan o reciben un impacto accidentalmente durante el envasado de los contenidos o la distribución, la parte fijada a la boquilla o la porción sellada por calor de un cuerpo de bolsita de boquilla, en especial una porción de borde de la misma, puede dañarse y la capa depositada de óxido inorgánico puede agrietarse, lo que da lugar a deterioros en las propiedades de barrera frente a gases y las propiedades de barrera frente a vapor. Con el fin de prevenir que se produzcan grietas, se están realizando diversos estudios acerca del revestimiento de resina o el material laminado de película para servir como una capa protectora sobre una superficie o ambas superficies de la película depositada de óxido inorgánico. Además, de forma similar al caso en el que, por ejemplo, la esterilización por cocción en autoclave que se lleva a cabo después del envasado de los contenidos provoque un aumento de la presión interna, la capa depositada de óxido inorgánico también puede agrietarse en las proximidades de la porción sellada para formar una bolsa. No obstante, debido a su flexibilidad, no puede prevenirse que una bolsa de envasado formada de un material laminado de película se doble durante el envasado de los contenidos o la distribución, o no puede prevenir que se produzca tensión debido un cambio en la presión interna durante la cocción de esterilización. De este modo existen desventajas de se produzca un daño en la parte fijada a la boquilla o la porción sellada por calor de un cuerpo de bolsita de boquilla, en especial una porción de borde de la misma, lo que da como resultado el deterioro en las propiedades de barrera frente a gases del recipiente.

El documento JP2003222719 divulga la formación de un material laminado que incluye una capa de papel, una capa de barrera, y una capa sellante mediante lo cual un recipiente se forma mediante la laminación de estas tres capas

de forma conjunta. El documento JP2003222719 no describe, ni sugiere, la capa de barrera frente a gases específica de la presente invención. En particular el documento JP2003222719 no divulga un material laminado de barrera frente a gases que comprende una capa de barrera frente a gases y un sustrato laminados de forma conjunta, de acuerdo con las presentes reivindicaciones. Inevitablemente, el documento JP2003222719 no divulga un recipiente de papel para autoclave donde una capa de papel se lamina con ese material laminado de barrera frente a gases.

El documento JP2003292713 divulga una película de barrera frente a gases en la que un material compuesto de barrera frente a gases se dispone en capas sobre un sustrato y el sustrato puede consistir en un material tal como una hoja de papel o una película de tereftalato de polietileno. El documento JP2003292713 no divulga ni sugiere un material laminado de barrera frente a gases que incluye una capa de barrera frente a gases y un sustrato estratificados de forma conjunta, donde tal material laminado a continuación se lamina adicionalmente con una capa de papel.

Documento de patente 1 JP 10(1998)-194273 A  
 Documento de patente 2 JP 2003-054537 A  
 Documento de patente 3 JP 11(1999)-227752 A  
 Documento de patente 4 JP 11(1999)-508502 A  
 Documento de patente 5 JP 10(1998)-122477 A  
 Documento de patente 6 JP 11(1999)-257574 A  
 Documento de patente 7 JP 09(1997)-262943 A  
 Documento de patente 8 JP 2001-328681 A  
 Documento de patente 9 JP 2005-040489 A  
 Documento de patente 10 JP 57(1982)-030745 B  
 Documento de patente 11 JP 09(1997)-239911 A  
 Documento de patente 12 JP 2005-8160 A  
 Documento de patente 13 JP 11(1999)-129380 A  
 Documento de patente 14 JP 07(1995)-308994 A

### Divulgación de la invención

Un objeto de la presente invención es la provisión de un recipiente de papel para autoclave que puede someterse a un proceso en autoclave y tiene una aptitud de procesamiento de formación excelente y unas propiedades de barrera frente a gases excelentes.

A pesar de que no es parte de la presente invención, la presente divulgación divulga un recipiente de papel con una ventana tal como se muestra en, por ejemplo, las figuras 1 y 2, en el que la capa de papel tiene una parte recortada, la parte recortada está cubierta con un material laminado de barrera frente a gases, y el material laminado de barrera frente a gases incluye un sustrato y una capa de barrera frente a gases laminada sobre por lo menos una superficie del sustrato, donde la capa de barrera frente a gases está formada de una composición que contiene un polímero que tiene por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido carboxílico, y grupos -COO- contenidos en el por lo menos un grupo funcional se neutralizan por lo menos en parte con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más.

Dicho de otra forma, la presente divulgación divulga un recipiente de papel que tiene una ventana, donde en un recipiente de papel formado de un material laminado que incluye por lo menos una capa de papel, la capa de papel tiene una parte recortada, la parte recortada está cubierta con un material laminado de barrera frente a gases, el material laminado de barrera frente a gases incluye un sustrato y una capa de barrera frente a gases laminada sobre por lo menos una superficie del sustrato. La capa de barrera frente a gases está formada de una composición que contiene un polímero que tiene por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido carboxílico, y grupos -COO- contenidos en el por lo menos un grupo funcional se neutralizan por lo menos en parte con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más.

Los inventores de la presente invención realizaron estudios diligentes para conseguir el objeto que se ha mencionado en lo que antecede y como resultado, estos encontraron lo sucesivo para completar la presente invención. Es decir, es posible proporcionar un recipiente de papel para autoclave que puede someterse a un proceso en autoclave y tiene una aptitud de procesamiento de formación excelente y unas propiedades de barrera frente a gases excelentes mediante el empleo de una capa de barrera frente a gases en un recipiente de papel que incluye por lo menos una capa de papel, una capa de poliolefina resistente al calor y un material laminado de barrera frente a gases, tal como se define en las reivindicaciones.

Dicho de otra forma, un aspecto de la presente invención se refiere a un recipiente de papel para autoclave, donde en un recipiente de papel que incluye por lo menos una capa de papel, una capa de poliolefina resistente al calor y una capa de barrera frente a gases incluida en un material laminado de barrera frente a gases, tal como se define en las reivindicaciones, la capa de barrera frente a gases está formada de una composición que contiene un polímero que tiene por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido

carboxílico, y grupos -COO- contenidos en el por lo menos un grupo funcional se neutralizan por lo menos en parte con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más.

### Breve descripción de los dibujos

- 5 La figura 1 es una vista en perspectiva que muestra una realización del recipiente de papel con una ventana de acuerdo con la presente divulgación.  
 La figura 2 es una vista en sección transversal de una parte principal que muestra una realización del recipiente de papel con una ventana de acuerdo con la presente divulgación.
- 10 La figura 3 es una vista en sección transversal que muestra una realización del aislante de calor de vacío de acuerdo con la presente invención.  
 La figura 4 es una vista en sección transversal que muestra otra realización del aislante de calor de vacío de acuerdo con la presente invención.  
 La figura 5 es una vista en sección transversal que muestra otra realización del aislante de calor de vacío.
- 15 La figura 6 es una vista frontal que muestra una realización de la bolsa de infusión de acuerdo con la presente invención.  
 La figura 7 es un diagrama que muestra una realización (en forma erguida) de una bolsita con una boquilla de acuerdo con la presente invención.  
 La figura 8 es un diagrama que muestra una realización (en forma de almohadilla) de una bolsita con una boquilla de acuerdo con la presente invención.
- 20

### Descripción de las realizaciones preferibles

- 25 En lo sucesivo en el presente documento, se describen realizaciones de la presente invención. En la siguiente descripción, pueden describirse compuestos específicos como ejemplos de sustancias que muestran funciones específicas, si bien la presente invención no está limitada a esto. Además, los materiales que se describen como ejemplos pueden usarse de manera individual o en combinación a menos que se especifique lo contrario.

- 30 En la presente divulgación, en un recipiente de papel formado de un material laminado que incluye por lo menos una capa de papel, la capa de papel tiene una parte recortada, y la parte recortada está cubierta con un material laminado de barrera frente a gases. La presente invención se caracteriza por que la capa de barrera frente a gases incluida en el material laminado de barrera frente a gases es una capa de barrera frente a gases específica. A pesar de que los detalles se describirán posteriormente, esta capa de barrera frente a gases específica también puede indicarse en lo sucesivo como "capa de barrera frente a gases de la presente invención". Además, también se describirá posteriormente con detalle que un material laminado que incluye la capa de barrera frente a gases específica laminada sobre por lo menos una superficie de un sustrato también puede indicarse como "material laminado de barrera frente a gases de la presente invención".

- 40 En primer lugar, se describe un recipiente de papel que va a usarse para un recipiente de papel con una ventana de la presente divulgación. El tipo del recipiente de papel no está particularmente limitado. Los ejemplos del mismo incluyen recipientes de papel de tipo de parte superior inclinada, de tipo brick, de tipo paralelepípedo rectangular, y de tipo cono circular de un único tipo de cartón, recipientes de papel de tipo vaso, recipientes de papel de tipo espiral y recipientes de papel de tipo de moldeo con pieza insertada.

- 45 Los ejemplos del material laminado que incluye por lo menos una capa de papel que se usa para el recipiente de papel de la presente invención incluyen: capa de poliolefina (PO) / capa de papel / capa de PO / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / capa de papel / capa de PO / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de PO / capa de polímero que contiene grupo hidroxilo, capa de PO / capa de papel / capa de PO / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de PO / capa de poliéster, capa de PO / capa de papel / capa de PO / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de PO / capa de poliamida, capa de PO / capa de papel / capa de PO / capa de polipropileno de orientación biaxial (OPP) / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / capa de papel / capa de PO / capa de OPP / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de PO / capa de polímero que contiene grupo hidroxilo, capa de PO / capa de papel / capa de PO / capa de OPP / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de PO / capa de poliéster, capa de PO / capa de papel / capa de PO / capa de OPP / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de PO / capa de poliamida, capa de papel / capa de PO / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / capa de papel / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de PO / capa de polímero que contiene grupo hidroxilo, capa de PO / capa de papel / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de PO / capa de poliéster, capa de papel / capa de PO / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de PO / capa de poliamida, capa de PO / capa de papel / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de PO / capa de polímero que contiene grupo hidroxilo, capa de PO / capa de papel / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de PO / capa de poliéster, capa de papel / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de PO / capa de poliamida, material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de papel / capa de PO, material laminado que
- 60
- 65

5 incluye capa de barrera frente a gases / capa de papel / capa de PO / polímero que contiene grupo hidroxilo, material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de papel / capa de PO / capa de poliéster, y material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de papel / capa de PO / capa de poliamida. El material laminado que se ha mencionado en lo que antecede que incluye una capa de barrera frente a gases abarca  
 5 uno formado de una capa de barrera frente a gases sola. Una capa de adhesivo puede proporcionarse de forma adecuada entre capas. Los materiales laminados y las capas respectivas que se han mencionado en lo que antecede se describen en lo sucesivo con más detalle.

10 La capa de papel del material laminado que incluye la capa de papel es una capa para mantener las propiedades de retención de forma cuando un recipiente se forma de la misma. Cuando esta se usa para un recipiente para bebidas, se requieren propiedades especiales tales como resistencia frente al agua y resistencia frente al aceite además de las propiedades generales que son necesarias para un recipiente rígido. En general pueden usarse, por ejemplo, una cartulina blanca, cartón manila, papel para cajas de cartón de leche, papel para vasos o papel marfil.

15 Puede usarse para las capas de poliolefina (PO) que se han mencionado en lo que antecede una seleccionada de entre o una resina que está compuesta por, por lo menos, dos seleccionadas de entre resinas tales como polietileno de baja densidad, polietileno de media densidad, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal), polipropileno, un copolímero de etileno - acetato de vinilo, un copolímero de etileno -  $\alpha$  olefina, un ionómero, un copolímero de etileno - ácido acrílico, un copolímero de etileno - acrilato de metilo, un copolímero  
 20 de etileno - ácido metacrílico, y un copolímero de etileno - propileno, o una hoja que se obtiene al darle forma de película. Estas capas de poliolefina pueden ser o bien unas orientadas o bien unas no orientadas. Capas de poliolefina preferibles son resinas de polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal), y polipropileno, o unas hojas que se obtienen al darles la forma de películas. Cuando el recipiente de papel con una ventana de la presente divulgación se somete a un proceso en autoclave, un polipropileno o polietileno de  
 25 baja densidad de cadena recta (lineal) es preferible. Desde el punto de vista de la facilidad del proceso de formación, es preferible que la totalidad de las capas de PO de los materiales laminados que se han descrito en lo que antecede estén formadas de polietileno de baja densidad no orientado, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) no orientado, o polipropileno no orientado, y en particular las capas de PO desechadas como las capas lo más externas y las capas lo más internas de los materiales laminados que se han descrito en lo que antecede estén  
 30 formadas de polietileno de baja densidad no orientado, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) no orientado, o polipropileno no orientado.

Además, cuando el recipiente de papel con una ventana de la presente divulgación se somete a un proceso en autoclave, la totalidad de las capas de PO se forman preferiblemente de polietileno de baja densidad de cadena  
 35 recta o polipropileno desde el punto de vista de la resistencia al calor y, además, estas se forman preferiblemente de polietileno de baja densidad de cadena recta no orientado o polipropileno no orientado y más preferiblemente de polipropileno no orientado desde el punto de vista de la facilidad del proceso de formación.

El método de formación de una capa de poliolefina (PO) que va a emplearse en el presente documento puede ser,  
 40 por ejemplo, un método de unión de una película de poliolefina no orientada o una película de poliolefina orientada que se ha preparado de antemano y una película que forma otra capa una a otra mediante, por ejemplo, un bien conocido proceso de laminación en seco, proceso de laminación en húmedo, o proceso de laminación de masa fundida en caliente, o un método de formación de una capa de poliolefina sobre una película que forma otra capa mediante, por ejemplo, un bien conocido método de extrusión por boquilla en T. Además, una capa de adhesivo  
 45 puede desecharse entre una capa de poliolefina y otra capa si es necesario. La capa de adhesivo se forma usando, por ejemplo, un agente de revestimiento de anclaje, un adhesivo o una resina adhesiva. Desde los puntos de vista de, por ejemplo, la resistencia mecánica, la resistencia frente a impacto y la resistencia frente a perforación, el espesor de la capa de polipropileno se encuentra preferiblemente en el intervalo de 10 a 200  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente en el intervalo de 20 a 150  $\mu\text{m}$ .

50 Los ejemplos del material laminado que incluye una capa de barrera frente a gases, es decir, el material laminado que incluye una capa de barrera frente a gases que se emplea para la parte que no es la parte recortada de la capa de papel, incluyen una capa de barrera frente a gases sola tal como una capa formada de lámina de aluminio, una capa depositada formada de óxido de silicio, una capa depositada formada de óxido de aluminio, una capa formada  
 55 de poli(alcohol vinílico), una capa formada de un copolímero de acetato de vinilo - etileno saponificado, o una capa de barrera frente a gases de la presente invención, un material laminado que está compuesto por estas capas de barrera frente a gases, un material laminado que incluye una capa de barrera frente a gases que tiene, por ejemplo, una capa depositada formada de óxido de silicio, una capa depositada formada de óxido de aluminio, o una capa formada de poli(alcohol vinílico) sobre por lo menos una superficie de un sustrato y un material laminado de barrera  
 60 frente a gases de la presente invención. Una capa de adhesivo puede proporcionarse de forma adecuada entre el sustrato y una capa de barrera frente a gases. El sustrato que va a usarse en el presente documento puede ser el mismo que el usado para el material laminado de barrera frente a gases de la presente invención.

Preferiblemente, el material laminado que incluye una capa de barrera frente a gases es una capa de barrera frente  
 65 a gases de la presente invención desde los puntos de vista de, por ejemplo, las propiedades de barrera frente a gases, la aptitud de procesamiento y la resistencia frente a impacto. Más preferiblemente, este incluye la misma

capa de barrera frente a gases que la incluída en el material laminado de barrera frente a gases con el que está cubierta la parte recortada tal como se describe posteriormente. Cuando la capa de barrera del recipiente de papel es idéntica al material laminado de barrera frente a gases con el que está cubierta la parte recortada de la capa de papel, el recipiente con una ventana es fácil de producir. Por ejemplo, después de que un material laminado formado de capa de polietileno (PE) / capa de papel / capa de PE se produzca mediante el proceso de laminación por extrusión de antemano, una parte recortada se proporciona en un lugar predeterminado. Por otro lado, un material laminado de barrera frente a gases de la presente invención se lamina mediante el método que se describe posteriormente para producir un material laminado formado de capa de PE / material laminado de barrera frente a gases de la presente invención / capa de PE. A continuación de lo anterior, ambos se laminan de forma conjunta y de este modo puede producirse un material laminado para un recipiente de papel con una ventana.

La siguiente descripción se dirige a un material laminado que incluye el material laminado de barrera frente a gases de la presente invención con el que está cubierta la parte recortada de la capa de papel. El material laminado que incluye un material laminado de barrera frente a gases con el que está cubierta la parte recortada de la capa de papel puede proporcionarse con el fin de permitir que los contenidos se comprueben recortando una parte del material laminado de un recipiente de papel, es decir, una capa de papel o una capa que incluye una capa de papel y otra capa de las capas que componen el material laminado tal como se ha descrito en lo que antecede, o este puede proporcionarse para unirse a partir del lado externo del recipiente o / y el lado interno del recipiente con el fin de cubrir la parte recortada de la capa de papel. Preferiblemente, el material laminado que incluye un material laminado de barrera frente a gases se proporciona como una parte del material laminado que compone el recipiente de papel.

La siguiente descripción se dirige a un material laminado que incluye un material laminado de barrera frente a gases, que se une a partir del lado externo del recipiente y / o el lado interno del recipiente con el fin de cubrir la parte recortada de la capa de papel. En el presente caso, el material laminado de barrera frente a gases se une preferiblemente con una capa de adhesivo formada de poliolefina que se proporciona para una superficie o ambas superficies del mismo. La capa de adhesivo formada de poliolefina que se proporciona para una superficie o ambas superficies del material laminado de barrera frente a gases no está limitada con la condición de que esta pueda estar unida térmicamente a una capa de poliolefina provista para la capa externa y / o la capa interna del recipiente de papel lo bastante fuerte hasta un punto que evite que se filtren los contenidos. Preferiblemente, esta es una capa de adhesivo compatible con la capa de poliolefina provista para la capa interna del recipiente de papel. Esta capa de adhesivo que va a usarse puede seleccionarse de forma adecuada de acuerdo con el tipo de la capa de poliolefina provista para la capa externa y / o la capa interna del recipiente de papel.

Los ejemplos específicos del material laminado que incluye un material laminado de barrera frente a gases con el que está cubierta la parte recortada de la capa de papel incluyen un material laminado formado de capa de poliolefina / material laminado de barrera frente a gases / capa de poliolefina y un material laminado formado de un material laminado de barrera frente a gases / capa de olefina. Una capa de adhesivo puede proporcionarse de forma adecuada entre la capa de olefina y el material laminado de barrera frente a gases. Los ejemplos de la capa de olefina incluyen las mismas capas de olefina que se indican como ejemplos en la descripción del material laminado que incluye una capa de papel. Olefinas preferibles que pueden usarse para la capa de olefina son poliolefina de baja densidad no orientada, poliolefina de baja densidad de cadena recta no orientada, y polipropileno no orientado.

Una capa de adhesivo formada de una capa de resina que puede unirse térmicamente con la capa de poliolefina puede formarse sobre una superficie o ambas superficies del material laminado de barrera frente a gases de la presente invención mediante el uso de forma adecuada, por ejemplo, del bien conocido método de extrusión por boquilla en T o proceso de laminación en seco. Además también puede usarse, por ejemplo, un agente de revestimiento de anclaje si es necesario. Además, la hoja de sellado puede producirse usando, por ejemplo, un bien conocido método de coextrusión. El espesor de la hoja de sellado es preferiblemente de 20 a 150  $\mu\text{m}$  desde los puntos de vista de, por ejemplo, la resistencia mecánica, la resistencia frente a impacto y la resistencia frente a perforación.

Cuando el material laminado que incluye un material laminado de barrera frente a gases de la presente invención se coloca para cubrir la parte recortada de la capa de papel a partir del lado interno del recipiente, una hoja protectora puede proporcionarse además para cubrir el material laminado. La hoja protectora está formada de una capa de resina térmicamente adhesiva y sirve para proteger el material laminado que incluye el material laminado de barrera frente a gases, con el que está cubierta la parte recortada, de los contenidos de tal modo que el material laminado no entra en contacto con los contenidos. Esta hoja protectora tampoco está limitada, con la condición de que esta pueda estar unida térmicamente a la capa de resina térmicamente adhesiva provista como la capa interna del recipiente de papel lo bastante fuerte hasta un punto que evite que permeen los contenidos el material laminado. Una hoja protectora preferible, por supuesto, es una compatible con la capa de resina térmicamente adhesiva provista como la capa interna del recipiente de papel.

Por consiguiente, la hoja protectora que va a usarse también puede seleccionarse de forma adecuada de acuerdo con el tipo de la capa de resina térmicamente adhesiva provista como la capa interna del recipiente de papel de acuerdo con la capa de adhesivo del material laminado. Una capa de resina térmicamente adhesiva que se indica

como un ejemplo que puede usarse para la capa de adhesivo del material laminado, es decir, una seleccionada de entre o una resina que está compuesta por, por lo menos, dos seleccionadas de entre resinas tales como polietileno de baja densidad, polietileno de media densidad, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal), polipropileno, un copolímero de etileno - acetato de vinilo, un copolímero de etileno -  $\alpha$  olefina, un ionómero, un copolímero de etileno - ácido acrílico, un copolímero de etileno - acrilato de metilo, un copolímero de etileno - ácido metacrílico, y un copolímero de etileno - propileno, o una hoja que se obtiene al darle forma de película puede usarse para la hoja protectora. Un espesor adecuado de la capa de resina térmicamente adhesiva, la hoja protectora, es de 50 a 220  $\mu\text{m}$ .

Además, cuando la hoja protectora se une térmicamente con la capa de adhesivo provista en el lado del contenido del material laminado, es necesario por supuesto que la hoja protectora pueda unirse térmicamente con la capa de adhesivo provista en el lado del contenido del material laminado lo bastante fuerte hasta un punto que evite que la hoja protectora se separe de la misma. Las hojas protectoras preferibles son las compatibles con la capa de adhesivo provista en el lado del contenido de la hoja de sellado. Además, cada una de la capa de resina térmicamente adhesiva que va a proporcionarse como la capa interna del recipiente de papel, la capa de adhesivo formada sobre el material laminado, y la capa de resina térmicamente adhesiva que va a formarse como la hoja protectora pueden seleccionarse de forma adecuada de acuerdo con los contenidos o funciones requeridas.

Cuando el material laminado que contiene una capa de papel simplemente se recorta, un extremo de la capa de papel aparece en la parte recortada. Cuando el extremo entra en contacto con la parte exterior del recipiente, el recipiente de papel se ve dañado por el extremo de la capa de papel. Por otro lado, cuando el extremo entra en contacto con los contenidos del recipiente, los contenidos de agua permean a partir del extremo de la capa de papel. Por consiguiente, es preferible que el extremo de la capa de papel se revista con, por ejemplo, resina. Por ejemplo, el siguiente método puede emplearse como un método específico de revestimiento del extremo de la capa de papel. Es decir, el papel está dotado con una parte recortada de antemano, y un material laminado que está compuesto por capa de polietileno (PE) / capa de papel / capa de PE se produce mediante el proceso de laminación por extrusión. El material laminado se presiona antes de que el PE se solidifique, y de ese modo la parte recortada de la capa de papel permite que una capa de PE se una con la capa de PE que se encuentra sobre el lado opuesto a esto con respecto a la capa de papel. A continuación de lo anterior, la capa de PE / capa de PE de la parte recortada de la capa de papel se recorta de una forma tal como para evitar que aparezca el extremo de la capa de papel. De este modo, puede producirse una parte de ventana en la que el extremo de la capa de papel no está expuesto. De forma similar, también puede producirse mediante el siguiente método una parte de ventana en la que el extremo de la capa de papel no está expuesto. Es decir, el papel está dotado con una parte recortada de antemano, un adhesivo de fusión en caliente se aplica a la superficie de papel mediante un proceso de huecograbado, y la parte recortada de la capa de papel se recorta de una forma tal como para evitar que aparezca el extremo de la capa de papel.

El recipiente de papel para autoclave de acuerdo con la presente invención incluye por lo menos una capa de papel, una capa de poliolefina resistente al calor y una capa de barrera frente a gases. La presente invención se caracteriza por que la capa de barrera frente a gases es una capa de barrera frente a gases específica.

En primer lugar, se describe el recipiente de papel para autoclave de la presente invención. El tipo del recipiente de papel no está particularmente limitado. Los ejemplos del mismo incluyen recipientes de papel de tipo de parte superior inclinada, de tipo brick, de tipo paralelepípedo rectangular, y de tipo cono circular de un único tipo de cartón, recipientes de papel de tipo vaso, recipientes de papel de tipo espiral y recipientes de papel de tipo de moldeo con pieza insertada.

La capa de papel del material laminado de la presente invención es una capa para mantener las propiedades de retención de forma cuando un recipiente se forma de la misma. Cuando esta se usa como un recipiente para bebidas, se requieren propiedades especiales tales como resistencia frente al agua y resistencia frente al aceite además de las propiedades generales que son necesarias para un recipiente rígido. En general, puede usarse una cartulina blanca, cartón manila, papel para cajas de cartón de leche, papel para vasos o papel marfil.

Los ejemplos de la resina que va a usarse para la capa de poliolefina resistente al calor del material laminado de la presente invención incluyen resina de polietileno de baja densidad lineal, resina de polietileno de alta densidad y resina de polipropileno. Se usa de forma adecuada polipropileno, debido a la alta resistencia al calor del mismo. La resina de polipropileno tiene un punto de fusión de por lo menos 100  $^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente de por lo menos 120  $^{\circ}\text{C}$ , y más preferiblemente de por lo menos 130  $^{\circ}\text{C}$ . La resina de polipropileno puede ser un homopolímero de polipropileno, un copolímero aleatorio o un copolímero de bloque formado a través de la copolimerización de propileno y por lo menos otro monómero, o un polímero formado mediante la polimerización por injerto de por lo menos un monómero que no sea polipropileno sobre polipropileno. La tacticidad del polipropileno puede ser una cualquiera de, por ejemplo, isotáctica, atáctica, y sindiotáctica.

Los ejemplos del monómero que puede copolimerizarse con propileno incluyen etileno, 1-buteno, 1-pentano, 1-hexeno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno y 2,2,4-trimetilpenteno.

Los ejemplos del monómero que pueden polimerizarse por injerto sobre polipropileno incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de glicidilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, maleato de dietilo, maleato de monoetilo, maleato de di-n-butilo, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, 5-norborneno-2,3-anhídrido, ácido citracónico, anhídrido citracónico, ácido crotónico, anhídrido crotónico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilato de sodio, acrilato de calcio y acrilato de magnesio.

Los ejemplos del material laminado que incluye por lo menos una capa de papel, una capa de poliolefina resistente al calor y una capa de barrera frente a gases, que se usa para el recipiente de papel para autoclave, incluyen capa de poliolefina resistente al calor / capa de papel / capa de poliolefina resistente al calor / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de poliolefina resistente al calor, capa de poliolefina resistente al calor / capa de papel / capa de poliolefina resistente al calor / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de poliolefina resistente al calor / capa de polímero que contiene grupo hidroxilo, capa de poliolefina resistente al calor / capa de papel / capa de poliolefina resistente al calor / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de poliolefina resistente al calor / capa de poliéster, capa de poliolefina resistente al calor / capa de papel / capa de poliolefina resistente al calor / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de poliolefina resistente al calor / capa de poliamida, capa de poliolefina resistente al calor / capa de papel / capa de poliolefina resistente al calor / capa de poliolefina resistente al calor de orientación biaxial / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de poliolefina resistente al calor, capa de poliolefina resistente al calor / capa de papel / capa de poliolefina resistente al calor / capa de poliolefina resistente al calor de orientación biaxial / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de poliolefina resistente al calor / capa de polímero que contiene grupo hidroxilo, capa de poliolefina resistente al calor / capa de papel / capa de poliolefina resistente al calor / capa de poliolefina resistente al calor de orientación biaxial / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de poliolefina resistente al calor / capa de poliéster, capa de poliolefina resistente al calor / capa de papel / capa de poliolefina resistente al calor / capa de poliolefina resistente al calor de orientación biaxial / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de poliolefina resistente al calor / capa de poliamida, capa de papel / capa de poliolefina resistente al calor / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de poliolefina resistente al calor, capa de papel / capa de poliolefina resistente al calor / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de poliolefina resistente al calor / capa de polímero que contiene grupo hidroxilo, capa de poliolefina resistente al calor / capa de papel / capa de poliolefina resistente al calor / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de poliolefina resistente al calor / capa de poliéster, capa de papel / capa de poliolefina resistente al calor / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de poliolefina resistente al calor / capa de poliamida, capa de papel / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de poliolefina resistente al calor / capa de poliolefina resistente al calor / capa de polímero que contiene grupo hidroxilo, capa de poliolefina resistente al calor / capa de papel / material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de poliolefina resistente al calor / capa de poliéster, y material laminado que incluye capa de barrera frente a gases / capa de papel / capa de poliolefina resistente al calor / capa de poliamida. Una capa de adhesivo puede proporcionarse de forma adecuada entre capas. La capa de poliolefina resistente al calor está formada de o bien una película de poliolefina resistente al calor de orientación biaxial o bien una película de poliolefina resistente al calor no orientada. Desde el punto de vista de la facilidad del proceso de formación, es preferible que la totalidad de las capas de poliolefina resistentes al calor de los materiales laminados que se han descrito en lo que antecede estén formadas de películas de polipropileno no orientado. En particular, es preferible que la capa de polipropileno desechada como la capa lo más externa o la capa lo más interna de cada material laminado que se ha descrito en lo que antecede esté formada de una película de polipropileno no orientado. Los ejemplos del material laminado que se han mencionado en lo que antecede que incluye una capa de barrera frente a gases incluye un material laminado de capa de barrera frente a gases / capa de sustrato / capa de barrera frente a gases, un material laminado de capa de barrera frente a gases / capa de sustrato, y un material laminado formado de una capa de sustrato. Una capa de adhesivo puede proporcionarse entre capas. El sustrato (película) que forma la capa de sustrato se describe posteriormente.

El método de formación de la capa de poliolefina resistente al calor que va a emplearse puede ser, por ejemplo, un método de unión de una película de poliolefina resistente al calor no orientada o una película de poliolefina resistente al calor orientada, que se ha preparado de antemano, a una película que forma otra capa mediante, por ejemplo, los bien conocidos proceso de laminación en seco, proceso de laminación en húmedo, o proceso de laminación de masa fundida en caliente, o un método de formación de una capa de poliolefina resistente al calor sobre una película de otra capa mediante, por ejemplo, el bien conocido proceso de extrusión por boquilla en T. Además, una capa de adhesivo puede desecharse entre la capa de poliolefina resistente al calor y otra capa según se requiera. La capa de adhesivo se forma usando, por ejemplo, un agente de revestimiento de anclaje, un adhesivo o una resina adhesiva. Desde los puntos de vista de, por ejemplo, la resistencia mecánica, la resistencia frente a impacto y la resistencia frente a perforación, el espesor de la capa de poliolefina resistente al calor se encuentra preferiblemente en el intervalo de 10 a 200  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente en el intervalo de 20 a 150  $\mu\text{m}$ .

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un aislante de calor de vacío en el que un material de núcleo se envasa con un material de envasado que incluye por lo menos un material laminado de barrera frente a gases y el espacio en el interior del material de envasado se encuentra en una condición de vacío. El aislante de calor de vacío se caracteriza por que el material laminado de barrera frente a gases incluye un sustrato y una capa de barrera frente a gases laminada sobre por lo menos una superficie del sustrato, la capa de barrera frente a gases está formada de una composición que contiene un polímero que tiene por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido carboxílico, y grupos -COO- contenidos en el por lo menos un grupo funcional se neutralizan por lo menos en parte con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más.

El aislante de calor de vacío de la presente invención está compuesto por un material de núcleo y un material de envasado, con el espacio en el interior del material de envasado encontrándose en una condición de vacío. Este se caracteriza por que el material de envasado contiene una capa de barrera frente a gases específica, más en particular, una capa de barrera frente a gases que está formada de una composición que contiene un polímero que tiene por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido carboxílico, con grupos -COO- contenidos en el por lo menos un grupo funcional se neutralizan por lo menos en parte con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más. En lo sucesivo en el presente documento, en la presente descripción, puede hacerse referencia a esta capa de barrera frente a gases específica como una capa de barrera frente a gases de la presente invención, y puede hacerse referencia a un material laminado que incluye un sustrato y una capa de barrera frente a gases de la presente invención laminada sobre por lo menos una superficie del sustrato como un material laminado de barrera frente a gases de la presente invención.

El uso de un aislante de calor de vacío de este tipo de la presente invención hace posible proporcionar un aislante de calor de vacío que tiene un rendimiento de aislamiento de calor alto debido a, por ejemplo, ausencia de puentes térmicos, y que tiene unas propiedades de barrera frente a gases que no se deterioran debido a, por ejemplo, picaduras y por lo tanto muestra un efecto de aislamiento de calor alto de forma estable a lo largo de un periodo de tiempo prolongado.

A pesar de que la capa de barrera frente a gases de la presente invención y el material laminado de barrera frente a gases de la presente invención se describen con detalle por separado, la capa de barrera frente a gases de la presente invención tiene unas propiedades de barrera frente a gases altas y una excelente flexibilidad y por lo tanto muestra un comportamiento de barrera frente a gases estable sin verse afectado por, por ejemplo, impacto durante la producción o el manejo de la misma. Además, cuando esta se usa en combinación con una capa depositada formada de metal u óxido de metal, esta protege la capa depositada para evitar que se generen defectos tales como picaduras, e incluso si se generan picaduras, esta reduce el efecto de las picaduras mediante unas propiedades de barrera frente a gases altas de la misma. De este modo, el aislante de calor de vacío de la presente invención muestra un rendimiento de aislamiento de calor estable y alto.

La estructura del material de envasado del aislante de calor de vacío de acuerdo con la presente invención no está limitada, con la condición de que esta incluya un material laminado de barrera frente a gases de la presente invención. La estructura se selecciona de acuerdo con el uso previsto del aislante de calor de vacío o el método de producción del mismo. Por ejemplo, puede usarse un material de envasado que se forma mediante el sellado por calor de un cuerpo de material laminado que incluye un material laminado de barrera frente a gases de la presente invención. En lo sucesivo en el presente documento, el cuerpo de material laminado que incluye un material laminado de barrera frente a gases de la presente invención puede abreviarse como "cuerpo de material laminado (I)".

El cuerpo de material laminado (I) no está particularmente limitado con la condición de que este tenga por lo menos un material laminado de barrera frente a gases. Se describen ejemplos adecuados en lo sucesivo. Los ejemplos de la estructura de capas del cuerpo de material laminado (I) que incluye un material laminado de barrera frente a gases incluyen: capa de material laminado de barrera frente a gases / capa de poliolefina (a la que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "capa de PO"), capa de material laminado de barrera frente a gases / capa de resina de barrera frente a gases / capa de PO, capa de material laminado de barrera frente a gases / capa de poliamida / capa de PO, capa de poliamida / capa de material laminado de barrera frente a gases / capa de PO, capa de material laminado de barrera frente a gases / capa de poliamida / capa de resina de barrera frente a gases / capa de PO, capa de material laminado de barrera frente a gases / capa de poliéster / capa de PO, capa de poliéster / capa de material laminado de barrera frente a gases / capa de PO, capa de material laminado de barrera frente a gases / capa de poliéster / capa de resina de barrera frente a gases / capa de PO, capa de poliéster / material laminado de barrera frente a gases / capa de resina de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / capa de material laminado de barrera frente a gases / capa de poliolefina (a la que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "capa de PO"), capa de PO / capa de material laminado de barrera frente a gases / capa de resina de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / capa de material laminado de barrera frente a gases / capa de poliamida / capa de PO, capa de PO / capa de poliamida / capa de material laminado de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / capa de poliamida / capa de material laminado de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / capa de material laminado de barrera frente a gases / capa de poliamida / capa de resina de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / capa de poliamida / material laminado de barrera frente a gases / capa de resina de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO /

capa de material laminado de barrera frente a gases / capa de poliéster / capa de PO, capa de PO / capa de poliéster / capa de material laminado de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / capa de material laminado de barrera frente a gases / capa de poliéster / capa de resina de barrera frente a gases / capa de PO, y capa de PO / capa de poliéster / material laminado de barrera frente a gases / capa de resina de barrera frente a gases / capa de PO. Una capa de adhesivo puede proporcionarse de forma adecuada entre capas. La capa de poliolefina, la capa de poliamida, la capa de poliéster, la capa de resina de barrera frente a gases, y la capa de material laminado de barrera frente a gases se describen en lo sucesivo con detalle.

Puede usarse para las capas de poliolefina (PO) que se han mencionado en lo que antecede una seleccionada de entre o una resina que está compuesta por, por lo menos, dos seleccionadas de entre resinas tales como polietileno de baja densidad, polietileno de media densidad, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal), polipropileno, un copolímero de etileno - acetato de vinilo, un copolímero de etileno -  $\alpha$  olefina, un ionómero, un copolímero de etileno - ácido acrílico, un copolímero de etileno - acrilato de metilo, un copolímero de etileno - ácido metacrílico, y un copolímero de etileno - propileno, o una hoja que se obtiene al darle forma de película. Capas de poliolefina preferibles son resinas de polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal), polietileno de alta densidad, y polipropileno, o unas hojas que se obtienen al darles la forma de películas. Polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) y polipropileno son más preferibles. Estas capas de poliolefina pueden ser o bien unas orientadas o bien unas no orientadas. No obstante, la capa de PO desechada como la capa lo más interna del cuerpo de material laminado (I) es preferiblemente una no orientada desde el punto de vista de la resistencia de sellado por calor. Por consiguiente, es lo más preferible que la capa de PO desechada como la capa lo más interna del material laminado esté formada de polietileno de baja densidad no orientado, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) no orientado, o polipropileno no orientado.

Una resina que está compuesta por un copolímero de etileno - alcohol vinílico o un poli(cloruro de vinilideno), o una hoja que se obtiene al darle forma de película puede usarse para la capa de resina de barrera frente a gases. Preferiblemente, esta está formada de un copolímero de etileno orientado - alcohol vinílico. Una capa depositada formada de metal tal como aluminio u óxido de metal tal como óxido de aluminio u óxido de silicio puede proporcionarse sobre por lo menos una superficie de la capa de resina de barrera frente a gases. Para el método de deposición de metal u óxido de metal, puede usarse el mismo método que se describe posteriormente.

La capa de poliéster y la capa de poliamida que se han mencionado en lo que antecede que van a usarse en el presente documento pueden ser las que se describen posteriormente en la explicación del material laminado de barrera frente a gases.

Además, puede usarse un absorbedor de oxígeno tal como ácido graso insaturado, y un absorbente de humedad tal como zeolita sintética, polvo de sílice, polvo de alúmina, polvo de hidróxido de litio, o polvo de hidróxido de bario también según se requiera. El absorbedor de oxígeno y absorbente de humedad pueden estar contenidos en cada capa del cuerpo de material laminado (I) o puede usarse en combinación con un material de núcleo. También puede usarse como una alternativa al material de núcleo.

El método de formación de la capa de poliolefina (PO), la capa de poliéster, y la capa de poliamida que va a emplearse en el presente documento puede ser, por ejemplo, un método de unión de una película de poliolefina no orientada, una película de poliolefina orientada, una película de poliéster no orientada, una película de poliéster orientada, una película de poliamida no orientada, o una película de poliamida orientada, que se ha preparado de antemano, y una película que forma otra capa una a otra mediante, por ejemplo, los bien conocidos proceso de laminación en seco, proceso de laminación en húmedo, o proceso de laminación de masa fundida en caliente, o un método de formación de una capa de poliolefina, una capa de poliéster, o una capa de poliamida sobre una película que forma otra capa mediante, por ejemplo, el bien conocido proceso de extrusión por boquilla en T. Además, una capa de adhesivo puede desecharse entre capas respectivas si es necesario. La capa de adhesivo se forma usando, por ejemplo, un agente de revestimiento de anclaje, un adhesivo o una resina adhesiva.

El material de núcleo que va a usarse para el aislante de calor de vacío de la presente invención no está particularmente limitado, con la condición de que este tenga unas propiedades de aislamiento de calor. Los ejemplos del mismo incluyen polvo de perlita, polvo de sílice, polvo de sílice precipitado, tierra de diatomeas, silicato de calcio, lana de vidrio, lana de roca, y espuma de células abiertas de resina tal como espuma de estireno o espuma de uretano. Además, también puede usarse un recipiente hueco fabricado de resina o un material inorgánico, o una estructura de panal de abeja para el material de núcleo.

En el aislante de calor de vacío de la presente invención, el espacio en el interior del material de envasado se encuentra en una condición de vacío. La expresión "condición de vacío" usada en el presente documento no siempre denota una condición de vacío absoluto sino que indica que la presión en el espacio en el interior del material de envasado es lo bastante más baja que la presión atmosférica. La presión interna se determina de acuerdo con el rendimiento y la facilidad de producción requeridos, pero en general es 2 kPa (aproximadamente 15 Torr) o inferior para permitir que muestre unas propiedades de aislamiento de calor. Con el fin de permitir que el aislante de calor de vacío de la presente invención muestre completamente un efecto de aislamiento de calor, la presión interna del material de envasado es preferiblemente de 200 Pa (aproximadamente 1,5 Torr) o inferior, más preferiblemente de

20 Pa o inferior, y de manera adicionalmente preferible de 2 Pa o inferior.

El aislante de calor de vacío de la presente invención puede producirse mediante un método empleado habitualmente. Este puede conformarse para dar una forma y un tamaño arbitrarios de acuerdo con, por ejemplo, el uso previsto. En un método de producción, puede producirse mediante, por ejemplo, la colocación de dos cuerpos de material laminado (I) que van a describirse posteriormente con detalle encima uno de otro, con cada capa de sellado por calor estando orientada hacia el lado interno del material de envasado, el sellado por calor de tres lados arbitrarios del mismo, el envasado de un material de núcleo en su interior, llevando el interior del material de envasado a una condición de vacío y, a continuación, el sellado por calor del lado restante. Alternativamente, también puede producirse mediante el plegado de un cuerpo de material laminado (I), con la capa de sellado por calor estando orientada hacia el lado interno del material de envasado, el sellado por calor de dos lados arbitrarios del mismo, el envasado de un material de núcleo en su interior, llevando el interior del material de envasado a una condición de vacío y, a continuación, el sellado por calor del lado restante. Además, también puede producirse mediante intercalación de un material de núcleo con dos cuerpos de material laminado (I) o con un cuerpo de material laminado (I) plegado para rodearlo, el sellado por calor de la periferia del mismo, dejándose abierta una salida de vacío, llevando el interior del mismo a una condición de vacío y, a continuación, el sellado por calor de la salida de vacío.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una bolsa de infusión formada de un material laminado que incluye por lo menos un material laminado de barrera frente a gases, donde el material laminado de barrera frente a gases incluye un sustrato y una capa de barrera frente a gases laminada sobre por lo menos una superficie del sustrato, la capa de barrera frente a gases está formada de una composición que contiene un polímero que tiene por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido carboxílico, y grupos -COO- contenidos en el por lo menos un grupo funcional se neutralizan por lo menos en parte con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más.

Con una bolsa de infusión de este tipo de la presente invención, es posible proporcionar una bolsa de infusión en la que la propia bolsa de infusión está dotada con unas propiedades de barrera frente a oxígeno, el doble envasado con materiales de envasado externos no sea necesario, y se elimine un temor a la elución de los componentes de la bolsa de infusión durante la transfusión. Además, es posible proporcionar una bolsa de infusión que tiene unas propiedades de barrera frente a oxígeno muy buenas, puede esterilizarse por calor a una alta temperatura, tiene unas propiedades de barrera frente a oxígeno altas incluso después de la esterilización por calor de alta temperatura, y puede evitar que un agente farmacéutico líquido envasado en su interior se deteriore por el oxígeno antes de, durante, y después de la esterilización por calor, después del transporte, y después del almacenamiento.

La bolsa de infusión de la presente invención puede producirse mediante un proceso de fabricación de bolsas empleado comúnmente. Esta puede conformarse para dar una forma y un tamaño arbitrarios de acuerdo con, por ejemplo, el uso previsto. Un proceso de fabricación de bolsas que va a emplearse en el presente documento puede ser un proceso de fabricación de bolsas en el que se forma un único material laminado formado de un material laminado de barrera frente a gases de la presente invención (al que también se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "material laminado (I) de barrera frente a gases") que va a describirse posteriormente con detalle o un material laminado de múltiples capas que incluye un material laminado (I) de barrera frente a gases y, a continuación, se fabrica una bolsa a partir del material laminado. Cuando se fabrica una bolsa a partir de materiales laminados, después de que los materiales laminados se coloquen encima uno de otro y la periferia de los mismos se sella por calor de para dar una forma predeterminada para formar una bolsa, un miembro de tapón que se obtiene mediante, por ejemplo, el moldeo por inyección de polietileno o polipropileno puede unirse mediante sellado por calor.

La estructura del material laminado que forma una bolsa de infusión de la presente invención no está limitada con la condición de que esta contenga un material laminado (I) de barrera frente a gases. Este puede ser un material laminado formado del material laminado (I) de barrera frente a gases solo o puede ser un material laminado de múltiples capas que incluye el material laminado (I) de barrera frente a gases. Los ejemplos de la estructura de capas del material laminado de múltiples capas que incluye el material laminado (I) de barrera frente a gases incluyen: capa de material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de poliolefina (a la que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "capa de PO"), capa de PO / capa de material laminado (I) de barrera frente a gases, capa de PO / capa de material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de PO, capa de material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de poliamida / capa de PO, capa de poliamida / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / capa de poliamida / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de PO, capa de material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de elastómero termoplástico, capa de elastómero termoplástico / capa de material laminado (I) de barrera frente a gases, capa de elastómero termoplástico / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de elastómero termoplástico / capa de PO, elastómero termoplástico / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de PO, capa de elastómero termoplástico / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de elastómero termoplástico / capa de PO, capa de PO / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de elastómero termoplástico / capa de PO, capa de PO / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de

elastómero termoplástico / capa de PO, capa de PO / elastómero termoplástico / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / capa de elastómero termoplástico / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de elastómero termoplástico / capa de PO. Una capa de adhesivo puede proporcionarse de forma adecuada entre capas. La capa de poliolefina, la capa de elastómero termoplástico, y la capa de material laminado (I) de barrera frente a gases se describen en lo sucesivo con detalle.

Puede usarse para las capas de poliolefina (PO) que se han mencionado en lo que antecede una seleccionada de entre o una resina que está compuesta por, por lo menos, dos seleccionadas de entre resinas tales como polietileno de baja densidad, polietileno de media densidad, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal), polipropileno, un copolímero de etileno - acetato de vinilo, un copolímero de etileno -  $\alpha$  olefina, un ionómero, un copolímero de etileno - ácido acrílico, un copolímero de etileno - acrilato de metilo, un copolímero de etileno - ácido metacrílico, y un copolímero de etileno - propileno, o una hoja que se obtiene al darle forma de película. Estas capas de poliolefina pueden ser o bien unas orientadas o bien unas no orientadas. Capas de poliolefina preferibles son resinas de polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal), y polipropileno, o unas hojas que se obtienen al darles la forma de películas. Polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) o polipropileno es más preferible. Desde los puntos de vista de, por ejemplo, la facilidad del proceso de formación y la resistencia al calor, la totalidad de las capas de PO de los materiales laminados que se han descrito en lo que antecede son preferiblemente polietileno de baja densidad no orientado, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) no orientado, o polipropileno no orientado, y más preferiblemente polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) no orientado o polipropileno no orientado.

Es preferible que en particular las capas de PO desechadas como las capas lo más internas de los materiales laminados que se han descrito en lo que antecede estén formadas de polietileno de baja densidad no orientado, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) no orientado, o polipropileno no orientado.

La capa de elastómero termoplástico que va a usarse en el presente documento puede ser una seleccionada de entre o una resina que está compuesta por, por lo menos, dos seleccionadas de entre resinas de poliuretano termoplástico, elastómero de estireno termoplástico, elastómero de amida termoplástico, y elastómero de éster termoplástico, o una hoja que se obtiene al darle forma de película.

El método de formación de una capa de poliolefina (PO) o una capa de elastómero termoplástico que va a emplearse en el presente documento puede ser, por ejemplo, un método de unión de una película de poliolefina no orientada, una película de poliolefina orientada, una película de elastómero termoplástico no orientado, o una película de elastómero termoplástico orientado, que se ha preparado de antemano, y una película que forma otra capa una a otra mediante, por ejemplo, los bien conocidos proceso de laminación en seco, proceso de laminación en húmedo, o proceso de laminación de masa fundida en caliente, o un método de formación de una capa de poliolefina o elastómero termoplástico sobre una película que forma otra capa mediante, por ejemplo, el bien conocido proceso de extrusión por boquilla en T. Además, si es necesario puede desecharse una capa de adhesivo entre la capa de poliolefina y otra capa. La capa de adhesivo se forma usando, por ejemplo, un agente de revestimiento de anclaje, un adhesivo o una resina adhesiva.

En la presente invención, una bolsa de infusión formada de un material laminado que incluye por lo menos un material laminado de barrera frente a gases (material laminado (I) de barrera frente a gases) se caracteriza por que la capa de barrera frente a gases incluida en el material laminado (I) de barrera frente a gases es una capa de barrera frente a gases específica. En lo sucesivo en el presente documento, puede hacerse referencia al material laminado de barrera frente a gases que incluye una capa de barrera frente a gases específica de este tipo como "material laminado de barrera frente a gases de la presente invención".

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un miembro de cubierta de recipiente que incluye por lo menos un material laminado de barrera frente a gases, donde el material laminado de barrera frente a gases incluye un sustrato y una capa de barrera frente a gases laminada sobre por lo menos una superficie del sustrato, la capa de barrera frente a gases está formada de una composición que contiene un polímero que tiene por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido carboxílico, y grupos -COO- contenidos en el por lo menos un grupo funcional se neutralizan por lo menos en parte con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más.

El uso de un miembro de cubierta de recipiente de este tipo de la presente invención hace posible proporcionar una cubierta de un recipiente que va a usarse para conservar contenidos tales como productos alimentarios que no presenta problema alguno desde un punto de vista medioambiental, muestra unas propiedades de barrera frente a gases altas incluso bajo una alta humedad, y no permite que las propiedades de barrera frente a gases se deterioren por, por ejemplo, impacto físico.

El miembro de cubierta de la presente invención no está particularmente limitado con la condición de que este pueda cubrir una porción rebajada de un recipiente y pueda unirse con un borde del recipiente que se forma mediante embutición profunda con el fin de tener una parte de almacenamiento con una forma rebajada para almacenar contenidos y extendiéndose el borde, en forma de pestaña, hacia fuera con respecto a un borde de abertura de la

parte de almacenamiento, mediante moldeo en vacío o moldeo neumático. Un método de unión preferible puede ser un método de unión empleando sellado por calor.

5 La estructura del miembro de cubierta de la presente invención no está limitada con la condición de que esta incluya un material laminado de barrera frente a gases de la presente invención que va a describirse posteriormente (al que también se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "material laminado (I) de barrera frente a gases"). Este puede ser un material laminado formado del material laminado (I) de barrera frente a gases solo o puede ser un material laminado de múltiples capas que incluye el material laminado (I) de barrera frente a gases. Los ejemplos de la estructura de capas del material laminado de múltiples capas que incluye el material laminado (I) de barrera frente a gases incluyen, a partir del lado externo hacia el lado interno, capa de material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de poliolefina (a la que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "capa de PO"), capa de material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de poliamida / capa de PO, capa de poliamida / capa de material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de PO, capa de material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de EVOH / capa de PO, capa de material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de EVOH / capa de poliamida / capa de PO, capa de papel / capa de PO / capa de material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de poliolefina, capa de papel / capa de PO / capa de material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de poliamida / capa de PO, capa de papel / capa de PO / capa de poliamida / capa de material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de PO, capa de papel / capa de PO / capa de material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de EVOH / capa de PO, capa de papel / capa de PO / capa de material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de EVOH / capa de poliamida / capa de PO, capa de papel / capa de PO / capa de poliamida / capa de material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / capa de papel / capa de PO / capa de material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de EVOH / capa de PO, y capa de PO / capa de papel / capa de PO / capa de material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de EVOH / capa de poliamida / capa de PO. Una capa de adhesivo puede proporcionarse de forma adecuada entre capas. La capa de poliolefina, la capa de papel y la capa de material laminado (I) de barrera frente a gases se describen en lo sucesivo con detalle.

30 Puede usarse para las capas de poliolefina (PO) que se han mencionado en lo que antecede una seleccionada de entre o una resina que está compuesta por, por lo menos, dos seleccionadas de entre resinas tales como polietileno de baja densidad, polietileno de media densidad, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal), polipropileno, un copolímero de etileno - acetato de vinilo, un copolímero de etileno -  $\alpha$  olefina, un ionómero, un copolímero de etileno - ácido acrílico, un copolímero de etileno - acrilato de metilo, un copolímero de etileno - ácido metacrílico, y un copolímero de etileno - propileno, o una hoja que se obtiene al darle forma de película. Estas capas de poliolefina pueden ser o bien unas orientadas o bien unas no orientadas. Capas de poliolefina preferibles son resinas de polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal), y polipropileno, o unas hojas que se obtienen al darles la forma de películas. El polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) o polipropileno es más preferible. Desde los puntos de vista de, por ejemplo, la facilidad del proceso de formación y la resistencia al calor, la totalidad de las capas de PO de los materiales laminados que se han descrito en lo que antecede son preferiblemente polietileno de baja densidad no orientado, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) no orientado, o polipropileno no orientado, y más preferiblemente polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) no orientado o polipropileno no orientado.

45 Es preferible que en particular las capas de PO desechadas como las capas lo más internas de los miembros de cubierta que se han descrito en lo que antecede estén formadas de polietileno de baja densidad no orientado, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) no orientado, o polipropileno no orientado.

50 El espesor de la capa de poliamida no está particularmente limitado sino que se encuentra preferiblemente en el intervalo de 10 a 200  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente en el intervalo de 20 a 150  $\mu\text{m}$ , desde los puntos de vista de, por ejemplo, la resistencia mecánica, la resistencia frente a impacto y la resistencia frente a perforación.

55 La capa de poliamida que va a usarse puede ser una seleccionada de entre o una resina que está compuesta por, por lo menos, dos seleccionadas de entre resinas de poliamida 6, poliamida 66, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 610, poliamida 612, y poliamida MXD6, o una hoja que se obtiene al darle forma de película. Estas capas de poliamida pueden ser o bien unas orientadas o bien unas no orientadas. Una capa de poliamida preferible es una hoja que se obtiene al darle forma de película a poliamida 6 o poliamida 66 y el estiramiento de la misma. El espesor de la capa de poliamida no está particularmente limitado sino que se encuentra preferiblemente en el intervalo de 5 a 200  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente en el intervalo de 5 a 100  $\mu\text{m}$ , desde los puntos de vista de, por ejemplo, la resistencia mecánica, la resistencia frente a impacto y la resistencia frente a perforación.

60 El papel que puede usarse para la capa de papel es, por ejemplo, papel kraft, papel de alta calidad, papel símil, papel cristal, papel sulfurizado, papel sintético, cartulina blanca, cartón manila, papel para cajas de cartón de leche, papel para vasos o papel marfil.

65

El método de formación de la capa de poliolefina (PO) o la capa de poliamida que va a emplearse en el presente documento puede ser, por ejemplo, un método de unión de una película de poliolefina no orientada, una película de poliolefina orientada, una película de poliamida no orientada, o una película de poliamida orientada, que se ha preparado de antemano, y una película que forma otra capa una a otra mediante, por ejemplo, los bien conocidos

5 proceso de laminación en seco, proceso de laminación en húmedo, o proceso de laminación en caliente, o un método de formación de una capa de PO o una capa de poliamida sobre una película que forma otra capa mediante, por ejemplo, el bien conocido proceso de extrusión por boquilla en T. Además, si es necesario puede desecharse una capa de adhesivo entre la capa de poliolefina y otra capa. La capa de adhesivo se forma usando, por ejemplo, un agente de revestimiento de anclaje, un adhesivo o una resina adhesiva.

10 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un recipiente de tubo de material laminado que incluye por lo menos un material laminado de barrera frente a gases, donde el material laminado de barrera frente a gases incluye un sustrato y una capa de barrera frente a gases laminada sobre por lo menos una superficie del sustrato, la capa de barrera frente a gases está formada de una composición que contiene un polímero que tiene por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido carboxílico, y grupos -COO- contenidos en el por lo menos un grupo funcional se neutralizan por lo menos en parte con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más.

20 El uso de un recipiente de tubo de material laminado de este tipo de la presente invención hace posible proporcionar un recipiente de tubo de material laminado que es excelente desde los puntos de vista de, por ejemplo, el medio ambiente y el desechado, tiene diversidad en el diseño del mismo, tiene una resistencia frente a esterilización en autoclave, tiene unas propiedades de barrera frente a oxígeno excelentes en comparación con un recipiente de tubo de material laminado convencional, y evita que las propiedades de barrera frente a oxígeno se deterioren incluso después de que el recipiente de tubo de material laminado se aplaste. En muchos casos, los contenidos envasados en los recipientes de tubo de material laminado se consumen en una pequeña cantidad de cada vez y se consumen a lo largo de un periodo de tiempo prolongado. El recipiente de tubo de material laminado de la presente invención es particularmente adecuado para los contenidos que tienden a deteriorarse por el oxígeno, por ejemplo, agentes farmacéuticos, productos cosméticos o productos alimentarios.

30 El recipiente de tubo de material laminado de la presente invención incluye una parte de cuerpo, una parte de reborde, y una parte de tapón. La parte de cuerpo se conforma de forma cilíndrica a partir de un cuerpo de material laminado que incluye un material laminado de barrera frente a gases (al que también se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "material laminado (I) de barrera frente a gases") que incluye un sustrato y una capa de barrera frente a gases específica (a la que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "capa de barrera frente a gases usada en la presente invención") laminada sobre por lo menos una superficie del sustrato. La parte de reborde tiene una boquilla roscada formada de resina termoplástica mediante, por ejemplo, un proceso de moldeo por inyección. Por ejemplo, un cuerpo de material laminado que incluye un material laminado de barrera frente a gases se dobla para dar una forma cilíndrica, ambos extremos del mismo en la dirección longitudinal se colocan encima uno de otro, las regiones en las que estos se colocan encima uno de otro se sueldan por calor con ondas de alta frecuencia para unirse entre sí, y de este modo se produce una parte de cuerpo cilíndrica.

45 El recipiente de tubo de material laminado de la presente invención incluye: una parte de cuerpo conformada de forma cilíndrica a partir de un cuerpo de material laminado que incluye un material laminado de barrera frente a gases usado en la presente invención (al que también se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "material laminado (I) de barrera frente a gases"); una parte de reborde que tiene una boquilla roscada formada de resina termoplástica mediante, por ejemplo, un proceso de moldeo por inyección; y una parte de tapón. Por ejemplo, un cuerpo de material laminado que incluye un material laminado de barrera frente a gases se dobla para dar una forma cilíndrica, ambos extremos del mismo en la dirección longitudinal se colocan encima uno de otro, las regiones en las que estos se colocan encima uno de otro se sueldan por calor con ondas de alta frecuencia para unirse entre sí, y de este modo se produce una parte de cuerpo cilíndrica. Un extremo de la parte de cuerpo cilíndrica se toma como una parte de apertura y el otro se toma como una parte trasera. La parte de reborde que tiene una boquilla roscada formada de resina termoplástica mediante, por ejemplo, un proceso de moldeo por inyección y la parte de apertura de la parte de cuerpo cilíndrica se unen entre sí. El método de unión de la parte de reborde con la parte de apertura de la parte de cuerpo cilíndrica que puede emplearse en el presente documento es, por ejemplo, un método en el que el componente de la parte de reborde se ajusta en el interior de la parte de apertura de la parte de cuerpo cilíndrica y a continuación estos se sueldan por alta frecuencia o se sueldan por calor con un mechero de gas, o un método en el que una parte de cuerpo cilíndrica se fija a un molde de antemano y se funde resina termoplástica para inyectarse sobre la parte de apertura de la parte de cuerpo cilíndrica fijada de este modo y para moldearse por compresión. La parte de tapón formada mediante moldeo por inyección se pone sobre la boquilla roscada. Posteriormente, los contenidos se cargan a partir de la parte trasera, y la parte trasera se sella de forma conjunta mediante, por ejemplo, soldeo por calor por alta frecuencia. De este modo puede producirse un recipiente de tubo de material laminado.

65 La estructura del cuerpo de material laminado usada en la presente invención no está particularmente limitada con la condición de que esta incluya un material laminado (I) de barrera frente a gases que tiene una capa de barrera frente

a gases usada en la presente invención. No obstante, la capa que ha de encontrarse sobre el lado interno del recipiente de tubo de material laminado es preferiblemente una capa de poliolefina (a la que también se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como “capa de PO”) en términos de las propiedades de sellado por calor. Los ejemplos de la estructura del cuerpo de material laminado usada en la presente invención incluyen los que pueden tener estructuras de, desde la capa que ha de encontrarse sobre el lado externo hacia la capa que ha de encontrarse sobre el lado interno cuando esta se usa para un recipiente de material laminado, capa de PO / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / capa de PO que contiene pigmento / capa de PO / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / capa de PO que contiene pigmento / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / capa de PO que contiene pigmento / capa de PO / capa de poliamida / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / capa de PO que contiene pigmento / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de copolímero de etileno - alcohol vinílico (en lo sucesivo en el presente documento “capa de EVOH”) / capa de PO, capa de PO / capa de PO que contiene pigmento / capa de PO / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de EVOH / capa de PO, capa de PO / capa de poliamida / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de EVOH / capa de PO, y capa de PO / capa de PO que contiene pigmento / capa de PO / capa de poliamida / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de EVOH / capa de PO. Los ejemplos de estructuras particularmente preferibles del cuerpo de material laminado incluyen capa de PO / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de PO y capa de PO / capa de PO que contiene pigmento / capa de PO / material laminado (I) de barrera frente a gases / capa de PO. Una capa de adhesivo puede proporcionarse de forma adecuada entre capas. La capa de poliolefina, capa de poliolefina que contiene pigmento, capa de poliamida, y capa de EVOH se describen en lo sucesivo con detalle.

Puede usarse para las capas de poliolefina (PO) que se han mencionado en lo que antecede una seleccionada de entre o una resina que está compuesta por, por lo menos, dos seleccionadas de entre resinas tales como polietileno de baja densidad, polietileno de media densidad, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal), polipropileno, un copolímero de etileno - acetato de vinilo, un copolímero de etileno -  $\alpha$  olefina, un ionómero, un copolímero de etileno - ácido acrílico, un copolímero de etileno - acrilato de metilo, un copolímero de etileno - ácido metacrílico, y un copolímero de etileno - propileno, o una hoja que se obtiene al darle forma de película. Estas capas de poliolefina pueden ser o bien unas orientadas o bien unas no orientadas. Capas de poliolefina preferibles son resinas de polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal), y polipropileno, o unas hojas que se obtienen al darles la forma de películas. El polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) o polipropileno es más preferible. Desde los puntos de vista de, por ejemplo, la facilidad del proceso de formación y la resistencia al calor, la totalidad de las capas de PO de los materiales laminados que se han descrito en lo que antecede son preferiblemente polietileno de baja densidad no orientado, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) no orientado, o polipropileno no orientado y más preferiblemente polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) no orientado o polipropileno no orientado.

Es preferible que en particular las capas de PO desechadas como las capas lo más internas de los cuerpos de material laminado que se han descrito en lo que antecede estén formadas de polietileno de baja densidad no orientado, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) no orientado, o polipropileno no orientado. El espesor de las capas de PO no está particularmente limitado sino que se encuentra preferiblemente en el intervalo de 10 a 300  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente en el intervalo de 50 a 200  $\mu\text{m}$ , desde los puntos de vista de, por ejemplo, la resistencia mecánica, la resistencia frente a impacto y la resistencia frente a perforación.

La capa de poliamida que va a usarse puede ser una seleccionada de entre o una resina que está compuesta por, por lo menos, dos seleccionadas de entre resinas de poliamida 6, poliamida 66, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 610, poliamida 612, y poliamida MXD6, o una hoja que se obtiene al darle forma de película. Estas capas de poliamida pueden ser o bien unas orientadas o bien unas no orientadas. Una capa de poliamida preferible es una hoja que se obtiene al darle forma de película a poliamida 6 o poliamida 66 y el estiramiento de la misma. El espesor de la capa de poliamida no está particularmente limitado sino que se encuentra preferiblemente en el intervalo de 5 a 200  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente en el intervalo de 5 a 100  $\mu\text{m}$ , desde los puntos de vista de, por ejemplo, la resistencia mecánica, la resistencia frente a impacto y la resistencia frente a perforación.

La capa de copolímero de etileno - alcohol vinílico (EVOH) que va a usarse puede ser una resina de un copolímero de etileno - alcohol vinílico o una resina que está compuesta por, por lo menos, dos copolímeros de etileno - alcohol vinílico cuyos contenidos de etileno son diferentes uno de otro, o una hoja que se obtiene al darle forma de película. La capa de EVOH puede ser o bien una orientada o bien una no orientada. Una capa de EVOH preferible es una hoja que se obtiene al darle forma de película a una resina de copolímero de etileno - alcohol vinílico y el estiramiento de la misma.

El espesor de la capa de EVOH no está particularmente limitado sino que se encuentra preferiblemente en el intervalo de 5 a 200  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente en el intervalo de 5 a 100  $\mu\text{m}$ , desde los puntos de vista de, por ejemplo, las propiedades de barrera frente a gases, la resistencia mecánica, la resistencia frente a impacto y la resistencia frente a perforación.

El método de formación de la capa de poliolefina (PO), la capa de poliamida, o la capa de EVOH que va a emplearse en el presente documento puede ser, por ejemplo, un método de unión de una película de poliolefina no orientada,



- de EVOH / capa de PO, capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de PO, capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de poliamida / capa de PO, capa de poliamida / capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de PO, capa de poliamida / capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de EVOH / capa de PO, capa de PO / capa de EVOH / capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de PO, capa de PO / capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de EVOH / capa de PO, capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de EVOH / capa de poliamida / capa de PO, capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de poliamida / capa de EVOH / capa de PO, capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de poliamida / capa de PO, capa de poliamida / capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de EVOH / capa de PO, capa de poliamida / capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de EVOH / capa de PO, capa de poliamida / capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de EVOH / capa de PO, y capa de poliamida / capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de barrera frente a gases / capa de poliamida / capa de PO. Estructuras particularmente preferibles del material laminado de barrera frente a gases son sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de PO, capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de PO, y capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de PO así como una estructura de una película cuyo sustrato está formado de poliamida. La bolsa de envasado al vacío es excelente en particular en cuanto a las propiedades de barrera frente a gases después del envasado al vacío o después del envasado al vacío y la esterilización por calor. Una capa de adhesivo puede proporcionarse de forma adecuada entre capas de las bolsas de envasado al vacío que se han mencionado en lo que antecede. La capa de poliolefina, la capa de poliamida y la capa de barrera frente a gases se describen en lo sucesivo con detalle.
- 25 Puede usarse para las capas de poliolefina (PO) que se han mencionado en lo que antecede una seleccionada de entre o una resina que está compuesta por, por lo menos, dos seleccionadas de entre resinas tales como polietileno de baja densidad, polietileno de media densidad, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal), polipropileno, un copolímero de etileno - acetato de vinilo, un copolímero de etileno -  $\alpha$  olefina, un ionómero, un copolímero de etileno - ácido acrílico, un copolímero de etileno - acrilato de metilo, un copolímero de etileno - ácido metacrílico, y un copolímero de etileno - propileno, o una hoja que se obtiene al darle forma de película. Estas capas de poliolefina pueden ser o bien unas orientadas o bien unas no orientadas. Capas de poliolefina preferibles son resinas de polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal), y polipropileno, o unas hojas que se obtienen al darles la forma de películas. El polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) o polipropileno es más preferible. Desde los puntos de vista de, por ejemplo, la facilidad del proceso de formación y la resistencia al calor, la totalidad de las capas de PO de los materiales laminados que se han descrito en lo que antecede son preferiblemente polietileno de baja densidad no orientado, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) no orientado, o polipropileno no orientado y más preferiblemente polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) no orientado o polipropileno no orientado.
- 40 Es preferible que en particular las capas de PO desechadas como las capas lo más internas de las bolsas de envasado que se han descrito en lo que antecede estén formadas de polietileno de baja densidad no orientado, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) no orientado, o polipropileno no orientado.
- 45 El espesor de las capas de PO no está particularmente limitado sino que se encuentra preferiblemente en el intervalo de 10 a 200  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente en el intervalo de 20 a 150  $\mu\text{m}$ , desde los puntos de vista de, por ejemplo, la resistencia mecánica, la resistencia frente a impacto y la resistencia frente a perforación.
- 50 La capa de poliamida que va a usarse puede ser una hoja que se obtiene al darle forma de película a por lo menos una resina seleccionada de entre resinas de poliamida 6, poliamida 66, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 610, poliamida 612, y poliamida MXD6. Estas capas de poliamida pueden ser o bien unas orientadas o bien unas no orientadas. Una capa de poliamida preferible es una hoja que se obtiene al darle forma de película a poliamida 6 o poliamida 66 y el estiramiento de la misma. El espesor de la capa de poliamida no está particularmente limitado sino que se encuentra preferiblemente en el intervalo de 5 a 200  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente en el intervalo de 5 a 100  $\mu\text{m}$ , desde los puntos de vista de, por ejemplo, la resistencia mecánica, la resistencia frente a impacto y la resistencia frente a perforación.
- 60 Una bolsa de envasado al vacío que tiene en particular una estructura que incluye una capa de barrera frente a gases como la capa lo más externa y una capa de poliamida sobre el lado interno de entre las estructuras que se emplean para el miembro de cubierta de la presente invención se usa de forma adecuada debido a que las propiedades dinámicas o mecánicas de la misma después del procesamiento en autoclave no se deterioran en comparación con la estructura convencional que incluye una capa de poliamida.
- 65 El método de formación de la capa de poliolefina (PO) y la capa de poliamida que va a emplearse en el presente documento puede ser, por ejemplo, un método de unión de una película de poliolefina no orientada, una película de poliolefina orientada, una película de poliamida no orientada, o una película de poliamida orientada, que se ha preparado de antemano, y una película que forma otra capa una a otra mediante, por ejemplo, los bien conocidos

proceso de laminación en seco, proceso de laminación en húmedo, o proceso de laminación de masa fundida en caliente, o un método de formación de una capa de PO o una capa de poliamida sobre una película que forma otra capa mediante, por ejemplo, el bien conocido proceso de extrusión por boquilla en T. Además, si es necesario puede desecharse una capa de adhesivo entre la capa de poliolefina y otra capa. La capa de adhesivo se forma usando, por ejemplo, un agente de revestimiento de anclaje, un adhesivo o una resina adhesiva.

La bolsa de envasado al vacío de la presente invención puede producirse mediante un proceso empleado habitualmente. Esta puede conformarse para dar una forma y un tamaño arbitrarios de acuerdo con, por ejemplo, el uso previsto. Un proceso de fabricación de bolsas que va a emplearse en el presente documento puede ser, por ejemplo, un proceso en el que un material laminado que incluye una capa de barrera frente a gases usada en la presente invención, que se describe posteriormente con detalle, se forma y, a continuación, se fabrica una bolsa a partir del material laminado. Cuando se fabrica una bolsa a partir de un material laminado, esta puede fabricarse mediante la colocación de dos materiales laminados encima uno de otro, el sellado por calor de tres lados de la periferia de la misma, el envasado de contenidos, la desgasificación del interior de la bolsa de envasado y, a continuación, el sellado por calor del lado restante.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una bolsita con una boquilla que está formada de un material laminado que incluye por lo menos un material laminado de barrera frente a gases, donde el material laminado de barrera frente a gases incluye un sustrato y una capa de barrera frente a gases laminada sobre por lo menos una superficie del sustrato, la capa de barrera frente a gases está formada de una composición que contiene un polímero que tiene por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido carboxílico, y grupos -COO- contenidos en el por lo menos un grupo funcional se neutralizan por lo menos en parte con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más.

El uso de una bolsita de este tipo con una boquilla de la presente invención hace posible proporcionar una bolsita con una boquilla que tiene un cuerpo de bolsita que tiene transparencia y unas propiedades de barrera frente a oxígeno altas incluso después de un proceso de esterilización por calor a alta temperatura, permite que se use un detector de metales, evita que tengan lugar daños en la parte fijada a la boquilla o la parte de sellado por calor de un cuerpo de bolsita de boquilla, en especial una porción de borde de la misma, debido a la flexión o impacto durante el envasado de contenidos o el transporte y de ese modo evita que las propiedades de barrera se deterioren. Además, puede proporcionarse una bolsita con una boquilla que puede someterse a un proceso de esterilización por calor a alta temperatura, tiene unas propiedades de barrera frente a oxígeno altas incluso después de un proceso de esterilización por calor, y puede evitar que los contenidos envasados tales como bebida líquida, un producto alimentario, o un agente farmacéutico que se ha envasado en su interior se deterioren por el oxígeno antes de, durante, y después de la esterilización por calor, después del transporte, y después del almacenamiento.

La bolsita con una boquilla de la presente invención puede estar formada de un material laminado de barrera frente a gases (al que también se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "material laminado (I) de barrera frente a gases") que incluye un sustrato y una capa de barrera frente a gases específica (a la que también se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "capa de barrera frente a gases usada en la presente invención") laminada sobre por lo menos una superficie del sustrato. Por ejemplo, esta se proporciona en forma de bolsa de envasado formada mediante la colocación de los materiales laminados de barrera frente a gases encima uno de otro y el sellado por calor de tres lados de la periferia de la misma. Esta puede usarse mediante la carga de la bolsa de envasado con contenidos, la desgasificación del interior de la bolsa de envasado y, a continuación, el sellado por calor del lado restante.

La estructura del material laminado que forma la bolsita con una boquilla de la presente invención no está limitada con la condición de que esta incluya una capa de barrera frente a gases. No obstante, la capa que ha de encontrarse sobre el lado interno de la bolsita con una boquilla es preferiblemente una capa de poliolefina (a la que también se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "capa de PO") en términos de las propiedades de sellado por calor. Los ejemplos de la estructura del material laminado de barrera frente a gases usado en la presente invención son estructuras que incluyen, desde la capa que ha de encontrarse sobre el lado externo hacia la capa que ha de encontrarse sobre el lado interno cuando esta se usa para una bolsita con una boquilla, capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de PO, capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de poliamida / capa de PO, capa de poliamida / capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de PO, sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de poliamida / capa de PO, capa de poliamida / sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de PO, capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de poliamida / capa de PO, y capa de poliamida / capa de barrera frente a gases / sustrato / capa de barrera frente a gases / capa de PO. En la bolsita con una boquilla, una capa de adhesivo puede proporcionarse de forma adecuada entre capas. La capa de poliolefina y capa de elastómero termoplástico se describen en lo sucesivo con detalle.

Puede usarse para las capas de poliolefina (PO) que se han mencionado en lo que antecede una seleccionada de entre o una resina que está compuesta por, por lo menos, dos seleccionadas de entre resinas tales como polietileno de baja densidad, polietileno de media densidad, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal), polipropileno, un copolímero de etileno - acetato de vinilo, un copolímero de etileno -  $\alpha$  olefina, un ionómero, un copolímero de etileno - ácido acrílico, un copolímero de etileno - acrilato de metilo, un copolímero

de etileno - ácido metacrílico, y un copolímero de etileno - propileno, o una hoja que se obtiene al darle forma de película. Estas capas de poliolefina pueden ser o bien unas orientadas o bien unas no orientadas. Capas de poliolefina preferibles son resinas de polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal), y polipropileno, o unas hojas que se obtienen al darles la forma de películas. El polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) o polipropileno es más preferible. Desde los puntos de vista de, por ejemplo, la facilidad del proceso de formación y la resistencia al calor, la totalidad de las capas de PO de los materiales laminados que se han descrito en lo que antecede son preferiblemente polietileno de baja densidad no orientado, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) no orientado, o polipropileno no orientado y más preferiblemente polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) no orientado o polipropileno no orientado.

Es preferible que en particular las capas de PO desechadas como las capas lo más internas de los materiales laminados que se han descrito en lo que antecede estén formadas de polietileno de baja densidad no orientado, polietileno de baja densidad de cadena recta (lineal) no orientado, o polipropileno no orientado.

El método de formación de una capa de poliolefina (PO) o una capa de elastómero termoplástico que va a emplearse en el presente documento puede ser, por ejemplo, un método de unión de una película de poliolefina no orientada, una película de poliolefina orientada, una película de elastómero termoplástico no orientado, o una película de elastómero termoplástico orientado, que se ha preparado de antemano, y una película que forma otra capa una a otra mediante, por ejemplo, los bien conocidos proceso de laminación en seco, proceso de laminación en húmedo, o proceso de laminación de masa fundida en caliente, o un método de formación de una capa de poliolefina o elastómero termoplástico sobre una película que forma otra capa mediante, por ejemplo, el bien conocido proceso de extrusión por boquilla en T. Además, si es necesario puede desecharse una capa de adhesivo entre la capa de poliolefina y otra capa. La capa de adhesivo se forma usando, por ejemplo, un agente de revestimiento de anclaje, un adhesivo o una resina adhesiva.

En lo sucesivo en el presente documento, una capa de barrera frente a gases y un material laminado de barrera frente a gases de la presente invención se describen con detalle.

<Material laminado de barrera frente a gases>

Una capa de barrera frente a gases de la presente invención, es decir, una capa de barrera frente a gases incluida en un material laminado de barrera frente a gases de la presente invención, se caracteriza por que esta está formada de una composición que contiene un polímero que tiene por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido carboxílico, y grupos -COO- contenidos en el por lo menos un grupo funcional se neutralizan por lo menos en parte con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más, dicho de otra forma, por lo menos una parte del por lo menos un grupo funcional ha formado una sal con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más.

<Polímero que contiene ácido carboxílico>

La composición de la capa de barrera frente a gases contiene un polímero que tiene por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido carboxílico. En la composición, el contenido de producto neutralizado del polímero no está particularmente limitado y puede encontrarse en el intervalo de, por ejemplo, un 25 % en peso a un 95 % en peso. El producto neutralizado del polímero es un polímero que se obtiene tal como sigue. Es decir, con respecto a un polímero que tiene por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido carboxílico (al que también se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "polímero que contiene ácido carboxílico"), el por lo menos un grupo funcional se neutraliza por lo menos en parte con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más.

El polímero que contiene ácido carboxílico tiene por lo menos dos grupos carboxilo o por lo menos un grupo anhídrido carboxílico en una molécula del polímero. De manera específica, pueden usarse polímeros que tienen, en una molécula del polímero, por lo menos dos unidades estructurales que tienen por lo menos un grupo carboxilo, tal como una unidad de ácido acrílico, una unidad de ácido metacrílico, una unidad de ácido maleico, y una unidad de ácido itacónico. Además, también pueden usarse polímeros que tienen una unidad estructural que tiene una estructura de un anhídrido carboxílico tal como unidad de anhídrido maleico o unidad de anhídrido ftálico. El polímero puede contener una o dos o más de las unidades estructurales que tienen por lo menos un grupo carboxilo y / o unidades estructurales que tienen una estructura de anhídrido carboxílico (en lo sucesivo en el presente documento ambas de las mismas pueden abreviarse de forma colectiva como "unidad que contiene ácido carboxílico (C)").

Cuando el contenido de la unidad que contiene ácido carboxílico (C) en la totalidad de las unidades estructurales del polímero que contiene ácido carboxílico es de por lo menos un 10 % en moles, puede obtenerse un material laminado de barrera frente a gases que tiene unas buenas propiedades de barrera frente a gases bajo una alta humedad. Este contenido es más preferiblemente de por lo menos un 20 % en moles, de forma adicionalmente preferible de por lo menos un 40 % en moles, y de manera particularmente preferible de por lo menos un 70 % en moles. Cuando el polímero que contiene ácido carboxílico contiene tanto la unidad estructural que tiene por lo

menos un grupo carboxilo como la unidad estructural que tiene una estructura de anhídrido carboxílico, el total de la suma de ambos debería encontrarse en el intervalo que se ha mencionado en lo que antecede.

5 Unidades estructurales que no sean la unidad que contiene ácido carboxílico (C) que pueden estar contenidas en el polímero que contiene ácido carboxílico no están particularmente limitadas. Los ejemplos de las mismas incluyen por lo menos una unidad estructural seleccionada de entre por ejemplo, unidades estructurales obtenidas a partir de ésteres (met)acrílicos, tal como una unidad de acrilato de metilo, una unidad de metacrilato de metilo, una unidad de acrilato de etilo, una unidad de metacrilato de etilo, una unidad de acrilato de butilo, y una unidad de metacrilato de butilo; unidades estructurales obtenidas a partir de ésteres vinílicos, tal como una unidad de formiato de vinilo y una  
10 unidad de acetato de vinilo; una unidad de estireno o una unidad de ácido p-estirenosulfónico; y unidades estructurales obtenidas a partir de olefinas, tal como una unidad de etileno, una unidad de propileno y una unidad de isobutileno. Cuando el polímero que contiene ácido carboxílico contiene por lo menos dos unidades estructurales, el polímero que contiene ácido carboxílico puede encontrarse en una cualquiera de en forma de copolímero alternante, en forma de copolímero aleatorio, en forma de copolímero de bloque, y además en forma de copolímero ahusado.

15 Los ejemplos de un polímero que contiene ácido carboxílico preferible incluyen poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), y poli(ácido acrílico / ácido metacrílico). El polímero que contiene ácido carboxílico puede ser de un tipo o puede ser una mezcla de dos polímeros o más. Por ejemplo, puede usarse un polímero de por lo menos uno seleccionado de entre un poli(ácido acrílico) y un poli(ácido metacrílico). Además, ejemplos específicos del polímero  
20 que contiene ácido carboxílico que contiene las unidades estructurales que no sean la unidad que contiene ácido carboxílico (C) incluyen productos saponificados de un copolímero de etileno - anhídrido maleico, un copolímero de estireno-anhídrido maleico, un copolímero alternante de isobutileno-anhídrido maleico, un copolímero de etileno - ácido acrílico, y un copolímero de etileno - acrilato de etilo.

25 El peso molecular del polímero que contiene ácido carboxílico no está particularmente limitado. No obstante, el peso molecular promedio en número del mismo es preferiblemente de por lo menos 5.000, más preferiblemente de por lo menos 10.000, y de manera adicionalmente preferible de por lo menos 20.000, desde los puntos de vista de las propiedades de barrera frente a gases excelentes de un material laminado de barrera frente a gases a obtener y unas propiedades dinámicas excelentes tales como la resistencia frente a impacto por caída. El límite superior del  
30 peso molecular del polímero que contiene ácido carboxílico no está particularmente limitado sino que en general no es más de 1.500.000.

Además, la distribución de pesos moleculares del polímero que contiene ácido carboxílico tampoco está particularmente limitada. No obstante, la distribución de pesos moleculares expresada mediante la relación del peso  
35 molecular promedio en peso / peso molecular promedio en número del polímero que contiene ácido carboxílico se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1 a 6, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 5, y de manera adicionalmente preferible en el intervalo de 1 a 4, desde los puntos de vista de que, por ejemplo, se obtienen una mejor apariencia superficial en términos de, por ejemplo, la turbidez del material laminado de barrera frente a gases y la mejor estabilidad de almacenamiento de la solución (S) que se describe posteriormente.

40 El polímero que compone la capa de barrera frente a gases del material laminado de barrera frente a gases de la presente invención se obtiene mediante la neutralización, por lo menos en parte, de por lo menos un grupo funcional (al que también puede hacerse referencia en lo sucesivo en el presente documento como "grupo funcional (F)") seleccionado de entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido carboxílico del polímero que contiene ácido  
45 carboxílico, con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más. Dicho de otra forma, este polímero contiene un grupo carboxilo neutralizado con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más.

En el polímero que compone la capa de barrera frente a gases, por ejemplo, por lo menos un 10 % en moles (por ejemplo, por lo menos un 15 % en moles) de los grupos -COO- contenidos en el grupo funcional (F) se neutralizan con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más. Se considera que el grupo anhídrido carboxílico contiene dos grupos -COO-. Es decir, cuando se encuentran presentes  $a$  moles de grupo carboxilo y  $b$  moles de grupo anhídrido carboxílico, el número de grupos -COO- contenidos en su interior es  $(a + 2b)$  moles en total. Con respecto a los grupos -COO- contenidos en el grupo funcional (F), la relación de aquellos que se han neutralizado con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más es preferiblemente de por lo menos un 20 % en moles, más  
50 preferiblemente de por lo menos un 30 % en moles, de manera adicionalmente preferible de por lo menos un 40 % en moles, y de manera particularmente preferible de por lo menos un 50 % en moles (por ejemplo, por lo menos un 60 % en moles). El límite superior de la relación de los grupos -COO- que se han neutralizado con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más con respecto a los contenidos en el grupo funcional (F) no está particularmente limitado. Por ejemplo, este puede ser de un 95 % en moles o más bajo. Cuando el grupo carboxilo y / o el grupo  
60 anhídrido carboxílico contenidos en el polímero que contiene ácido carboxílico se neutraliza o se neutralizan con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más, el material laminado de barrera frente a gases de la presente invención muestra unas buenas propiedades de barrera frente a gases bajo tanto una condición en seco como una condición de alta humedad.

65 El grado de neutralización (grado de ionización) del grupo funcional (F) puede determinarse mediante la medición del espectro de absorción de infrarrojos del material laminado de barrera frente a gases mediante el método de ATR

(*Attenuated Total Reflection*, Reflexión Total Atenuada), o mediante el raspado de la capa de barrera frente a gases a partir del material laminado de barrera frente a gases y, a continuación, la medición del espectro de absorción de infrarrojos del mismo mediante el método de KBr. El pico que se atribuye a la vibración de estiramiento de C=O del grupo carboxilo o el grupo anhídrido carboxílico que se obtiene antes de la neutralización (antes de la ionización) se observa en el intervalo de 1600 cm<sup>-1</sup> a 1850 cm<sup>-1</sup>. Por otro lado, la vibración de estiramiento de C=O del grupo carboxilo que se obtiene después de la neutralización (ionización) se observa en el intervalo de 1500 cm<sup>-1</sup> a 1600 cm<sup>-1</sup>. Por consiguiente, estos pueden evaluarse por separado con los espectros de absorción de infrarrojos de los mismos. De manera específica, la relación entre estos se determina a partir de las máximas absorbencias en los intervalos respectivos y, a continuación, el grado de ionización del polímero que compone la capa de barrera frente a gases del material laminado de barrera frente a gases puede calcularse usando una curva analítica preparada de antemano. La curva analítica puede prepararse a través de las mediciones de los espectros de absorción de infrarrojos de una pluralidad de muestras convencionales que son diferentes una de otra en cuanto al grado de neutralización.

Es importante que los iones de metal que neutralizan el grupo funcional (F) tengan una valencia de dos o más. Cuando el grupo funcional (F) no se ha neutralizado o se ha neutralizado mediante solo los iones univalentes que van a describirse posteriormente, el material laminado que se obtiene de ese modo no tiene unas buenas propiedades de barrera frente a gases. No obstante, cuando el grupo funcional (F) se ha neutralizado con una pequeña cantidad de iones univalentes (iones positivos) además de iones de metal con una valencia de dos o más, la turbidez del material laminado de barrera frente a gases se reduce y de ese modo se obtiene una buena apariencia superficial. De este modo, la presente invención abarca el caso en el que el grupo funcional (F) del polímero que contiene ácido carboxílico se neutraliza con ambos iones de metal que tienen una valencia de dos o más e iones univalentes. Los ejemplos de los iones de metal que tienen una valencia de dos o más incluyen un ión de calcio, un ión de magnesio, un ión de hierro divalente, un ión de hierro trivalente, un ión de zinc, un ión de cobre divalente, un ión de plomo, un ión de mercurio divalente, un ión de bario, un ión de níquel, un ión de zirconio, un ión de aluminio y un ión de titanio. Por ejemplo, por lo menos un ión seleccionado de entre un ión de calcio, un ión de magnesio y un ión de zinc puede usarse como el ión de metal que tiene una valencia de dos o más.

En la presente invención, es preferible que un 0,1 a un 10 % en moles de los grupos -COO- contenidos en el grupo funcional (F) (el grupo carboxilo y / o el anhídrido carboxílico) del polímero que contiene ácido carboxílico se neutralicen con iones univalentes. No obstante, cuando el grado de la neutralización que se consigue con iones univalentes es alto, las propiedades de barrera frente a gases del material laminado de barrera frente a gases se deterioran. El grado de la neutralización del grupo funcional (F) que se consigue con iones univalentes se encuentra más preferiblemente en el intervalo de un 0,5 a un 5 % en moles y de manera adicionalmente preferible en el intervalo de un 0,7 a un 3 % en moles. Los ejemplos de los iones univalentes incluyen un ión de amonio, un ión de piridinio, un ión de sodio, un ión de potasio y un ión de litio, y un ión de amonio es preferible.

Preferiblemente, la composición que forma la capa de barrera frente a gases del material laminado de barrera frente a gases de la presente invención contiene un condensado de hidrólisis de por lo menos un compuesto (L) que contiene un átomo de metal al que se ha unido por lo menos un grupo característico (grupo atómico) seleccionado de entre un átomo de halógeno y un grupo alcoxi, además del polímero que contiene ácido carboxílico y un producto neutralizado del mismo. El condensado de hidrólisis del compuesto (L) contenido en su interior permite que se obtengan unas muy buenas propiedades de barrera frente a gases.

<Condensado de hidrólisis>

Para el compuesto (L), puede usarse por lo menos uno de un compuesto (A) y / o un compuesto (B) que se describen en lo sucesivo. El compuesto (A) y el compuesto (B) se describen tal como sigue.

El compuesto (A) es por lo menos un compuesto que se expresa mediante la Fórmula Química (I) en lo sucesivo:



En la Fórmula Química (I), M<sup>1</sup> denota un átomo seleccionado de entre Si, Al, Ti, Zr, Cu, Ca, Sr, Ba, Zn, B, Ga, Y, Ge, Pb, P, Sb, V, Ta, W, La, y Nd. M<sup>1</sup> es preferiblemente Si, Al, Ti, o Zr y de manera particularmente preferible Si. En la Fórmula Química (I), R<sup>1</sup> indica un grupo alquilo tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, o un grupo t-butilo y es preferiblemente un grupo metilo o un grupo etilo. Además, en la Fórmula Química (I), X<sup>1</sup> indica un átomo de halógeno. Los ejemplos del átomo de halógeno que se indica por X<sup>1</sup> incluyen, por ejemplo, un átomo de cloro, un átomo de bromo, y un átomo de yodo, pero un átomo de cloro es preferible. En la Fórmula Química (I), Z<sup>1</sup> denota un grupo alquilo que tiene un grupo funcional sustituido reactivo con un grupo carboxilo. En el presente caso, ejemplos del grupo funcional reactivo con un grupo carboxilo 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. De entre estos, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo mercapto, un grupo isocianato, un grupo ureido, o un átomo de halógeno es preferible. Los ejemplos del grupo alquilo que está sustituido por estos grupos funcionales pueden ser los que se han descrito anteriormente. Además, en la Fórmula Química (I), m es igual a la valencia de un elemento metálico M<sup>1</sup>. En la Fórmula Química (I), n denota

un entero de 0 a (m - 1). Además, en la Fórmula Química (I), k indica un entero de 0 a (m - 1), y  $1 \leq n + k \leq (m - 1)$ .

Los ejemplos específicos del compuesto (A) incluyen gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, (3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-cloropropiltrimetoxisilano, gamma-bromopropiltrimetoxisilano, gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano, gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano, y gamma-ureidopropiltrimetoxisilano. Además, también pueden usarse otros compuestos que se obtienen mediante la sustitución de los grupos metoxi de los compuestos que se han mencionado en lo que antecede por un grupo cloro o un grupo alcoxi tal como un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo iso-propoxi, un grupo n-butoxi, o un grupo t-butoxi. Además, ejemplos específicos del compuesto (A) también incluyen clorometilmetildimetoxisilano, clorometildimetilmetoxisilano, 2-cloroetilmetildimetoxisilano, 2-cloroetildimetilmetoxisilano, 3-cloropropilmetildimetoxisilano, 3-cloropropildimetilmetoxisilano, mercaptometilmetildimetoxisilano, mercaptometildimetilmetoxisilano, 2-mercaptoetilmetildimetoxisilano, 2-mercaptoetildimetilmetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano, 3-mercaptopropildimetilmetoxisilano, isocianatometilmetildimetoxisilano, isocianatoetilmetildimetoxisilano, 2-isocianatoetilmetildimetoxisilano, 2-isocianatoetildimetilmetoxisilano, 3-isocianatopropilmetildimetoxisilano, 3-isocianatopropildimetilmetoxisilano, ureidometilmetildimetoxisilano, ureidometildimetilmetoxisilano, 2-ureidoetilmetildimetoxisilano, 2-ureidoetildimetilmetoxisilano, 3-ureidopropilmetildimetoxisilano, 3-ureidopropildimetilmetoxisilano, y bis(clorometil)metilclorosilano. Además, también pueden usarse otros compuestos que se obtienen mediante la sustitución de los grupos metoxi de los compuestos que se han mencionado en lo que antecede por un grupo cloro o un grupo alcoxi, tal como un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo iso-propoxi, un grupo n-butoxi, o un grupo t-butoxi. Los ejemplos específicos adicionales incluyen clorometiltrimetoxisilano, 2-cloroetiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 2-cloropropiltrimetoxisilano, 4-clorobutiltrimetoxisilano, 5-cloropentiltrimetoxisilano, 6-cloroetiltrimetoxisilano, (diclorometil)dimetoxisilano, (dicloroetil)dimetoxisilano, (dicloropropil)dimetoxisilano, (triclorometil)metoxisilano, (tricloroetil)metoxisilano, (tricloropropil)metoxisilano, mercaptometiltrimetoxisilano, 2-mercaptoetiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 2-mercaptopropiltrimetoxisilano, 4-mercaptobutiltrimetoxisilano, 5-mercaptopentiltrimetoxisilano, 6-mercaptohexiltrimetoxisilano, (dimercaptoetil)dimetoxisilano, (dimercaptoetil)dimetoxisilano, (dimercaptopropil)dimetoxisilano, (trimercaptoetil)metoxisilano, (trimercaptoetil)metoxisilano, (trimercaptopropil)metoxisilano, fluorometiltrimetoxisilano, 2-fluoroetiltrimetoxisilano, 3-fluoropropiltrimetoxisilano, bromometiltrimetoxisilano, 2-bromoetiltrimetoxisilano, 3-bromopropiltrimetoxisilano, yodometiltrimetoxisilano, 2-yodoetiltrimetoxisilano, 3-yodopropiltrimetoxisilano, (clorometil)feniltrimetoxisilano, (clorometil)feniletiltrimetoxisilano, 1-cloroetiltrimetoxisilano, 2-(clorometil)aliltrimetoxisilano, (3-clorociclohexil)trimetoxisilano, (4-clorociclohexil)trimetoxisilano, (mercaptometil)feniltrimetoxisilano, (mercaptometil)feniletiltrimetoxisilano, 1-mercaptoetiltrimetoxisilano, 2-(mercaptometil)aliltrimetoxisilano, (3-mercaptociclohexil)trimetoxisilano, (4-mercaptociclohexil)trimetoxisilano, N-(3-trietoxisililpropil)gluconamida, N-(3-trietoxisililpropil)-4-hidroxibutilamida, isocianatometiltrimetoxisilano, 2-isocianatoetiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 2-isocianatopropiltrimetoxisilano, 4-isocianatobutiltrimetoxisilano, 5-isocianatopentiltrimetoxisilano, 6-isocianatohexiltrimetoxisilano, (diisocianatoetil)dimetoxisilano, (diisocianatoetil)dimetoxisilano, (diisocianatopropil)dimetoxisilano, (triisocianatoetil)metoxisilano, (triisocianatoetil)metoxisilano, (triisocianatopropil)metoxisilano, ureidometiltrimetoxisilano, 2-ureidoetiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 2-ureidopropiltrimetoxisilano, 4-ureidobutiltrimetoxisilano, 5-ureidopentiltrimetoxisilano, 6-ureidohexiltrimetoxisilano, (diureidometil)dimetoxisilano, (diureidoetil)dimetoxisilano, (diureidopropil)dimetoxisilano, (triureidometil)metoxisilano, (triureidoetil)metoxisilano, y (triureidopropil)metoxisilano. Además, pueden usarse otros compuestos que se obtienen mediante la sustitución de los grupos metoxi de los compuestos que se han mencionado en lo que antecede por un grupo cloro o un grupo alcoxi, tal como un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo iso-propoxi, un grupo n-butoxi, o un grupo t-butoxi.

Los compuestos (A) preferibles incluyen gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltriethoxisilano, gamma-cloropropiltrimetoxisilano, gamma-cloropropiltriethoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano, gamma-mercaptopropiltriethoxisilano, gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano, gamma-isocianatopropiltriethoxisilano, gamma-ureidopropiltrimetoxisilano y gamma-ureidopropiltriethoxisilano.

El compuesto (B) es por lo menos un compuesto que se expresa mediante la Fórmula Química (II) en lo sucesivo:



En la Fórmula Química (II),  $M^2$  denota un átomo seleccionado de entre Si, Al, Ti, Zr, Cu, Ca, Sr, Ba, Zn, B, Ga, Y, Ge, Pb, P, Sb, V, Ta, W, La y Nd, y es preferiblemente Si, Al, Ti, o Zr y de manera particularmente preferible Si, Al, o Ti. En la Fórmula Química (II),  $R^2$  indica un grupo alquilo tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, o un grupo t-butilo y es preferiblemente un grupo metilo o un grupo etilo. Además, en la Fórmula Química (II),  $X^2$  denota un átomo de halógeno. Los ejemplos del átomo de halógeno que se indica por  $X^2$  incluyen un átomo de cloro, un átomo de bromo, y un átomo de yodo, pero un átomo de cloro es preferible. En la Fórmula Química (II),  $R^3$  indica un grupo alquilo, un grupo aralquilo, un grupo arilo o un grupo alquenilo. Los ejemplos del grupo alquilo que se indica por  $R^3$  incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, y un grupo n-octilo. Los ejemplos del grupo aralquilo que se indica por  $R^3$  incluyen un grupo bencilo, un grupo fenetilo, y un grupo tritilo. Los ejemplos del grupo

arilo que se indica por  $R^3$  incluyen un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo toliilo, un grupo xililo, y un grupo mesitilo. Además, ejemplos del grupo alqueno que se indica por  $R^3$  incluyen un grupo vinilo y un grupo alilo. En la Fórmula Química (II),  $p$  es igual a la valencia de un elemento metálico  $M^2$ . En la Fórmula Química (II),  $q$  denota un entero de 0 a  $p$ . Además, en la Fórmula Química (II),  $r$  indica un entero de 0 a  $p$ , y  $1 \leq q + r \leq p$ .

5 En las Fórmulas Químicas (I) y (II),  $M^1$  y  $M^2$  pueden ser idénticos uno a otro o pueden ser diferentes uno de otro. Además,  $R^1$  y  $R^2$  también pueden ser idénticos uno a otro o pueden ser diferentes uno de otro.

10 Los ejemplos específicos del compuesto (B) incluyen: alcóxidos de silicio tales como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrióxido, clorotrimetoxisilano, clorotrióxido, diclorodimetoxisilano, diclorodietoxisilano, triclorometoxisilano, y tricloroetoxisilano; silano halogenado tal como viniltriclorosilano, tetraclorosilano, y tetrabromosilano; compuestos de alcoxítanio tal como tetrametoxítanio, tetraetoxítanio, tetraisopropoxítanio, y metiltriisopropoxítanio; titanio halogenado tal como tetraclorotitanio; compuestos de alcoxialuminio tal como trimetoxialuminio, trietoxialuminio, triisopropoxialuminio, metiltriisopropoxialuminio, tributoxialuminio, y cloruro de dietoxialuminio; y compuestos de alcoxizirconio tal como tetraetoxizirconio, tetraisopropoxizirconio, y metiltriisopropoxizirconio.

20 Preferiblemente, la composición que forma la capa de barrera frente a gases del material laminado de barrera frente a gases de acuerdo con la presente invención contiene un condensado de hidrólisis del compuesto (L). El grupo alcoxi y halógeno del compuesto (L) está sustituido por lo menos en parte por un grupo hidroxilo a través de la hidrólisis del compuesto (L). Además, un compuesto al que se ha unido un elemento metálico por medio de oxígeno se forma a través de la condensación del producto de hidrólisis. Cuando esta condensación se repite, se obtiene un compuesto que puede considerarse sustancialmente como un óxido de metal.

25 El condensado de hidrólisis del compuesto (L) contenido en la capa de barrera frente a gases del material laminado de barrera frente a gases tiene preferiblemente un grado de condensación  $P$ , que se define en lo sucesivo, de un 65 a un 99 %, más preferiblemente de un 70 a un 99 %, y de manera adicionalmente preferible de un 75 a un 99 %. El grado de condensación  $P$  (%) del condensado de hidrólisis del compuesto (L) se calcula tal como sigue.

30 Supóngase que el número total de los grupos alcoxi y los átomos de halógeno contenidos en una molécula del compuesto (L) se indica por  $a$ . Cuando la proporción del compuesto (L) en la que el número total de los grupos alcoxi condensados y átomos de halógeno en el condensado de hidrólisis del compuesto (L) es  $i$  (el número de átomos) es  $y_i$  (%) de la totalidad del compuesto (L),  $\{(i/a) \times y_i\}$  se calcula con respecto a los valores respectivos de  $i$ , que es un entero de 1 a  $a$  (incluyendo 1 y  $a$ ). A continuación, los valores que se obtienen de este modo se suman entre sí. Es decir, el grado de condensación  $P$  (%) se define mediante la siguiente expresión matemática:

[Expresión matemática 1]

$$P = \sum_{i=1}^a \{(i/a) \times y_i\}$$

40 Con respecto al condensado de hidrólisis del compuesto (L) contenido en la capa de barrera frente a gases, el valor  $y_i$  que se ha mencionado en lo que antecede puede determinarse mediante RMN de estado sólido (el método de DD/MAS), por ejemplo.

45 El condensado de hidrólisis puede producirse usando un material en bruto mediante, por ejemplo, una técnica que se usa en un método de sol-gel conocido. Los ejemplos del material en bruto incluyen el compuesto (L), un hidrolizado parcial del compuesto (L), un hidrolizado total del compuesto (L), un condensado de hidrólisis parcial del compuesto (L), un producto que se obtiene a través de la condensación de una parte de un hidrolizado total del compuesto (L), y una combinación de los mismos. Estos materiales en bruto pueden producirse mediante un método conocido, o pueden usarse materiales en bruto comercialmente disponibles. El material en bruto no está particularmente limitado. Por ejemplo, un condensado que se obtiene a través de la hidrólisis y condensación de aproximadamente 2 a 10 moléculas puede usarse como el material en bruto. De manera específica, el material en bruto que va a usarse en el presente documento puede ser un condensado lineal de dímero a decámero que se obtiene a través de la hidrólisis y condensación de tetrametoxisilano, por ejemplo.

55 El número de moléculas a condensar en el condensado de hidrólisis del compuesto (L) contenido en la composición que forma la capa de barrera frente a gases del material laminado de barrera frente a gases, puede controlarse a través de ajuste en cuanto a, por ejemplo, la cantidad de agua o el tipo o la concentración de un catalizador, que se emplea para la hidrólisis y condensación, o la temperatura, a la que se llevan a cabo la hidrólisis y condensación.

60

El método para producir el condensado de hidrólisis del compuesto (L) no está particularmente limitado. En un ejemplo típico del método de sol-gel, se llevan a cabo hidrólisis y condensación mediante la adición de agua, ácido, y alcohol a los materiales en bruto que se han mencionado en lo que antecede.

- 5 En lo sucesivo, el compuesto (L) puede describirse como alcóxido de metal (un compuesto que contiene metal al que se ha unido un grupo alcoxi) en algunos casos. No obstante, puede usarse un compuesto que contiene metal al que se ha unido halógeno en lugar del alcóxido de metal.

- 10 Tal como se ha descrito en lo que antecede, el compuesto (L) puede ser por lo menos uno del compuesto (A) y / o el compuesto (B). Es preferible que el compuesto (L) incluya el compuesto (A) solo o tanto el compuesto (A) como el compuesto (B), debido a que en el presente caso, el material laminado de barrera frente a gases tiene unas buenas propiedades de barrera frente a gases. Es más preferible que el compuesto (L) esté compuesto sustancialmente por tanto el compuesto (A) como el compuesto (B) y la relación molar del compuesto (A) / el compuesto (B) se encuentre en el intervalo de 0,5 / 99,5 a 40 / 60. Cuando el compuesto (A) y el compuesto (B) se usan de forma conjunta en una relación de este tipo, el material laminado de barrera frente a gases tiene un excelente rendimiento en áreas tales como las propiedades de barrera frente a gases, las propiedades dinámicas excelentes tales como una elongación a la tracción y resistencia a la tracción, la apariencia y las propiedades de manejo, por ejemplo. La relación en moles del compuesto (A) / el compuesto (B) se encuentra más preferiblemente en el intervalo de 3 / 97 a 40 / 60 y de manera adicionalmente preferible en el intervalo de 5 / 95 a 30 / 70.

20 <Componentes inorgánicos y otros>

- 25 Preferiblemente, el contenido de componentes inorgánicos en la composición que forma la capa de barrera frente a gases se encuentra en el intervalo de un 5 a un 50 % en peso desde el punto de vista de que el material laminado de barrera frente a gases está dotado con unas buenas propiedades de barrera frente a gases. Este contenido se encuentra más preferiblemente en el intervalo de un 10 a un 45 % en peso y de manera adicionalmente preferible en el intervalo de un 15 a un 40 % en peso. El contenido de los componentes inorgánicos en la composición puede calcularse a partir del peso de los materiales en bruto que se usan para preparar la composición. Es decir, supóngase que el compuesto (L), un hidrolizado parcial del compuesto (L), un hidrolizado total del compuesto (L), un condensado de hidrólisis parcial del compuesto (L), un producto que se obtiene a través de la condensación de una parte de un hidrolizado total del compuesto (L), o una combinación de los mismos se ha hidrolizado y condensado totalmente para volverse un óxido de metal y, a continuación, se calcula el peso del óxido de metal. El peso del óxido de metal calculado de este modo se considera como el peso de los componentes inorgánicos contenidos en el componente, y de ese modo se calcula el contenido de los componentes inorgánicos. Cuando va a añadirse un aditivo inorgánico tal como una sal de metal, un complejo de metal, o un óxido de metal tal como se describe posteriormente, el peso del aditivo inorgánico que se ha añadido a la composición se añade simplemente al peso de los componentes inorgánicos. El cálculo del peso del óxido de metal se describe en lo sucesivo con más detalle. Cuando el compuesto (A) que se expresa mediante la Fórmula Química (I) se hidroliza y se condensa por completo, se obtiene un compuesto cuya composición se expresa mediante  $MO_{(n+k)/2}Z^1_{m-n-k}$ . En este compuesto,  $MO_{(n+k)/2}$  es un óxido de metal. Se considera que  $Z^1$  no está incluido en los componentes inorgánicos sino que es un componente orgánico. Por otro lado, cuando el compuesto (B) que se expresa mediante la Fórmula Química (II) se hidroliza y se condensa por completo, se obtiene un compuesto cuya composición se expresa mediante  $LO_{(q+r)/2}R^3_{p-q-r}$ . En este compuesto,  $LO_{(q+r)/2}$  es un óxido de metal.

- 45 En el intervalo que no perjudica los efectos de la presente invención, la composición que forma la capa de barrera frente a gases puede contener, si se desea: por ejemplo, sal de metal de ácido inorgánico tal como carbonato, clorhidrato, nitrato, carbonato de hidrógeno, sulfato, sulfato de hidrógeno, fosfato, borato o aluminato; sal de metal de ácido orgánico tal como oxalato, acetato, tartrato o estearato; un complejo de metal tal como un complejo de metal de acetilacetato como acetilacetato de aluminio, un complejo de metal de ciclopentadienilo como titanoceno, o un complejo de metal de ciano; un compuesto de arcilla estratificado, un agente de reticulación, polialcoholes, compuestos de alto peso molecular que no sean aquellos, un plastificante, un antioxidante, un absorbedor ultravioleta, o un retardador de la llama. La composición que forma la capa de barrera frente a gases también puede contener: por ejemplo, polvo fino de óxido de metal producido mediante la hidrolización y la condensación del alcóxido de metal mediante un proceso en húmedo; polvo fino de óxido de metal preparado mediante la hidrolización, la condensación, o la combustión de alcóxido de metal mediante un proceso en seco; o polvo de sílice fino preparado a partir de silicato de sodio líquido.

- 60 Cuando están contenidos polialcoholes en la composición que forma la capa de barrera frente a gases del material laminado de barrera frente a gases de la presente invención, el material laminado de barrera frente a gases tiene una buena apariencia superficial. De manera más específica, cuando se contienen polialcoholes, la capa de barrera frente a gases tiende a no agrietarse durante la producción del material laminado de barrera frente a gases y de ese modo se obtiene un material laminado de barrera frente a gases con una buena apariencia superficial.

- 65 Tales polialcoholes que van a usarse en la presente invención son compuestos que tienen por lo menos dos grupos hidroxilos en una molécula, y estos incluyen compuestos cuyos pesos moleculares varían de alto a bajo. Preferiblemente, tales polialcoholes son compuestos de alto peso molecular tal como poli(alcohol vinílico),

poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado, un copolímero de etileno - alcohol vinílico, polietilenglicol, polihidroxietil(met)acrilato, polisacáridos tales como almidón, y derivados de polisacáridos obtenidos a partir de polisacáridos tales como almidón.

5 Con respecto a la cantidad de los polialcoholes que van a usarse que se han mencionado en lo que antecede, la relación de pesos del polímero que contiene ácido carboxílico / los polialcoholes se encuentra preferiblemente en el intervalo de 10 / 90 a 99,5 / 0,5. La relación de pesos se encuentra más preferiblemente en el intervalo de 30 / 70 a 99 / 1, de manera adicionalmente preferible 50 / 50 a 99 / 1, y lo más preferiblemente 70 / 30 a 98 / 2.

10 La capa de barrera frente a gases de la presente invención está formada de una composición sobre por lo menos una superficie de una película de sustrato. La composición contiene un producto neutralizado de un polímero que contiene grupo carboxilo y preferiblemente un condensado de hidrólisis del compuesto (L) que se ha descrito en lo que antecede. Esta capa de barrera frente a gases puede formarse sobre solo una superficie del sustrato o puede formarse sobre ambas de las superficies del mismo. El material laminado en el que una capa de barrera frente a gases se forma sobre ambas de las superficies del sustrato tiene una ventaja de facilitar un postprocesamiento de unión de otra película a este, por ejemplo.

20 El espesor de la capa de barrera frente a gases no está particularmente limitado sino que se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ . Cuando esta es más delgada que 0,1  $\mu\text{m}$ , el material laminado de barrera frente a gases puede tener unas propiedades de barrera frente a gases no satisfactorias en algunos casos. Por otro lado, cuando esta es más gruesa que 100  $\mu\text{m}$ , la capa de barrera frente a gases puede tender a agrietarse mientras que se procesa, se transporta o se usa el material laminado de barrera frente a gases. El espesor de la capa de barrera frente a gases se encuentra más preferiblemente en el intervalo de 0,1  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$  y de manera adicionalmente preferible en el intervalo de 0,1  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ .

25 El material laminado de barrera frente a gases de la presente invención puede incluir además una capa de adhesivo (T) desechada entre el sustrato y la capa de barrera frente a gases. Con esta estructura, la adhesividad entre el sustrato y la capa de barrera frente a gases puede mejorarse. La capa de adhesivo (T) que está formada de una resina adhesiva puede formarse mediante el tratamiento de la superficie del sustrato con un agente de revestimiento de anclaje conocido, o la aplicación de un adhesivo conocido sobre la superficie del sustrato.

30 El material laminado de la presente invención puede incluir una capa formada de una sustancia inorgánica (a la que también se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "capa inorgánica") entre el sustrato y la capa de barrera frente a gases. La capa inorgánica puede formarse con una sustancia inorgánica tal como un óxido inorgánico. La capa inorgánica puede formarse mediante un método de formación de película en fase de vapor tal como un método de deposición en fase de vapor.

40 La sustancia inorgánica que compone la capa inorgánica debería ser una que tiene unas propiedades de barrera frente a gases con respecto a, por ejemplo, oxígeno y vapor de agua, y es preferiblemente una que tiene transparencia. 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. De entre estos, pueden usarse de forma adecuada óxido de aluminio, óxido de silicio, y óxido de magnesio desde el punto de vista de que se obtienen unas propiedades de barrera excelentes con respecto a gases tal como oxígeno y vapor de agua.

45 El espesor preferible de la capa inorgánica varía dependiendo del tipo del óxido inorgánico que compone la capa inorgánica pero en general se encuentra en el intervalo de 2 nm a 500 nm. El espesor que permite que el material laminado de barrera frente a gases tenga unas buenas propiedades de barrera frente a gases y propiedades mecánicas se selecciona en ese intervalo. Cuando el espesor de la capa inorgánica es menor que 2 nm, la capa inorgánica no presenta reproducibilidad alguna en cuanto a mostrar las propiedades de barrera con respecto a gases tal como oxígeno y vapor de agua, y puede no exhibir unas propiedades de barrera frente a gases satisfactorias en algunos casos. En el caso en el que el espesor de la capa inorgánica supere 500 nm, las propiedades de barrera frente a gases tienden a deteriorarse cuando el material laminado de barrera frente a gases está orientado o doblado. Por consiguiente, el espesor de la capa inorgánica se encuentra preferiblemente en el intervalo de 5 a 200 nm y más preferiblemente en el intervalo de 10 a 100 nm.

60 Una capa inorgánica puede formarse mediante la deposición de un óxido inorgánico sobre un sustrato. Los ejemplos del método de formación incluyen un método de deposición en fase de vapor en vacío, un método de metalizado por bombardeo, un método de electrodeposición iónica, y un método de deposición química en fase de vapor (CVD). De entre estos, el método de deposición en fase de vapor en vacío puede usarse de forma adecuada desde el punto de vista de la productividad. Un método de calentamiento preferible que se emplea para llevar a cabo la deposición en fase de vapor en vacío es uno de un método de calentamiento por haz de electrones, un método de calentamiento por resistencia, y un método de calentamiento por inducción. Con el fin de mejorar la adhesividad entre la capa inorgánica y el sustrato así como la densidad de la capa inorgánica, la deposición en fase de vapor puede llevarse a cabo usando el método asistido por plasma o el método asistido por haz de iones. Con el fin de mejorar la transparencia de la capa inorgánica, puede emplearse el método de deposición reactiva en fase de vapor en el que,

por ejemplo, se introduce por soplado gas oxígeno para dar lugar a una reacción en la deposición en fase de vapor.

Una película de resina termoestable y película de resina termoplástica transparente pueden usarse para el sustrato sobre el que va a formarse la capa de barrera frente a gases de la presente invención. En especial, la película de resina termoplástica es particularmente útil como un sustrato del material laminado de barrera frente a gases que va a usarse para un material de envasado de alimentos. El sustrato puede tener una estructura de múltiples capas formada de una pluralidad de materiales.

Los ejemplos de la película de resina termoplástica incluyen películas que se obtienen a través del proceso de formación de: por ejemplo, resinas de poliolefina tales como polietileno y polipropileno; resinas de poliéster tales como tereftalato de polietileno, polietileno-2,6-naftalato, tereftalato de polibutileno, y copolímeros de los mismos, resinas de poliamida tales como poliamida 6, poliamida 66, y poliamida 12; poliestireno, éster poli(met)acrílico, poliacrilonitrilo, poli(acetato de vinilo), policarbonato, poliariato, celulosa regenerada, poliimida, polieterimida, polisulfona, polietersulfona, poliéter éter cetona, y resinas de ionómero. Los sustratos preferibles de los materiales laminados que se usan para materiales de envasado de alimentos son películas formadas de polietileno, polipropileno, tereftalato de polietileno, poliamida 6, o poliamida 66. La película de resina termoplástica puede ser o bien una película no orientada o bien una película orientada, pero una película orientada es preferible desde el punto de vista de la aptitud de procesamiento de formación.

El material laminado que incluye una capa de barrera frente a gases de la presente invención puede incluir otras capas además del sustrato y la capa de barrera frente a gases. La adición de tales otras capas permite, por ejemplo, que las propiedades dinámicas se mejoren.

<Proceso para producir material laminado de barrera frente a gases>

En lo sucesivo en el presente documento, se describe el proceso para producir un material laminado de barrera frente a gases de la presente invención. De acuerdo con este proceso, el material laminado de barrera frente a gases de la presente invención puede fabricarse con facilidad. Los materiales que van a usarse en el proceso de producción de la presente invención y la estructura del material laminado son los mismos que se han descrito en lo que antecede. Por lo tanto, las mismas descripciones pueden no repetirse en algunos casos.

En el proceso de producción de la presente invención, en primer lugar, una capa fabricada de una composición se forma sobre un sustrato (primera etapa). La composición contiene: un condensado de hidrólisis de por lo menos un compuesto (L) que contiene un átomo de metal al que se ha unido por lo menos un grupo característico seleccionado de entre un átomo de halógeno y un grupo alcoxi; y un polímero (un polímero que contiene ácido carboxílico) que contiene por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido carboxílico. La primera etapa puede llevarse a cabo, por ejemplo, a través de: una etapa de preparación de una solución (S) que incluye un polímero que contiene ácido carboxílico y por lo menos un compuesto que contiene un elemento metálico seleccionado de entre el compuesto (L), un hidrolizado parcial del compuesto (L), un hidrolizado total del compuesto (L), un condensado de hidrólisis parcial del compuesto (L), y un producto que se obtiene a través de la condensación de una parte de un hidrolizado total del compuesto (L); y una etapa de formación de una capa que contiene los componentes que se han mencionado en lo que antecede mediante la aplicación de la solución (S) al sustrato y, a continuación, el secado del mismo. La solución (S) puede secarse retirando el disolvente contenido en la solución (S).

En el polímero que contiene ácido carboxílico que está contenido en la solución (S), tal como se ha descrito en lo que antecede, los grupos -COO- contenidos en el grupo funcional (F) pueden haberse neutralizado por lo menos en parte (por ejemplo, de un 0,1 a un 10 % en moles) con iones univalentes.

A continuación, la capa formada sobre el sustrato se pone en contacto con una solución que contiene iones de metal con una valencia de dos o más (segunda etapa; en lo sucesivo en el presente documento puede hacerse referencia a esta etapa también como "etapa de ionización" en algunos casos). Los grupos funcionales (F) (ácido carboxílico y / o anhídrido carboxílico) contenidos en el polímero que contiene ácido carboxílico en la capa se neutralizan por lo menos en parte con iones de metal divalentes a través de la segunda etapa. En el presente caso, la proporción (grado de ionización) de los grupos funcionales que se neutralizan con los iones de metal divalentes puede ajustarse mediante unas condiciones cambiantes tales como la temperatura de la solución que contiene los iones de metal, la concentración de iones de metal, y el periodo de tiempo para la inmersión de la capa en la solución que contiene los iones de metal.

La segunda etapa puede llevarse a cabo mediante la pulverización de una solución que contiene los iones de metal con una valencia de dos o más sobre la capa que se ha formado, o la inmersión tanto del sustrato como de la capa formada sobre el sustrato en la solución que contiene los iones de metal con una valencia de dos o más, por ejemplo.

En lo sucesivo, puede hacerse referencia al material laminado que se obtiene antes de la etapa de ionización como "material laminado (A)" mientras que puede hacerse referencia al material laminado que se obtiene después de la

etapa de ionización como “material laminado (B)” en algunos casos.

En lo sucesivo en el presente documento, puede hacerse referencia al por lo menos un compuesto que contiene un elemento metálico seleccionado de entre el compuesto (L), un hidrolizado parcial del compuesto (L), un hidrolizado total del compuesto (L), un condensado de hidrólisis parcial del compuesto (L), y un producto que se obtiene a través de la condensación de una parte de un hidrolizado total del compuesto (L) como “componente de compuesto (L)”. La solución (S) puede prepararse usando un componente de compuesto (L), un polímero que contiene ácido carboxílico, y un disolvente. Por ejemplo, puede emplearse un proceso (1) en el que el componente de compuesto (L) se añade a un disolvente en el que se ha disuelto un polímero que contiene ácido carboxílico, que a continuación se mezcla entre sí. Además, también puede emplearse un proceso (2) en el que un compuesto (A), que es un componente de compuesto (L), se añade a un disolvente en el que se ha disuelto un polímero que contiene ácido carboxílico y, a continuación de lo anterior un componente de compuesto (L) se añade a esto, que a continuación se mezcla entre sí. Además, también puede emplearse un proceso (3) en el que un oligómero (un tipo de condensado de hidrólisis) se prepara a partir de un componente de compuesto (L) en presencia de un disolvente o en ausencia de un disolvente y, a continuación, una solución en la que se ha disuelto un polímero que contiene ácido carboxílico se mezcla con el oligómero. El componente de compuesto (L) y el oligómero del mismo pueden añadirse a un disolvente de manera individual o pueden añadirse a un disolvente en forma de solución en la que estos se han disuelto.

Mediante el uso del proceso de preparación (3) que se ha mencionado en lo que antecede como un proceso de preparación de la solución (S), se obtiene un material laminado de barrera frente a gases que tiene unas propiedades de barrera frente a gases particularmente altas. En lo sucesivo en el presente documento, el proceso de preparación (3) se describe con más detalle.

El proceso de preparación (3) incluye: una etapa (St1) de preparación de una solución mediante la disolución de un polímero que contiene ácido carboxílico en un disolvente; una etapa (St2) de preparación de un oligómero mediante la hidrolización y la condensación de un componente de compuesto (L) bajo unas condiciones específicas; y una etapa (St3) de mezclado de la solución que se obtiene en la etapa (St1) y el oligómero que se obtiene en la etapa (St2) entre sí.

El disolvente que se usa para disolver el polímero que contiene ácido carboxílico en la etapa (St1) puede seleccionarse de acuerdo con el tipo del polímero que contiene ácido carboxílico. Por ejemplo, en el caso de un polímero soluble en agua tal como poli(ácido acrílico) y poli(ácido metacrílico), el agua es adecuada. En el caso de polímeros tales como un copolímero de isobutileno-anhídrido maleico y un copolímero de estireno-anhídrido maleico, es adecuada agua que contiene una sustancia alcalina tal como amoníaco, hidróxido de sodio, o hidróxido de potasio. Además, en la etapa (St1), es posible usar adicionalmente los siguientes materiales, con la condición de que estos no obstaculicen que el polímero que contiene ácido carboxílico se disuelva: alcoholes tales como metanol y etanol; éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano, y trioxano; cetonas tales como acetona y metil etil cetona; glicoles tales como etilenglicoles y propilenglicol; derivados de glicol tales como metil Cellosolve, etil Cellosolve, y n-butil Cellosolve; glicerol; acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, y dimetoxietano.

En la etapa (St2), es preferible que el oligómero se obtenga mediante la hidrolización y la condensación de un componente de compuesto (L) en un sistema de reacción que incluye el componente de compuesto (L), un catalizador ácido, agua y, si es necesario, un disolvente orgánico. De manera específica, puede aplicarse la técnica que se usa en un proceso de sol-gel conocido. Cuando el compuesto (L) se usa como el componente de compuesto (L), puede obtenerse un material laminado de barrera frente a gases con unas propiedades de barrera frente a gases adicionalmente mejoradas.

El catalizador ácido que se usa en la etapa (St2) puede ser un catalizador ácido conocido. Los ejemplos del mismo incluyen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido benzoico, ácido acético, ácido láctico, ácido butírico, ácido carbónico, ácido oxálico, y ácido maleico. De entre estos, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido láctico, y ácido butírico se prefieren particularmente. Una cantidad preferible del catalizador ácido que va a usarse varía dependiendo del tipo del catalizador que va a usarse. No obstante, con respecto a 1 mol de átomos de metal del componente de compuesto (L), la cantidad del catalizador ácido se encuentra preferiblemente en el intervalo de  $1 \times 10^{-5}$  a 10 moles, más preferiblemente en el intervalo de  $1 \times 10^{-4}$  a 5 moles, y de manera adicionalmente preferible en el intervalo de  $5 \times 10^{-4}$  a 1 moles. Cuando la cantidad del catalizador ácido que va a usarse se encuentra en este intervalo, se obtiene un material laminado de barrera frente a gases con unas propiedades de barrera frente a gases excelentes.

Una cantidad preferible de agua que va a usarse en la etapa (St2) varía dependiendo del tipo del componente de compuesto (L). No obstante, con respecto a 1 mol de los grupos alcoxi o los átomos de halógeno (cuando ambos se encuentran presentes de forma conjunta, 1 mol en total) del componente de compuesto (L), la cantidad de agua que va a usarse se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 10 moles, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 4 moles, y de manera adicionalmente preferible en el intervalo de 0,2 a 3 moles. Cuando la cantidad de agua que va a usarse se encuentra en este intervalo, un material laminado de barrera frente a gases a obtener tiene unas propiedades de barrera frente a gases particularmente excelentes. En la etapa (St2), cuando se usa un componente

que contiene agua como ácido clorhídrico, es preferible que la cantidad de agua que va a usarse se determine en consideración de la cantidad de agua que va a introducirse por el componente.

5 Además, en el sistema de reacción en la etapa (St2), puede usarse un disolvente orgánico si es necesario. El disolvente orgánico que va a usarse no está particularmente limitado, con la condición de que el componente de compuesto (L) se disuelva en el mismo. Por ejemplo, pueden usarse de forma adecuada alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, y propanol normal como el disolvente orgánico. Se usa de forma más adecuada, alcohol que tiene una estructura molecular (un componente de alcoxi) del mismo tipo que el del grupo alcoxi que está contenido en el componente de compuesto (L). De manera específica, el metanol es preferible con respecto al tetrametoxisilano, mientras que el etanol es preferible con respecto al tetraetoxisilano. La cantidad del disolvente orgánico que va a usarse no está particularmente limitada. Preferiblemente, no obstante, este permite que la concentración del componente de compuesto (L) sea de un 1 a un 90 % en peso, más preferiblemente de un 10 a un 80 % en peso, y de manera adicionalmente preferible de un 10 a un 60 % en peso.

15 En la etapa (St2), la temperatura del sistema de reacción que se emplea cuando el componente de compuesto (L) se hidroliza y se condensa en el sistema de reacción no está necesariamente limitada. No obstante, la temperatura del sistema de reacción se encuentra, en general, en el intervalo de 2 a 100 °C, preferiblemente en el intervalo de 4 a 60 °C, y más preferiblemente en el intervalo de 6 a 50 °C. El tiempo de reacción varía dependiendo de las condiciones de reacción tales como la cantidad y el tipo del catalizador. Este, no obstante, se encuentra, en general, en el intervalo de 0,01 a 60 horas, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 12 horas, y más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 6 horas. La atmósfera del sistema de reacción tampoco está necesariamente limitada. La atmósfera que va a emplearse en el presente documento puede ser una atmósfera de aire, una atmósfera de dióxido de carbono, una atmósfera de argón, o una atmósfera de corriente de gas nitrógeno.

25 En la etapa (St2), la totalidad del componente de compuesto (L) puede añadirse al sistema de reacción de una vez, o el componente de compuesto (L) puede añadirse varias veces al sistema de reacción poco a poco. En ambos casos, es preferible que la cantidad total del componente de compuesto (L) que va a usarse satisfaga el intervalo adecuado que se ha mencionado en lo que antecede. Cuando el oligómero que se prepara en la etapa (St2) se indica en términos del grado de condensación *P* que se ha mencionado en lo que antecede, es preferible que este tenga un grado de condensación de aproximadamente 25 a 60 %.

35 En la etapa (St3), la solución (S) se prepara mediante el mezclado del oligómero que se obtiene a partir del componente de compuesto (L) y una solución que incluye un polímero que contiene ácido carboxílico entre sí. Desde los puntos de vista de la estabilidad de almacenamiento de la solución (S) y las propiedades de barrera frente a gases del material laminado de barrera frente a gases a obtener, el pH de la solución (S) se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 7,0, más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 6,0, y de manera adicionalmente preferible en el intervalo de 1,5 a 4,0.

40 El pH de la solución (S) puede ajustarse mediante un método conocido. Por ejemplo, este puede ajustarse mediante la adición de: un compuesto de ácido tal como ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido acético, ácido butírico, o sulfato de amonio; y un compuesto básico tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, trimetilamina, piridina, carbonato de sodio, o acetato de sodio. En el presente caso, cuando se usa un compuesto básico que introduce iones positivos univalentes en la solución, puede obtenerse un efecto de que el grupo carboxilo y / o el grupo anhídrido carboxílico del polímero que contiene ácido carboxílico puede neutralizarse en parte por los iones univalentes.

50 En el intervalo en el que los efectos de la presente invención no se ven perjudicados, la solución (S) también puede contener, si se desea: sal de metal - ácido inorgánico tal como carbonato, clorhidrato, nitrato, carbonato de hidrógeno, sulfato, sulfato de hidrógeno, fosfato, borato o aluminato; sal de metal - ácido orgánico tal como oxalato, acetato, tartrato o estearato; un complejo de metal tal como un complejo de metal de acetilacetato como acetilacetato de aluminio, un complejo de metal de ciclopentadienilo como titanoceno, o un complejo de metal de ciano; un compuesto de arcilla estratificado, un agente de reticulación, los polialcoholes que se han mencionado en lo que antecede, compuestos de alto peso molecular que no sean aquellos, un plastificante, un antioxidante, un absorbedor ultravioleta, o un retardador de la llama. La solución (S) también puede incluir polvo fino de óxido de metal producido mediante la hidrólisis y la policondensación del alcóxido de metal que se ha mencionado en lo que antecede mediante un proceso en húmedo; polvo fino de óxido de metal preparado mediante la hidrólisis, la policondensación, o la combustión de alcóxido de metal mediante un proceso en seco; o polvo de sílice fino preparado a partir de silicato de sodio líquido, por ejemplo.

60 La solución (S) preparada en la etapa (St3) se aplica a por lo menos una superficie de un sustrato. Antes de la aplicación de la solución (S), la superficie del sustrato puede tratarse con un agente de revestimiento de anclaje conocido, o un adhesivo conocido puede aplicarse a la superficie del sustrato. El método de aplicación de la solución (S) al sustrato no está particularmente limitado y por lo tanto puede emplearse un método conocido. Los ejemplos de un método preferible incluyen un método de colada, un método de inmersión, un método de revestimiento de laminación, un método de revestimiento de huecograbado, un método de serigrafía, un método de revestimiento inverso, un método de revestimiento de pulverización, un método de revestimiento de kit, un método de

revestimiento de boquilla, un método de revestimiento de barra de dosificación, un método de revestimiento de rasqueta de cámara, y un método de revestimiento de cortina.

5 Después de la aplicación de la solución (S) sobre el sustrato, el disolvente contenido en la solución (S) se retira y de ese modo se obtiene un material laminado (material laminado (A)) en el estado antes de someterse a la etapa de ionización. El método de retirar el disolvente no está particularmente limitado y por lo tanto puede usarse un método conocido. De manera específica, métodos tales como un método de secado por aire caliente, un método de contacto de laminación en caliente, un método de calentamiento por infrarrojos, y un método de calentamiento por microondas puede usarse de manera individual o en combinación. La temperatura de secado no está particularmente limitada con la condición de que esta sea más baja que la temperatura de inicio de flujo del sustrato en por lo menos 15 a 20 °C y también sea más baja que la temperatura de inicio de descomposición térmica del polímero que contiene ácido carboxílico en por lo menos 15 a 20 °C. La temperatura de secado se encuentra preferiblemente en el intervalo de 80 °C a 200 °C, más preferiblemente en el intervalo de 100 a 180 °C, y de manera adicionalmente preferible en el intervalo de 110 a 180 °C. El disolvente puede retirarse bajo o bien una presión normal o bien una presión reducida.

20 El material laminado (A) que se obtuvo a través de las etapas que se han mencionado en lo que antecede se pone en contacto con una solución (a la que también se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "solución (MI)" en algunos casos) que contiene iones de metal con una valencia de dos o más (etapa de ionización). De este modo, se obtiene el material laminado de barrera frente a gases de la presente invención. La etapa de ionización puede llevarse a cabo en cualquier fase, con la condición de que los efectos de la presente invención no se vean perjudicados. La etapa de ionización puede llevarse a cabo antes o después de que el material laminado se procese para dar forma de material de envasado, o después de que el material de envasado se cargue con contenidos y, a continuación, se sella, por ejemplo.

25 La solución (MI) puede prepararse mediante la disolución de, en un disolvente, un compuesto (un compuesto de metal polivalente) que libera iones de metal con una valencia de dos o más tras la solución. El disolvente que va a usarse para preparar la solución (MI) es de forma deseable agua pero puede ser una mezcla de agua y un disolvente orgánico que puede mezclarse con agua. Los ejemplos de un disolvente de este tipo incluyen disolventes orgánicos de: alcoholes inferiores 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; glicerol; acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, y dimetoxietano.

35 El compuesto de metal polivalente que va a usarse en el presente documento puede ser un compuesto que libera iones de metal (es decir, iones de metal con una valencia de dos o más) que se describen como ejemplos con respecto al material laminado de barrera frente a gases de la presente invención. Los ejemplos del mismo incluyen: acetato de calcio, hidróxido de calcio, 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 zinc, cloruro de zinc, acetato de cobre (II), acetato de cobre (III), acetato de plomo, acetato de mercurio (II), cloruro de bario, sulfato de bario, sulfato de níquel, sulfato de plomo, cloruro de zirconio, nitrato de zirconio, sulfato de aluminio, alumbre de potasio ( $KAl(SO_4)_2$ ), y sulfato de titanio (IV). Puede usarse solo uno de los compuestos de metal polivalentes o pueden usarse dos o más de los mismos en combinación. Los ejemplos de un compuesto de metal polivalente preferible incluyen acetato de calcio, hidróxido de calcio, acetato de magnesio, y acetato de zinc.

50 La concentración del compuesto de metal polivalente en la solución (MI) no está particularmente limitada. Esta, no obstante, se encuentra preferiblemente en el intervalo de un  $5 \times 10^{-4}$  % en peso a un 50 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de un  $1 \times 10^{-2}$  % en peso a un 30 % en peso, y de manera adicionalmente preferible en el intervalo de un 1 % en peso a un 20 % en peso.

55 Cuando el material laminado (A) se pone en contacto con la solución (MI), la temperatura de la solución (MI) no está particularmente limitada. No obstante, cuanto más alta sea la temperatura, más alta será la tasa de ionización del polímero que contiene grupo carboxilo. La temperatura preferible se encuentra, por ejemplo, en el intervalo de 30 a 140 °C. La temperatura se encuentra preferiblemente en el intervalo de 40 °C a 120 °C y más preferiblemente en el intervalo de 50 °C a 100 °C.

60 De forma deseable, después de que el material laminado (A) se ponga en contacto con la solución (MI), el disolvente que ha permanecido sobre el material laminado se retira. El método de retirar el disolvente no está particularmente limitado. Puede usarse un método conocido. De manera específica, pueden usarse técnicas de secado tales como un método de secado por aire caliente, un método de contacto de laminación en caliente, un método de calentamiento por infrarrojos, y un método de calentamiento por microondas puede usarse de manera individual o dos o más de estos en combinación. La temperatura a la que el disolvente se retira no está particularmente limitada con la condición de que esta sea más baja que la temperatura de inicio de flujo del sustrato en por lo menos 15 a 20 °C y también sea más baja que la temperatura de inicio de descomposición térmica del polímero que contiene ácido

carboxílico en por lo menos 15 a 20 °C. La temperatura de secado se encuentra preferiblemente en el intervalo de 40 °C a 200 °C, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 150 °C, y de manera adicionalmente preferible en el intervalo de 40 a 100 °C. El disolvente puede retirarse bajo o bien una presión normal o bien una presión reducida.

- 5 Con el fin de no perjudicar la apariencia superficial del material laminado de barrera frente a gases, es preferible que el compuesto de metal polivalente superfluo que se ha adherido a la superficie del material laminado se retire antes o después de que se retire el disolvente. Un método preferible de retirar el compuesto de metal polivalente es lavar usando un disolvente en el que el compuesto de metal polivalente se disuelve. Un disolvente que puede usarse para la solución (MI) puede emplearse como el disolvente en el que el compuesto de metal polivalente se disuelve, y es preferible que se use el mismo disolvente que el de la solución (MI).

15 El proceso de producción de la presente invención puede incluir además una etapa de tratar por calor la capa formada en la primera etapa a una temperatura de 120 a 240 °C, después de la primera etapa y antes y / o después de la segunda etapa. Dicho de otra forma, el material laminado (A) o (B) puede tratarse por calor. El tratamiento de calor puede llevarse a cabo en cualquier fase después de que el disolvente de la solución (S) que se había aplicado se haya retirado sustancialmente. No obstante, cuando el material laminado (es decir, el material laminado (A)) se trata por calor antes de someterse a la etapa de ionización, se obtiene un material laminado de barrera frente a gases con una buena apariencia superficial. La temperatura para el tratamiento de calor se encuentra preferiblemente en el intervalo de 120 °C a 240 °C, más preferiblemente en el intervalo de 130 °C a 230 °C, y de manera adicionalmente preferible en el intervalo de 150 °C a 210 °C. El tratamiento de calor puede llevarse a cabo, por ejemplo, en aire, una atmósfera de nitrógeno, o una atmósfera de argón.

25 En el proceso de producción de la presente invención, el material laminado (A) o (B) puede irradiarse con rayos ultravioleta. La irradiación ultravioleta puede llevarse a cabo en cualquier instante después de que el disolvente de la solución (S) que se había aplicado se haya retirado sustancialmente. El método de la irradiación ultravioleta no está particularmente limitado, y puede usarse un método conocido. Las longitudes de onda de los rayos ultravioleta que se usan para la irradiación se encuentran preferiblemente en el intervalo de 170 a 250 nm y más preferiblemente en el intervalo de 170 a 190 nm y / o en el intervalo de 230 a 250 nm. Además, en lugar de la irradiación ultravioleta, puede llevarse a cabo irradiación con rayos radiales tales como haces de electrones o rayos electrones.

30 Solo o bien el tratamiento de calor o la irradiación ultravioleta puede llevarse a cabo, o bien ambos pueden emplearse de forma conjunta. Cuando el tratamiento de calor y / o la irradiación ultravioleta se lleva o se llevan a cabo, el material laminado puede mostrar unas propiedades de barrera frente a gases adicionalmente mejoradas en algunos casos.

35 Cuando la superficie del sustrato se somete a un tratamiento (un tratamiento que va a llevarse a cabo usando un agente de revestimiento de anclaje, o la aplicación de un adhesivo) antes de la aplicación de la solución (S) con el fin de desechar la capa de adhesivo (T) entre el sustrato y la capa de barrera frente a gases, es preferible que un proceso de maduración en el que se permite que el sustrato al que se ha aplicado la solución (S) repose a una temperatura relativamente baja durante un periodo de tiempo prolongado se lleve a cabo después de la primera etapa (la aplicación de la solución (S)) pero antes del tratamiento de calor que se ha mencionado en lo que antecede y la segunda etapa (la etapa de ionización). La temperatura para el proceso de maduración es preferiblemente de 30 a 200 °C, más preferiblemente de 30 a 150 °C, y de manera adicionalmente preferible de 30 a 120 °C. El periodo de tiempo para el proceso de maduración se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 10 días, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 7 días, y de manera adicionalmente preferible en el intervalo de 1 a 5 días. Cuando un proceso de maduración de este tipo se lleva a cabo, la adhesividad entre el sustrato y la capa de barrera frente a gases mejora adicionalmente. Es preferible que el tratamiento de calor que se ha mencionado en lo que antecede (un tratamiento de calor a 120 °C a 240 °C) se lleve a cabo adicionalmente después del proceso de maduración.

50 El material laminado de barrera frente a gases de la presente invención tiene una excelente transparencia y unas propiedades de barrera excelentes con respecto a gases tal como oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono, y nitrógeno. Este puede mantener unas propiedades de barrera excelentes frente a un alto grado incluso bajo una condición de alta humedad o incluso después de que este se someta a una condición de flexión. Además, incluso después de que este se someta a un proceso en autoclave, muestra unas propiedades de barrera frente a gases excelentes. Tal como se ha descrito en lo que antecede, debido a que el material laminado de barrera frente a gases de la presente invención tiene unas buenas propiedades de barrera frente a gases que no dependen de las condiciones ambientales tales como la humedad, y muestra unas propiedades de barrera frente a gases altas incluso después de someterse a una condición de flexión, el recipiente de papel con una ventana de la presente invención puede aplicarse a diversos usos debido a que es fácil de producir, las propiedades de barrera frente a gases del mismo no se deterioran durante el transporte, y los contenidos del mismo pueden verse con facilidad. Por ejemplo, el recipiente de papel con una ventana de la presente divulgación es particularmente útil como un material de envasado de alimentos. Además, este también puede usarse como materiales de envasado para envasar, por ejemplo, productos químicos tales como medicinas y productos químicos agrícolas.

65

El recipiente de papel para autoclave de la presente invención tiene unas propiedades de barrera excelentes con respecto a gases tal como oxígeno, vapor, dióxido de carbono, y nitrógeno y puede retener las propiedades de barrera excelentes frente a un alto grado incluso bajo una condición de alta humedad o incluso después de someterse a una condición de flexión. Además, incluso después de que este se someta a un proceso en autoclave, este muestra unas propiedades de barrera frente a gases excelentes. De este modo, el recipiente de papel de la presente invención tiene unas buenas propiedades de barrera frente a gases que no dependen de las condiciones ambientales tales como la humedad, y muestra unas propiedades de barrera frente a gases excelentes incluso después de que este se someta a una condición de flexión. Este por lo tanto puede aplicarse a diversos usos. Por ejemplo, el material laminado de barrera frente a gases de la presente invención es particularmente útil como un material de envasado de alimentos (en particular, un material de envasado para alimentos envasados en bolsita). El material laminado de barrera frente a gases de la presente invención también puede usarse como un material de envasado para envasar, por ejemplo, productos químicos tales como medicinas y productos químicos agrícolas.

El aislante de calor de vacío de la presente invención puede usarse para diversas aplicaciones que requieren aislamiento de frío y aislamiento de calor. De manera más específica, este puede usarse como un aislante de calor de vacío para diversas aplicaciones tales como un refrigerador, un congelador, una parte de techo de un coche, una batería, un vehículo congelador, un depósito refrigerado, un recipiente de aislamiento de calor, un expositor congelador, un expositor refrigerado, un enfriador portátil, una caja de aislamiento de calor para la cocción, una máquina expendedora, un calentador de agua solar, un material de construcción (una parte de pared, una parte de techo, una parte de ático, y una parte de suelo), una tubería o un conducto, por ejemplo, para agua caliente, agua de enfriamiento, o fluido criogénico, ropa, ropa de cama, que requieren aislamiento tal como aislamiento de frío y aislamiento de calor.

La bolsa de infusión de la presente invención tiene transparencia y flexibilidad. Además, esta tiene unas propiedades de barrera frente a oxígeno altas antes y después del proceso de esterilización por calor y puede evitar que agentes farmacéuticos líquidos tales como una transfusión de aminoácido, una transfusión de electrolito, una transfusión de azúcar, y una emulsión de grasa para transfusión se deterioren por oxígeno.

El miembro de cubierta de la presente invención tiene unas propiedades de barrera frente a oxígeno altas incluso bajo una alta humedad. Además, las propiedades de barrera frente a oxígeno del mismo no se deterioran durante, por ejemplo, los procesos o el transporte. Además, este presenta idoneidad medioambiental. El miembro de cubierta de la presente invención puede usarse como un miembro de cubierta de un recipiente con una cubierta cuyo contenido es, por ejemplo, arroz, fideos en vaso, yogurt, gelatina de frutas, pudín, o una pasta de soja. Este puede evitar que el contenido se deteriore durante un periodo de tiempo prolongado.

El recipiente de tubo de material laminado de la presente invención tiene unas propiedades de barrera frente a oxígeno altas y las propiedades de barrera frente a oxígeno del mismo no se deterioran incluso después de que este se aplaste. Por consiguiente, permite que los contenidos susceptibles de deterioro por oxígeno se protejan frente al oxígeno durante un periodo de tiempo prolongado. Además, permite que los contenidos se vean a través del mismo y no presenta problema alguno en cuanto a su desechado. El recipiente de tubo de material laminado de la presente invención puede usarse como un recipiente de tubo de material laminado cuyo contenido es, por ejemplo, un producto cosmético, un producto químico, un agente farmacéutico, un artículo de aseo tal como una pasta de dientes, o un producto alimentario tal como una pasta de mostaza o una pasta de rábano rusticano verde.

En la bolsa de envasado al vacío de la presente invención, las propiedades de barrera frente a gases de la misma no se deterioran por la deformación de la bolsa de envasado debido a, por ejemplo, plegado, flexión, expansión, o contracción en el momento del envasado al vacío o por la deformación de la bolsa de envasado debido a, por ejemplo, expansión, contracción, o flexión en el momento del proceso de esterilización por calor que va a llevarse a cabo a continuación de lo anterior. Por consiguiente, la bolsa de envasado al vacío de la presente invención tiene unas propiedades de barrera frente a oxígeno excelentes incluso después del envasado al vacío o el envasado al vacío y la esterilización por calor. Además, la bolsa de envasado al vacío permite que se compruebe el estado de los contenidos y es medioambientalmente adecuada. La bolsa de envasado al vacío de la presente invención tiene un efecto prominente en comparación con los materiales de barrera convencionales cuando el contenido incluye un contenido sólido. Los ejemplos de tal contenido incluyen mazorca de maíz, brotes de bambú, patata, encurtidos, hojas de té, cacahuetes, judías, granos de café, queso, carne, hamburguesas, salchichas, pescado y confitería.

La bolsita con una boquilla de la presente invención puede producirse mediante un proceso de fabricación de bolsas empleado habitualmente. Esta puede conformarse para dar una forma y un tamaño arbitrarios de acuerdo con, por ejemplo, el uso previsto. Un proceso de fabricación de bolsas que va a emplearse en el presente documento puede ser un proceso de fabricación de bolsas en el que un único material laminado formado de un material laminado de barrera frente a gases usado en la presente invención que se ha descrito en lo que antecede o un material laminado de múltiples capas que incluye un material laminado de barrera frente a gases se forma y, a continuación, se fabrica una bolsa a partir del material laminado. Cuando se fabrica una bolsa a partir de materiales laminados, después de que los materiales laminados se colocan encima uno de otro y la periferia de los mismos se sella por calor de para dar una forma predeterminada para formar una bolsa, un miembro de tapón que se obtiene mediante, por ejemplo, el moldeo por inyección de polietileno o polipropileno puede unirse mediante sellado por calor.

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describe con más detalle usando ejemplos. La presente invención, no obstante, no está limitada por los ejemplos. Ejemplos que no sean el de un recipiente de papel para autoclave no son parte de la presente invención sino que se ofrecen para una mejor comprensión de la misma.

5

Propiedades de barrera frente a oxígeno (en el caso de los Ejemplos 1-1 a 1-3)

Con respecto a un material laminado que tiene una estructura predeterminada, la tasa de transmisión de oxígeno se midió usando un sistema de prueba de tasa de transmisión de oxígeno ("MOCON OX-TRAN 10/50", fabricado por Modern Controls, Inc.). De manera específica, el material laminado se ajustó de una forma tal que la capa de barrera frente a gases estaba orientada hacia el lado de suministro de oxígeno y la OPET estaba orientada hacia el lado de gas portador. A continuación, la tasa de transmisión de oxígeno (unidad:  $\text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ ) se midió bajo unas condiciones que incluyen una temperatura de 20 °C, una presión de oxígeno de 1 atm y una presión de gas portador de 1 atm. Para la medición, se emplearon tres condiciones de humedad, de manera específica, un 65 % de HR, un 85 % de HR y un 95 % de HR. El lado de suministro de oxígeno y el lado de gas portador tenían la misma humedad.

10

15

Propiedades de barrera frente a oxígeno (en el caso de los Ejemplos 2-1 a 2-4)

Con respecto a un recipiente de papel de tipo brick que tenía una estructura predeterminada, la tasa de transmisión de oxígeno se midió usando el sistema de prueba de tasa de transmisión de oxígeno ("MOCON OX-TRAN 10/50", fabricado por Modern Controls, Inc.). De manera específica, una muestra circular con un diámetro de 6,5 cm se recortó de la cara lateral del recipiente de papel de tipo brick y se colocó sobre un círculo con un diámetro de 4,5 cm cortado en una lámina de aluminio (con un espesor de 30  $\mu\text{m}$ ) de 10 cm cuadrada, y la muestra y la lámina de aluminio se sellaron junto con un adhesivo de epoxi curable de dos componentes provisto entre las mismas, que a continuación se ajustó sobre el sistema de prueba de tasa de transmisión de oxígeno. A continuación, la tasa de transmisión de oxígeno (unidad:  $\text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ ) se midió bajo unas condiciones que incluyen una temperatura de 20 °C, una presión de oxígeno de 1 atm y una presión de gas portador de 1 atm. La condición de humedad empleada para la medición era de un 85 % de HR, y el lado de suministro de oxígeno y el lado de gas portador tenían la misma humedad.

20

25

30

Propiedades de barrera frente a oxígeno que se obtuvieron después de un proceso en autoclave (en el caso de los Ejemplos 2-1 a 2-4)

Después de que 500 g de agua destilada se vertieran en un recipiente de papel de tipo brick (con un volumen de 500 ml) que tenía una estructura predeterminada, este se sumergió en un autoclave cargado con agua del grifo o agua de intercambio iónico y de ese modo se procesó en autoclave a 120 °C durante 30 minutos. Después del proceso en autoclave, el calentamiento se detuvo y el recipiente de papel de tipo brick se retiró del autoclave cuando la temperatura interna pasó a ser de 60 °C. A continuación, se dejó que el recipiente de papel de tipo brick reposara durante una hora en una sala cuya humedad se había acondicionado a un 85 % de HR a 20 °C. A continuación de lo anterior, la porción sellada por calor se recortó con unas tijeras. El agua adherida a la superficie del material laminado se retiró frotando con una toallita de papel presionada ligeramente contra la misma. A continuación de lo anterior, se dejó que el recipiente de papel de tipo brick reposara durante una semana en una sala cuya humedad se había acondicionado a un 85 % de HR a 20 °C. La muestra se recortó del recipiente de papel de tipo brick resultante y, a continuación, se sometió a la misma medición que la de "(2) Propiedades de barrera frente a oxígeno" que se han descrito en lo que antecede. De este modo, se evaluaron las propiedades de barrera frente a oxígeno que se obtuvieron después del proceso en autoclave.

35

40

45

El metal calcio contenido en el agua del grifo que se usó para el proceso en autoclave tenía una concentración de 15 ppm. Además, se confirmó que el agua de intercambio iónico se encontraba libre de átomos de metal. En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, los procesos en autoclave se llevaron a cabo usando agua del grifo a menos que se especifique lo contrario.

50

Evaluación de la apariencia observada después de un proceso de esterilización por vapor a alta presión

Las bolsas de infusión que se obtuvieron en los Ejemplos 4-1 a 4-5 se cargaron con agua destilada. A continuación de lo anterior, cada una de estas se sometió a un proceso de esterilización por vapor a alta presión bajo dos condiciones, una a 110 °C durante 30 minutos y una a 135 °C durante 30 minutos, o bajo una condición a 110 °C durante 30 minutos. Las apariencias de las mismas se observaron visualmente después del proceso de esterilización por vapor a alta presión con respecto a, por ejemplo, la transparencia, el cambio de forma (rotura de bolsa o arrugamiento) y el bloqueo.

55

60

Propiedades de barrera frente a oxígeno que se obtuvieron después de un proceso de esterilización por vapor a alta presión (en el caso de los Ejemplos 4-1 a 4-5)

Después del proceso de esterilización por vapor a alta presión, unas muestras para la medición de tasa de transmisión de oxígeno se recortaron de las bolsas de infusión cuyas apariencias se habían observado. A

65

continuación de lo anterior, el agua adherida a la superficie de cada muestra se retiró frotando con una toallita de papel presionada ligeramente contra la misma, y se midió la tasa de transmisión de oxígeno de la misma. La tasa de transmisión de oxígeno se midió usando el sistema de prueba de tasa de transmisión de oxígeno ("MOCON OX-TRAN 10/50", fabricado por Modern Controls, Inc.). De manera específica, el material laminado que compone la

5 bolsa de infusión se ajustó de una forma tal que la capa externa del material laminado estaba orientada hacia el lado de suministro de oxígeno y la capa interna del material laminado estaba orientada hacia el lado de gas portador. A continuación, la tasa de transmisión de oxígeno (unidad:  $\text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ ) se midió bajo unas condiciones que incluyen una temperatura de 20 °C, una humedad en el lado de suministro de oxígeno de un 85 % de HR, una

10 humedad en el lado de gas portador de un 100 % de HR, una presión de oxígeno de 1 atm y una presión de gas portador de 1 atm.

#### Propiedades de barrera frente a oxígeno bajo una alta humedad (en el caso de los Ejemplos 5-1 a 5-3)

Se recortó una muestra para la medición de tasa de transmisión de oxígeno de cada miembro de cubierta que se obtuvo en los ejemplos. La tasa de transmisión de oxígeno se midió usando un sistema de prueba de tasa de transmisión de oxígeno ("MOCON OX-TRAN 10/20", fabricado por Modern Controls, Inc.). De manera específica, el material laminado que compone el miembro de cubierta se ajustó de una forma tal que la capa externa del material laminado estaba orientada hacia el lado de suministro de oxígeno y la capa interna del material laminado estaba orientada hacia el lado de gas portador. A continuación, la tasa de transmisión de oxígeno (unidad:  $\text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ ) se midió bajo unas condiciones que incluyen una temperatura de 20 °C, una humedad en el lado de suministro de oxígeno de un 90 % de HR, una humedad en el lado de gas portador de un 90 % de HR, una presión de oxígeno de 1 atm y una presión de gas portador de 1 atm.

#### Propiedades de barrera frente a oxígeno que se obtuvieron después de la flexión

En el miembro de cubierta de la presente invención, el deterioro en las propiedades de barrera frente a oxígeno causado debido a, por ejemplo, los impactos físicos o la deformación durante, por ejemplo, el procesamiento y el transporte se reduce hasta un bajo grado. La flexión causada por una máquina de ensayo de flexión Gelbo (fabricada por Rigaku Kogyo Co., Ltd.) se usó para el impacto físico y la deformación. El material laminado para cada miembro de cubierta que se obtuvo en los ejemplos se cortó para dar un tamaño de A4. Este se sometió a 200 ciclos de flexión con la máquina de ensayo de flexión Gelbo. Después de la flexión, se recortó una muestra para la medición de tasa de transmisión de oxígeno. A continuación de lo anterior, la tasa de transmisión de oxígeno (unidad:  $\text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ ) se midió mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede bajo unas condiciones que incluyen una temperatura de 20 °C, una humedad en el lado de suministro de oxígeno de un 90 % de HR, una

35 humedad en el lado de gas portador de un 90 % de HR, una presión de oxígeno de 1 atm y una presión de gas portador de 1 atm.

#### Medición de las propiedades de barrera frente a oxígeno (en el caso de los Ejemplos 6-1 a 6-3)

Se recortó una muestra para la medición de tasa de transmisión de oxígeno de cada uno de los recipientes de tubo de material laminado que se obtienen en los ejemplos. La tasa de transmisión de oxígeno se midió usando un sistema de prueba de tasa de transmisión de oxígeno ("MOCON OX-TRAN 2/20", fabricado por Modern Controls, Inc.). De manera específica, el material laminado que compone el miembro de cubierta se ajustó de una forma tal que la capa externa del material laminado estaba orientada hacia el lado de suministro de oxígeno y la capa interna del material laminado estaba orientada hacia el lado de gas portador. A continuación, la tasa de transmisión de oxígeno (unidad:  $\text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ ) se midió bajo unas condiciones que incluyen una temperatura de 20 °C, una humedad en el lado de suministro de oxígeno de un 90 % de HR, una humedad en el lado de gas portador de un 90 % de HR, una presión de oxígeno de 1 atm y una presión de gas portador de 1 atm.

#### Propiedades de barrera frente a oxígeno que se obtuvieron después de aplastar

Un recipiente de tubo de material laminado cargado con una pasta de rábano rústico verde se sujetó entre los dedos y se hizo que oscilara en la dirección a lo largo del tubo de material laminado a la vez que se presiona con los dedos con una fuerza determinada. Después de 2000 oscilaciones, el contenido, la pasta de rábano rústico verde, se retiró y se recortó una muestra para la medición de tasa de transmisión de oxígeno del recipiente de tubo de material laminado. El contenido se retiró frotando con una toallita de papel. La tasa de transmisión de oxígeno se midió en las mismas condiciones que las empleadas para la medición en (1) que se han descrito en lo que antecede.

#### Propiedades de barrera frente a oxígeno (en el caso de los Ejemplos 7-1 a 7-3)

Se recortó una muestra para la medición de tasa de transmisión de oxígeno de cada bolsa de envasado al vacío que se obtuvo en los ejemplos. La tasa de transmisión de oxígeno se midió usando el sistema de prueba de tasa de transmisión de oxígeno ("MOCON OX-TRAN 2/20", fabricado por Modern Controls, Inc.). De manera específica, el material laminado que compone la bolsa de envasado al vacío se ajustó de una forma tal que la capa externa del material laminado estaba orientada hacia el lado de suministro de oxígeno y la capa interna del material laminado estaba orientada hacia el lado de gas portador. A continuación, la tasa de transmisión de oxígeno (unidad:  $\text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot$

día • atm) se midió bajo unas condiciones que incluyen una temperatura de 20 °C, una humedad en el lado de suministro de oxígeno de un 85 % de HR, una humedad en el lado de gas portador de un 100 % de HR, una presión de oxígeno de 1 atm y una presión de gas portador de 1 atm.

5 Medición de la resistencia a la tracción en el punto de rotura y la elongación a la tracción en rotura (en el caso del Ejemplo 7-2)

10 Unas muestras para la medición de tasa de transmisión de oxígeno se recortaron de la bolsa de envasado al vacío que se había obtenido en el ejemplo, antes y después del proceso en autoclave. Las muestras se midieron para la resistencia de rotura a la tracción y la elongación a la tracción en rotura de acuerdo con la norma JIS-7127. Después de que se llevara a cabo un acondicionamiento por humedad durante siete días bajo una atmósfera de un 50 % de HR a 23 °C, se preparó una pieza de tira con una anchura de 15 mm y una longitud de 100 mm. Esta muestra de película se usó para medir la resistencia de rotura a la tracción y la elongación a la tracción en rotura bajo unas condiciones que incluyen un intervalo de mandril de 50 mm y una velocidad de tracción de 500 mm / min con un autógrafo de tipo AGS-H fabricado por Shimadzu Corporation. La medición se llevó a cabo con respecto a 10 muestras cada y el promedio se determinó a continuación.

20 Evaluación de apariencia después de un proceso de esterilización en autoclave (en el caso de los Ejemplos 8-1 a 8-3)

25 Las bolsitas con una boquilla que se obtuvieron en los Ejemplos 1 y 2 así como el Ejemplo Comparativo 1 se cargaron con agua destilada. A continuación de lo anterior, cada una de estas se sometió a un proceso de esterilización en autoclave bajo dos condiciones, una a 110 °C durante 30 minutos y una a 135 °C durante 30 minutos, o bajo una condición a 110 °C durante 30 minutos. Las apariencias de las mismas se observaron visualmente después del proceso de esterilización en autoclave con respecto a, por ejemplo, la transparencia, el cambio de forma (rotura de bolsa o arrugamiento) y el bloqueo.

30 Propiedades de barrera frente a oxígeno que se obtuvieron después de un proceso de esterilización en autoclave (en el caso de los Ejemplos 8-1 a 8-3)

35 Después del proceso de esterilización en autoclave, unas muestras para la medición de tasa de transmisión de oxígeno se recortaron de las bolsitas con una boquilla cuyas apariencias se habían observado. A continuación de lo anterior, el agua adherida a la superficie de cada muestra se retiró frotando con una toallita de papel presionada ligeramente contra la misma, y se midió la tasa de transmisión de oxígeno de la misma. La tasa de transmisión de oxígeno se midió usando el sistema de prueba de tasa de transmisión de oxígeno ("MOCON OX-TRAN 10/50", fabricado por Modern Controls, Inc.). De manera específica, el material laminado que compone la bolsita con una boquilla se ajustó de una forma tal que la capa externa del material laminado estaba orientada hacia el lado de suministro de oxígeno y la capa interna del material laminado estaba orientada hacia el lado de gas portador. A continuación, la tasa de transmisión de oxígeno (unidad:  $\text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ ) se midió bajo unas condiciones que incluyen una temperatura de 20 °C, una humedad en el lado de suministro de oxígeno de un 85 % de HR, una humedad en el lado de gas portador de un 100 % de HR, una presión de oxígeno de 1 atm y una presión de gas portador de 1 atm.

45 Evaluación de apariencia después del ensayo de rotura por caída de bolsa

50 Las bolsitas con una boquilla que se obtuvieron en los Ejemplos 8-1 y 8-2 así como el Ejemplo Comparativo 1 se cargaron con agua destilada. Cada una de estas se dejó caer 50 veces desde una altura de 1,5 m, con la cara de pared lateral de la bolsita con una boquilla estando orientada hacia debajo. De ese modo la presencia de rotura de bolsa se observó visualmente.

- O: ausencia de rotura de bolsa
- X: presencia de rotura de bolsa

55 [Grado de neutralización (grado de ionización) de los grupos carboxilo que se consigue con iones de metal]

60 Con respecto al material laminado producido para evaluar las propiedades de barrera frente a oxígeno tal como se ha descrito en lo que antecede, el pico de la vibración de estiramiento del C=O que estaba contenido en la capa de barrera frente a gases se observó en el modo de ATR (reflexión total atenuada) usando un espectrofotómetro de infrarrojos de Transformada de Fourier (8200PC, fabricado por Shimadzu Corporation). El pico que se obtuvo a partir de la vibración de estiramiento de C=O del grupo carboxilo contenido en el polímero que contiene ácido carboxílico antes de la ionización se observó en el intervalo de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  a  $1850 \text{ cm}^{-1}$ . La vibración de estiramiento de C=O del grupo carboxilo después de la ionización se observó en el intervalo de  $1500 \text{ cm}^{-1}$  a  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . A continuación, la relación de los mismos se calculó a partir de la máxima absorbencia en los intervalos respectivos. Posteriormente, el grado de ionización se determinó usando la relación y la curva analítica que se había preparado de antemano mediante el siguiente proceso.

## [Preparación de la curva analítica]

Se disolvió poli(ácido acrílico) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada, y los grupos carboxilo se neutralizaron con una cantidad predeterminada de hidróxido de sodio. Un sustrato se revistió con una solución acuosa del producto neutralizado del poli(ácido acrílico) que se obtuvo de este modo, de una forma tal que la solución acuosa tenía el mismo espesor que el de la capa de barrera frente a gases del material laminado que iba a someterse a la medición del grado de ionización. Esta se secó a continuación. El sustrato usado en el presente documento era una película de PET orientada (Lumirror (nombre comercial) con un espesor de 12  $\mu\text{m}$ , fabricada por Toray Industries, Inc.; se abrevia en lo sucesivo en el presente documento como "OPET" en algunos casos) cuya superficie se revistió con un agente de revestimiento de anclaje de dos componentes (Takelac 3210 (nombre comercial) y Takenate A3072 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.; se abrevia en lo sucesivo en el presente documento como "AC" en algunos casos). De este modo, 11 muestras convencionales [materiales laminados (capa formada de producto neutralizado de poli(ácido acrílico) / AC / OPET)] se produjeron. Las 11 muestras convencionales eran diferentes una de otra en cuanto al grado de neutralización de los grupos carboxilo, con el grado de neutralización variando entre un 0 y un 100 % en moles de incrementos de un 10 % en moles. Con respecto a estas muestras, el espectro de absorción de infrarrojos se midió en el modo de ATR (reflexión total atenuada) usando un espectrofotómetro de infrarrojos de Transformada de Fourier (8200PC, fabricado por Shimadzu Corporation). Con respecto a los dos picos correspondientes con la vibración de estiramiento del C=O que estaba contenido en la capa formada del producto neutralizado de poli(ácido acrílico), es decir, el pico que se observó en el intervalo de 1600  $\text{cm}^{-1}$  a 1850  $\text{cm}^{-1}$  y el pico que se observó en el intervalo de 1500  $\text{cm}^{-1}$  a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , se calculó la relación entre los valores máximos de absorbencia. A continuación, usando las relaciones calculadas de este modo y los grados de ionización de las muestras convencionales respectivas, se preparó la curva analítica.

## Ejemplo 1-1

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada. A continuación de lo anterior, se añadió hidróxido de amonio a esto y de ese modo se neutralizaron un 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo, se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

A continuación, 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) se disolvieron en 82,0 partes en peso de metanol. Posteriormente, 13,6 partes en peso de gammaglicidoxipropiltrimetoxisilano se disolvieron en el mismo. A continuación de lo anterior, 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N (0,1 normal) se añadieron a esto. De este modo, se preparó una sol. Se permitió que esta experimentara unas reacciones de hidrólisis y de condensación a 10 °C durante una hora mientras que se agitaba. La sol. que se obtuvo de este modo se diluyó con 185 partes en peso de agua destilada, que a continuación se añadió sin tardanza a 634 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso que se ha mencionado en lo que antecede que se estaba agitando. De este modo se obtuvo una solución (S1).

Por otro lado, una película de PET orientada (OPET; Lumirror (nombre comercial), fabricada por Toray Industries, Inc.) se revistió con un agente de revestimiento de anclaje de dos componentes (AC; Takelac A626 (nombre comercial) y Takenate A50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), que a continuación se secó. De este modo se produjo un sustrato (AC / OPET) que tenía una capa de revestimiento de anclaje. La capa de revestimiento de anclaje del sustrato se revistió con la solución (S1) usando una revestidora de barra de una forma tal que la solución (S1) formó una capa con un espesor de 1  $\mu\text{m}$  después de que se secara. Esta se secó a 80 °C durante cinco minutos. La superficie opuesta de la película de PET orientada se revistió con el agente de revestimiento de anclaje y la solución (S1) de la misma forma. A continuación de lo anterior, esta además se trató por calor en aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (capa de barrera frente a gases (1  $\mu\text{m}$ ) / capa de AC / capa de OPET (12  $\mu\text{m}$ ) / capa de AC / capa de barrera frente a gases (1  $\mu\text{m}$ )) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia (en lo sucesivo en el presente documento, puede hacerse referencia a este material laminado como "material laminado (1)").

A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. A continuación, el material laminado (1) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-1) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-1), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 95 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

Se determinaron las propiedades de barrera frente a gas oxígeno del material laminado (B-1). Este mostró un valor muy bueno, de manera específica una tasa de transmisión de oxígeno de 0,10  $\text{cc} / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$  a 20 °C y un 85 %

de HR.

Usando una cartulina de 400 g / m<sup>2</sup>, un material laminado que está compuesto por capa de polipropileno (PP) / capa de resina adhesiva de polipropileno (de adhesivo de PP) / capa de papel / capa de adhesivo de PP / capa de PP se produjo mediante el proceso de laminación por extrusión. Un revestimiento por extrusión se llevó a cabo de tal modo que cada capa de CPP tenía un espesor de 25 µm y cada capa de resina adhesiva de PP tenía un espesor de 5 µm. A continuación de lo anterior, una porción se recortó de un lugar predeterminado del mismo. Un adhesivo se aplicó a una superficie del mismo y un material laminado (B-1) se laminó sobre el mismo. Un adhesivo se aplicó a la otra superficie del material laminado (B-1), y una película de polipropileno no orientado de 50 µm de espesor (CPP) (Tohcello CP RXC-18, fabricada por Tohcello Co., Ltd.) se unió a esto. De este modo se produjo un material laminado que tenía una estructura de capa de PP / capa de papel / capa de PP / material laminado (B-1) / capa de CPP. En la producción de este material laminado, un agente de revestimiento de anclaje se usó de acuerdo con la necesidad. Este material laminado se usó para producir un recipiente de papel de parte superior inclinada dotado con una muesca con forma de ranura en una posición tal como se indica en la figura 1. El recipiente de papel se cargó con un contenido para envasar el mismo. El recipiente de papel para líquido sellado producido en lo que antecede tenía unas propiedades de barrera excelentes con respecto al gas oxígeno, no permitía que se observara el deterioro del contenido, toleraba su distribución en el mercado, y era excelente en cuanto a, por ejemplo, las propiedades de conservación y de almacenamiento.

#### 20 Ejemplo 1-2

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada. A continuación de lo anterior, se añadió hidróxido de amonio a esto y de ese modo se neutralizaron un 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo, se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

A continuación, 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) se disolvieron en 79,7 partes en peso de metanol. Posteriormente, 11,3 partes en peso de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (fabricado por Chisso Corporation) se disolvieron en el mismo. A continuación de lo anterior, 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N se añadieron a esto. De este modo, se preparó una sol. Se permitió que esta experimentara unas reacciones de hidrólisis y de condensación a 10 °C durante una hora mientras que se agitaba. La sol. que se obtuvo de este modo se diluyó con 189 partes en peso de agua destilada, que a continuación se añadió sin tardanza a 658 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso que se ha mencionado en lo que antecede que se estaba agitando. De este modo se obtuvo una solución (S2).

Por otro lado, una película de PET orientada (OPET; Lumirror (nombre comercial), fabricada por Toray industries, Inc.) se revistió con un agente de revestimiento de anclaje de dos componentes (AC; Takelac A626 (nombre comercial) y Takenate A50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), que a continuación se secó. De este modo se produjo un sustrato (AC / OPET) que tenía una capa de revestimiento de anclaje. La capa de revestimiento de anclaje del sustrato se revistió con la solución (S2) usando una revestidora de barra de una forma tal que la solución (S2) formó una capa con un espesor de 1 µm después de que se secara. Esta se secó a 80 °C durante cinco minutos. La superficie opuesta de la película de PET orientada también se revistió con el agente de revestimiento de anclaje y la solución (S2) de la misma forma. A continuación de lo anterior, esta además se trató por calor en aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (capa de barrera frente a gases (1 µm) / capa de AC / capa de OPET (12 µm) / capa de AC / capa de barrera frente a gases (1 µm)) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia (en lo sucesivo en el presente documento, puede hacerse referencia a este material laminado como "material laminado (2)").

A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. El material laminado (1) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió a continuación en esta solución acuosa (80 °C; MI-2) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-2) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-2), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 99 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

Un revestimiento por extrusión con polietileno de baja densidad (LDPE) se llevó a cabo con respecto a ambas superficies de una cartulina de 400 g / m<sup>2</sup>, con cada capa de LDPE que tenía un espesor de 25 µm. A continuación de lo anterior, una porción se recortó de un lugar predeterminado del mismo. Un adhesivo se aplicó a una superficie del mismo y un material laminado (B-2) se laminó sobre el mismo. La otra superficie del material laminado (B-2) se sometió a un revestimiento por extrusión con polietileno de baja densidad (LDPE) con un espesor de 40 µm. De este modo, se produjo un material laminado que tenía una estructura de capa de LDPE / cartulina / capa de LDPE /

material laminado (B-2) / capa de LDPE. En la producción de este material laminado, un agente de revestimiento de anclaje se usó de acuerdo con la necesidad. Este material laminado se usó para producir un recipiente de papel de parte superior inclinada dotado con una muesca con forma de ranura en una posición tal como se indica en la figura 1. El recipiente de papel se cargó con un contenido para envasar el mismo.

El recipiente de papel para líquido sellado producido en lo que antecede tenía unas propiedades de barrera excelentes con respecto al gas oxígeno, no permitía que se observara el deterioro del contenido, toleraba su distribución en el mercado, y era excelente en cuanto a, por ejemplo, las propiedades de conservación y de almacenamiento.

#### Ejemplo 1-3

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada. A continuación de lo anterior, se añadió hidróxido de amonio a esto y de ese modo se neutralizaron un 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo, se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) (S3) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

En lo sucesivo en el presente documento, la misma operación que en el Ejemplo 1-1 se llevó a cabo excepto por que se usó la solución (S3) en lugar de la solución (S1). De este modo, se obtuvo un material laminado (1) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia.

A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. A continuación, el material laminado (3) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-3) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-3), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 95 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

Este material laminado (1) se midió para las propiedades de barrera frente a gas oxígeno. Como resultado, este mostró un valor muy bueno, de manera específica una tasa de transmisión de oxígeno de 0,10 cc / m<sup>2</sup> · día · atm a 20 °C y un 85 % de HR.

Usando una cartulina de 400 g / m<sup>2</sup>, un material laminado que está compuesto por capa de polipropileno (PP) / capa de resina adhesiva de polipropileno (de adhesivo de PP) / capa de papel / capa de adhesivo de PP / capa de PP se produjo mediante el proceso de laminación por extrusión. Un revestimiento por extrusión se llevó a cabo de tal modo que cada capa de CPP tenía un espesor de 25 µm y cada capa de resina adhesiva de PP tenía un espesor de 5 µm. A continuación de lo anterior, una porción se recortó de un lugar predeterminado del mismo. Un adhesivo se aplicó a una superficie del mismo y un material laminado (B-3) se laminó sobre el mismo. Un adhesivo se aplicó a la otra superficie del material laminado (B-3), y una película de polipropileno no orientado de 50 µm de espesor (CPP) (Tohcello CP RXC-18, fabricada por Tohcello Co., Ltd.) se unió a esto. De este modo se produjo un material laminado que tenía una estructura de capa de PP / capa de papel / capa de PP / material laminado (B-3) / capa de CPP. En la producción de este material laminado, un agente de revestimiento de anclaje se usó de acuerdo con la necesidad. Este material laminado se usó para producir un recipiente de papel de parte superior inclinada dotado con una muesca con forma de ranura en una posición tal como se indica en la figura 1. El recipiente de papel se cargó con un contenido para envasar el mismo. El recipiente de papel para líquido sellado producido en lo que antecede tenía unas propiedades de barrera excelentes con respecto al gas oxígeno, no permitía que se observara el deterioro del contenido, toleraba su distribución en el mercado, y era excelente en cuanto a, por ejemplo, las propiedades de conservación y de almacenamiento.

#### Ejemplo 2-1

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada. A continuación de lo anterior, se añadió hidróxido de amonio a esto para neutralizar un 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

A continuación, 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) se disolvieron en 82,0 partes en peso de metanol. Posteriormente, 13,6 partes en peso de gammaglicidoxipropiltrimetoxisilano se disolvieron en el mismo. A continuación de lo anterior, 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N (0,1 regulación) se añadieron a esto. De este modo, se preparó una sol. Se permitió que esta experimentara unas reacciones de hidrólisis y de condensación a 10 °C durante una hora mientras que se agitaba. La sol. que se obtuvo de este modo se diluyó con 185 partes en peso de agua destilada, que a continuación se añadió sin tardanza a 634

partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso que se ha mencionado en lo que antecede que se estaba agitando. De este modo se obtuvo una solución (S1).

5 Por otro lado, una película de PET orientada (OPET; Lumirror (nombre comercial), fabricada por Toray Industries, Inc.) se revistió con un agente de revestimiento de anclaje de dos componentes (AC; Takelac A626 (nombre comercial) y Takenate A50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), que a continuación se secó. De este modo se produjo un sustrato (AC / OPET) que tenía una capa de revestimiento de anclaje. La capa de revestimiento de anclaje del sustrato se revistió con la solución (S1) usando una revestidora de barra de una forma tal que la solución (S1) formó una capa con un espesor de 1  $\mu\text{m}$  después de que se secara. Esta se secó a 80 °C durante cinco minutos. La superficie opuesta de la película de PET orientada se revistió con el agente de revestimiento de anclaje y la solución (S1) de la misma forma. A continuación de lo anterior, esta además se trató por calor en aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (capa de barrera frente a gases (1  $\mu\text{m}$ ) / AC / OPET (12  $\mu\text{m}$ ) / AC / capa de barrera frente a gases (1  $\mu\text{m}$ )) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia (en lo sucesivo en el presente documento, puede hacerse referencia a este material laminado como "material laminado (1)").

20 A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. A continuación, el material laminado (1) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en la solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-1) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-1), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 95 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

30 Después de que un adhesivo se aplicara a ambas superficies de una cartulina de 400 g / m<sup>2</sup>, una laminación por extrusión de resina de polipropileno (PP) se llevó a cabo de tal modo que cada capa de CPP tenía un espesor de 20  $\mu\text{m}$ . Un adhesivo se aplicó a continuación a una superficie del mismo y el material laminado (B-1) se laminó sobre el mismo. Un adhesivo se aplicó a la otra superficie del material laminado (B-1), y una película de polipropileno no orientado de 50  $\mu\text{m}$  de espesor (CPP) (Tohcello CP RXC-18, fabricada por Tohcello Co., Ltd.) se unió a esto. De este modo se produjo un material laminado que tenía una estructura de PP / cartulina / PP / material laminado (B-1) / CPP. En la producción de este material laminado, un agente de revestimiento de anclaje se usó de acuerdo con la necesidad. Este material laminado se usó para producir un recipiente de papel de tipo brick. Este se cargó con un contenido para envasar el mismo. Incluso cuando el recipiente de papel para líquido sellado producido en lo que antecede se procesó en autoclave a 120 °C durante 30 minutos, este no presentó cambio alguno en la apariencia en comparación con la que se observó antes del proceso. Además, este tenía unas propiedades de barrera excelentes con respecto al gas oxígeno, no permitía que se observara el deterioro del contenido, toleraba su distribución en el mercado, y era excelente en cuanto a, por ejemplo, las propiedades de conservación y de almacenamiento. Se determinaron las propiedades de barrera frente a gas oxígeno del recipiente de papel de tipo brick. Como resultado, este mostró un valor muy bueno, de manera específica una tasa de transmisión de oxígeno de 0,10 cc / m<sup>2</sup> • día • atm a 20 °C y un 85 % de HR. Además, las propiedades de barrera frente a oxígeno también se determinaron después del proceso en autoclave que se llevó a cabo a 120 °C durante 30 minutos. Como resultado, este también mostró un valor muy bueno, de manera específica una tasa de transmisión de oxígeno de 0,30 cc / m<sup>2</sup> • día • atm a 20 °C y un 85 % de HR.

#### Ejemplo 2-2

50 Después de que un adhesivo se aplicara a ambas superficies de una cartulina de 400 g / m<sup>2</sup>, una laminación por extrusión de polipropileno (PP) se llevó a cabo de tal modo que cada capa de CPP tenía un espesor de 20  $\mu\text{m}$ . Un adhesivo se aplicó a continuación a una superficie del mismo y una película de polipropileno de orientación biaxial (OPP) se unió a esto. Además, un adhesivo se aplicó a la otra superficie del OPP y el material laminado (B-1) producido en el Ejemplo 2-1 se laminó sobre el mismo. Un adhesivo se aplicó a la otra superficie del material laminado (B-1), y una película de polipropileno no orientado de 50  $\mu\text{m}$  de espesor (CPP) (Tohcello CP RXC-18, fabricada por Tohcello Co., Ltd.) se unió a esto. De este modo se produjo un material laminado que tenía una estructura de PP / cartulina / PP / OPP / material laminado (B-1) / CPP. En la producción de este material laminado, un agente de revestimiento de anclaje se usó de acuerdo con la necesidad. Este material laminado se usó para producir un recipiente de papel de tipo brick. Este se cargó con un contenido para envasar el mismo. Incluso cuando el recipiente de papel para líquido sellado producido en lo que antecede se procesó en autoclave a 120 °C durante 30 minutos, este no presentó cambio alguno en la apariencia en comparación con la que se observó antes del proceso. Además, este tenía unas propiedades de barrera excelentes con respecto al gas oxígeno, no permitía que se observara el deterioro del contenido, toleraba su distribución en el mercado, y era excelente en cuanto a, por ejemplo, las propiedades de conservación y de almacenamiento. Se determinaron las propiedades de barrera frente a gas oxígeno del recipiente de papel de tipo brick. Como resultado, este mostró un valor muy bueno, de manera específica una tasa de transmisión de oxígeno de 0,10 cc / m<sup>2</sup> • día • atm a 20 °C y un 85 % de HR. Además, las

propiedades de barrera frente a oxígeno también se determinaron después del proceso en autoclave que se llevó a cabo a 120 °C durante 30 minutos. Como resultado, éste también mostró un valor muy bueno, de manera específica una tasa de transmisión de oxígeno de 0,30 cc / m<sup>2</sup> • día • atm a 20 °C y un 85 % de HR.

## 5 Ejemplo 2-3

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada. A continuación de lo anterior, se añadió hidróxido de amonio a esto para neutralizar un 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

A continuación, 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) se disolvieron en 79,7 partes en peso de metanol. Posteriormente, 11,3 partes en peso de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (fabricado por Chisso Corporation) se disolvieron en el mismo. A continuación de lo anterior, 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N se añadieron a esto. De este modo, se preparó una sol. Se permitió que esta experimentara unas reacciones de hidrólisis y de condensación a 10 °C durante una hora mientras que se agitaba. La sol. que se obtuvo de este modo se diluyó con 189 partes en peso de agua destilada, que a continuación se añadió sin tardanza a 658 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso que se ha mencionado en lo que antecede que se estaba agitando. De este modo se obtuvo una solución (S2).

Por otro lado, una película de PET orientada (OPET; Lumirror (nombre comercial), fabricada por Toray industries, Inc.) se revistió con un agente de revestimiento de anclaje de dos componentes (AC; Takelac A626 (nombre comercial) y Takenate A50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), que a continuación se secó. De este modo se produjo un sustrato (AC / OPET) que tenía una capa de revestimiento de anclaje. La capa de revestimiento de anclaje del sustrato se revistió con la solución (S2) usando una revestidora de barra de una forma tal que la solución (S2) formó una capa con un espesor de 1 µm después de que se secara. Esta se secó a 80 °C durante cinco minutos. La superficie opuesta de la película de PET orientada también se revistió con el agente de revestimiento de anclaje y la solución (S2) de la misma forma. A continuación de lo anterior, esta además se trató por calor en aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (capa de barrera frente a gases (1 µm) / AC / OPET (12 µm) / AC / capa de barrera frente a gases (1 µm)) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia (en lo sucesivo en el presente documento, puede hacerse referencia a este material laminado como "material laminado (2)").

A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. El material laminado (1) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió a continuación en esta solución acuosa (80 °C; MI-2) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-2) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-2), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 99 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

Después de que un adhesivo se aplicara a ambas superficies de una cartulina de 400 g / m<sup>2</sup>, una laminación por extrusión de polipropileno (PP) se llevó a cabo de tal modo que cada capa de CPP tenía un espesor de 20 µm. Un adhesivo se aplicó a continuación a una superficie del mismo y el material laminado (B-2) se laminó sobre el mismo. Un adhesivo se aplicó a la otra superficie del material laminado (B-2), y una película de polipropileno no orientado de 50 µm de espesor (CPP) (Tohcello CP RXC-18, fabricada por Tohcello Co., Ltd.) se unió a esto. De este modo se produjo un material laminado que tenía una estructura de PP / cartulina / PP / material laminado (B-2) / CPP. En la producción de este material laminado, un agente de revestimiento de anclaje se usó de acuerdo con la necesidad. Este material laminado se usó para producir un recipiente de papel de tipo brick. Este se cargó con un contenido para envasar el mismo.

Incluso cuando el recipiente de papel para líquido sellado producido en lo que antecede se procesó en autoclave a 120 °C durante 30 minutos, este no presentó cambio alguno en la apariencia en comparación con la que se observó antes del proceso. Además, este tenía unas propiedades de barrera excelentes con respecto al gas oxígeno, no permitía que se observara el deterioro del contenido, toleraba su distribución en el mercado, y era excelente en cuanto a, por ejemplo, las propiedades de conservación y de almacenamiento. Se determinaron las propiedades de barrera frente a gas oxígeno del recipiente de papel de tipo brick. Como resultado, este mostró un valor muy bueno, de manera específica una tasa de transmisión de oxígeno de 0,20 cc / m<sup>2</sup> • día • atm a 20 °C y un 85 % de HR. Además, las propiedades de barrera frente a oxígeno también se determinaron después del proceso en autoclave que se llevó a cabo a 120 °C durante 30 minutos. Como resultado, éste también mostró un valor muy bueno, de manera específica una tasa de transmisión de oxígeno de 0,40 cc / m<sup>2</sup> • día • atm a 20 °C y un 85 % de HR.

## Ejemplo 2-4

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada, y de ese modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) (S4) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

En lo sucesivo en el presente documento, la misma operación que en el Ejemplo 2-1 se llevó a cabo excepto por que se usó la solución (S4) en lugar de la solución (S1). Como resultado, se obtuvo un material laminado (4) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia.

A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. A continuación, el material laminado (4) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-4) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-4), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 95 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

Después de que un adhesivo se aplicara a ambas superficies de una cartulina de 400 g / m<sup>2</sup>, una laminación por extrusión de resina de polipropileno (PP) se llevó a cabo de tal modo que cada capa de CPP tenía un espesor de 20 µm. Un adhesivo se aplicó a continuación a una superficie del mismo y el material laminado (B-1) se laminó sobre el mismo. Un adhesivo se aplicó a la otra superficie del material laminado (B-1), y una película de polipropileno no orientado de 50 µm de espesor (CPP) (Tohcello CP RXC-18, fabricada por Tohcello Co., Ltd.) se unió a esto. De este modo se produjo un material laminado que tenía una estructura de PP / cartulina / PP / material laminado (B-4) / CPP. En la producción de este material laminado, un agente de revestimiento de anclaje se usó de acuerdo con la necesidad. Este material laminado se usó para producir un recipiente de papel de tipo brick. Este se cargó con un contenido para envasar el mismo. Incluso cuando el recipiente de papel para líquido sellado producido en lo que antecede se procesó en autoclave a 120 °C durante 30 minutos, este no presentó cambio alguno en la apariencia en comparación con la que se observó antes del proceso. Además, este tenía unas propiedades de barrera excelentes con respecto al gas oxígeno, no permitía que se observara el deterioro del contenido, toleraba su distribución en el mercado, y era excelente en cuanto a, por ejemplo, las propiedades de conservación y de almacenamiento. Se determinaron las propiedades de barrera frente a gas oxígeno de esta muestra de recipiente de papel. Como resultado, este mostró un valor muy bueno, de manera específica una tasa de transmisión de oxígeno de 1,5 cc / m<sup>2</sup> • día • atm a 20 °C y un 85 % de HR. Además, las propiedades de barrera frente a oxígeno también se determinaron después del proceso en autoclave que se llevó a cabo a 120 °C durante 30 minutos. Como resultado, este mostró un valor bueno, de manera específica una tasa de transmisión de oxígeno de 3,2 cc / m<sup>2</sup> • día • atm a 20 °C y un 85 % de HR.

## Ejemplo 3-1

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada. A continuación de lo anterior, se añadió hidróxido de amonio a esto para neutralizar un 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

A continuación, 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) se disolvieron en 82,0 partes en peso de metanol. Posteriormente, 13,6 partes en peso de gammaglicidoxipropiltrimetoxisilano se disolvieron en el mismo. A continuación de lo anterior, 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N (0,1 normal) se añadieron a esto. De este modo, se preparó una sol. Se permitió que esta experimentara unas reacciones de hidrólisis y de condensación a 10 °C durante una hora mientras que se agitaba. La sol. que se obtuvo de este modo se diluyó con 185 partes en peso de agua destilada, que a continuación se añadió sin tardanza a 634 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso que se ha mencionado en lo que antecede que se estaba agitando. De este modo se obtuvo una solución (S1).

Posteriormente, aluminio depositado de una película de PET orientada con deposición de aluminio (VM-PET) (E7471, fabricada por Toyobo Co., Ltd.) se revistió con un agente de revestimiento de anclaje (AC, *anchor coating*) de dos componentes (Takelac A3210 y Takenate A3072, fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc., que a continuación se secó. De este modo se produjo un sustrato (capa de AC / capa de VM-PET) que tenía una capa de revestimiento de anclaje. La capa de revestimiento de anclaje del sustrato se revistió con la solución (S1) usando una revestidora de barra de una forma tal que la solución (S1) formó una capa con un espesor de 1 µm después de que se secara. Esta se secó a 80 °C durante cinco minutos. La superficie opuesta (superficie sin deposición) de la película de PET orientada con deposición de aluminio también se revistió con el agente de revestimiento de anclaje y la solución (S1) de la misma forma. A continuación de lo anterior, esta además se trató por calor en aire seco a

200 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (capa de barrera frente a gases (1 µm) / capa de AC / capa de VM-PET (12 µm) / capa de AC / capa de barrera frente a gases (1 µm)) con unas capas de barrera frente a gases que tenían una buena apariencia (en lo sucesivo en el presente documento, puede hacerse referencia a este material laminado como "material laminado (1)").

5 A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. A continuación, el material laminado (2) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-1) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-1), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 95 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

20 Un adhesivo se aplicó a una superficie de cada una de una película de polietileno de baja densidad lineal no orientado de 60 µm de espesor (LLDPE) (Senesi L600, fabricada por Daicel Chemical Industries, Ltd.) y una película de poliamida orientada de 15 µm de espesor (OPA) (Emblem, fabricada por Unitika, Ltd.). A continuación de lo anterior, la película de LLDPE, la película de OPA, y el material laminado (B-1) se laminaron de forma conjunta con el fin de formar una estructura de capa de OPA / capa de adhesivo / material laminado (B-1) / capa de adhesivo / capa de LLDPE. De este modo se obtuvo un material laminado (C-1). En el presente caso, estos se laminaron de tal modo que la superficie con deposición de aluminio de la película de PET orientada con deposición de aluminio contenida en el material laminado (B-1) se encontraba en el lado de capa de LLDPE.

25 La figura 3 muestra una vista en sección de un aislante de calor de vacío. El número 10 indica un aislante de calor de vacío, el número 11 denota un material de envasado, y el número 12 indica un material de núcleo formado de espuma de uretano de células abiertas. Dos hojas del material laminado (C-1) que se ha descrito en lo que antecede que se habían cortado para dar 70 cm x 30 cm se colocaron encima una de otra, con las capas de LLDPE de las mismas siendo superficies internas. Tres lados de las mismas con una anchura de 10 mm se sellaron por calor. De este modo se produjo una bolsa con tres lados sellados. La bolsa se cargó a través de la abertura con espuma de uretano de células abiertas que sirvió como un material de núcleo de aislamiento de calor, con la espuma de uretano de células abiertas habiéndose secado bajo una atmósfera de 120 °C durante cuatro horas de antemano. A continuación de lo anterior, esta se selló con una máquina de envasado al vacío (VAC-STAR 2500, fabricada por Frimark GmbH) a una temperatura de 20 °C y una presión interna de 13 Pa (0,1 torr). De este modo se produjo un aislante de calor de vacío 31. Se dejó que este aislante de calor de vacío reposara a 40 °C durante 90 días. A continuación de lo anterior, la presión interna se midió usando un medidor de vacío de Pirani. La presión interna que se obtuvo después de que se dejara que este reposara a 40 °C durante 90 días mostró un valor muy bueno, de manera específica 20 Pa (0,15 torr).

40 Ejemplo 3-2

45 Un adhesivo se aplicó a una superficie de cada una de una película de polipropileno no orientado de 60 µm de espesor (CPP) (Tohcello CP RXC-18, fabricada por Tohcello Co., Ltd.) y una película de poliamida orientada de 15 µm de espesor (OPA) (Emblem, fabricada por Unitika, Ltd.). A continuación de lo anterior, la película de CPP, la película de OPA, y el material laminado (B-1) se laminaron de forma conjunta con el fin de formar una estructura de capa de OPA / capa de adhesivo / material laminado (B-1) / capa de adhesivo / capa de CPP. De este modo se obtuvo un material laminado (C-2). En el presente caso, estos se laminaron de tal modo que la superficie con deposición de aluminio de la película de PET orientada con deposición de aluminio contenida en el material laminado (B-1) se encontraba en el lado de capa de CPP.

55 La figura 4 muestra una vista en sección de un aislante de calor de vacío. El número 13 indica un aislante de calor de vacío, el número 14 denota un material de envasado, y el número 15 indica un material de núcleo formado de espuma de uretano de células abiertas. Dos hojas del material laminado (C-2) que se ha descrito en lo que antecede que se habían cortado para dar 70 cm x 30 cm se colocaron encima una de otra, con las capas de CPP de las mismas formando superficies internas. Tres lados de las mismas con una anchura de 10 mm se sellaron por calor. De este modo se produjo una bolsa con tres lados sellados. La bolsa se cargó a través de la abertura con polvo de sílice fino que sirvió como un material de núcleo de aislamiento de calor, con el polvo de sílice fino habiéndose secado bajo una atmósfera de 120 °C durante cuatro horas de antemano. A continuación de lo anterior, esta se selló con una máquina de envasado al vacío (VAC-STAR 2500, fabricada por Frimark GmbH) a una temperatura de 20 °C y una presión interna de 13 Pa (0,1 torr). De este modo un aislante de calor de vacío 34 se produjo.

60 Se dejó que este aislante de calor de vacío reposara a 40 °C durante 50 días. A continuación de lo anterior, la presión interna se midió usando el medidor de vacío de Pirani. La presión interna que se obtuvo después de que se dejara que este reposara a 40 °C durante 90 días mostró un valor muy bueno, de manera específica 20 Pa (0,15 torr).

## Ejemplo 3-3

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada, y de ese modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) (S3) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

En lo sucesivo en el presente documento, la misma operación que en el Ejemplo 3-1 se llevó a cabo excepto por que se usó la solución (S3) en lugar de la solución (S1). De este modo, se obtuvo un material laminado (1) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia.

A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. A continuación, el material laminado (3) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en esta solución acuosa (80 °C: MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-3) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-3), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 95 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

En lo sucesivo en el presente documento, la misma operación que en el Ejemplo 3-1 se llevó a cabo excepto por que se usó el material laminado (B-3) en lugar del material laminado (B-1) del Ejemplo 3-1. De este modo, un aislante de calor de vacío 3 se produjo. Después de que se dejara que este aislante de calor de vacío reposara a 40 °C durante 50 días, la presión interna se midió con el medidor de vacío de Pirani. La presión interna que se obtuvo después de que se dejara que este reposara a 40 °C durante 90 días mostró un valor bueno, de manera específica 55 Pa (0,42 torr).

## Ejemplo Comparativo 3-1

Un adhesivo se aplicó a una superficie de cada una de una película de polietileno de baja densidad lineal no orientado de 60 µm de espesor (LLDPE) (Senesi L600, fabricada por Daicel Chemical Industries, Ltd.) y una película de poliamida orientada de 15 µm de espesor (OPA) (Emblem, fabricada por Unitika, Ltd.). A continuación de lo anterior, la película de LLDPE, la película de OPA, y una película de PET orientada con deposición de aluminio (VM-PET) (E7471, fabricada por Toyobo Co., Ltd.) se laminaron de forma conjunta con el fin de formar una estructura de capa de OPA / capa de adhesivo / película de PET orientada con deposición de aluminio / capa de adhesivo / capa de LLDPE. De este modo se obtuvo un material laminado (C-3). En el presente caso, estos se laminaron de tal modo que la superficie con deposición de aluminio de la película de PET orientada con deposición de aluminio se encontraba en el lado de capa de LLDPE.

La figura 5 muestra una vista en sección de un aislante de calor de vacío. El número 16 indica un aislante de calor de vacío, el número 17 denota un material de envasado, y el número 18 indica un material de núcleo formado de espuma de uretano de células abiertas. Dos hojas del material laminado (C-3) que se ha descrito en lo que antecede que se habían cortado para dar 70 cm x 30 cm se colocaron encima una de otra, con las capas de LLDPE de las mismas siendo superficies internas. Tres lados de las mismas con una anchura de 10 mm se sellaron por calor. De este modo se produjo una bolsa con tres lados sellados. La bolsa se cargó a través de la abertura con espuma de uretano de células abiertas que sirvió como un material de núcleo de aislamiento de calor, con la espuma de uretano de células abiertas habiéndose secado bajo una atmósfera de 120 °C durante cuatro horas de antemano. A continuación de lo anterior, esta se selló con una máquina de envasado al vacío (VAC-STAR 2500, fabricada por Frimark GmbH) a una temperatura de 20 °C y una presión interna de 13 Pa (0,1 torr). De este modo un aislante de calor de vacío 37 se produjo. Se dejó que este aislante de calor de vacío reposara a 40 °C durante 90 días. A continuación de lo anterior, la presión interna se midió usando el medidor de vacío de Pirani. La presión interna que se obtuvo después de que se dejara que este reposara a 40 °C durante 90 días fue de 160 Pa (1,2 torr) y de este modo el resultado estaba deteriorado en comparación con los Ejemplos 3-1 a 3-3.

## Ejemplo 4-1

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada. A continuación de lo anterior, se añadió hidróxido de amonio a esto para neutralizar un 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

A continuación, 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) se disolvieron en 82,0 partes en peso de metanol. Posteriormente, 13,6 partes en peso de gammaglicidoxipropiltrimetoxisilano se disolvieron en el mismo. A continuación de lo anterior, 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N (0,1 normal) se añadieron a esto. De este modo, se preparó una sol. Se permitió que esta experimentara unas

reacciones de hidrólisis y de condensación a 10 °C durante una hora mientras que se agitaba. La sol. que se obtuvo de este modo se diluyó con 185 partes en peso de agua destilada, que a continuación se añadió sin tardanza a 634 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso que se ha mencionado en lo que antecede que se estaba agitando. De este modo se obtuvo una solución (S1).

5 Por otro lado, una película de PET orientada (OPET; Lumirror (nombre comercial), fabricada por Toray Industries, Inc.) se revistió con un agente de revestimiento de anclaje de dos componentes (AC; Takelac A626 (nombre comercial) y Takenate A50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc., que a continuación se secó. De este modo se produjo un sustrato (AC / OPET) que tenía una capa de revestimiento de anclaje. La capa de  
10 revestimiento de anclaje del sustrato se revistió con la solución (S1) usando una revestidora de barra de una forma tal que la solución (S1) formó una capa con un espesor de 1 µm después de que se secase. Esta se secó a 80 °C durante cinco minutos. La superficie opuesta de la película de PET orientada también se revistió con el agente de revestimiento de anclaje y la solución (S1) de la misma forma. A continuación de lo anterior, esta además se trató por calor en aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (capa de  
15 barrera frente a gases (1 µm) / capa de AC / capa de OPET (12 µm) / capa de AC / capa de barrera frente a gases (1 µm)) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia (en lo sucesivo en el presente documento, puede hacerse referencia a este material laminado como "material laminado (1)").

20 A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. A continuación, el material laminado (1) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto,  
25 este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-1) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-1), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 95 % en moles de los grupos carboxilo se había  
30 neutralizado mediante iones de calcio.

Un adhesivo se aplicó a una superficie de una película de polipropileno no orientado de 60 µm de espesor (CPP) (Tohcello CP RXC-18, fabricada por Tohcello Co., Ltd.). La película de CPP y el material laminado (B-1) se laminaron de forma conjunta con el fin de formar una estructura de capa de CPP / capa de adhesivo / material  
35 laminado (B-1) / capa de adhesivo / capa de CPP. Dos hojas del material laminado de capa de CPP / capa de adhesivo / material laminado (B-1) / capa de adhesivo / capa de CPP (material laminado (C-1)) se cortaron para dar la forma de la bolsa de infusión que se muestra en la figura 6 mediante un método común. Posteriormente, dos hojas del material laminado (C-1) se colocaron encima una de otra, y las periferias de las hojas cortadas para dar la forma de la bolsa de infusión se sellaron por calor. A continuación, un miembro de boquilla fabricado de polipropileno se unió a esto mediante sellado por calor. De este modo se obtuvo una bolsa de infusión.

40 Con respecto a la bolsa de infusión que se obtuvo de este modo, la apariencia observada después del proceso de esterilización por vapor a alta presión y las propiedades de barrera frente a oxígeno se evaluaron mediante los métodos que se han descrito en lo que antecede. No tuvo lugar cambio alguno en la apariencia en comparación con la que se observó antes del proceso bajo las condiciones de proceso de esterilización por vapor a alta presión tanto  
45 de 110 °C durante 30 minutos como de 135 °C durante 30 minutos. Es decir, la transparencia se mantuvo, y no se observó la aparición de rotura de bolsa, arrugamiento, o bloqueo. Las tasas de transmisión de oxígeno que se obtuvieron bajo las condiciones de medición que se han mencionado en lo que antecede mostraron unos resultados muy buenos, de manera específica la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después del proceso de esterilización por vapor a alta presión que se llevó a cabo a 110 °C durante 30 minutos fue de 0,2 cm<sup>3</sup> / m<sup>2</sup> • día • atm y la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después del proceso de esterilización por vapor a alta  
50 presión que se llevó a cabo a 135 °C durante 30 minutos fue de 0,1 cm<sup>3</sup> / m<sup>2</sup> • día • atm.

#### Ejemplo 4-2

55 El material laminado (B-1) que se obtuvo en el Ejemplo 4-1 se usó para producir un material laminado para una bolsa de infusión. Un adhesivo se aplicó a una superficie de una película de polietileno de baja densidad lineal no orientado de 60 µm de espesor (LLDPE) (Senesi L600, fabricada por Daicel Chemical Industries, Ltd.). A continuación de lo anterior, la película de LLDPE y el material laminado (B-1) que se obtuvo en el Ejemplo 4-1 se laminaron de forma conjunta con el fin de formar una estructura de capa de LLDPE / capa de adhesivo / material  
60 laminado (B-1) / capa de adhesivo / capa de LLDPE. Dos hojas del material laminado de capa de LLDPE / capa de adhesivo / material laminado (B-1) / capa de adhesivo / capa de CPP (material laminado (C-2)) se cortaron para dar la forma de la bolsa de infusión que se muestra en la figura 6 mediante un método común. Posteriormente, dos hojas del material laminado (C-2) se colocaron encima una de otra, y las periferias de las hojas cortadas para dar la forma de la bolsa de infusión se sellaron por calor. A continuación, un miembro de boquilla fabricado de polietileno de baja  
65 densidad lineal se unió a esto mediante sellado por calor. De este modo se obtuvo una bolsa de infusión.

Con respecto a la bolsa de infusión que se obtuvo de este modo, la apariencia observada después del proceso de esterilización por vapor a alta presión que se llevó a cabo a 110 °C durante 30 minutos y las propiedades de barrera frente a oxígeno se evaluaron mediante los métodos que se han descrito en lo que antecede. No tuvo lugar cambio alguno en la apariencia en comparación con la que se observó antes del proceso bajo la condición de proceso de esterilización por vapor a alta presión. Es decir, la transparencia se mantuvo, y no se observó la aparición de rotura de bolsa, arrugamiento, o bloqueo. La tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo bajo la condición de medición que se ha mencionado en lo que antecede mostró un resultado muy bueno, de manera específica la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después del proceso de esterilización por vapor a alta presión que se llevó a cabo a 110 °C durante 30 minutos fue de  $0,4 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ .

#### Ejemplo 4-3

El material laminado B-1 que se obtuvo en el Ejemplo 4-1 se usó para producir un material laminado para una bolsa de infusión. Un adhesivo se aplicó a una superficie del material laminado (B-1) y una capa de polietileno de alta densidad (HDPE) se laminó sobre el adhesivo a través de un proceso de laminación por extrusión de resina de polietileno de alta densidad (Novatech HD LY20, fabricada por Japan Polichem Corporation). Además, un adhesivo se aplicó a la superficie opuesta del material laminado (B-1) y una capa de HDPE se laminó sobre el adhesivo a través de un proceso de laminación por extrusión de resina de polietileno de alta densidad (Novatech HD LY20, fabricada por Japan Polichem Corporation) de la misma forma. De este modo un material laminado de capa de HDPE / capa de adhesivo / material laminado (B-1) / capa de adhesivo / capa de HDPE (material laminado (C-3)) se produjo. La laminación por extrusión se llevó a cabo de tal modo que dos capas de HDPE en el material laminado (C-3) tenían, cada una, un espesor de 60  $\mu\text{m}$ . Dos hojas del material laminado (C-3) se cortaron para dar la forma de la bolsa de infusión que se muestra en la figura 6 mediante un método común. Posteriormente, dos hojas del material laminado (C-3) se colocaron encima una de otra, y las periferias de las hojas cortadas para dar la forma de la bolsa de infusión se sellaron por calor. A continuación, un miembro de boquilla fabricado de polietileno de alta densidad se unió a esto mediante sellado por calor. De este modo se obtuvo una bolsa de infusión.

Con respecto a la bolsa de infusión que se obtuvo de este modo, la apariencia observada después del proceso de esterilización por vapor a alta presión que se llevó a cabo a 110 °C durante 30 minutos y las propiedades de barrera frente a oxígeno se evaluaron mediante los métodos que se han descrito en lo que antecede. No tuvo lugar cambio alguno en la apariencia en comparación con la que se observó antes del proceso incluso bajo la condición de proceso de esterilización por vapor a alta presión. Es decir, la transparencia se mantuvo, y no se observó la aparición de rotura de bolsa, arrugamiento, o bloqueo. La tasa de transmisión de oxígeno bajo la condición de medición que se ha mencionado en lo que antecede mostró un resultado muy bueno, de manera específica la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después del proceso de esterilización por vapor a alta presión que se llevó a cabo a 110 °C durante 30 minutos fue de  $0,4 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ .

#### Ejemplo 4-4

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada. A continuación de lo anterior, se añadió hidróxido de amonio a esto y de ese modo se neutralizaron un 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo, se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

A continuación, 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) se disolvieron en 79,7 partes en peso de metanol. Posteriormente, 11,3 partes en peso de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (fabricado por Chisso Corporation) se disolvieron en el mismo. A continuación de lo anterior, 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N se añadieron a esto. De este modo, se preparó una sol. Se permitió que esta experimentara unas reacciones de hidrólisis y de condensación a 10 °C durante una hora mientras que se agitaba. La sol. que se obtuvo de este modo se diluyó con 189 partes en peso de agua destilada, que a continuación se añadió sin tardanza a 658 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso que se ha mencionado en lo que antecede que se estaba agitando. De este modo se obtuvo una solución (S2).

Por otro lado, una película de PET orientada (OPET; Lumirror (nombre comercial), fabricada por Toray industries, Inc.) se revistió con un agente de revestimiento de anclaje de dos componentes (AC; Takelac A626 (nombre comercial) y Takenate A50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc., que a continuación se secó. De este modo se produjo un sustrato (AC / OPET) que tenía una capa de revestimiento de anclaje. La capa de revestimiento de anclaje del sustrato se revistió con la solución (S2) usando una revestidora de barra de una forma tal que la solución (S2) formó una capa con un espesor de 1  $\mu\text{m}$  después de que se secara. Esta se secó a 80 °C durante cinco minutos. La superficie opuesta de la película de PET orientada también se revistió con el agente de revestimiento de anclaje y la solución (S2) de la misma forma. A continuación de lo anterior, esta además se trató por calor en aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (capa de barrera frente a gases (1  $\mu\text{m}$ ) / capa de AC / capa de OPET (12  $\mu\text{m}$ ) / capa de AC / capa de barrera frente a gases (1  $\mu\text{m}$ )) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia (en lo sucesivo en el presente documento, puede hacerse referencia a este material laminado como "material laminado (2)").

A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. El material laminado (1) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió a continuación en esta solución acuosa (80 °C; MI-2) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-2) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-2), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 99 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

Un adhesivo se aplicó a una superficie de una película de polipropileno no orientado de 60 µm de espesor (CPP) (Tohcello CP RXC-18, fabricada por Tohcello Co., Ltd.). A continuación de lo anterior, la película de CPP y el material laminado (B-2) se laminaron de forma conjunta con el fin de formar una estructura de capa de CPP / capa de adhesivo / material laminado (B-2) / capa de adhesivo / capa de CPP. Dos hojas del material laminado de capa de CPP / capa de adhesivo / material laminado (B-2) / capa de adhesivo / capa de CPP (material laminado (C-4)) se cortaron para dar la forma de la bolsa de infusión que se muestra en la figura 6 mediante un método común. Posteriormente, dos hojas del material laminado (C-4) se colocaron encima una de otra, y las periferias de las hojas cortadas para dar la forma de la bolsa de infusión se sellaron por calor. A continuación, un miembro de boquilla fabricado de polipropileno se unió a esto mediante sellado por calor. De este modo se obtuvo una bolsa de infusión.

Con respecto a la bolsa de infusión que se obtuvo de este modo, la apariencia observada después del proceso de esterilización por vapor a alta presión y las propiedades de barrera frente a oxígeno se evaluaron mediante los métodos que se han descrito en lo que antecede. No tuvo lugar cambio alguno en la apariencia en comparación con la que se observó antes del proceso bajo las condiciones de proceso de esterilización por vapor a alta presión tanto de 110 °C durante 30 minutos como de 135 °C durante 30 minutos. Es decir, la transparencia se mantuvo, y no se observó la aparición de rotura de bolsa, arrugamiento, o bloqueo. Las tasas de transmisión de oxígeno que se obtuvieron bajo las condiciones de medición que se han mencionado en lo que antecede mostraron unos resultados muy buenos, de manera específica la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después del proceso de esterilización por vapor a alta presión que se llevó a cabo a 110 °C durante 30 minutos fue de  $0,3 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$  y la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después del proceso de esterilización por vapor a alta presión que se llevó a cabo a 135 °C durante 30 minutos fue de  $0,3 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ .

#### Ejemplo 4-5

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada y de ese modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) (S5) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

En lo sucesivo en el presente documento, la misma operación que en el Ejemplo 4-1 se llevó a cabo excepto por que se usó la solución (S5) en lugar de la solución (S1). De este modo, se obtuvo un material laminado (5) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia.

A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 20 °C. A continuación, el material laminado (5) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 20 °C. Después de esto, este se secó a 20 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-5) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-5), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 95 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

En lo sucesivo en el presente documento, la misma operación que en el Ejemplo 4-1 se llevó a cabo excepto por que se usó el material laminado (B-5) en lugar del material laminado (B-1) del Ejemplo 4-1. De este modo se obtuvo una bolsa de infusión.

Con respecto a la bolsa de infusión que se obtuvo de este modo, la apariencia observada después del proceso de esterilización por vapor a alta presión y las propiedades de barrera frente a oxígeno se evaluaron mediante los métodos que se han descrito en lo que antecede. No tuvo lugar cambio alguno en la apariencia en comparación con la que se observó antes del proceso bajo las condiciones de proceso de esterilización por vapor a alta presión tanto de 110 °C durante 30 minutos como de 135 °C durante 30 minutos. Es decir, la transparencia se mantuvo, y no se observó la aparición de rotura de bolsa, arrugamiento, o bloqueo. Las tasas de transmisión de oxígeno que se obtuvieron bajo las condiciones de medición que se han mencionado en lo que antecede mostraron unos resultados muy buenos, de manera específica la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después del proceso de

esterilización por vapor a alta presión que se llevó a cabo a 110 °C durante 30 minutos fue de  $2,5 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$  y la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después del proceso de esterilización por vapor a alta presión que se llevó a cabo a 135 °C durante 30 minutos fue de  $3,5 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ .

#### 5 Ejemplo 5-1

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada. A continuación de lo anterior, se añadió hidróxido de amonio a esto y de ese modo se neutralizaron un 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo, se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

A continuación, 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) se disolvieron en 82,0 partes en peso de metanol. Posteriormente, 13,6 partes en peso de gammaglicidoxipropiltrimetoxisilano se disolvieron en el mismo. A continuación de lo anterior, 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N (0,1 normal) se añadieron a esto. De este modo, se preparó una sol. Se permitió que esta experimentara unas reacciones de hidrólisis y de condensación a 10 °C durante una hora mientras que se agitaba. La sol. que se obtuvo de este modo se diluyó con 185 partes en peso de agua destilada, que a continuación se añadió sin tardanza a 634 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso que se ha mencionado en lo que antecede que se estaba agitando. De este modo se obtuvo una solución (S1).

Por otro lado, una película de PET orientada (OPET; Lumirror (nombre comercial), fabricada por Toray Industries, Inc.) se revistió con un agente de revestimiento de anclaje de dos componentes (AC; Takelac A626 (nombre comercial) y Takenate A50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc., que a continuación se secó. De este modo se produjo un sustrato (AC / OPET) que tenía una capa de revestimiento de anclaje. La capa de revestimiento de anclaje del sustrato se revistió con la solución (S1) usando una revestidora de barra de una forma tal que la solución (S1) formó una capa con un espesor de 1  $\mu\text{m}$  después de que se secara. Esta se secó a 80 °C durante cinco minutos. La superficie opuesta de la película de PET orientada también se revistió con el agente de revestimiento de anclaje y la solución (S1) de la misma forma. A continuación de lo anterior, esta además se trató por calor en aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (capa de barrera frente a gases (1  $\mu\text{m}$ ) / capa de AC / capa de OPET (12  $\mu\text{m}$ ) / capa de AC / capa de barrera frente a gases (1  $\mu\text{m}$ )) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia (en lo sucesivo en el presente documento, puede hacerse referencia a este material laminado como "material laminado (1)").

A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. A continuación, el material laminado (1) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-1) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-1), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 97 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

Una película de poliamida orientada (Emblem (nombre comercial) con un espesor de 15  $\mu\text{m}$ , fabricada por Unitika, Ltd.; en lo sucesivo en el presente documento puede abreviarse como "OPA") y una película de polipropileno (RXC-18 (nombre comercial) con un espesor de 50  $\mu\text{m}$ , fabricada por Tohcello Co., Ltd.; en lo sucesivo en el presente documento puede abreviarse como "PP") se revistieron, cada una, con un adhesivo de dos componentes (A-385 (nombre comercial) y A-50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), que a continuación se secaron. Estas se laminaron sobre una superficie del material laminado que se han mencionado en lo que antecede (B-1: capa de barrera frente a gases / AC / OPET / AC / capa de barrera frente a gases) que se había sometido a impresión mediante el proceso de huecograbado. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-1-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases / capa de AC / capa de OPET / capa de AC / capa de barrera frente a gases / capa impresa / adhesivo / OPA / adhesivo / PP. El material laminado se recortó para dar una forma predeterminada y de ese modo se obtuvo un miembro de cubierta. La tasa de transmisión de oxígeno que el miembro de cubierta mostró bajo una alta humedad mostró un valor muy bueno, de manera específica  $0,12 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ . Además, la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después de la flexión fue de  $0,15 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$  y la disminución en la tasa de transmisión de oxígeno apenas se observó en comparación con la que se obtuvo antes de la flexión.

#### Ejemplo 5-2

Por otro lado, una película de poliamida orientada (Emblem (nombre comercial) con un espesor de 15  $\mu\text{m}$ , fabricada por Unitika, Ltd.) se revistió con un agente de revestimiento de anclaje de dos componentes (AC; Takelac A626 (nombre comercial) y Takenate A50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc., que a

continuaación se secó. De este modo se produjo un sustrato (AC / OPA) que tenía una capa de revestimiento de anclaje. La capa de revestimiento de anclaje del sustrato se revistió con la solución (S1) que se obtuvo en el Ejemplo 5-1 usando una revestidora de barra de una forma tal que la solución (S1) formó una capa con un espesor de 1 µm después de que se secase. Esta se secó a continuaación a 80 °C durante cinco minutos. La superficie opuesta de la película de poliamida orientada también se revistió con el agente de revestimiento de anclaje y la solución (S1) de la misma forma. A continuaación de lo anterior, esta además se trató por calor en aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (capa de barrera frente a gases (1 µm) / capa de AC / capa de OPA (15 µm) / capa de AC / capa de barrera frente a gases (1 µm)) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia (en lo sucesivo en el presente documento, puede hacerse referencia a este material laminado como "material laminado (2)").

A continuaación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. A continuaación, el material laminado (2) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuaación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuaación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-2) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-2), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 96 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

Una película de polipropileno (RXC-18 (nombre comercial) con un espesor de 50 µm, fabricada por Tohcello Co., Ltd.; en lo sucesivo en el presente documento puede abreviarse como "PP") se revistió con un adhesivo de dos componentes (A-385 (nombre comercial) y A-50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), que a continuaación se secó. Esta se laminó sobre una superficie del material laminado que se han mencionado en lo que antecede (B-2: capa de barrera frente a gases / AC / OPA / AC / capa de barrera frente a gases) que se había sometido a impresión mediante el proceso de huecograbado. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-2-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases / capa de AC / capa de OPA / capa de AC / capa de barrera frente a gases / capa impresa / capa de adhesivo / PP. Este material laminado se recortó para dar una forma predeterminada y de ese modo se obtuvo un miembro de cubierta. La tasa de transmisión de oxígeno que el miembro de cubierta mostró bajo una alta humedad mostró un valor muy bueno, de manera específica  $0,14 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ . Además, la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después de la flexión fue de  $0,15 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$  y la disminución en la tasa de transmisión de oxígeno apenas se observó en comparación con la que se obtuvo antes de la flexión.

### Ejemplo 5-3

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada y de ese modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) (S3) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

En lo sucesivo en el presente documento, la misma operación que en el Ejemplo 5-1 se llevó a cabo excepto por que se usó la solución (S3) en lugar de la solución (S1). De este modo, se obtuvo un material laminado (3) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia.

A continuaación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. A continuaación, el material laminado (3) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuaación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuaación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-3) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-3), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 95 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

En lo sucesivo en el presente documento, la misma operación que en el Ejemplo 5-1 se llevó a cabo excepto por que se usó el material laminado (B-3) en lugar del material laminado (B-1) del Ejemplo 5-1. De este modo se obtuvo un miembro de cubierta.

La tasa de transmisión de oxígeno que el miembro de cubierta mostró bajo una alta humedad mostró un valor bueno, de manera específica  $1,5 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ . Además, la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después de la flexión fue de  $2,8 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ .

## Ejemplo 6-1

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada. A continuación de lo anterior, se añadió hidróxido de amonio a esto para neutralizar un 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

A continuación, 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) se disolvieron en 82,0 partes en peso de metanol. Posteriormente, 13,6 partes en peso de gammaglicidoxi-propiltrimetoxisilano se disolvieron en el mismo. A continuación de lo anterior, 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N (0,1 normal) se añadieron a esto. De este modo, se preparó una sol. Se permitió que esta experimentara unas reacciones de hidrólisis y de condensación a 10 °C durante una hora mientras que se agitaba. La sol. que se obtuvo de este modo se diluyó con 185 partes en peso de agua destilada, que a continuación se añadió sin tardanza a 634 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso que se ha mencionado en lo que antecede que se estaba agitando. De este modo se obtuvo una solución (S1).

Por otro lado, una película de PET orientada (OPET; Lumirror (nombre comercial), fabricada por Toray Industries, Inc.) se revistió con un agente de revestimiento de anclaje de dos componentes (AC; Takelac A626 (nombre comercial) y Takenate A50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc., que a continuación se secó. De este modo se produjo un sustrato (AC / OPET) que tenía una capa de revestimiento de anclaje. La capa de revestimiento de anclaje del sustrato se revistió con la solución (S1) usando una revestidora de barra de una forma tal que la solución (S1) formó una capa con un espesor de 1 µm después de que se secara. Esta se secó a 80 °C durante cinco minutos. La superficie opuesta de la película de PET orientada también se revistió con el agente de revestimiento de anclaje y la solución (S1) de la misma forma. A continuación de lo anterior, esta además se trató por calor en aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (capa de barrera frente a gases (1 µm) / capa de AC / capa de OPET (12 µm) / capa de AC / capa de barrera frente a gases (1 µm)) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia (en lo sucesivo en el presente documento, puede hacerse referencia a este material laminado como "material laminado (1)").

A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. A continuación, el material laminado (1) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-1) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-1), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 97 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

Una película de poliamida orientada (Emblem (nombre comercial) con un espesor de 15 µm, fabricada por Unitika, Ltd.; en lo sucesivo en el presente documento puede abreviarse como "OPA") y una película de polipropileno (RXC-18 (nombre comercial) con un espesor de 50 µm, fabricada por Tohcello Co., Ltd.; en lo sucesivo en el presente documento puede abreviarse como "PP") se revistieron, cada una, con un adhesivo de dos componentes (A-385 (nombre comercial) y A-50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), que a continuación se secaron. Estas se laminaron sobre una superficie del material laminado que se han mencionado en lo que antecede (B-1: capa de barrera frente a gases / AC / OPET / AC / capa de barrera frente a gases) que se había sometido a impresión mediante el proceso de huecograbado. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-1-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases / capa de AC / capa de OPET / capa de AC / capa de barrera frente a gases / capa impresa / adhesivo / OPA / adhesivo / PP. Este material laminado se recortó para dar una forma predeterminada y de ese modo se obtuvo un miembro de cubierta. La tasa de transmisión de oxígeno que el miembro de cubierta mostró bajo una alta humedad mostró un valor muy bueno, de manera específica  $0,12 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ . Además, la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después de la flexión fue de  $0,15 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$  y la disminución en la tasa de transmisión de oxígeno apenas se observó en comparación con la que se obtuvo antes de la flexión.

## Ejemplo 6-2

Por otro lado, una película de poliamida orientada (Emblem (nombre comercial) con un espesor de 15 µm, fabricada por Unitika, Ltd.) se revistió con un agente de revestimiento de anclaje de dos componentes (AC; Takelac A626 (nombre comercial) y Takenate A50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc., que a continuación se secó. De este modo se produjo un sustrato (AC / OPA) que tenía una capa de revestimiento de anclaje. La capa de revestimiento de anclaje del sustrato se revistió con la solución (S1) que se obtuvo en el Ejemplo 6-1 usando una revestidora de barra de una forma tal que la solución (S1) formó una capa con un espesor de 1 µm después de que se secara. Esta se secó a continuación a 80 °C durante cinco minutos. La superficie opuesta de la

película de poliamida orientada también se revistió con el agente de revestimiento de anclaje y la solución (S1) de la misma forma. A continuación de lo anterior, esta además se trató por calor en aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (capa de barrera frente a gases (1 µm) / capa de AC / capa de OPA (15 µm) / capa de AC / capa de barrera frente a gases (1 µm)) con unas capas de barrera frente a gases  
5 que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia (en lo sucesivo en el presente documento, puede hacerse referencia a este material laminado como "material laminado (2)").

A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. A continuación, el material laminado (2) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-2) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-2), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado  
10 15 en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 96 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

Una película de polipropileno (RXC-18 (nombre comercial) con un espesor de 50 µm, fabricada por Tohcello Co., Ltd.; en lo sucesivo en el presente documento puede abreviarse como "PP") se revistió con un adhesivo de dos componentes (A-385 (nombre comercial) y A-50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), que a continuación se secó. Esta se laminó sobre una superficie del material laminado que se han mencionado en lo que antecede (B-2: capa de barrera frente a gases / AC / OPA / AC / capa de barrera frente a gases) que se había sometido a impresión mediante el proceso de huecograbado. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-2-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases / capa de AC / capa de OPA / capa de AC / capa de barrera frente a gases / capa impresa / capa de adhesivo / PP. El material laminado se recortó para dar una forma predeterminada y de ese modo se obtuvo un miembro de cubierta. La tasa de transmisión de oxígeno que el miembro de cubierta mostró bajo una alta humedad mostró un valor muy bueno, de manera específica  $0,14 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ . Además, la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después de la flexión fue de  $0,15 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$  y la disminución en la tasa de transmisión de oxígeno apenas se observó en comparación con la que se obtuvo antes de la flexión.  
20 25 30

#### Ejemplo 6-3

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada y de ese modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) (S3) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.  
35

En lo sucesivo en el presente documento, la misma operación que en el Ejemplo 6-1 se llevó a cabo excepto por que se usó la solución (S3) en lugar de la solución (S1). De este modo, se obtuvo un material laminado (3) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia.  
40

A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. A continuación, el material laminado (3) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-3) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-3), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 95 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.  
45 50

En lo sucesivo en el presente documento, la misma operación que en el Ejemplo 6-1 se llevó a cabo excepto por que se usó el material laminado (B-3) en lugar del material laminado (B-1) del Ejemplo 6-1. De este modo, se obtuvo un miembro de cubierta.  
55

La tasa de transmisión de oxígeno que el miembro de cubierta mostró bajo una alta humedad mostró un valor bueno, de manera específica  $1,5 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ . Además, la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después de la flexión fue de  $2,8 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ .  
60

#### Ejemplo 7-1

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada. A continuación de lo anterior, se añadió hidróxido de amonio a esto para neutralizar un 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) que tenía una  
65

concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

A continuación, 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) se disolvieron en 82,0 partes en peso de metanol. Posteriormente, 13,6 partes en peso de gammaglicidoxipropiltrimetoxisilano se disolvieron en el mismo. A continuación de lo anterior, 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N (0,1 normal) se añadieron a esto. De este modo, se preparó una sol. Se permitió que esta experimentara unas reacciones de hidrólisis y de condensación a 10 °C durante una hora mientras que se agitaba. La sol. que se obtuvo de este modo se diluyó con 185 partes en peso de agua destilada, que a continuación se añadió sin tardanza a 634 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso que se ha mencionado en lo que antecede que se estaba agitando. De este modo se obtuvo una solución (S1).

Por otro lado, una película de PET orientada (OPET; Lumirror (nombre comercial), fabricada por Toray Industries, Inc.) se revistió con un agente de revestimiento de anclaje de dos componentes (AC; Takelac A626 (nombre comercial) y Takenate A50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc., que a continuación se secó. De este modo se produjo un sustrato (AC / OPET) que tenía una capa de revestimiento de anclaje. La capa de revestimiento de anclaje del sustrato se revistió con la solución (S1) usando una revestidora de barra de una forma tal que la solución (S1) formó una capa con un espesor de 1 µm después de que se secara. Esta se secó a 80 °C durante cinco minutos. La superficie opuesta de la película de PET orientada también se revistió con el agente de revestimiento de anclaje y la solución (S1) de la misma forma. A continuación de lo anterior, esta además se trató por calor en aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (capa de barrera frente a gases (1 µm) / capa de AC / capa de OPET (12 µm) / capa de AC / capa de barrera frente a gases (1 µm)) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia (en lo sucesivo en el presente documento, puede hacerse referencia a este material laminado como "material laminado (1)").

A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. A continuación, el material laminado (1) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-1) de barrera frente a gases usado en la presente invención. Con respecto al material laminado (B-1) de barrera frente a gases, el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 96 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

Una película de poliamida orientada (Emblem (nombre comercial) con un espesor de 15 µm, fabricada por Unitika, Ltd.; en lo sucesivo en el presente documento puede abreviarse como "OPA") y una película de polipropileno (RXC-18 (nombre comercial) con un espesor de 50 µm, fabricada por Tohcello Co., Ltd.; en lo sucesivo en el presente documento puede abreviarse como "PP") se revistieron, cada una, con un adhesivo de dos componentes (A-385 (nombre comercial) y A-50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), que a continuación se secaron. A continuación de lo anterior, la película de OPA, la película de PP, y el material laminado (B-1) se laminaron con el fin de formar una estructura de capa de barrera frente a gases / capa de AC / capa de OPET / capa de AC / capa de barrera frente a gases / capa impresa / capa de adhesivo / capa de OPA / capa de adhesivo / capa de CPP. De este modo se obtuvo un material laminado (B-1-1). A partir de este material laminado, dos hojas de un material laminado rectangular de 15 cm x 30 cm se recortaron y se colocaron encima una de otra, con las capas de CPP de las mismas encontrándose sobre el lado interno. A continuación de lo anterior, tres lados del rectángulo se sellaron por calor. En esta bolsa sellada por calor, se envasó mazorca de maíz, el aire en el interior de la bolsa de envasado se expulsó, y el lado restante se selló por calor. La mazorca de maíz dulce se envasó al vacío, con la bolsa de envasado encontrándose en contacto íntimo con la misma a lo largo del contorno de la misma. A continuación de lo anterior, esta se procesó en autoclave a 130 °C durante 30 minutos. Después de esto, se recortó una muestra para la medición de tasa de transmisión de oxígeno de la bolsa de envasado al vacío. Esta mostró un valor muy bueno, de manera específica la tasa de transmisión de oxígeno a 20 °C y un 85 % de HR o un 100 % de HR fue de 0,10 cm<sup>3</sup> / m<sup>2</sup> · día · atm.

#### Ejemplo 7-2

Por otro lado, una película de poliamida orientada (Emblem (nombre comercial) con un espesor de 15 µm, fabricada por Unitika, Ltd.) se revistió con un agente de revestimiento de anclaje de dos componentes (AC; Takelac A626 (nombre comercial) y Takenate A50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc., que a continuación se secó. De este modo se produjo un sustrato (AC / OPA) que tenía una capa de revestimiento de anclaje. La capa de revestimiento de anclaje del sustrato se revistió con la solución (S1) que se obtuvo en el Ejemplo 7-1 usando una revestidora de barra de una forma tal que la solución (S1) formó una capa con un espesor de 1 µm después de que se secara. Esta se secó a continuación a 80 °C durante cinco minutos. La superficie opuesta de la película de poliamida orientada también se revistió con el agente de revestimiento de anclaje y la solución (S1) de la misma forma. A continuación de lo anterior, esta además se trató por calor en aire seco a 200 °C durante cinco

minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (capa de barrera frente a gases (1  $\mu\text{m}$ ) / capa de AC / capa de OPA (15  $\mu\text{m}$ ) / capa de AC / capa de barrera frente a gases (1  $\mu\text{m}$ )) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia (en lo sucesivo en el presente documento, puede hacerse referencia a este material laminado como "material laminado (2)").

5 A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. A continuación, el material laminado (2) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-2) de barrera frente a gases usado en la presente invención. Con respecto al material laminado (B-2), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 98 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

Una película de polipropileno (RXC-18 (nombre comercial) con un espesor de 50  $\mu\text{m}$ , fabricada por Tohcello Co., Ltd.; en lo sucesivo en el presente documento puede abreviarse como "PP") se revistió con un adhesivo de dos componentes (A-385 (nombre comercial) y A-50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), que a continuación se secó. A continuación de lo anterior, la película de PP y el material laminado (B-2; capa de barrera frente a gases / capa de AC / capa de OPA / capa de AC / capa de barrera frente a gases) se laminaron de forma conjunta con el fin de formar una estructura de capa de barrera frente a gases / capa de AC / capa de OPA / capa de AC / capa de barrera frente a gases / capa de adhesivo / capa de CPP. De este modo se obtuvo un material laminado (B-2-1). A partir de este material laminado, dos hojas de un material laminado rectangular de 15 cm x 30 cm se recortaron y se colocaron encima una de otra, con las capas de CPP de las mismas encontrándose sobre el lado interno. A continuación de lo anterior, tres lados del rectángulo se sellaron por calor. En esta bolsa sellada por calor, se envasó mazorca de maíz, el aire en el interior de la bolsa de envasado se expulsó, y el lado restante se selló por calor. La mazorca de maíz dulce se envasó al vacío, con la bolsa de envasado encontrándose en contacto íntimo con la misma a lo largo del contorno de la misma. A continuación de lo anterior, esta se procesó en autoclave a 130 °C durante 30 minutos. Después de esto, unas muestras para la medición de tasa de transmisión de oxígeno y un ensayo de tracción se recortaron de la bolsa de envasado al vacío. Esta mostró un valor aún mejor que el del Ejemplo 7-1, de manera específica la tasa de transmisión de oxígeno a 20 °C y un 85 % de HR o un 100 % de HR fue de 0,02  $\text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ . Además, la resistencia de rotura a la tracción fue de 65  $\text{kgf} / \text{mm}^2$ , y la elongación a la tracción en rotura fue de un 100 %. De forma similar, la muestra que se recortó de la bolsa de envasado al vacío que no se había procesado en autoclave todavía se midió también para la resistencia de rotura a la tracción y la elongación a la tracción en rotura. Como resultado, la resistencia de rotura a la tracción fue de 65  $\text{kgf} / \text{mm}^2$ , y la elongación a la tracción en rotura fue de un 120 %, bajo una atmósfera de un 50 % de HR a 23 °C. La resistencia de rotura a la tracción y la elongación a la tracción en rotura que se obtienen antes y después del proceso en autoclave permanecieron al mismo nivel. La misma operación que en el Ejemplo 7-2 se llevó a cabo excepto por que la capa de OPA sola se usó en lugar del material laminado (B-2-1) en el Ejemplo 7-2. La muestra que se obtiene antes del proceso en autoclave y una muestra que se había procesado en autoclave a 120 °C o más alto bajo una condición de que una película de nailon de orientación biaxial se encontrara en contacto directo con el agua de proceso en autoclave también se midieron para la resistencia de rotura a la tracción y la elongación a la tracción en rotura de la misma forma. Como resultado, la muestra que se obtiene antes del proceso en autoclave tenía una resistencia de rotura a la tracción de 65  $\text{kgf} / \text{mm}^2$  y una elongación a la tracción en rotura de un 105 %, mientras que la muestra que se había procesado en autoclave tenía una resistencia de rotura a la tracción de 39  $\text{kgf} / \text{mm}^2$  y una elongación a la tracción en rotura de un 27 %. Las propiedades dinámicas o mecánicas se deterioraron de manera considerable después del proceso en autoclave. Por consiguiente, puede entenderse que el revestimiento con las capas de barrera frente a gases de la presente invención evita que las propiedades dinámicas o mecánicas se deterioren mediante el proceso en autoclave.

### Ejemplo 7-3

55 Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada y de ese modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) (S4) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

60 En lo sucesivo en el presente documento, la misma operación que en el Ejemplo 7-1 se llevó a cabo excepto por que se usó la solución (S3) en lugar de la solución (S1). De este modo, se obtuvo un material laminado (3) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia.

65 A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. A continuación, el material laminado (3) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto,

este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-3) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-3), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 95 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

En lo sucesivo en el presente documento, la misma operación que en el Ejemplo 7-1 se llevó a cabo excepto por que se usó el material laminado (B-3) en lugar del material laminado (B-1) del Ejemplo 7-1, y una bolsa cuyos tres lados se habían sellado por calor se produjo. En esta bolsa sellada por calor, se envasó mazorca de maíz, el aire en el interior de la bolsa de envasado se expulsó, y el lado restante se selló por calor. La mazorca de maíz dulce se envasó al vacío, con la bolsa de envasado encontrándose en contacto íntimo con la misma a lo largo del contorno de la misma. A continuación de lo anterior, esta se procesó en autoclave a 130 °C durante 30 minutos. Después de esto, se recortó una muestra para la medición de tasa de transmisión de oxígeno de la bolsa de envasado al vacío. Esta mostró un valor muy bueno, de manera específica la tasa de transmisión de oxígeno a 20 °C y un 85 % de HR o un 100 % de HR fue de  $3,3 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ .

#### Ejemplo 8-1

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada. A continuación de lo anterior, se añadió hidróxido de amonio a esto para neutralizar un 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

A continuación, 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) se disolvieron en 82,0 partes en peso de metanol. Posteriormente, 13,6 partes en peso de gammaglicidoxipropiltrimetoxisilano se disolvieron en el mismo. A continuación de lo anterior, 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N (0,1 normal) se añadieron a esto. De este modo, se preparó una sol. Se permitió que esta experimentara unas reacciones de hidrólisis y de condensación a 10 °C durante una hora mientras que se agitaba. La sol. que se obtuvo de este modo se diluyó con 185 partes en peso de agua destilada, que a continuación se añadió sin tardanza a 634 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso que se ha mencionado en lo que antecede que se estaba agitando. De este modo se obtuvo una solución (S1).

Por otro lado, una película de PET orientada (OPET; Lumirror (nombre comercial), fabricada por Toray Industries, Inc.) se revistió con un agente de revestimiento de anclaje de dos componentes (AC; Takelac A626 (nombre comercial) y Takenate A50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc., que a continuación se secó. De este modo se produjo un sustrato (AC / OPET) que tenía una capa de revestimiento de anclaje. La capa de revestimiento de anclaje del sustrato se revistió con la solución (S1) usando una revestidora de barra de una forma tal que la solución (S1) formó una capa con un espesor de 1  $\mu\text{m}$  después de que se secara. Esta se secó a 80 °C durante cinco minutos. La superficie opuesta de la película de PET orientada también se revistió con el agente de revestimiento de anclaje y la solución (S1) de la misma forma. A continuación de lo anterior, esta además se trató por calor en aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (capa de barrera frente a gases (1  $\mu\text{m}$ ) / capa de AC / capa de OPET (12  $\mu\text{m}$ ) / capa de AC / capa de barrera frente a gases (1  $\mu\text{m}$ )) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia (en lo sucesivo en el presente documento, puede hacerse referencia a este material laminado como "material laminado (1)").

A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. A continuación, el material laminado (1) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-1) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-1), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 95 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

Una película de poliamida orientada (Emblem (nombre comercial) con un espesor de 15  $\mu\text{m}$ , fabricada por Unitika, Ltd.; en lo sucesivo en el presente documento puede abreviarse como "OPA") y una película de polipropileno (RXC-18 (nombre comercial) con un espesor de 50  $\mu\text{m}$ , fabricada por Tohcello Co., Ltd.; en lo sucesivo en el presente documento puede abreviarse como "PP") se revistieron, cada una, con un adhesivo de dos componentes (A-385 (nombre comercial) y A-50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), que a continuación se secaron. Estas se laminaron de forma conjunta con el material laminado que se han mencionado en lo que antecede (B-1: capa de barrera frente a gases / AC / OPET). De este modo, se obtuvo un material laminado (B-1-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases / AC / OPET / adhesivo / OPA / adhesivo / PP. Dos hojas del material laminado, capa de barrera frente a gases / AC / OPET / adhesivo / OPA / adhesivo / PP (material laminado

B-1-1), se recortaron para dar la forma de la bolsita con una boquilla que se muestra en la figura 7 mediante un método común. Posteriormente, las dos hojas del material laminado (B-1-1) se colocaron encima una de otra y las periferias de las hojas que se habían recortado en la forma de la bolsita con una boquilla se sellaron por calor. A continuación de lo anterior, una boquilla fabricada de polipropileno se unió a esto mediante sellado por calor. De este modo se obtuvo una bolsita con una boquilla.

Con respecto a la bolsita con una boquilla que se obtuvo de este modo, la apariencia observada después del proceso de esterilización en autoclave y las propiedades de barrera frente a oxígeno se evaluaron y un ensayo de rotura por caída de bolsa se llevó a cabo, mediante los métodos que se han descrito en lo que antecede. No tuvo lugar cambio alguno en la apariencia en comparación con la que se observó antes del proceso bajo las condiciones del proceso de esterilización en autoclave tanto de 110 °C durante 30 minutos como de 135 °C durante 30 minutos. Es decir, la transparencia se mantuvo, y no se observó la aparición de rotura de bolsa, arrugamiento, o bloqueo. Las tasas de transmisión de oxígeno que se obtuvieron bajo las condiciones de medición que se han mencionado en lo que antecede mostraron unos resultados muy buenos, de manera específica la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después del proceso de esterilización en autoclave que se llevó a cabo a 110 °C durante 30 minutos fue de 0,2 cm<sup>3</sup> / m<sup>2</sup> · día · atm y la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después del proceso de esterilización en autoclave que se llevó a cabo a 135 °C durante 30 minutos fue de 0,1 cm<sup>3</sup> / m<sup>2</sup> · día · atm. En la evaluación de apariencia que se llevó a cabo después del ensayo de rotura por caída de bolsa, no se observó rotura de bolsa alguna (resultado de la evaluación: O).

#### Ejemplo 8-2

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada. A continuación de lo anterior, se añadió hidróxido de amonio a esto para neutralizar un 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

A continuación, 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) se disolvieron en 79,7 partes en peso de metanol. Posteriormente, 11,3 partes en peso de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (fabricado por Chisso Corporation) se disolvieron en el mismo. A continuación de lo anterior, 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N se añadieron a esto. De este modo, se preparó una sol. Se permitió que esta experimentara unas reacciones de hidrólisis y de condensación a 10 °C durante una hora mientras que se agitaba. La sol. que se obtuvo de este modo se diluyó con 189 partes en peso de agua destilada, que a continuación se añadió sin tardanza a 658 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso que se ha mencionado en lo que antecede que se estaba agitando. De este modo se obtuvo una solución (S2).

Por otro lado, una película de PET orientada (OPET; Lumirror (nombre comercial), fabricada por Toray industries, Inc.) se revistió con un agente de revestimiento de anclaje de dos componentes (AC; Takelac A626 (nombre comercial) y Takenate A50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), que a continuación se secó. De este modo se produjo un sustrato (AC / OPET) que tenía una capa de revestimiento de anclaje. La capa de revestimiento de anclaje del sustrato se revistió con la solución (S2) usando una revestidora de barra de una forma tal que la solución (S2) formó una capa con un espesor de 1 mm después de que se secase. Esta se secó a 80 °C durante cinco minutos. La superficie opuesta de la película de PET orientada también se revistió con el agente de revestimiento de anclaje y la solución (S2) de la misma forma. A continuación de lo anterior, esta además se trató por calor en aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (capa de barrera frente a gases (1 μm) / capa de AC / capa de OPET (12 μm) / capa de AC / capa de barrera frente a gases (1 μm)) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia (en lo sucesivo en el presente documento, puede hacerse referencia a este material laminado como "material laminado (2)").

A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. El material laminado (1) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió a continuación en esta solución acuosa (80 °C; MI-2) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-2) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-2), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 99 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

Una película de poliamida orientada (Emblem (nombre comercial) con un espesor de 15 μm, fabricada por Unitika, Ltd.; en lo sucesivo en el presente documento puede abreviarse como "OPA") y una película de polipropileno (RXC-18 (nombre comercial) con un espesor de 50 μm, fabricada por Tohcello Co., Ltd.; en lo sucesivo en el presente documento puede abreviarse como "PP") se revistieron, cada una, con un adhesivo de dos componentes (A-385 (nombre comercial) y A-50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), que a continuación se

secaron. Estas se laminaron de forma conjunta con el material laminado que se han mencionado en lo que antecede (B-2: capa de barrera frente a gases / AC / OPET). De este modo, se obtuvo un material laminado (B-2-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases / AC / OPET / adhesivo / OPA / adhesivo / PP. Dos hojas del material laminado, capa de barrera frente a gases / AC / OPET / adhesivo / OPA / adhesivo / PP (material laminado B-2-1), se recortaron para dar la forma de la bolsita con una boquilla que se muestra en la figura 7 mediante un método común. Posteriormente, las dos hojas del material laminado (B-2-1) se colocaron encima una de otra y las periferias de las hojas que se habían recortado en la forma de la bolsita con una boquilla se sellaron por calor. A continuación de lo anterior, una boquilla fabricada de polipropileno se unió a esto mediante sellado por calor. De este modo se obtuvo una bolsita con una boquilla.

Con respecto a la bolsita con una boquilla que se obtuvo de este modo, la apariencia observada después del proceso de esterilización en autoclave y las propiedades de barrera frente a oxígeno se evaluaron y un ensayo de rotura por caída de bolsa se llevó a cabo, mediante los métodos que se han descrito en lo que antecede. No tuvo lugar cambio alguno en la apariencia en comparación con la que se observó antes del proceso bajo las condiciones del proceso de esterilización en autoclave tanto de 110 °C durante 30 minutos como de 135 °C durante 30 minutos. Es decir, la transparencia se mantuvo, y no se observó la aparición de rotura de bolsa, arrugamiento, o bloqueo. Las tasas de transmisión de oxígeno que se obtuvieron bajo las condiciones de medición que se han mencionado en lo que antecede mostraron unos resultados muy buenos, de manera específica la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después del proceso de esterilización en autoclave que se llevó a cabo a 110 °C durante 30 minutos fue de  $0,3 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$  y la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después del proceso de esterilización en autoclave que se llevó a cabo a 135 °C durante 30 minutos fue de  $0,3 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ . En la evaluación de apariencia que se llevó a cabo después del ensayo de rotura por caída de bolsa, no se observó rotura de bolsa alguna (resultado de la evaluación: O).

#### Ejemplo Comparativo 8-1

Una película de poliamida orientada (Emblem (nombre comercial) con un espesor de 15  $\mu\text{m}$ , fabricada por Unitika, Ltd.; en lo sucesivo en el presente documento puede abreviarse como "OPA") y una película de polipropileno (RXC-18 (nombre comercial) con un espesor de 50  $\mu\text{m}$ , fabricada por Tohcello Co., Ltd.; en lo sucesivo en el presente documento puede abreviarse como "PP") se revistieron, cada una, con un adhesivo de dos componentes (A-385 (nombre comercial) y A-50 (nombre comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), que a continuación se secaron. Estas se laminaron junto con una película de PET orientada con deposición de aluminio (VM-PET) (E7471, fabricada por Toyobo Co., Ltd.). De este modo, se obtuvo un material laminado (C-3) que tenía una estructura de VM-PET / adhesivo / OPA / adhesivo / PP. Dos hojas del material laminado de VM-PET / adhesivo / OPA / adhesivo / PP (material laminado C-3) se recortaron para dar la forma de la bolsita con una boquilla que se muestra en la figura 7 mediante un método común. Posteriormente, las dos hojas del material laminado (C-3) se colocaron encima una de otra y las periferias de las hojas que se habían recortado en la forma de la bolsita con una boquilla se sellaron por calor. A continuación de lo anterior, una boquilla fabricada de polipropileno se unió a esto mediante sellado por calor. De este modo se obtuvo una bolsita con una boquilla.

Con respecto a la bolsita con una boquilla que se obtuvo de este modo, la apariencia observada después del proceso de esterilización en autoclave y las propiedades de barrera frente a oxígeno se evaluaron y un ensayo de rotura por caída de bolsa se llevó a cabo, mediante los métodos que se han descrito en lo que antecede. No tuvo lugar cambio alguno en la apariencia en comparación con la que se observó antes del proceso bajo la condición del proceso de esterilización en autoclave de 110 °C durante 30 minutos. Es decir, la transparencia se mantuvo, y no se observó la aparición de rotura de bolsa, arrugamiento, o bloqueo. No obstante, se observó un fenómeno de blanqueo en comparación con la apariencia observada antes del proceso bajo la condición del proceso de esterilización en autoclave de 135 °C durante 30 minutos. Con respecto a las tasas de transmisión de oxígeno que se obtuvieron bajo las condiciones de medición que se han mencionado en lo que antecede, la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después del proceso de esterilización en autoclave que se llevó a cabo a 110 °C durante 30 minutos fue de  $2,0 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$  y la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después del proceso de esterilización en autoclave que se llevó a cabo a 135 °C durante 30 minutos fue de  $3,0 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ . En la evaluación de apariencia que se llevó a cabo después del ensayo de rotura por caída de bolsa, el agua del contenido se filtró de una porción de borde de la parte sellada de la cara de pared lateral de bolsita (resultado de la evaluación: X).

#### Ejemplo 8-3

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular promedio en número de 150.000 en agua destilada. A continuación de lo anterior, se añadió hidróxido de amonio a esto para neutralizar un 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico) (S3) que tenía una concentración de contenido sólido de un 10 % en peso.

En lo sucesivo en el presente documento, la misma operación que en el Ejemplo 8-1 se llevó a cabo excepto por que se usó la solución (S3) en lugar de la solución (S1). De este modo, se obtuvo un material laminado (3) con unas capas de barrera frente a gases que eran incoloras y transparentes y tenían una buena apariencia.

A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal modo que la concentración del mismo fue de un 10 % en peso. Esta solución acuosa se mantuvo caliente a 80 °C. A continuación, el material laminado (3) que se obtuvo en lo que antecede se sumergió en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 300 segundos. A continuación de lo anterior, este material laminado se retiró de la misma. A continuación, las superficies del material laminado se lavaron con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de esto, este se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un material laminado (B-3) de la presente invención. Con respecto al material laminado (B-3), el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) contenido en las capas de barrera frente a gases se determinó mediante el método que se ha mencionado en lo que antecede. Como resultado, se demostró que un 95 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado mediante iones de calcio.

En lo sucesivo en el presente documento, la misma operación que en el Ejemplo 8-1 se llevó a cabo excepto por que se usó el material laminado (B-3) en lugar del material laminado (B-1) del Ejemplo 8-1. De este modo se obtuvo una bolsita con una boquilla.

Con respecto a la bolsita con una boquilla que se obtuvo de este modo, la apariencia observada después del proceso de esterilización en autoclave y las propiedades de barrera frente a oxígeno se evaluaron y un ensayo de rotura por caída de bolsa se llevó a cabo, mediante los métodos que se han descrito en lo que antecede. No tuvo lugar cambio alguno en la apariencia en comparación con la que se observó antes del proceso bajo las condiciones del proceso de esterilización en autoclave tanto de 110 °C durante 30 minutos como de 135 °C durante 30 minutos. Es decir, la transparencia se mantuvo, y no se observó la aparición de rotura de bolsa, arrugamiento, o bloqueo. Las tasas de transmisión de oxígeno que se obtuvieron bajo las condiciones de medición que se han mencionado en lo que antecede mostraron unos resultados muy buenos, de manera específica la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después del proceso de esterilización en autoclave que se llevó a cabo a 110 °C durante 30 minutos fue de  $1,2 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$  y la tasa de transmisión de oxígeno que se obtuvo después del proceso de esterilización en autoclave que se llevó a cabo a 135 °C durante 30 minutos fue de  $1,6 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ . En la evaluación de apariencia que se llevó a cabo después del ensayo de rotura por caída de bolsa, no se observó rotura de bolsa alguna (resultado de la evaluación 0).

### 30 Susceptibilidad de aplicación industrial

La presente divulgación divulga un recipiente de papel con unas propiedades de barrera frente a gases excelentes que tiene una ventana a través de la cual el contenido puede comprobarse. El recipiente de papel puede producirse con facilidad, puede evitar que el contenido se deteriore durante un periodo de tiempo prolongado, es excelente en cuanto a, por ejemplo, las propiedades de almacenamiento y de conservación, y da lugar a, por ejemplo, menos deterioro en las propiedades de almacenamiento durante el transporte. La presente invención se refiere a un recipiente de papel para autoclave que puede someterse a un proceso de esterilización en autoclave y tiene unas propiedades de barrera frente a gases excelentes. El recipiente de papel para autoclave puede evitar que el contenido se deteriore durante un periodo de tiempo prolongado, y es excelente en cuanto a, por ejemplo, las propiedades de almacenamiento y de conservación.

#### Explicación de los Números

- |    |  |
|----|--|
| 1  | Recipiente de papel con una ventana  |
| 45 | 2 Pared lateral  |
|    | 3 Ventana  |
|    | 4 Parte recortada  |
|    | 5 Capa de papel  |
|    | 6 Capa de LDPE   |
| 50 | 7 Capa de barrera frente a gases   |
|    | 8 Capa de base (PET)   |
|    | 9 Material laminado de barrera frente a gases de la presente invención   |
|    | 10 Aislante de calor de vacío  |
|    | 11 Material de envasado que está compuesto por un material laminado que se divulga en el Ejemplo 3-1             |
| 55 | 12 Material de núcleo formado de espuma de uretano de células abiertas   |
|    | 13 Aislante de calor de vacío  |
|    | 14 Material de envasado que está compuesto por un material laminado que se divulga en el Ejemplo 3-2             |
|    | 15 Material de núcleo formado de polvo de sílice fino  |
|    | 16 Aislante de calor de vacío  |
| 60 | 17 Material de envasado que está compuesto por un material laminado que se divulga en el Ejemplo Comparativo 3-1 |
|    | 18 Material de núcleo formado de espuma de uretano de células abiertas   |
|    | 19 Miembro de boquilla   |
|    | 20 Bolsa de infusión   |
| 65 | 21 Porción de sellado periférica de una bolsa de infusión  |
|    | 22 Miembro de boquilla   |

- 23 Bolsita con una parte de boquilla
- 24 Porción de sellado periférica de una bolsita con una parte de boquilla
- 25 Pared lateral de una bolsita con una parte de boquilla
- 26 Parte de borde de una porción de sellado de una bolsita con una parte de boquilla

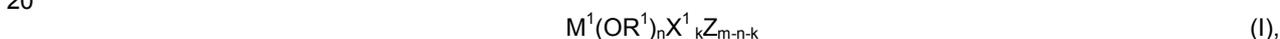
5

## REIVINDICACIONES

1. Un recipiente de papel para autoclave que incluye por lo menos una capa de papel, una capa de poliolefina resistente al calor y un material laminado de barrera frente a gases,  
 5 donde el material laminado de barrera frente a gases comprende un sustrato y una capa de barrera frente a gases laminada sobre por lo menos una superficie del sustrato,  
 donde la capa de barrera frente a gases está formada de una composición que contiene un polímero que tiene por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido carboxílico, y  
 10 donde grupos -COO- contenidos en el por lo menos un grupo funcional se neutralizan por lo menos en parte con un ión de metal que tiene una valencia de dos o más.

2. El recipiente de papel para autoclave de acuerdo con la reivindicación 1,  
 donde la composición de la capa de barrera frente a gases contiene además un producto de condensación de hidrólisis de por lo menos un compuesto (L) que contiene un átomo de metal al que se ha unido por lo menos un grupo característico seleccionado de entre un átomo de halógeno y un grupo alcoxi.

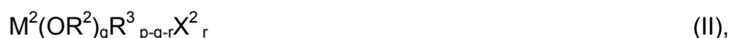
3. El recipiente de papel para autoclave de acuerdo con la reivindicación 2,  
 donde el compuesto (L) contiene por lo menos un compuesto (A) expresado mediante la Fórmula Química (I) en lo sucesivo:



en la que  $M^1$  denota Si, Al, Ti, Zr, Cu, Ca, Sr, Ba, Zn, B, Ga, Y, Ge, Pb, P, Sb, V, Ta, W, La o Nd,  $R^1$  indica un grupo alquilo,  $X^1$  denota un átomo de halógeno, Z indica un grupo alquilo que tiene un grupo funcional sustituido reactivo con un grupo carboxilo, m es igual a una valencia de  $M^1$ , n denota un entero de 0 a (m - 1), k indica un entero de 0 a (m - 1), y  $1 \leq n + k \leq (m - 1)$ .

4. El recipiente de papel para autoclave de acuerdo con la reivindicación 3,  
 donde en la Fórmula Química (I), el grupo funcional reactivo con un grupo carboxilo es por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo halógeno, un grupo mercapto, un grupo isocianato, un grupo ureido y un grupo hidroxilo.

5. El recipiente de papel para autoclave de acuerdo con la reivindicación 2,  
 donde el compuesto (L) contiene por lo menos un compuesto (B) expresado mediante la Fórmula Química (II) en lo sucesivo:



en la que  $M^2$  denota Si, Al, Ti, Zr, Cu, Ca, Sr, Ba, Zn, B, Ga, Y, Ge, Pb, P, Sb, V, Ta, W, La o Nd,  $R^2$  indica un grupo alquilo,  $R^3$  denota un grupo alquilo, un grupo aralquilo, un grupo arilo o un grupo alqueniilo,  $X^2$  indica un átomo de halógeno, p es igual a una valencia de  $M^2$ , q denota un entero de 0 a p, r indica un entero de 0 a p, y  $1 \leq q + r \leq p$ .

6. El recipiente de papel para autoclave de acuerdo con la reivindicación 3,  
 donde el compuesto (L) está compuesto por el compuesto (A) y por lo menos un compuesto (B) expresado mediante la Fórmula Química (II) en lo sucesivo:



en la que  $M^2$  denota Si, Al, Ti, Zr, Cu, Ca, Sr, Ba, Zn, B, Ga, Y, Ge, Pb, P, Sb, V, Ta, W, La o Nd,  $R^2$  indica un grupo alquilo,  $R^3$  denota un grupo alquilo, un grupo aralquilo, un grupo arilo o un grupo alqueniilo,  $X^2$  indica un átomo de halógeno, p es igual a una valencia de  $M^2$ , q denota un entero de 0 a p, r indica un entero de 0 a p, y  $1 \leq q + r \leq p$ , y donde la relación molar del compuesto (A) / el compuesto (B) se encuentra en un intervalo de 0,5 / 99,5 a 40 / 60.

7. El recipiente de papel para autoclave de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el polímero es por lo menos un polímero seleccionado de entre un poli(ácido acrílico) y un poli(ácido metacrílico).

8. El recipiente de papel para autoclave de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el ión de metal es por lo menos un ión seleccionado de entre el grupo que consiste en un ión de calcio, un ión de magnesio, un ión de bario y un ión de zinc.

9. El recipiente de papel para autoclave de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la capa de poliolefina resistente al calor está sin estirar y dispuesta como una capa lo más interna.

10. El recipiente de papel para autoclave de acuerdo con la reivindicación 1, donde el material laminado de barrera frente a gases incluye además una capa formada de un material inorgánico que se obtiene mediante un método de deposición en fase de vapor, entre el sustrato y la capa laminada sobre por lo menos una superficie del sustrato.

11. El recipiente de papel para autoclave de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la capa de poliolefina resistente al calor es una capa de polipropileno.

5 12. El recipiente de papel para autoclave de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde el recipiente de papel para autoclave tiene una parte recortada para una ventana, y la parte recortada está cubierta con por lo menos la capa de barrera frente a gases.

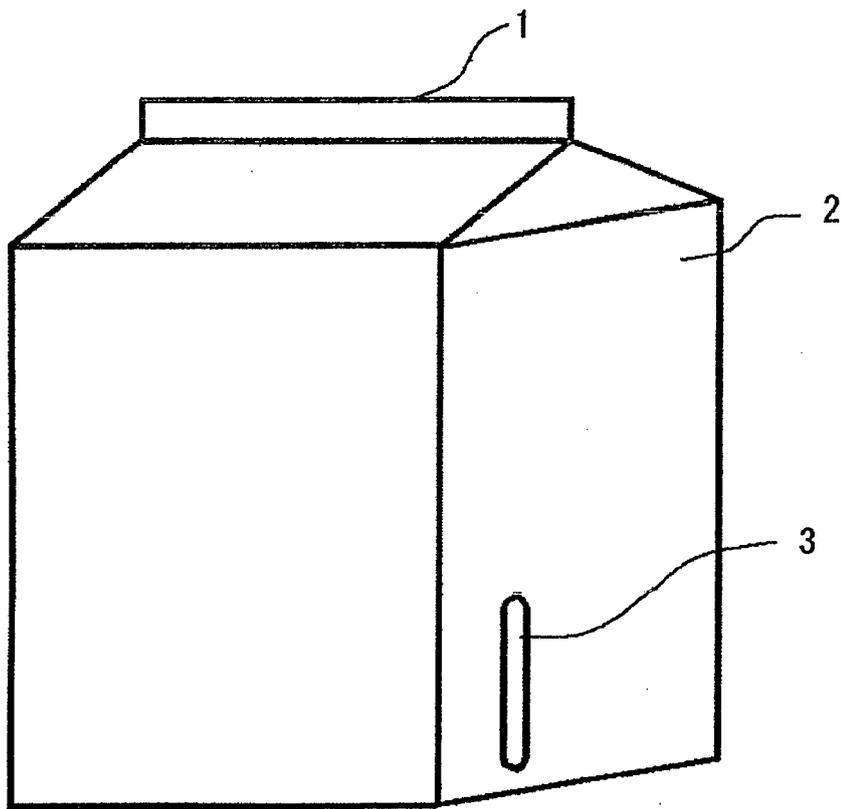


FIG.1

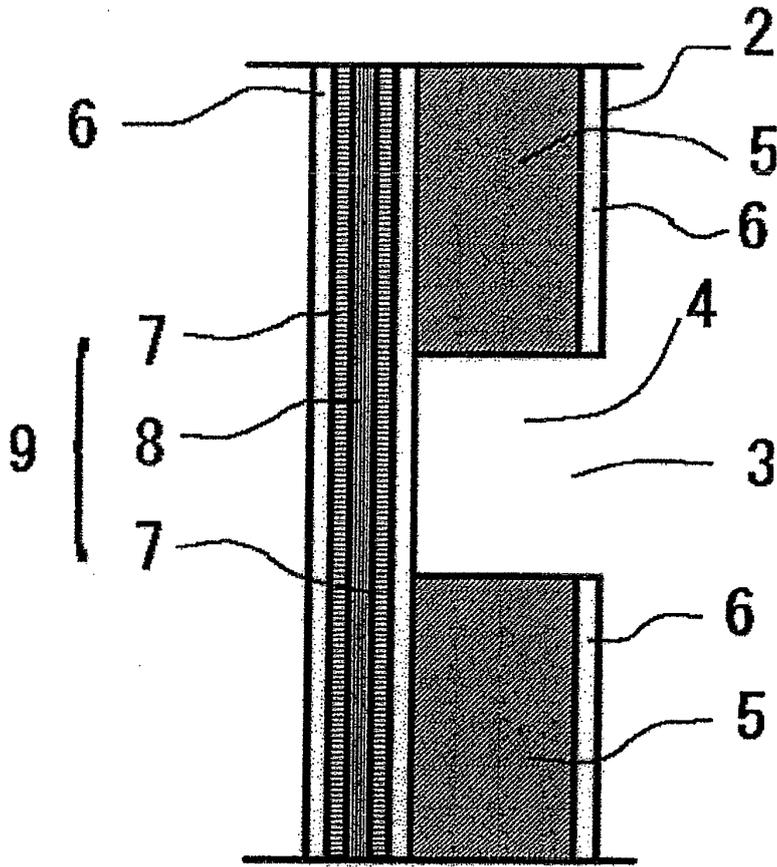


FIG.2

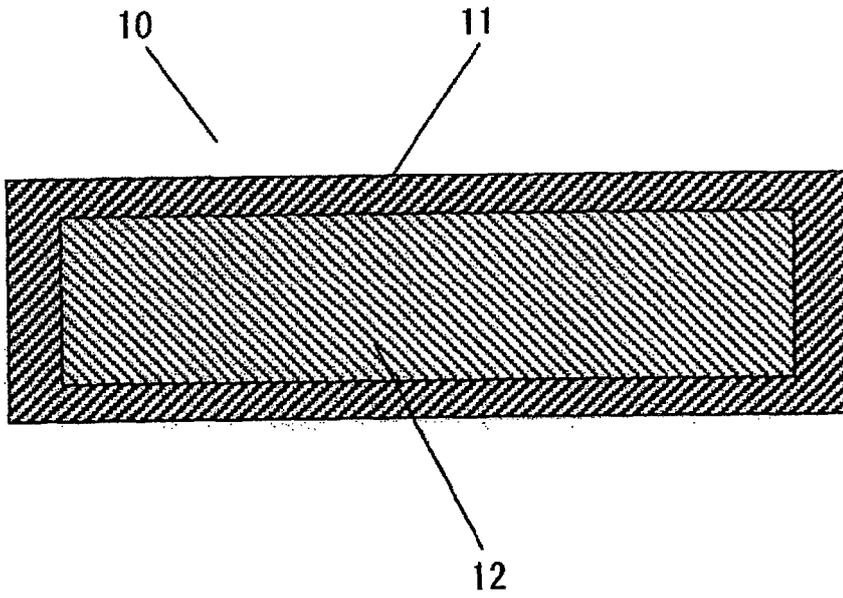


FIG.3

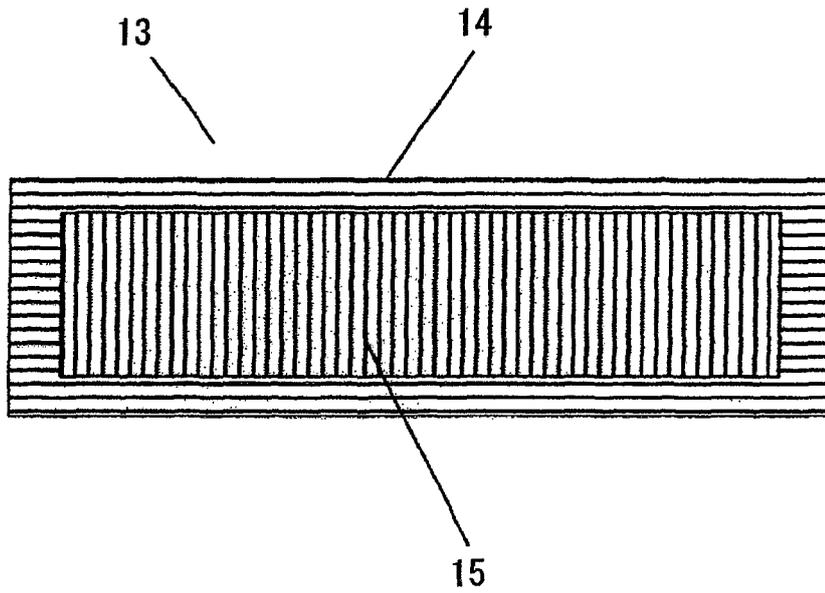


FIG.4

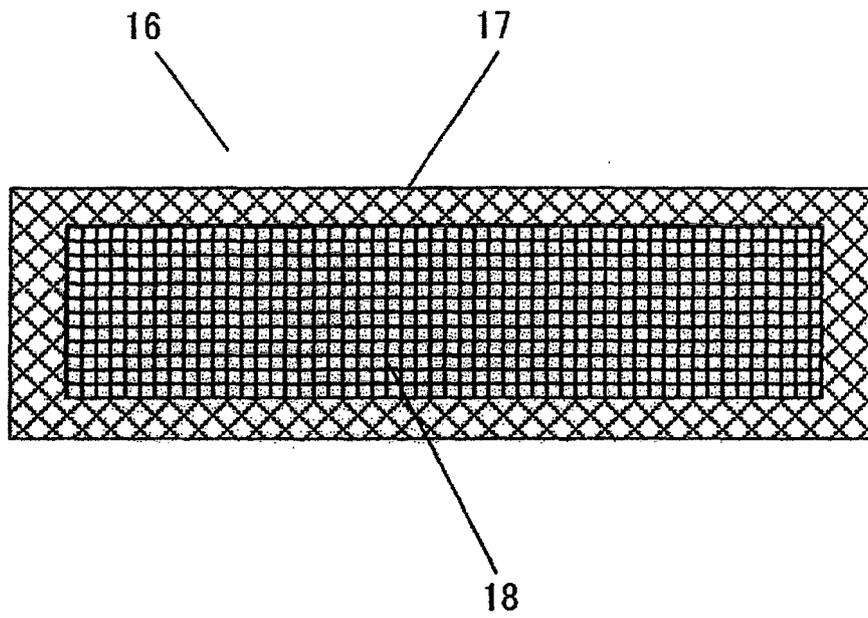


FIG.5

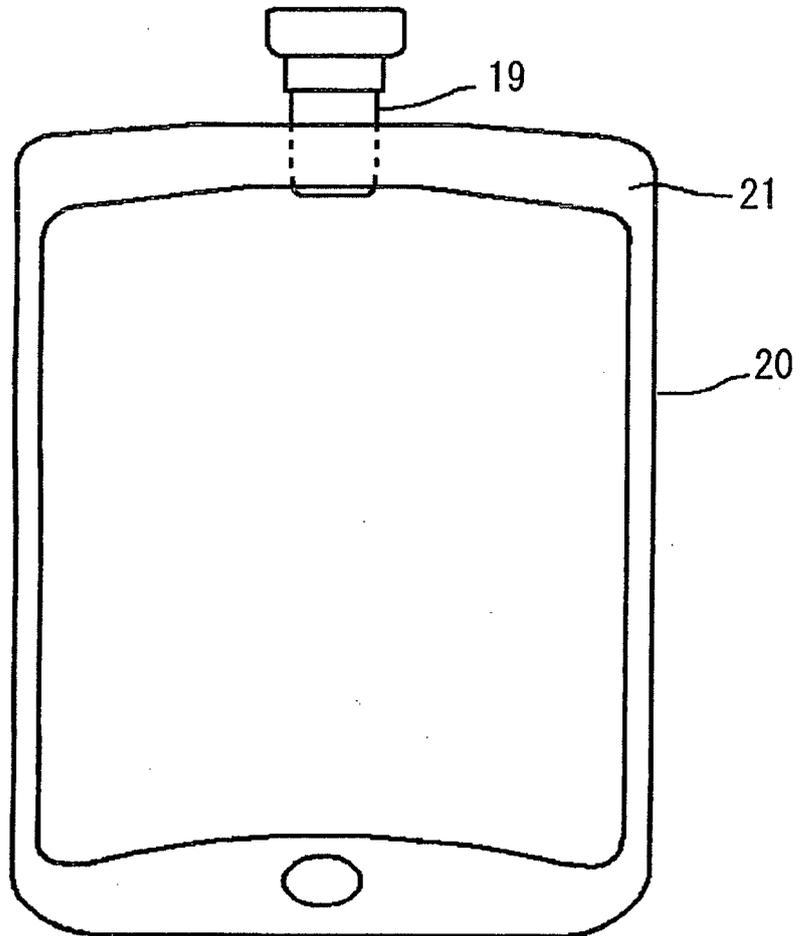


FIG.6

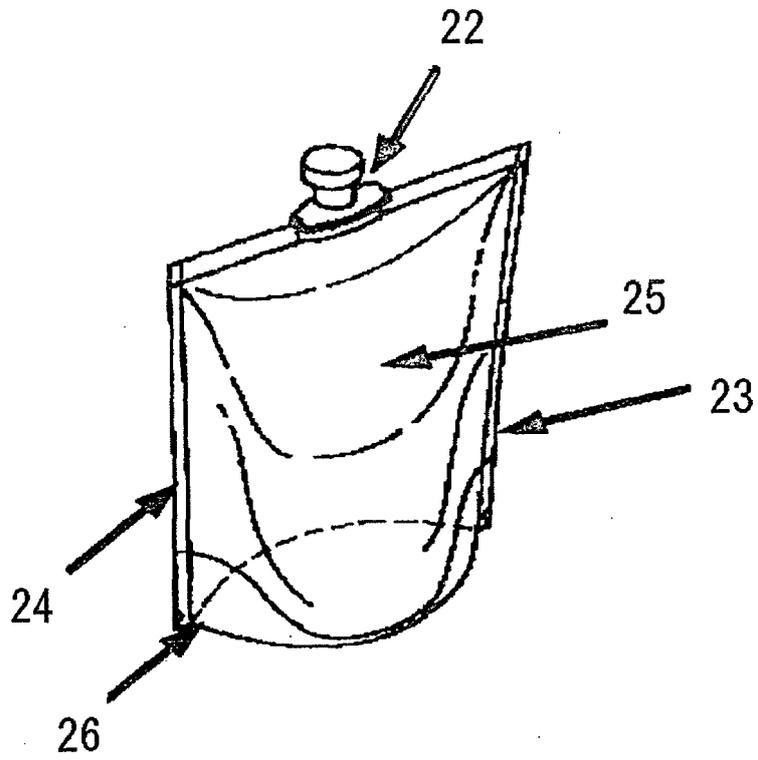


FIG. 7

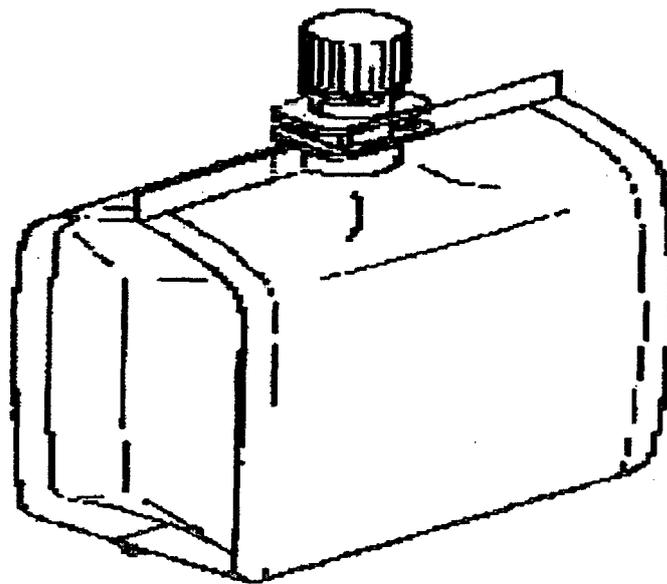


FIG. 8