

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 477 554**

51 Int. Cl.:

**B65D 30/02** (2006.01)  
**B32B 7/02** (2006.01)  
**B32B 27/30** (2006.01)  
**B32B 27/32** (2006.01)  
**B32B 27/34** (2006.01)  
**B65D 65/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2009 E 09824796 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.06.2014 EP 2361841**

54 Título: **Producto formado**

30 Prioridad:

**05.11.2008 JP 2008284452**  
**28.11.2008 JP 2008304246**  
**28.11.2008 JP 2008304247**  
**01.10.2009 JP 2009229254**  
**01.10.2009 JP 2009229255**  
**01.10.2009 JP 2009229256**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.07.2014**

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)**  
**1621, Sakazu**  
**Kurashiki-shi, Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

**SHIBATA, MANABU;**  
**OSHITA, TATSUYA y**  
**HIROSE, WATARU**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 477 554 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Producto formado

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un producto formado que es una cubierta de un contenedor (por ejemplo, una cubierta adecuada para un contenedor con forma de copa o un contenedor con forma de bandeja).

10 **Técnica anterior**

Las bolsas o contenedores se usan hoy día para el transporte o almacenamiento de diversos productos. En dicha bolsa o contenedor, las propiedades del material que forma la bolsa o contenedor tienen una gran influencia sobre la estabilidad de almacenamiento del contenido o la facilidad para su transporte.

15 Las máquinas de llenado de bolsas verticales están configuradas para formar bolsas a partir de un material de envasado (material multicapa) y llenar las bolsas con contenido. Las máquinas de llenado de bolsas verticales tienen la ventaja de ser capaces de envasar diversos alimentos o bebidas. Además, el material de envasado tiene menos oportunidades de estar en contacto con las manos de seres humanos en las máquinas de llenado de bolsas  
20 verticales, lo que permite que se ahorre en higiene y mano de obra. Por tanto, las máquinas de llenado de bolsas verticales se usan de forma generalizada. En las máquinas de llenado de bolsas verticales se forma un material multicapa suministrado a partir de un rodillo del material multicapa (material de envasado) en un tubo en una sección en forma de cuello de marinero, y a continuación la parte central de la bolsa se sella. Posteriormente, la parte inferior de la bolsa se sella. A continuación, se deja caer una cantidad medida de contenido desde encima de la bolsa de  
25 forma que se introduzca en la bolsa. A continuación, la parte superior de la bolsa se sella, el borde superior de la parte superior sellada se corta, y la bolsa se introduce en una cinta transportadora de descarga. De esta forma, las máquinas de llenado de bolsas realizan una serie de etapas desde la etapa de formación de la bolsa hasta la etapa de descarga de la bolsa llena de contenido.

30 En el caso en el que el contenido sea algo que se deteriora con el oxígeno gaseoso, para la bolsa sellada de llenado vertical se usan materiales de envasado que tienen propiedades de barrera para el oxígeno. Sus ejemplos a usar incluyen un material multicapa que incluye una película con propiedades de barrera, tal como papel de aluminio, una película de poliamida coextruida con propiedades de barrera, una película de resina de cloruro de polivinilideno, una película compuesta de copolímero de etileno-alcohol vinílico (en lo sucesivo también denominado "EVOH"), Una  
35 película depositada de aluminio y una película depositada de material inorgánico. No obstante, cada una de estas películas de barrera tiene uno de los problemas siguientes.

En caso de usar un material de envasado que incluye un papel de aluminio, es difícil detectar sustancias exógenas en el contenido con un detector de metales o mediante inspección visual. Además, el material de envasado no se  
40 puede usar en un horno microondas. Por otra parte, en el proceso de incineración después de su eliminación permanecen agregados de aluminio, lo que también supone un problema.

Los materiales de envasado que usan una película de resina de cloruro de polivinilideno pueden ser insuficientes en cuanto a sus propiedades de barrera para el oxígeno cuando el contenido es algo que experimenta un deterioro  
45 significativo debido al oxígeno gaseoso, aunque pueden tener unas propiedades de barrera para el oxígeno suficientes, dependiendo del contenido. Por otra parte, hay casos en los que, en el proceso de incineración, se genera un gas tóxico tal como dioxina, lo que produce polución medioambiental.

Los materiales de envasado que usan una película de EVOH tienen el problema de que sus propiedades de barrera para el oxígeno se deterioran cuando la película de EVOH absorbe humedad, aunque esta película presenta unas  
50 propiedades de barrera para el oxígeno excelentes en una atmósfera de baja humedad.

Como película de barrera para gases que tiene unas propiedades de barrera para el oxígeno excelentes, existen las películas depositadas de aluminio, y películas transparentes depositadas de materiales inorgánicos formadas  
55 mediante la deposición de óxido de silicio, óxido de aluminio, o similares. No obstante, cuando dichas películas se usan en el proceso de llenado de una bolsa vertical, existe el problema de que el comportamiento de barrera se deteriora debido a la generación de grietas u orificios en la capa de barrera para gases (capa depositada de material inorgánico).

60 Como material de envasado que resuelve los problemas mencionados anteriormente se ha propuesto un material de envasado que incluye una base, una película de sustrato y una capa sellante, en la que se dispone una capa de resina termoplástica entre la base y la película de sustrato (documento JP 5(1993)-318550 A). El documento JP 5(1993)-318550 A describe que la capa de resina termoplástica suprime el deterioro de las propiedades de barrera para el oxígeno y las propiedades de barrera para el vapor de agua. No obstante, el deterioro del comportamiento de  
65 barrera aún no se suprime de forma suficiente.

En la máquina de llenado de bolsas verticales, cuando se forma el material de envasado en un tubo en la sección en forma de cuello de marinero, el material de envasado se estira mientras se dobla y se mantiene en contacto con los bordes de la sección en forma de cuello de marinero. Además, hay casos en los que el material de envasado se deforma cuando se rellena de contenido. Por otra parte, en algunos casos, el material de envasado se puede compactar de forma que se elimine el aire del espacio de cabeza de la bolsa. Así, es necesario que el material de envasado a usar en la máquina de llenado de bolsas verticales tenga propiedades que estén menos deterioradas cuando se someten al proceso mencionado anteriormente.

Además, hoy día, existe un mayor número de casos de condiciones duras (tiempo, temperatura, humedad y similares) durante el período transcurrido desde el llenado de la bolsa/esterilización por calor hasta la llegada al consumidor. Por ejemplo, alimentos que se han cargado y envasado en el sudeste asiático, América del Sur, etc., son transportados hacia Europa y Estados Unidos, Japón, etc. Por tanto, es deseable una bolsa sellada de llenado vertical que presente de forma estable un alto nivel de propiedades de barrera para el oxígeno incluso en condiciones de transporte rigurosas, etc.

Además, con frecuencia hoy día se usan contenedores con cubierta, cada uno compuesto de una cubierta y una bandeja o una copa que tienen una pestaña, como contenedores para el almacenamiento de contenido tales como alimentos. En dichos contenedores con cubierta, no sólo es necesario que los contenedores tales como copas y bandejas tengan propiedades de barrera para el oxígeno, sino también las cubiertas, dependiendo del tipo de contenido. Así, se ha propuesto de forma convencional el uso como cubierta de un producto estratificado que incluye una película con excelentes propiedades de barrera para el oxígeno gaseoso. Por ejemplo, como película con unas excelentes propiedades de barrera para el oxígeno gaseoso se ha usado una película de resina de cloruro de polivinilideno, una película de EVOH, y una película depositada en la que se forma una capa depositada de sustancias inorgánicas tales como sílice, alúmina y aluminio (de aquí en lo sucesivo también denominada "película depositada") sobre una película base. También se ha propuesto una cubierta que incluye una película de resina de cloruro de polivinilideno (documento JP 57(1982)-30745 B2) y una cubierta que incluye una película de EVOH (documento JP 9(1997)-239911 A).

Además, también se ha propuesto una cubierta que incluye una capa depositada de material inorgánico (documento JP 2005-8160 A). No obstante, dicha cubierta tiene el problema de que las propiedades de barrera para gases se deterioran fácilmente debido a la generación de grietas en la capa depositada de material inorgánico. En respuesta a esto, se ha propuesto una cubierta para un contenedor para ebullición/autoclave en el que se apilan una capa de agente de recubrimiento de fijación, una película depositada de un óxido inorgánico, y una película de recubrimiento de barrera para gases que se han obtenido mediante un método de sol-gel sobre una película base (documento JP 2008-044617 A). También se ha propuesto una cubierta en la que una capa depositada de barrera para gases transparente compuesta de un óxido inorgánico, una capa de recubrimiento de barrera para gases, y una película de resina de sellado térmico se apilan sobre una película de poliéster (documento JP 2006-027695 A). Además, se ha propuesto una cubierta en la que una capa de recubrimiento de fijación, una capa de película delgada depositada de un óxido inorgánico, una capa de recubrimiento de barrera para gases, y una capa sellante se apilan sobre una película de poliamida estirada biaxialmente (documento JP 2005-231701 A). En dichas cubiertas, la capa de recubrimiento de barrera para gases puede impedir que la capa depositada de material inorgánico se agriete. No obstante, en estas cubiertas, aún es difícil impedir completamente que la capa depositada de material inorgánico se agriete. Por ejemplo, cuando el contenido incluye aire, la cubierta se infla significativamente en la esterilización por ebullición a presión atmosférica, de manera que la cubierta se daña fácilmente. Además, la cubierta tiende a contraerse más fácilmente en la esterilización en autoclave a alta temperatura, de manera que la cubierta fijada a la pestaña se estira fácilmente y resulta dañada en particular en la periferia de la pestaña.

Los inventores han propuesto una cubierta de un contenedor que suprime el deterioro de las propiedades de barrera para el oxígeno como resultado del impacto físico o la deformación en el procesamiento o transporte (documento JP 2006-306083 A).

Al mismo tiempo, en condiciones rigurosas de esterilización térmica, tales como las condiciones en las que el contenedor cubierto con un contenido que incluye aire se somete a esterilización por ebullición a alta temperatura y presión atmosférica o esterilización en autoclave a alta temperatura durante un período prolongado, el comportamiento de barrera para el oxígeno se deteriora más fácilmente debido a la deformación de la cubierta. Además, hoy día, existe un mayor número de casos de condiciones duras (tiempo, temperatura, humedad y similares) durante el período transcurrido desde el llenado del envase/esterilización por calor hasta la llegada al consumidor. Por ejemplo, alimentos que se han cargado y envasado en el sudeste asiático, América del Sur, etc., son transportados hacia Europa y Estados Unidos, Japón, etc. Por tanto, es deseable una cubierta que presente de forma estable un alto nivel de propiedades de barrera para el oxígeno incluso en condiciones de transporte rigurosas, etc. Además, es deseable una cubierta capaz de mantener su apariencia incluso si se somete a un tratamiento bajo condiciones rigurosas.

De forma convencional, el envasado al vacío se emplea de forma generalizada como método eficaz para suprimir los cambios químicos y cambios microbiológicos del contenido tales como el maíz en mazorca (granos), judías, brotes de bambú, patatas, castañas, té, carne, pescado, productos de confitería, etc. a fin de lograr una vida útil larga.

Aunque en muchos casos la esterilización por calor se lleva a cabo después del envasado al vacío, también hay casos en los que el envasado al vacío del contenido se realiza en estado estéril, de manera que se omite la esterilización por calor. En cualquiera de los casos, con o sin esterilización por calor, es necesario mantener baja la concentración de oxígeno en el interior del envase, con el fin de suprimir los cambios microbianos y los cambios químicos después del envasado al vacío durante un largo período. Por lo tanto, para el envasado al vacío se usa una bolsa que tiene altas propiedades de barrera para el oxígeno.

La bolsa de envasado al vacío que tiene altas propiedades de barrera para el oxígeno se forma usando un material multicapa que incluye una película de barrera para el oxígeno. Ejemplos de la película de barrera para el oxígeno que se han usado incluyen una película de resina de cloruro de polivinilideno, una película de EVOH, papel de aluminio, y una película que tiene una capa depositada compuesta de un óxido inorgánico tal como óxido de silicio y óxido de aluminio. No obstante, todas estas películas de barrera para el oxígeno tienen el problema que se describe a continuación, y no son satisfactorias como película de barrera para el oxígeno para la bolsa de envasado al vacío.

Con una atención al medio ambiente cada vez mayor, ahora se está reduciendo la cantidad de uso de material multicapa que incluye una película de resina de cloruro de polivinilideno o un material multicapa que incluye papel de aluminio. El material multicapa que incluye papel de aluminio tiene el problema de que el papel de aluminio permanece como residuo cuando se incinera después de su uso. Además, el material multicapa que incluye una película de resina de cloruro de polivinilideno tiene el problema de la posibilidad de que se genere un compuesto tóxico que contiene cloro cuando se incinera después de su uso. Además, se ha señalado que el material multicapa que incluye papel de aluminio tiene el problema de que no se puede verificar el estado del contenido debido a su opacidad, y de que el contenido no se puede inspeccionar con un detector de metales, por ejemplo.

Los materiales multicapa que incluyen una capa depositada de un óxido inorgánico tal como óxido de silicio y óxido de aluminio son transparentes y tienen unas propiedades de barrera para gases excelentes. No obstante, hay casos en los materiales multicapa en los que las propiedades de barrera para gases se ven deterioradas debido a grietas u orificios en la capa del óxido inorgánico que se han generado por deformación en el envasado al vacío. En otras palabras, hay casos en los que la deformación de la bolsa de envasado que corresponde a las irregularidades del contenido, o la flexión en el borde entre la porción en contacto con el contenido y la porción sellada térmicamente provoca grietas u orificios en la capa de óxido inorgánico. Además, también hay casos en los que el estiramiento de la bolsa de envasado durante la esterilización por calor, o la vibración o caída de la bolsa durante el transporte o manipulación provoca grietas u orificios en la capa de óxido inorgánico. Como se ha descrito anteriormente, el material multicapa que incluye una capa depositada de un óxido inorgánico tiene el problema de que las propiedades de barrera para el oxígeno se deterioran debido a la generación de grietas u orificios.

El producto estratificado que incluye una capa de EVOH tiene unas propiedades de barrera para el oxígeno excelentes. No obstante, este producto estratificado tiene el problema de que las propiedades de barrera para el oxígeno se deterioran temporalmente, inmediatamente después de la esterilización por calor que se realiza tras el envasado al vacío.

Como contenedor para el envasado al vacío que tiene unas propiedades de barrera para gases excelentes se ha propuesto un contenedor formado de un producto estratificado que está provisto de una capa de composición de resina que contiene un compuesto estratificado inorgánico entre la película de sellado térmico y una capa base tal como una película termoplástica (documento JP 11(1999)-314675 A). No obstante, este contenedor tiene el problema de un comportamiento de barrera para el oxígeno insuficiente.

Además, se ha propuesto un material de envasado para el envasado al vacío de un contenido que es duro y que tiene una parte que se proyecta (documento JP 2005-119063 A). Este material de envasado es un producto estratificado de una capa base, una capa de resina de polietileno de cadena lineal y baja densidad, una capa de barrera para gases y una capa sellante. Ejemplos de la capa de barrera para gases mencionada en ese documento incluyen una película de poliéster depositada sobre la que se deposita una sustancia inorgánica (aluminio metálico, óxido de aluminio u óxido de silicio), una película de nailon depositada, una película de cloruro de vinilideno, una película de etileno-alcohol vinílico, papel de aluminio, etc. No obstante, dichos materiales a usar para la capa de barrera para gases tienen los problemas que se han mencionado anteriormente. Además, la estructura mencionada anteriormente no proporciona una resistencia suficiente a la formación de orificios.

Además, el documento JP 2006-036272 A divulga un material de envasado al vacío que incluye papel de aluminio y una película plástica sobre la que se deposita un compuesto inorgánico. La película plástica sobre la que se deposita un compuesto inorgánico se usa para mantener las propiedades de barrera incluso cuando se generan grietas u orificios en el papel de aluminio. No obstante, este material de envasado al vacío usa papel de aluminio y así tiene el problema mencionado anteriormente. Además, la película plástica sobre la que se deposita un compuesto inorgánico tiene el problema de que es probable que se generen grietas u orificios.

Con el fin de resolver los problemas mencionados anteriormente, los inventores han propuesto una bolsa de envasado al vacío que usa un producto estratificado de barrera para gases específico (documento JP 2007-008148 A).

Además, hoy día, existe un mayor número de casos de condiciones duras (tiempo, temperatura, humedad y similares) durante el período transcurrido desde el llenado del envase/esterilización por calor hasta la llegada al consumidor, como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, alimentos que se han cargado y envasado en el sudeste asiático, América del Sur, etc., son transportados hacia Europa y Estados Unidos, Japón, etc. Por tanto, es deseable una bolsa de envasado al vacío que mantenga unas mayores propiedades de barrera para el oxígeno después del envasado al vacío/esterilización por calor que las bolsas convencionales. Además, es deseable una bolsa de envasado al vacío capaz de soportar la esterilización por calor en condiciones más rigurosas.

El documento EP 2266794 divulga un producto estratificado de barrera para gases particular que se puede usar como material de envasado. Además, se divulga la producción de bolsas para autoclave (producto formado). El documento EP 2266794 no divulga un producto formado que sea una cubierta de un contenedor.

El documento EP 1892089 divulga un producto estratificado de barrera para gases, que comprende un material base y una capa apilada sobre al menos una superficie del material base. La capa está formada de una composición que puede incluir un producto hidrolizado y condensado de al menos un compuesto (L) que contiene un átomo metálico, tal como un átomo de silicio. El compuesto (L) incluye al menos un compuesto (A) en el que además hay unido un grupo orgánico al átomo metálico. El compuesto (L) además puede comprender un compuesto (B) que contiene un átomo M. El documento EP 1892089 no divulga una composición que tenga una relación de número de moles del átomo M derivado del compuesto (B) al número de moles del átomo de silicio derivado del compuesto (A) que satisfaga la condición que se define en las presentes reivindicaciones.

#### Lista de citas

##### Bibliografía de patentes

Bibliografía de Patente 1: JP 5(1993)-318550A  
 Bibliografía de Patente 2: JP 57(1982)-30745 B2  
 Bibliografía de Patente 3: JP 9(1997)-239911 A  
 Bibliografía de Patente 4: JP 2005-8160 A  
 Bibliografía de Patente 5: JP 2008-044617 A  
 Bibliografía de Patente 6: JP 2006-027695 A  
 Bibliografía de Patente 7: JP 2005-231701 A  
 Bibliografía de Patente 8: JP 2006-306083 A  
 Bibliografía de Patente 9: JP 11(1999)-314675 A  
 Bibliografía de Patente 10: JP 2005-119063 A  
 Bibliografía de Patente 11: JP 2006-036272 A  
 Bibliografía de Patente 12: JP 2007-008148 A

#### Sumario de la invención

##### Problema técnico

En vista de estas circunstancias, es un objeto de la presente invención proporcionar una cubierta de un contenedor capaz de mantener las propiedades de barrera para el oxígeno y la apariencia en condiciones rigurosas.

##### Solución al problema

Como consecuencia de estudios realizados para conseguir los objetos mencionados anteriormente, los inventores han comprobado que el uso de una capa de barrera para gases específica hace posible reducir el espesor de la capa de barrera para gases y mejorar su resistencia, sin deteriorar las propiedades de barrera para gases, suprimiendo además el deterioro de las propiedades de barrera para gases debido a la esterilización por calor, el envasado al vacío, transporte, etc. en condiciones rigurosas, permitiendo así que se consigan los objetos mencionados anteriormente. La presente invención se basa en estos nuevos hallazgos.

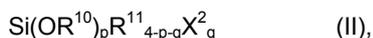
El producto formado de la presente invención es una cubierta de un contenedor. El producto formado se forma usando un producto estratificado de barrera para gases. El producto estratificado de barrera para gases incluye una base, y al menos una capa con propiedades de barrera para gases que se apila sobre la base. La capa está formada de una composición que incluye un condensado hidrolizado de al menos un tipo de compuesto (L) que contiene un grupo característico hidrolizable, y un producto neutralizado de un polímero (X) que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido de ácido carboxílico. El compuesto (L) incluye un compuesto (A) y un compuesto (B) que contiene Si al que se une el grupo característico hidrolizable. El compuesto (A) es al menos un tipo de compuesto expresado mediante la siguiente Fórmula (I):



65

donde:  $M^1$  representa uno cualquiera seleccionado entre Al, Ti y Zr;  $X^1$  representa uno cualquiera seleccionado entre F, Cl, Br, I,  $OR^1$ ,  $R^2COO$ ,  $R^3COCHCOR^4$  y  $NO_3$ ;  $Y^1$  representa uno cualquiera seleccionado entre F, Cl, Br, I,  $OR^5$ ,  $R^6COO$ ,  $R^7COCHCOR^8$ ,  $NO_3$  y  $R^9$ ;  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  y  $R^6$  cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, independientemente;  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$  cada uno representa un grupo alquilo, independientemente; n es igual a la valencia de  $M^1$ ; y m representa un número entero de 1 a n.

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



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

Al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X) se neutraliza con un ion metálico que tiene una valencia de al menos dos. El porcentaje del compuesto expresado por la Fórmula (II) en el compuesto (B) es de al menos el 80 % molar. La composición tiene la relación de [el número de moles del átomo  $M^1$  derivado del compuesto (A)]/[el número de moles del átomo de Si derivado del compuesto (B)] en el intervalo de 0,1/99,9 a 35,0/65,0.

### Efectos ventajosos de la invención

Aunque no son parte de la presente invención, se divulgan una bolsa sellada de llenado vertical y una bolsa de envasado al vacío. Su divulgación se ofrece para una mejor comprensión de la presente invención.

La bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación tiene unas propiedades de barrera para el oxígeno excelentes y suprime el deterioro de las propiedades de barrera para el oxígeno que resultan de la deformación, tales como la flexión y el estiramiento. Por tanto, la bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación puede suprimir el deterioro de la calidad del contenido (por ejemplo, alimentos) durante un período prolongado.

Además, la bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación se puede usar de forma conveniente como bolsa sellada de llenado vertical debido a que el deterioro de las propiedades de barrera para el oxígeno se suprimen incluso cuando se somete a las etapas de formación/llenado de la bolsa en una máquina de llenado de bolsas verticales.

La cubierta de la presente invención puede mantener las propiedades de barrera para el oxígeno y la apariencia incluso en condiciones rigurosas.

La bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación suprime el deterioro de las propiedades de barrera para el oxígeno que resultan de la deformación, tales como la flexión y el estiramiento. Por tanto, en la bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación, las propiedades de barrera para el oxígeno apenas se deterioran debido a la deformación en el envasado al vacío/esterilización por calor. La bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación es flexible, y se adhiere fácil e íntimamente a alimentos que incluyen contenido sólido. Por tanto, la desgasificación se lleva a cabo fácilmente en el envasado al vacío. Por consiguiente, la bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación puede reducir el oxígeno residual dentro de la bolsa de envasado al vacío y así es excelente a la hora de proporcionar una vida útil prolongada de los alimentos. Además, es improbable que se produzcan partes anguladas o plegadas después del envasado al vacío, y por tanto es improbable que se produzcan defectos tales como orificios o grietas. Además, la bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación puede suprimir la aparición de orificios que resultan de la abrasión de las bolsas de envasado al vacío entre sí, o de las bolsas de envasado al vacío contra cartón. Además, la bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación tiene unas propiedades de barrera para el oxígeno excelentes y así puede suprimir el deterioro en la calidad del contenido (por ejemplo, alimentos) durante un período prolongado. Además, la bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación reduce el deterioro de la apariencia como resultado del autoclavado.

### Descripción de las realizaciones

Las realizaciones de la presente invención se describen a continuación. En las siguientes descripciones, se pueden describir compuestos específicos como ejemplos de sustancias que muestran funciones específicas. No obstante, la presente invención no está limitada a ellos. Además, los materiales ejemplificados en el presente documento se pueden usar individualmente o en combinación, a menos que se especifique lo contrario.

El producto formado de la presente invención es un producto formado como se define en las reivindicaciones. El producto formado se forma usando un producto estratificado específico (en lo sucesivo también denominado "producto estratificado de barrera para gases"). Es decir, al menos parte del producto formado está compuesto de un producto estratificado de barrera para gases.

La bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación se forma usando el producto estratificado específico (producto estratificado de barrera para gases). Es decir, la bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación incluye el producto estratificado de barrera para gases. Cabe señalar que la bolsa puede estar enteramente formada del producto estratificado de barrera para gases, o puede estar parcialmente formada de un material distinto del producto estratificado de barrera para gases. El producto estratificado de barrera para gases se usa en un área, por ejemplo, de al menos el 50 %, al menos el 60 %, al menos el 70 %, al menos el 80 %, al menos el 90 %, o el 100 % del área total de la bolsa en estado expandido.

En la bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación, para formar una bolsa se usa una máquina de llenado de bolsas verticales. Las etapas típicas de formación/llenado de una bolsa se describen a continuación.

El producto (material) estratificado de barrera para gases se coloca en la máquina de llenado de bolsas al tiempo que se enrolla en forma de rollo. El producto estratificado desenrollado del rollo se suministra a una sección en forma de cuello de marinero y se forma en un tubo en la sección en forma de cuello de marinero. El producto estratificado formado en un tubo se introduce de arriba abajo. A continuación, la parte central de la bolsa se sella, y posteriormente se sella su parte inferior. A continuación, una cantidad medida de contenido se deja caer desde encima de la bolsa de forma que se introduzca en la bolsa. A continuación, la parte superior de la bolsa se sella, y el borde superior de la parte superior sellada se corta. La bolsa rellena con el contenido se introduce en una cinta transportadora de descarga. En caso de que el producto estratificado se deba esterilizar con peróxido de hidrógeno acuoso, el producto estratificado desenrollado a partir del rollo pasa a través de un baño acuoso de peróxido de hidrógeno y una secadora provista entre el rollo y la sección en forma de cuello de marinero, que a continuación se introduce en la sección en forma de cuello de marinero.

La cubierta del contenedor de la presente invención se forma usando el producto estratificado específico (producto estratificado de barrera para gases). Es decir, la cubierta del contenedor de la presente invención incluye el producto estratificado de barrera para gases. Cabe señalar que la cubierta puede estar enteramente formada del producto estratificado de barrera para gases, o puede estar parcialmente formada de un material distinto del producto estratificado de barrera para gases. El producto estratificado de barrera para gases se usa en un área de la cubierta, por ejemplo, de al menos el 50 %, al menos el 60 %, al menos el 70 %, al menos el 80 %, al menos el 90 %, o el 100 % del área total de la cubierta.

En un ejemplo, la cubierta de la presente invención se usa para un contenedor que tiene una porción de pestaña. Un ejemplo del contenedor tiene una porción cóncava (porción de almacenamiento) para almacenar el contenido, y una porción de pestaña que se extiende en forma de pestaña hacia fuera desde el borde de la apertura de la porción cóncava. Este contenedor se puede formar mediante formación al vacío o formación con presión de aire. La cubierta de la presente invención se une a la porción de pestaña para cubrir la porción cóncava del contenedor de forma que el interior de la porción cóncava quede herméticamente sellado. Ejemplos preferidos de los métodos de unión incluyen la unión mediante sellado por calor. Para encapsular el contenido en el contenedor, después de que el contenido se haya introducido en la porción cóncava del contenedor, la porción de pestaña y la cubierta se deben sellar por calor con la porción cóncava recubierta por la cubierta.

La bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación se forma usando el producto estratificado específico (producto estratificado de barrera para gases). Es decir, la bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación incluye el producto estratificado de barrera para gases. Cabe señalar que la bolsa de envasado al vacío puede estar enteramente formada del producto estratificado de barrera para gases, o puede estar parcialmente formada de un material distinto del producto estratificado de barrera para gases. El producto estratificado de barrera para gases se usa en un área, por ejemplo, de al menos el 50 %, al menos el 60 %, al menos el 70 %, al menos el 80 %, al menos el 90 %, o el 100 % del área total de la bolsa de envasado al vacío en estado expandido.

La bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación se proporciona para su uso, por ejemplo, en un estado en el que dos piezas de los productos estratificados de barrera para gases se apilan juntas, y los tres lados de su borde exterior se sellan por calor. El último lado se puede sellar por calor en el momento de su uso, después de que la bolsa de envasado se haya relleno con el contenido y el interior de la bolsa de envasado se haya desgasificado. De aquí en adelante se describe en detalle el producto estratificado de barrera para gases usado en la presente invención.

<Producto estratificado de barrera para gases>

El producto estratificado de barrera para gases de la presente invención incluye una base y al menos una capa con propiedades de barrera para gases apilada sobre la base. La capa (de aquí en lo sucesivo también denominada "capa de barrera para gases") está formada de una composición específica. La composición incluye un condensado hidrolizado de al menos un tipo de compuesto (L) que contiene un grupo característico hidrolizable, y un producto neutralizado de un polímero (X) que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido de ácido carboxílico. El compuesto (L) es al menos un tipo de compuesto que contiene el grupo característico hidrolizable, y por lo general es al menos un tipo de compuesto que contiene un átomo metálico al que se une el grupo característico hidrolizable. El compuesto (L) incluye un compuesto (A) y un compuesto (B) que

contiene Si al que se une el grupo característico hidrolizable. De aquí en lo sucesivo, el al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido de ácido carboxílico contenido en el polímero (X) se puede denominar "grupo funcional (F)". Al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional (F) se neutraliza con un ion metálico que tiene una valencia de al menos dos. En otro aspecto, el grupo -COO- contenido en el grupo funcional (F) forma una sal con el ion metálico que tiene una valencia de al menos dos.

La capa de barrera para gases se apila sobre al menos una superficie de la base. La capa de barrera para gases se puede apilar únicamente sobre una superficie de la base o se puede apilar sobre ambas superficies de la base. El producto estratificado de barrera para gases usado en la presente invención puede incluir una capa distinta de la capa de barrera para gases. Cabe señalar que la "capa apilada sobre la base" incluye una capa apilada directamente sobre la base y una capa apilada sobre la base mediante otro miembro (capa).

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

<Condensado hidrolizado>

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

El condensado hidrolizado se puede producir, por ejemplo, a partir de una materia prima específica mediante una técnica para su uso en un método de sol-gel conocido. Ejemplos de materia prima a usar incluyen el compuesto (L), un hidrolizado parcial del compuesto (L), un hidrolizado total del compuesto (L), un condensado parcialmente hidrolizado del compuesto (L), un condensado parcial de un hidrolizado total del compuesto (L), y una de sus combinaciones. Estas materias primas se pueden producir usando un método conocido, o se pueden usar materias primas disponibles en el mercado. La materia prima no está limitada en particular. Por ejemplo, como materia prima se puede usar un condensado que se puede obtener mediante la hidrólisis y condensación de aproximadamente 2 a 10 moléculas. Específicamente, la materia prima puede ser un condensado lineal de un dímero a un decámero obtenido mediante la hidrólisis y condensación de tetrametoxisilano, por ejemplo.

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



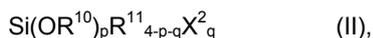
donde  $M^1$  representa uno cualquiera seleccionado entre Al, Ti y Zr;  $X^1$  representa uno cualquiera seleccionado entre F, Cl, Br, I,  $OR^1$ ,  $R^2COO$ ,  $R^3COCHCOR^4$  y  $NO_3$ ;  $Y^1$  representa uno cualquiera seleccionado entre F, Cl, Br, I,  $OR^5$ ,  $R^6COO$ ,  $R^7COCHCOR^8$ ,  $NO_3$  y  $R^9$ ;  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  y  $R^6$  cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, independientemente;  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$  cada uno representa un grupo alquilo, independientemente; n es igual a la valencia de  $M^1$ ; y m representa un número entero de 1 a n.

$X^1$  puede ser idéntico o diferente de  $Y^1$ .  $M^1$  es preferentemente Al debido a que en particular se pueden reducir los cambios en las propiedades de barrera para el oxígeno y la apariencia, tales como la transparencia, del producto estratificado de barrera para gases que se pueden obtener antes y después de someterse a autoclavado.  $X^1$  y  $Y^1$  excepto  $R^9$  es un grupo hidrolizable.  $X^1$  es preferentemente uno cualquiera seleccionado entre Cl,  $OR^1$  y  $NO_3$ , más preferentemente  $OR^1$ .  $Y^1$  es preferentemente uno cualquiera seleccionado entre Cl,  $OR^5$  y  $NO_3$ , más preferentemente  $OR^5$ .

El número de átomos de carbono contenidos en el grupo alquilo a usar como  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  y  $R^6$  es preferentemente de al menos 1 y no superior a 20, más preferentemente de al menos 1 y no superior a 10, y por ejemplo, de al menos 1 y no superior a 4.  $R^1$  y  $R^5$  son cada uno preferentemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo o un grupo t-butilo, en particular preferentemente un grupo isopropilo o un grupo n-butilo. El número de átomos de carbono contenidos en el grupo alquilo a usar como  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$  es preferentemente de al menos 1 y no superior a 4, más preferentemente de al menos 1 y no superior a 2.  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^7$  y  $R^9$  son cada uno preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo. Cada uno de  $R^3COCHCOR^4$  y  $R^7COCHCOR^8$  puede estar unido de forma coordinada a un átomo  $M^1$  a través de su grupo carbonilo.  $R^9$  es preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo. Cabe señalar que  $R^9$  en general no presenta grupo funcional. El valor de (n - m) en la Fórmula (I) puede ser 0 o 1, por ejemplo.

Ejemplos específicos del compuesto (A) incluyen compuestos de aluminio tales como cloruro de aluminio, trióxido de aluminio, propóxido de aluminio tri-normal, triisopropóxido de aluminio, butóxido de aluminio tri-normal, tri-t-butóxido de aluminio, triacetato de aluminio, acetilacetato de aluminio y nitrato de aluminio; compuestos de titanio tales como tetraisopropóxido de titanio, butóxido de titanio tetra-normal, tetra(2-etilhexóxido) de titanio, tetrametóxido de titanio, acetilacetato de titanio y etilacetato de titanio; y compuestos de circonio tales como propóxido de circonio tetra-normal, tetrabutóxido de circonio y tetraacetilacetato de circonio. Ejemplos preferidos del compuesto (A) incluyen triisopropóxido de aluminio y butóxido de aluminio tri-normal.

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

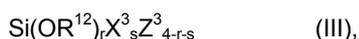


donde:  $\text{R}^{10}$  representa un grupo alquilo;  $\text{R}^{11}$  representa un grupo alquilo, un grupo aralquilo, un grupo arilo o un grupo alquenilo;  $\text{X}^2$  representa un átomo de halógeno; p y q cada uno representa un número entero de 0 a 4, independientemente; y  $1 \leq p + q \leq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

$\text{OR}^{10}$  y  $\text{X}^2$  son cada uno un grupo hidrolizable. El grupo alquilo representado por  $\text{R}^{10}$  puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo o un grupo t-butilo, y es preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo. El átomo de halógeno indicado por  $\text{X}^2$  puede ser un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo, por ejemplo, y es preferentemente un átomo de cloro. Además, el grupo alquilo representado por  $\text{R}^{11}$  puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo o un grupo n-octilo, por ejemplo. El grupo aralquilo indicado por  $\text{R}^{11}$  puede ser un grupo bencilo, un grupo fenetilo o un grupo tritilo, por ejemplo. Además, el grupo arilo representado por  $\text{R}^{11}$  puede ser un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo tolilo, un grupo xililo o un grupo mesitilo, por ejemplo. El grupo alquenilo representado por  $\text{R}^{11}$  puede ser un grupo vinilo o un grupo alilo, por ejemplo.

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

El compuesto (B) puede incluir adicionalmente al menos un tipo de compuesto expresado por la siguiente Fórmula (III), además del compuesto expresado por la Fórmula (II). Cuando el compuesto expresado por la Fórmula (III) está contenido en ella, se pueden reducir aún más los cambios en las propiedades de barrera y la apariencia, tales como la transparencia, antes y después de la ebullición o antes y después del autoclavado.



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

$\text{OR}^{12}$  y  $\text{X}^3$  son cada uno un grupo hidrolizable. El grupo alquilo representado por  $\text{R}^{12}$  puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo o un grupo t-butilo, por ejemplo, y es preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo. El átomo de halógeno indicado por  $\text{X}^3$  puede ser un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo, por ejemplo, y es preferentemente un átomo de cloro. Ejemplos del grupo funcional que tiene reactividad con un grupo carboxilo y está contenido en  $\text{Z}^3$  incluyen un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, un grupo mercapto, un grupo isocianato, un grupo ureido, un grupo oxazolona y un grupo carbodiimida. Entre ellos, se prefiere un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo isocianato, un grupo ureido o un átomo de halógeno, debido a que en particular se pueden reducir los cambios en las propiedades de barrera para el oxígeno y la apariencia, tales como la transparencia, del producto estratificado de barrera para gases que se obtienen antes y después del autoclavado. El grupo funcional puede ser al menos uno seleccionado de un grupo epoxi, un grupo amino y un grupo isocianato, por ejemplo. Ejemplos del grupo alquilo sustituido con un grupo funcional de este tipo incluyen los ejemplificados para  $\text{R}^{12}$ .

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

cloropropiltrimetoxisilano, gamma-cloropropiltrióxosilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano y gamma-aminopropiltrióxosilano.

5 Los inventores han comprobado que el producto estratificado de barrera para gases obtenido usando el condensado hidrolizado del compuesto (L) que incluye el compuesto (A) y el compuesto (B) presenta unas propiedades de barrera para gases y de resistencia al agua caliente excelentes, tales como resistencia al agua en ebullición y resistencia al autoclavado. Es decir, se comprobó que el producto estratificado de barrera para gases no sólo tenía unas excelentes propiedades de barrera para gases sino que también era capaz de mantener las excelentes propiedades de barrera para gases incluso después de someterlo a ebullición o autoclavado, además de no mostrar cambios en la apariencia. Lo que es aún más sorprendente, recientemente se ha comprobado que el uso del condensado hidrolizado del compuesto (L) permitió que el producto estratificado de barrera para gases mantuviese unas altas propiedades de barrera para gases incluso cuando la capa de barrera para gases tenía un espesor reducido, mientras que el producto estratificado de barrera para gases con un espesor reducido previamente presentaba una reducción exponencial en las propiedades de barrera para gases y así no conseguía mantener unas excelentes propiedades de barrera para gases, como se ha mencionado anteriormente.

15 En ambos casos en los que el compuesto (B) está constituido únicamente del compuesto expresado por la Fórmula (II) y en el que el compuesto (B) incluye el compuesto expresado por la Fórmula (III), es necesario que la relación de [el número de moles del átomo M<sup>1</sup> derivado del compuesto (A)]/[el número de moles del átomo de Si derivado del compuesto (B)] se encuentre en el intervalo de 0,1/99,9 a 35,0/65,0 (por ejemplo, de 0,1/99,9 a 30,0/70,0, e incluso de 0,1/99,9 a 29,9/70,1). Cuando la relación molar mencionada anteriormente estaba en este intervalo, se pudo obtener un producto estratificado de barrera para gases que presenta unas propiedades de barrera para gases y una resistencia al agua caliente excelentes, tales como resistencia al agua en ebullición y resistencia al autoclavado, como se ha mencionado anteriormente. Cuando el porcentaje de M<sup>1</sup> en el total de M<sup>1</sup> y Si es inferior al 0,1 % molar, se puede reducir la resistencia al agua caliente, se pueden deteriorar las propiedades de barrera para gases después del autoclavado, y además se puede perjudicar la apariencia. Además, un porcentaje superior al 35 % molar provoca el problema de que se deterioren las propiedades de barrera para gases antes y después del autoclavado. Por otra parte, para unas mejores propiedades de barrera para gases y resistencia al autoclavado, la relación de [el número de moles del átomo M<sup>1</sup> derivado del compuesto (A)]/[el número de moles del átomo de Si derivado del compuesto (B)] preferentemente estaba en el intervalo de 1,2/98,8 a 30,0/70,0, más preferentemente en el intervalo de 1,9/98,1 a 30,0/70,0, lo más preferentemente en el intervalo de 2,8/97,2 a 30,0/70,0. La relación mencionada anteriormente también puede estar en el intervalo de 0,5/99,5 a 30,0/70,0, en el intervalo de 1,5/98,5 a 20,0/80,0, o en el intervalo de 2,5/97,5 a 10,0/90,0.

20 Los inventores han comprobado que el producto estratificado de barrera para gases obtenido usando el condensado hidrolizado del compuesto (L) que adicionalmente incluye el compuesto expresado por la Fórmula (III) además del compuesto (A) y el compuesto expresado por la Fórmula (II) presenta unas propiedades de barrera para gases y de resistencia al agua caliente aún más excelentes, tales como resistencia al agua en ebullición y resistencia al autoclavado.

25 En el caso en el que el compuesto (B) incluye el compuesto expresado por la Fórmula (III) se prefiere que además se satisfagan las siguientes condiciones. Es decir, la relación de [el número de moles de Si derivado del compuesto expresado por la Fórmula (II)]/[el número de moles de Si derivado del compuesto expresado por la Fórmula (III)] está preferentemente en el intervalo de 99,5/0,5 a 80,0/20,0. Si esta relación superase los 99,5/0,5 se podría reducir la propiedad de no mostrar cambio en las propiedades de barrera para gases y la apariencia, tales como la transparencia, antes y después de la ebullición o el autoclavado, es decir, la resistencia al agua caliente del producto estratificado de barrera para gases a obtener. Además, cuando la relación es inferior a 80/20, las propiedades de barrera para gases del producto estratificado de barrera para gases se pueden deteriorar. Además, esta relación está más preferentemente en el intervalo de 98,0/2,0 a 89,9/10,1 debido a que dicho intervalo proporciona unas mejores resistencia al agua caliente y propiedades de barrera para gases al producto estratificado de barrera para gases resultante.

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

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

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

condensación, o similares.

Para unas mejores propiedades de barrera para gases del producto estratificado de barrera para gases, la composición que forma la capa de barrera para gases tiene una relación del [peso del componente inorgánico derivado del compuesto (L)]/[el total del peso del componente orgánico derivado del compuesto (L) y el peso del componente orgánico derivado del polímero (X)] preferentemente en el intervalo de 20,0/80,0 a 80,0/20,0, más preferentemente en el intervalo de 30,5/69,5 a 70/30.

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

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

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

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

La composición que forma la capa de barrera para gases incluye un producto neutralizado de un polímero que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido de ácido carboxílico. De aquí en lo sucesivo el polímero se puede denominar "polímero que contiene ácido carboxílico". El producto neutralizado del polímero que contiene ácido carboxílico se puede obtener neutralizando al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero que contiene ácido carboxílico con un ion metálico que tiene una valencia de al menos dos. El polímero que contiene ácido carboxílico tiene al menos dos grupos carboxilo o al menos un grupo anhídrido de ácido carboxílico en una molécula del polímero. Específicamente, se puede usar un polímero que contenga al menos dos unidades constitutivas, cada una que tiene al menos un grupo carboxilo, tal como unidades de ácido acrílico, unidades de ácido metacrílico, unidades de ácido maleico y unidades de ácido itacónico, en una molécula del polímero. También es posible usar un polímero que contenga una unidad constitutiva que tiene la estructura de anhídrido de ácido carboxílico, tal como una unidad de anhídrido maleico y una unidad de anhídrido ftálico. El polímero que contiene ácido carboxílico puede contener un tipo o dos o más tipos de las unidades constitutivas, cada una que tiene al menos un grupo carboxilo y/o la unidad constitutiva que tienen la estructura de anhídrido de ácido carboxílico (de aquí en lo sucesivo también se pueden denominar en algunos casos de forma colectiva como "unidad (G) que contiene ácido carboxílico").

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

Aparte de la unidad (G) que contiene ácido carboxílico, otras unidades constitutivas que pueden estar contenidas en el polímero que contiene ácido carboxílico no están limitadas en particular. Sus ejemplos incluyen al menos un tipo de unidad constitutiva seleccionada entre: unidades constitutivas derivadas de ésteres de (met)acrilato, tales como una unidad de metil acrilato, una unidad de metil metacrilato, una unidad de etil acrilato, una unidad de etil metacrilato, una unidad de butil acrilato y una unidad de butil metacrilato; unidades constitutivas derivadas de ésteres de vinilo, tales como una unidad de formato de vinilo y una unidad de acetato de vinilo; y unidades

constitutivas derivadas de olefinas, tales como una unidad de estireno, una unidad de ácido p-estirenosulfónico, una unidad de etileno, una unidad de propileno y una unidad de isobutileno. Cuando el polímero que contiene ácido carboxílico contiene dos o más tipos de unidades constitutivas, el polímero que contiene ácido carboxílico puede adoptar una cualquiera de las siguientes formas: la forma de un copolímero alternado, la forma de un copolímero aleatorio, la forma de un copolímero en bloque, y además, la forma de un copolímero cónico.

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

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

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

<Neutralización (ionización)>

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

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

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

El grupo anhídrido de ácido carboxílico se considera que incluye dos grupos -COO-. Es decir, cuando están presentes *a* moles de grupo carboxilo y *b* moles de grupo anhídrido de ácido carboxílico, los moles del grupo -COO- contenido en él es (*a* + 2*b*) moles en total. El porcentaje del grupo -COO- neutralizado con el ion metálico que tiene una valencia de al menos dos en el grupo -COO- contenido en el grupo funcional (F) preferentemente es de al menos el 60 % molar, pero no superior al 100 % molar, más preferentemente de al menos el 70 % molar, lo más preferentemente de al menos el 80 % molar. Se pueden conseguir propiedades de barrera para gases más elevadas incrementando el porcentaje del grupo -COO- neutralizado.

El grado de neutralización (el grado de ionización) del grupo funcional (F) se puede determinar midiendo el espectro de absorción infrarrojo del producto estratificado de barrera para gases usando el método ATR (reflexión total atenuada), o eliminando la capa de barrera para gases del producto estratificado de barrera para gases y a continuación midiendo su espectro de absorción infrarrojo usando el método de KBr. Además, el grado de neutralización también se puede determinar obteniendo el valor de la intensidad de fluorescencia por rayos X del

elemento metálico que se haya usado para la ionización usando espectroscopia de fluorescencia por rayos X.

5 En el espectro de absorción infrarrojo, el pico atribuido a la vibración de tensión de C=O del grupo carboxilo o del grupo anhídrido de ácido carboxílico antes de la neutralización (antes de la ionización) se observa en el intervalo de 1600 cm<sup>-1</sup> a 1850 cm<sup>-1</sup>, mientras que la vibración de tensión de C=O del grupo carboxilo después de la neutralización (después de la ionización) se observa en el intervalo de 1500 cm<sup>-1</sup> a 1600 cm<sup>-1</sup>. Por consiguiente, se pueden evaluar individualmente en el espectro de absorción infrarrojo. Específicamente, la relación entre ellos se determina a partir de la absorbancia máxima en los respectivos intervalos, de forma que el grado de ionización del polímero que forma la capa de barrera para gases del producto estratificado de barrera para gases se puede calcular usando una curva patrón preparada de antemano. La curva patrón se puede preparar midiendo el espectro de absorción infrarrojo para una pluralidad de muestras patrón, cada una que tiene un grado de neutralización diferente.

15 En el caso en el que el espesor de la capa de barrera para gases es de 1 µm o inferior y la base contiene un enlace éster, el grado de ionización no se puede calcular con precisión debido a que, en el espectro de absorción infrarrojo obtenido usando el método ATR, se detecta el pico del enlace éster en la base y el pico detectado se solapa con el pico del -COO- en el polímero que contiene ácido carboxílico (polímero (X)) que forma la capa de barrera para gases. Por tanto, el grado de ionización del polímero (X) que forma la capa de barrera para gases con un espesor de 1 µm o inferior se debe calcular a partir de los resultados proporcionados por la espectrometría de fluorescencia por rayos X.

20 Específicamente, el grado de ionización del polímero (X) que forma la capa de barrera para gases apilado sobre la base libre de enlaces éster se determina a partir del espectro de absorción infrarrojo. A continuación, el producto estratificado para el que se ha determinado el grado de ionización se somete a la espectrometría de fluorescencia por rayos X para calcular la intensidad de fluorescencia por rayos X del elemento metálico usado para la ionización. Posteriormente, se realizan los cálculos de la misma manera para productos estratificados que sólo difieren en el grado de ionización. La correlación entre el grado de ionización y la intensidad de fluorescencia por rayos X del elemento metálico usado para la ionización se calcula a partir de ahí, de forma que se prepara una curva patrón. A continuación, el producto estratificado de barrera para gases que usa la base que contiene un enlace éster se somete a la espectrometría de fluorescencia por rayos X, y se calcula el grado de ionización a partir de la intensidad de fluorescencia por rayos X del elemento metálico usado para la ionización de acuerdo con la curva patrón mencionada anteriormente.

<Compuesto (P)>

35 La composición que forma la capa de barrera para gases puede incluir un compuesto (P) que contiene al menos dos grupos amino. El compuesto (P) es un compuesto diferente del compuesto (L) y del polímero (X). En el caso en el que la composición además incluye el compuesto (P), al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional (F) del polímero (X) se neutraliza y/o reacciona con el compuesto (P). Ejemplos del compuesto (P) a usar incluyen alquilendiaminas, polialquilen poliaminas, poliaminas alicíclicas, poliaminas aromáticas y polivinilaminas. Entre estas, se prefieren las alquilendiaminas con el fin de obtener el producto estratificado de barrera para gases con las mejores propiedades de barrera para gases.

45 Ejemplos específicos del compuesto (P) incluyen hidrazina, etilendiamina, propilendiamina, hexametildiamina, dietilentriammina, trietilentetramina, diaminodifenilmetano, 1,3-diaminociclohexano, 1,2-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, xililendiamina, quitosano, polialilamina y polivinilamina. El compuesto (P) es preferentemente etilendiamina, propilendiamina o quitosano, con el fin de obtener el producto estratificado de barrera para gases con mejores propiedades de barrera para gases.

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

55 Cuando el compuesto (P) se añade al polímero que contiene ácido carboxílico, el compuesto (P) se puede neutralizar de antemano con ácido. Ejemplos del ácido a usar para la neutralización incluyen ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido acético y ácido carbónico. Con el fin de obtener el producto estratificado de barrera para gases con las mejores propiedades de barrera para gases, preferentemente se usan ácido clorhídrico, ácido acético y ácido carbónico.

60 <Compuesto (Q)>

65 La composición que forma la capa de barrera para gases puede incluir un compuesto (Q) que contiene al menos dos grupos hidroxilo. En el caso en el que la composición además incluya el compuesto (Q), al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional (F) del polímero (X) se hace reaccionar con el compuesto (Q) para formar un enlace éster. Dicha realización permite que se mejoren las propiedades de barrera para gases del producto estratificado de barrera para gases después de estirarlo. Más específicamente, la adición del compuesto (Q) hace

que sea improbable que la capa de barrera para gases resulte dañada incluso cuando se estira el producto estratificado de barrera para gases. Como consecuencia, se pueden mantener altas propiedades de barrera para gases incluso después de que se estire el producto estratificado de barrera para gases. Por ejemplo, las propiedades de barrera para gases del producto estratificado de barrera para gases es menos probable que se deteriore incluso después de que se estire el producto estratificado de barrera para gases, por ejemplo, cuando se aplica tensión en el procesamiento (por ejemplo, impresión y laminación) o cuando se deja caer un producto formado lleno de alimentos.

5 El compuesto (Q) es un compuesto diferente del compuesto (L) y del polímero (X). Ejemplos del compuesto (Q) incluyen compuestos poliméricos tales como alcohol polivinílico, acetato de polivinilo parcialmente saponificado, copolímero de etileno-alcohol vinílico, polietilenglicol, polihidroxietil(met)acrilato, polisacáridos tales como almidón y derivados polisacáridicos derivados de polisacáridos tales como el almidón.

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

<Base>

25 Como base usada en el producto estratificado de barrera para gases se pueden usar bases preparadas de diversos materiales tales como una película de resina termoplástica y una película de resina termoendurecible. Ejemplos de la base incluyen: películas tales como películas de resinas termoplásticas y películas de resinas termoendurecibles; conjuntos de fibras tales como tejidos y papeles; madera; y películas con una forma específica fabricadas de un óxido metálico, o similares. Entre ellas, como base del producto estratificado de barrera para gases a usar para un material de envasado de alimentos se prefieren en particular las películas de resinas termoplásticas. Además, la base puede incluir una capa de papel.

35 Ejemplos de la película de resina termoplástica incluyen películas formadas mediante procesamiento de: resinas poliolefínicas tales como polietileno y polipropileno; resinas de poliéster tales como polietilentereftalato, polietilen-2,6-naftalato, polibutilentereftalato y sus copolímeros; resinas de poliamida tales como nailon 6, nailon 66 y nailon 12; poliestireno; éster poli(met)acrílico; poliacrilonitrilo; acetato de polivinilo; policarbonato; poliariolato; celulosa regenerada; poliimida; polieterimida; polisulfona; polietersulfona; polieteretercetona; y resinas ionoméricas. Ejemplos preferidos de la base del producto estratificado a usar para el material de envasado de alimentos incluyen películas fabricadas de polietileno, polipropileno, polietilentereftalato, nailon 6 y nailon 66. La base del producto estratificado a usar para materiales de envasado de alimentos preferentemente es una película de poliamida (película de nailon), lo más preferentemente nailon 6 y nailon 66. El nailon 6 y el nailon 66 tienen unas propiedades mecánicas excelentes. Por tanto, el producto estratificado que tiene una estructura de [una película multicapa que incluye la capa de barrera para gases y nailon 6 o nailon 66 como base/capa de agente adhesivo/capa sellante no presenta problemas de usos prácticos en vista de las propiedades mecánicas. Dicha realización únicamente requiere una etapa de laminación una sola vez, reduciendo así la carga medioambiental e incrementando la producción en la etapa de laminación. Además, también se puede reducir el peso. En vista de las propiedades mecánicas, el espesor de la película de poliamida como base preferentemente es de al menos 15  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de al menos 20  $\mu\text{m}$ . El espesor de la película de poliamida, por ejemplo, es de 50  $\mu\text{m}$  o inferior.

50 En el caso en el que no se usa la capa de barrera para gases y la película de poliamida está dispuesta sobre la superficie superior del producto estratificado, la película de poliamida se deteriora debido al tratamiento térmico a alta temperatura tal como la esterilización en autoclave, lo que produce un deterioro significativo en las propiedades mecánicas de la película de poliamida. No obstante, en el caso en el que la capa de barrera para gases está presente en la parte exterior de la película de poliamida, la capa de barrera para gases previene el deterioro de la película de poliamida, permitiendo así mantener las propiedades mecánicas inherentes de la película de poliamida incluso después de la esterilización en autoclave. Además, en vista de esto, la película de poliamida preferentemente se usa como base.

60 La película de resina termoplástica puede ser una película estirada o puede ser una película sin estirar. Como película de resina termoplástica se prefiere una película estirada, en particular una película estirada biaxialmente, debido a que dicha película permite que el producto estratificado de barrera para gases tenga una procesabilidad excelente, por ejemplo, en impresión y laminación. La película estirada biaxialmente se puede producir usando cualquier método de estiramiento biaxial simultáneo, estiramiento biaxial secuencial y estiramiento tubular.

65 El producto estratificado de barrera para gases además puede incluir una capa adhesiva (H) dispuesta entre la base y la capa de barrera para gases. Esta configuración puede mejorar la capacidad de adhesión entre la base y la capa

de barrera para gases. La capa adhesiva (H) fabricada de una resina adhesiva se puede formar tratando la superficie de la base con un agente de recubrimiento de fijación conocido, o aplicando un adhesivo conocido sobre la superficie de la base. Como consecuencia de los estudios sobre varias resinas adhesivas, se ha comprobado que se prefiere una resina adhesiva que contenga un enlace uretano en el que el porcentaje del átomo de nitrógeno (el átomo de nitrógeno del enlace uretano) en toda la resina se encontraba en el intervalo del 0,5 al 12 % en peso. La capacidad de adhesión entre la base y la capa de barrera para gases se puede mejorar en particular usando dicha resina adhesiva. Un enlace fuerte entre la base y la capa de barrera para gases con la capa adhesiva (H) interpuesta entre ellas puede suprimir el deterioro de las propiedades de barrera para gases y la apariencia cuando el producto estratificado de barrera para gases se somete a procesamiento, tal como impresión y laminación. El contenido del átomo de nitrógeno (el átomo de nitrógeno del enlace uretano) en la resina adhesiva está más preferentemente en el intervalo del 2 al 11 % en peso, lo más preferentemente en el intervalo del 3 al 8 % en peso.

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

La resistencia del producto estratificado de barrera para gases se puede mejorar incrementando el espesor de la capa adhesiva (H). No obstante, cuando el espesor de la capa adhesiva (H) se incrementa en exceso, se deteriora la apariencia. El espesor de la capa adhesiva (H) preferentemente está en el intervalo de 0,03  $\mu\text{m}$  a 0,18  $\mu\text{m}$ . Dicha capa adhesiva puede suprimir el deterioro de las propiedades de barrera para gases y la apariencia cuando el producto estratificado de barrera para gases se somete a procesamiento, tal como impresión y laminación. Además, la capa adhesiva puede mejorar la resistencia a la caída del material de envasado que usa el producto estratificado de barrera para gases. El espesor de la capa adhesiva (H) está más preferentemente en el intervalo de 0,04  $\mu\text{m}$  a 0,14  $\mu\text{m}$ , lo más preferentemente en el intervalo de 0,05  $\mu\text{m}$  a 0,10  $\mu\text{m}$ .

El espesor total de la capa(s) de barrera para gases incluida en el producto estratificado de barrera para gases usado en la presente invención es preferentemente de 1,0  $\mu\text{m}$  o inferior, y por ejemplo, de 0,9  $\mu\text{m}$  o inferior. Una reducción en la capa(s) de barrera para gases permite que la variación de tamaño en el producto estratificado de barrera para gases se mantenga baja en el procesamiento, tal como impresión y laminación, e incrementa adicionalmente la flexibilidad del producto estratificado de barrera para gases. Así, es posible hacer que las propiedades mecánicas del producto estratificado de barrera para gases estén próximas a las propiedades mecánicas originales de la película usada como base. El producto estratificado de barrera para gases usado en la presente invención permite que la permeabilidad del oxígeno en una atmósfera a 20 °C y el 85 % de humedad relativa sea de 1,1  $\text{cm}^3/(\text{m}^2\text{-día}\cdot\text{atm})$  o inferior (por ejemplo, de 1,0  $\text{cm}^3/(\text{m}^2\text{-día}\cdot\text{atm})$  o inferior), incluso cuando el espesor total de la capa(s) de barrera para gases incluida en el producto estratificado es de 1,0  $\mu\text{m}$  o inferior (por ejemplo, de 0,9  $\mu\text{m}$  o inferior). El espesor de cada capa de barrera para gases preferentemente es de 0,05  $\mu\text{m}$  o superior (por ejemplo, de 0,15  $\mu\text{m}$  o superior) debido a que dicha capa de barrera para gases proporciona unas buenas propiedades de barrera para gases al producto estratificado de barrera para gases. El espesor total de la capa(s) de barrera para gases lo más preferentemente es de 0,1  $\mu\text{m}$  o superior (por ejemplo, de 0,2  $\mu\text{m}$  o superior). El espesor de la capa(s) de barrera para gases se puede controlar mediante la concentración de la solución y el método de aplicación del recubrimiento que se usan para la formación de la capa(s) de barrera para gases.

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

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

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

La capa inorgánica se puede formar mediante deposición de un óxido inorgánico sobre la base. Ejemplos del método de formación incluyen deposición de vacío, pulverización catódica, deposición iónica, deposición de vapor

químico (CVD), etc. Entre ellas, preferentemente se puede usar la deposición de vacío en vista de su productividad. Un método de calentamiento preferido que se emplea para llevar a cabo la deposición de vacío es uno de calentamiento por haz de electrones, calentamiento por resistencia y calentamiento por inducción. Con el fin de mejorar la capacidad de adhesión entre la capa inorgánica y la base, así como la densidad de la capa inorgánica, en la deposición se puede emplear la deposición asistida por plasma o la deposición asistida por haz de iones. Con el fin de mejorar la transparencia de la capa inorgánica, en la deposición se puede emplear evaporación reactiva en la que se provoca una reacción, por ejemplo, inyectando oxígeno gaseoso.

La microestructura de la capa de barrera para gases no está limitada en particular. No obstante, se prefiere que la capa de barrera para gases tenga la microestructura descrita a continuación debido a que en ese caso se puede suprimir el deterioro de las propiedades de barrera para gases cuando el producto estratificado de barrera para gases se estira. Una microestructura preferida es una estructura de mar-isla compuesta de una fase de mar (alfa) y una fase de isla (beta). La fase de isla (beta) es una región en la que la proporción del condensado hidrolizado del compuesto (L) es superior en comparación con la de la fase de mar (alfa).

Preferentemente, cada una de la fase de mar (alfa) y fase de isla (beta) tienen además una microestructura. Por ejemplo, la fase de mar (alfa) además puede formar una estructura de mar-isla compuesta de una fase de mar (alfa 1) que consiste principalmente en el condensado hidrolizado del compuesto (L). Por otra parte, la fase de isla (beta) además puede formar una estructura de mar-isla compuesta de una fase de mar (beta 1) que consiste principalmente en el condensado hidrolizado del compuesto (L). Preferentemente, la relación (relación volumétrica) de [la fase de isla (beta 2)/la fase de mar (beta 1)] en la fase de isla (beta) es mayor que [la fase de isla (alfa 2)/la fase de mar (alfa 1)] en la fase de mar (alfa). El diámetro de la fase de isla (beta) preferentemente está en el intervalo de 30 nm a 1200 nm, más preferentemente en el intervalo de 50 nm a 500 nm, lo más preferentemente en el intervalo de 50 nm a 400 nm. El diámetro de cada una de la fase de isla (alfa 2) y la fase de isla (beta 2) es preferentemente de 50 nm o inferior, más preferentemente de 30 nm o inferior, lo más preferentemente de 20 nm o inferior.

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

Además, se ha comprobado que, cuando se emplean condiciones de producción específicas, se forma una región estratificada con una elevada proporción del condensado hidrolizado del compuesto (L) sobre la superficie de la capa de barrera para gases. De aquí en lo sucesivo, la capa del condensado hidrolizado del compuesto (L) formada sobre la superficie de la capa de barrera para gases se puede denominar "capa superficial". La formación de la capa superficial mejora la resistencia al agua de la superficie de la capa de barrera para gases. La capa superficial formada del condensado hidrolizado del compuesto (L) proporciona propiedades hidrófobas a la superficie de la capa de barrera para gases y dota al producto estratificado de barrera para gases de propiedades que impiden que las capas de barrera para gases apiladas húmedas con agua se adhieran entre sí. Además, es sorprendente que, incluso cuando sobre la superficie de la capa de barrera para gases se forma la capa superficial que tiene propiedades hidrófobas, la humectabilidad de su superficie sigue siendo buena, por ejemplo, mediante una tinta de impresión. La presencia o ausencia de la capa superficial sobre la capa de barrera para gases o el estado de la capa superficial a formar sobre ella difiere dependiendo de las condiciones de producción. Como consecuencia de estudios diligentes, los inventores han comprobado que existe una correlación entre el ángulo de contacto de la capa de barrera para gases con el agua y una capa superficial favorable, y que se forma una capa superficial favorable cuando el ángulo de contacto satisface las siguientes condiciones. Cuando el ángulo de contacto de la capa de barrera para gases con el agua es inferior a 20°, en algunos casos no se puede formar suficientemente la capa superficial. En ese caso, la superficie de la capa de barrera para gases se dilata fácilmente por el agua, y los productos estratificados que se han apilado unos con otros, humedecidos por agua durante un rato, se pueden adherir en casos raros entre sí. Cuando el ángulo de contacto de la capa de barrera para gases es de 20° o superior, se puede formar suficientemente la capa superficial, de manera que la superficie de la capa de barrera para gases no se dilata por el agua. Así, las capas no se adhieren. El ángulo de contacto de la capa de barrera para gases con el agua es preferentemente de 24° o superior, lo más preferentemente de 26° o superior. Además, cuando el ángulo de contacto es superior a 65°, el espesor de la capa superficial se incrementa en exceso, y de esta forma se reduce la transparencia del producto estratificado de barrera para gases. Por consiguiente, el ángulo de contacto es preferentemente de 65° o inferior, más preferentemente de 60° o inferior, lo más preferentemente de 58° o inferior.

En la bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación, en general se emplea el sellado térmico. Por tanto, en general es necesario que la capa sellable térmicamente esté dispuesta sobre una cara que sirva como porción interna de la bolsa o sobre ambas caras que sirven como porción interna y porción externa de la bolsa, en el producto estratificado que constituye la bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación. En el caso en el que la capa sellable térmicamente sólo está presente sobre la cara que sirve como porción interna de la bolsa, la parte central generalmente está sellada con una costura de contacto. En el caso en el que la capa sellable

térmicamente está presente sobre ambas caras que sirven como porción interna y porción externa de la bolsa, la parte central por lo general se sella con una costura de tipo sobre. Como capa sellable térmicamente se usa preferentemente una capa de poliolefina (de aquí en lo sucesivo también denominada como "capa de PO").

- 5 El producto estratificado de barrera para gases que constituye la cubierta de la presente invención además puede incluir una capa de poliolefina apilada sobre la base. Por ejemplo, la capa de poliolefina se puede usar como capa sobre el lateral del contenedor entre las capas que constituyen el producto estratificado de barrera para gases, con el fin de conferir propiedades de sellado térmico.
- 10 Además, el producto estratificado de barrera para gases que constituye la bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación también puede incluir una capa de poliolefina apilada sobre la base. Por ejemplo, la capa de poliolefina se puede usar como capa sobre el lateral del contenido entre las capas que constituyen el producto estratificado de barrera para gases, con el fin de conferir propiedades de sellado térmico.
- 15 Cabe señalar que la frase "apilada sobre la base" mencionada anteriormente incluye el caso de que se apile sobre la base mediante otra capa además del caso de que se apile directamente sobre la base.

De aquí en lo sucesivo, una película multicapa que incluye la base y la capa de barrera para gases formada sobre la base se puede denominar película multicapa de barrera para gases. Esta película multicapa de barrera para gases también es un tipo de producto estratificado de barrera para gases usado en la presente invención. Las capas para conferir diversas propiedades (por ejemplo, propiedades de sellado térmico) se pueden apilar sobre la película multicapa de barrera para gases. Por ejemplo, el producto estratificado de barrera para gases puede tener una estructura de película multicapa de barrera para gases/capa adhesiva/capa de poliolefina, o una estructura de capa de poliolefina/capa adhesiva/película multicapa de barrera para gases/capa adhesiva/capa de poliolefina. Es decir, el producto estratificado de barrera para gases puede incluir una capa de poliolefina dispuesta sobre una superficie superior. Además, el producto estratificado de barrera para gases puede incluir una primera capa de poliolefina dispuesta sobre una superficie superior y una segunda capa de poliolefina dispuesta sobre la otra superficie superior. La primera capa de poliolefina y la segunda capa de poliolefina pueden ser idénticas o diferentes entre sí.

30 El producto estratificado de barrera para gases que constituye la bolsa sellada de llenado vertical puede tener, por ejemplo, la siguiente estructura desde la capa que sirve como porción externa de la bolsa sellada de llenado vertical hacia la capa que sirve como su porción interna.

- (1) Película multicapa de barrera para gases/capa de PO
- 35 (2) Capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de PO
- (3) Película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de PO
- (4) Película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO
- (5) Capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO
- 40 (6) Película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de poliamida/capa de PO
- (7) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de PO
- (8) Capa de poliamida/capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de PO
- 45 (9) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de PO
- (10) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO
- (11) Capa de poliamida/capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO
- 50 (12) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de poliamida/capa de PO
- (13) Capa de poliéster/película multicapa de barrera para gases/capa de PO
- (14) Capa de poliéster/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO
- (15) Capa de poliéster/capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de PO
- 55 (16) Capa de poliéster/capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO
- (17) Capa de poliéster/película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de PO
- 60 (18) Capa de poliéster/película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de poliamida/capa de PO
- (19) Película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de PO
- (20) Película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de poliamida/capa de PO
- (21) Capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de PO
- 65 (22) Capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO
- (23) Capa de PO/capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de PO

- (24) Capa de PO/capa de poliéster/película multicapa de barrera para gases/capa de PO  
 (25) Capa de PO/capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de PO  
 5 (26) Capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de PO  
 (27) Capa de PO/capa de poliamida/capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de PO  
 (28) Capa de PO/capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de PO  
 10 (29) Capa de PO/capa de poliamida/capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO  
 (30) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de poliamida/capa de PO  
 15 (31) Capa de PO/capa de poliéster/capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de PO  
 (32) Capa de PO/capa de poliéster/capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO  
 (33) Capa de PO/capa de poliéster/película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de PO  
 20 (34) Capa de PO/capa de poliéster/película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de poliamida/capa de PO  
 (35) Capa de PO/capa de EVOH/película multicapa de barrera para gases/capa de PO  
 (36) Capa de PO/capa de EVOH/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO  
 (37) Capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de PO  
 25 (38) Capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de poliamida/capa de PO  
 (39) Película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de EVOH/capa de PO  
 (40) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de PO  
 (41) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de poliamida/capa de PO  
 (42) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de EVOH/capa de PO  
 30 (43) Capa de papel/capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de PO  
 (44) Capa de papel/capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO  
 (45) Capa de papel/capa de PO/capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de PO  
 (46) Capa de papel/capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de PO  
 35 (47) Capa de papel/capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de poliamida/capa de PO  
 (48) Capa de PO/capa de papel/capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de PO  
 (49) Capa de PO/capa de papel/capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO  
 40 (50) Capa de PO/capa de papel/capa de PO/capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de PO  
 (51) Capa de PO/capa de papel/capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de PO  
 (52) Capa de PO/capa de papel/capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de poliamida/capa de PO

45 Ejemplos preferidos de la estructura del producto estratificado de barrera para gases que constituye la bolsa sellada de llenado vertical incluyen una estructura de película multicapa de barrera para gases/capa de PO, y una estructura de capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de PO. En dicho producto estratificado, la base de la película multicapa de barrera para gases preferentemente es una película de poliamida. La bolsa sellada de llenado vertical que tiene dicha estructura presenta unas propiedades de barrera para el oxígeno particularmente excelentes después de la formación de la bolsa, después de la esterilización por calor, o después de la esterilización por calor/transporte.

50 El producto estratificado de barrera para gases que constituye la cubierta puede tener, por ejemplo, la siguiente estructura desde la capa que sirve como porción externa del contenedor hacia la capa que sirve como su porción interna.

- 55 (1) Película multicapa de barrera para gases/capa de PO  
 (2) Capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de PO  
 60 (3) Película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de PO  
 (4) Película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO  
 (5) Capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO  
 (6) Película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de poliamida/capa de PO  
 65 (7) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de PO

- (8) Capa de poliamida/capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de PO
- (9) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de PO
- 5 (10) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO
- (11) Capa de poliamida/capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO
- (12) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de poliamida/capa de PO
- 10 (13) Capa de poliéster/película multicapa de barrera para gases/capa de PO
- (14) Capa de poliéster/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO
- (15) Capa de poliéster/capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de PO
- 15 (16) Capa de poliéster/capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO
- (17) Capa de poliéster/película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de PO
- (18) Capa de poliéster/película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de poliamida/capa de PO
- 20 (19) Película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de PO
- (20) Película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de poliamida/capa de PO
- (21) Capa de PO/capa de EVOH/película multicapa de barrera para gases/capa de PO
- (22) Capa de PO/capa de EVOH/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO
- (23) Capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de PO
- 25 (24) Capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de poliamida/capa de PO
- (25) Película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de EVOH/capa de PO
- (26) Película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO
- (27) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de PO
- (28) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de poliamida/capa de PO
- 30 (29) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de EVOH/capa de PO
- (30) Capa de papel/capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de PO
- (31) Capa de papel/capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO
- (32) Capa de papel/capa de PO/capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de PO
- (33) Capa de papel/capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de PO
- 35 (34) Capa de papel/capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de poliamida/capa de PO
- (35) Capa de PO/capa de papel/capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de PO
- (36) Capa de PO/capa de papel/capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO
- 40 (37) Capa de PO/capa de papel/capa de PO/capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de PO
- (38) Capa de PO/capa de papel/capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de PO
- 45 (39) Capa de PO/capa de papel/capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de poliamida/capa de PO

El producto estratificado de barrera para gases que constituye la cubierta preferentemente tiene en particular una estructura de película multicapa de barrera para gases/capa de PO. En esta estructura, se puede usar, por ejemplo, una película de poliamida como base de la película multicapa de barrera para gases. La cubierta que tiene dicha estructura presenta unas propiedades de barrera para el oxígeno particularmente excelentes después de la esterilización por calor, o después de la esterilización por calor/transporte.

El producto estratificado de barrera para gases que constituye la bolsa de envasado al vacío puede tener, por ejemplo, la siguiente estructura desde la capa que sirve como porción externa durante su uso como bolsa de envasado al vacío hacia la capa que sirve como su porción interna.

- (1) Película multicapa de barrera para gases/capa de PO
- (2) Capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de PO
- 60 (3) Película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de PO
- (4) Capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de PO
- (5) Película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO
- (6) Capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO
- (7) Película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de poliamida/capa de PO
- 65 (8) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de PO

- (9) Capa de poliamida/capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de PO  
 (10) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de PO  
 5 (11) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO  
 (12) Capa de poliamida/capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO  
 (13) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de poliamida/capa de PO  
 10 (14) Capa de poliéster/película multicapa de barrera para gases/capa de PO  
 (15) Capa de poliéster/capa de película depositada de material inorgánico/película multicapa de barrera para gases/capa de PO  
 (16) Capa de poliéster/película multicapa de barrera para gases/capa de película depositada de material inorgánico/capa de PO  
 15 (17) Película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de PO  
 (18) Capa de PO/capa de EVOH/película multicapa de barrera para gases/capa de PO  
 (19) Capa de PO/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de PO  
 (20) Película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de poliamida/capa de PO  
 (21) Película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de EVOH/capa de PO  
 20 (22) Película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO  
 (23) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de PO  
 (24) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de EVOH/capa de poliamida/capa de PO  
 (25) Capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de EVOH/capa de PO

25 Ejemplos preferidos en particular de la estructura del producto estratificado de constituye la bolsa de envasado al vacío incluyen una película multicapa de barrera para gases/capa de poliamida/capa de PO, una capa de poliamida/película multicapa de barrera para gases/capa de PO. En estas estructuras se puede usar, por ejemplo, una película de poliamida como base de la película multicapa de barrera para gases. La bolsa de envasado al vacío que usa dicho producto estratificado de barrera para gases presenta unas propiedades de barrera para el oxígeno  
 30 particularmente excelentes después del envasado al vacío, o después del envasado al vacío/esterilización por calor.

Se puede proporcionar una capa adhesiva entre las respectivas capas que constituyen el producto estratificado de barrera para gases. Además, en el caso en el que únicamente se forma la capa de barrera para gases del producto estratificado de barrera para gases sobre una superficie de la base, la capa de barrera para gases se puede apilar  
 35 sobre cualquiera de las dos superficies de la base. Es decir, en la bolsa sellada de llenado vertical y en la bolsa de envasado al vacío, la capa de barrera para gases puede quedar orientada hacia el exterior o hacia el interior de la bolsa, mientras que en la cubierta, la capa de barrera para gases se puede proporcionar sobre el interior de la base (del lado del contenedor) o en su exterior. La capa de poliolefina, la capa de poliamida, la capa de poliéster, la capa de película depositada de material inorgánico, la capa de EVOH y la capa de papel se describen a continuación.

40 Como capa de poliolefina (PO) mencionada anteriormente se puede usar una capa fabricada de al menos un tipo de resina seleccionada entre polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad de cadena lineal, polipropileno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-alfa-olefina, ionómero, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-metilacrilato, copolímero de etileno-ácido metacrílico, copolímero de etileno-propileno, etc. Además, también se puede usar una película obtenida mediante extrusión de al menos un tipo de resina mencionada anteriormente. Ejemplos preferidos de la  
 45 capa de poliolefina incluyen una capa fabricada de polietileno de baja densidad, polietileno o polipropileno de baja densidad de cadena lineal, o una lámina obtenida conformando dicha resina en una película. Es más preferible una capa o lámina fabricada de polietileno o polipropileno de baja densidad de cadena lineal. En vista de la sencillez en la procesabilidad de formación y la resistencia al calor, cualquier capa de PO que constituya el producto estratificado mencionado anteriormente está fabricada preferentemente de polietileno de baja densidad sin estirar, polietileno de baja densidad de cadena lineal sin estirar o polipropileno sin estirar, lo más preferentemente está fabricada de polietileno de baja densidad de cadena lineal sin estirar o polipropileno sin estirar.

55 La capa de PO dispuesta sobre la superficie superior del lado del contenido entre las capas que constituyen el producto estratificado de barrera para gases (es decir, la capa más interna de la bolsa en la bolsa sellada de llenado vertical y la bolsa de envasado al vacío, y la capa sobre el lado más próximo al contenedor en la cubierta) está fabricada preferentemente de polietileno de baja densidad sin estirar, polietileno de baja densidad de cadena lineal sin estirar o polipropileno sin estirar.

60 Además, la capa de PO mencionada anteriormente puede estar fabricada de poliolefina fácil de separar, en particular en la cubierta. Para ello se puede usar una poliolefina fácil de separar conocida. Por ejemplo, como resina base fabricada de poliolefina, se puede usar una resina mixta obtenida mediante la mezcla polimérica de resinas termoplásticas que son incompatibles o parcialmente compatibles con la resina base. Ejemplos de la poliolefina que  
 65 se puede usar como resina base incluyen las resinas mencionadas anteriormente como material para la capa de PO.

Ejemplos de la resina termoplástica que es incompatible o parcialmente compatible con la resina base incluyen polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, resina polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad de cadena lineal, polipropileno, polibutileno, copolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno-alfa-olefina, polietilentereftalato, poliamida, copolímeros ácidos tales como copolímero de etileno-ácido acrílico y copolímero de etileno-ácido metacrílico, materiales esterificados tales como copolímero de etileno-metilacrilato, copolímero de etileno-etilacrilato y copolímero de etileno-metilmetacrilato, copolímero de etileno-acetato de vinilo o su producto saponificado, poliestireno, polimetilmetacrilato, etc., a pesar de que dependen también del tipo de resina base. Por otra parte, además de las resinas termoplásticas mencionadas anteriormente se pueden usar diversas resinas tales como resinas modificadas por ácido. Estas resinas se pueden usar como producto en solitario de la misma forma que la resina base, o se pueden mezclar una pluralidad de resinas.

Ejemplos preferidos de la combinación de la resina base y la resina termoplástica que es incompatible o parcialmente compatible con la resina base incluyen combinaciones de polipropileno/poliestireno y polipropileno/polietileno.

El espesor de la capa de PO mencionada anteriormente, aunque no está limitado en particular, preferentemente está en el intervalo de 10  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ , más preferentemente en el intervalo de 20  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$ , en vista de la resistencia mecánica y la tenacidad, la resistencia al impacto y la resistencia a la perforación.

Como capa de poliamida mencionada anteriormente, se puede usar una película obtenida extruyendo al menos un tipo de resina seleccionada entre nailon 6, nailon 66, nailon 11, nailon 12, nailon 610, nailon 612 y nailon MXD6. Estas capas de poliamida pueden estar estiradas o sin estirar. Ejemplos preferidos de la capa de poliamida incluyen una película fabricada de nailon 6 o nailon 66 (por ejemplo, una película estirada uniaxial o biaxialmente).

El espesor de la capa de poliamida mencionada anteriormente, aunque no está limitado en particular, preferentemente está en el intervalo de 5  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ , más preferentemente en el intervalo de 5  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , en vista de la resistencia mecánica y la tenacidad, la resistencia al impacto y la resistencia a la perforación.

Como capa de poliéster mencionada anteriormente se puede usar una película obtenida extruyendo al menos un tipo de resina seleccionada entre polietilentereftalato, polietilennaftalato, polipropilentereftalato, polibutilentereftalato y polibutilennaftalato. Estas capas de poliéster pueden estar estiradas o sin estirar. La capa de poliéster preferentemente es una lámina obtenida estirando polietilentereftalato o polietilennaftalato o conformándolo en una película.

El espesor de la capa de poliéster mencionada anteriormente, aunque no está limitado en particular, preferentemente está en el intervalo de 5  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ , más preferentemente en el intervalo de 5  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , en vista de la resistencia mecánica y la tenacidad, la resistencia al impacto y la resistencia a la perforación.

Como capa de película depositada de material inorgánico mencionada anteriormente se puede usar una película en la que una capa inorgánica se deposita sobre una película estirada. Como película estirada se puede usar una película de poliéster, una película de poliamida o una película de poliolefina estirada uniaxial o biaxialmente, por ejemplo. Para la capa inorgánica se puede usar la capa inorgánica mencionada anteriormente.

Como capa de EVOH mencionada anteriormente se puede usar una película obtenida extruyendo una resina obtenida mediante la saponificación de un copolímero de etileno-acetato de vinilo. Como capa de EVOH se puede usar cualquiera de una película estirada uniaxialmente, una película estirada biaxialmente, y una película sin estirar. No obstante, se prefiere una película estirada biaxialmente. El espesor de la capa de EVOH, aunque no está limitado en particular, preferentemente está en el intervalo de 5  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ , más preferentemente en el intervalo de 5  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , en vista de la resistencia mecánica y la tenacidad, la procesabilidad, etc.

Ejemplos del papel que se puede usar para la capa de papel mencionada anteriormente incluyen papel de estraza, papel de alta calidad, papel de Simili, papel cristal, papel pergamino, papel sintético, cartón blanco, cartón de manila, cartón de leche, papel de forro, papel marfil, etc.

La capa de poliolefina, la capa de poliamida, la capa de poliéster, la capa de película depositada de material inorgánico, la capa de EVOH y la capa de papel pueden estar laminadas a otra capa mediante un método muy conocido tal como laminación en seco, laminación húmeda, laminación fundida en caliente, etc. Por ejemplo, una película de poliolefina sin estirar, una película de poliolefina estirada, una película de poliamida sin estirar o una película de poliamida estirada se pueden laminar a otra capa (película). Además, la capa de poliolefina o la capa de poliamida se pueden formar sobre otra capa (película), por ejemplo, mediante una extrusión en un troquel con forma de T muy conocida. Entre la capa de poliolefina y la otra capa puede haber dispuesta una capa adhesiva. La capa adhesiva se puede formar usando un agente de recubrimiento de fijación, un agente adhesivo, una resina adhesiva, o similar.

65

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

De aquí en adelante se describe un método de producción del producto estratificado de barrera para gases usado en la presente invención. Según este método, el producto estratificado de barrera para gases se puede producir fácilmente. Los materiales y la estructura del producto estratificado a emplear en el método de producción de la presente invención son idénticos a los descritos anteriormente. Por tanto, en algunos casos se pueden omitir las mismas descripciones.

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

La etapa (i) es una etapa en la que se forma una capa formada de una composición que incluye el polímero (X) y el condensado hidrolizado del compuesto (L) que contiene el grupo característico hidrolizable sobre la base. La capa se forma directamente sobre la base, o se forma sobre la base mediante otra capa. El compuesto (L) incluye el compuesto (A) y el compuesto (B). Cabe señalar que la reactividad del compuesto (L) en la hidrólisis y condensación se puede controlar añadiendo un compuesto (D) que contiene un grupo carboxilo y que tiene un peso molecular de 100 o inferior al compuesto (L), de forma que el producto estratificado de barrera para gases a obtener a partir de él tenga unas buenas propiedades de barrera para gases y resistencia al agua caliente. El compuesto (D) se describirá con detalle más adelante.

El compuesto (A) y el compuesto (B), y las proporciones de estos compuestos son las mismas que se han descrito para la composición que forma la capa de barrera para gases.

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

De aquí en adelante se describe con detalle la etapa (i). Cuando se mezclan juntos el polímero que contiene ácido carboxílico y el compuesto (L) que no se ha hidrolizado y condensado, pueden reaccionar entre sí, dificultando así la aplicación de la solución (U). Por tanto, excepcionalmente se prefiere que la etapa (i) incluya las etapas de:

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

Más específicamente, el oligómero (V) obtenido por hidrolización y condensación de los compuestos (L) es al menos un compuesto que contiene un elemento metálico seleccionado entre el hidrolizado parcial de los compuestos (L), el hidrolizado total de los compuestos (L), el condensado parcialmente hidrolizado de los compuestos (L), y el condensado parcial del hidrolizado total de los compuestos (L). De aquí en adelante, dicho compuesto que contiene un elemento metálico se puede denominar como "componente basado en el compuesto (L)". La etapa (i-a), etapa (i-b), etapa (i-c), etapa (i-d) y la etapa (i-e) se describen más específicamente a continuación.

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

El compuesto (D) se añade a un compuesto que contiene elementos metálicos que incluye al menos uno seleccionado entre el compuesto (A), el hidrolizado parcial del compuesto (A), el hidrolizado total del compuesto (A), el condensado parcialmente hidrolizado del compuesto (A), y el condensado parcial del hidrolizado total del compuesto (A) (de aquí en lo sucesivo, este compuesto que contiene elementos metálicos se puede denominar en algunos casos como "componente basado en el compuesto (A)"), de manera que el compuesto (D) actúa sobre el

componente basado en el compuesto (A). Así, se proporcionan los efectos mencionados anteriormente. El método para añadir el compuesto (D) no está limitado en particular siempre que la adición se pueda llevar a cabo antes de que el componente basado en el compuesto (A) gelifique debido a las reacciones de hidrólisis y condensación. No obstante, los ejemplos preferidos del método incluyen los siguientes. En primer lugar, el compuesto (D), agua, y si fuera necesario un disolvente orgánico, se mezclan para preparar una solución acuosa del compuesto (D). A continuación se añade la solución acuosa del compuesto (D) al componente basado en el compuesto (A), produciendo así la solución (S) en la que el compuesto (D) ha actuado sobre el componente basado en el compuesto (A). Aunque no hay limitaciones en cuanto a la cantidad de agua a mezclar con el compuesto (D), la relación de [el número de moles de agua]/[el número de moles de compuesto (D)] preferentemente está en el intervalo de 25/1 a 300/1, más preferentemente en el intervalo de 50/1 a 200/1, lo más preferentemente en el intervalo de 75/1 a 150/1, con el fin de obtener una solución (S) que sea densa y uniforme.

Con respecto a la cantidad usada del compuesto (D), la relación de [el número de moles del compuesto (D)]/[el número de moles del compuesto (A)] preferentemente está en el intervalo de 0,25/1 a 30/1, más preferentemente en el intervalo de 0,5/1 a 20/1, lo más preferentemente en el intervalo de 0,75/1 a 10/1 debido a que dichos intervalos proporcionan un mejor control de la reacción del compuesto (A) y unas mejores propiedades de barrera para gases del producto estratificado de barrera para gases.

El compuesto (D) no está limitado en particular siempre que sea un compuesto que contenga un grupo carboxilo y que tenga un peso molecular de 100 o inferior. Con el fin de incrementar la probabilidad de reacción entre el compuesto (A) y el grupo funcional (F) del polímero (X) y conseguir una buena resistencia al agua caliente y buenas propiedades de barrera para gases del producto estratificado de barrera para gases, como compuesto (D) se puede usar ácido acético, ácido propiónico, ácido hexanoico, y similares, entre los que es más preferido el ácido acético.

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

En la etapa (i-c), por ejemplo, las reacciones de hidrólisis y condensación se llevan a cabo en un sistema de reacción que incluye el componente basado en el compuesto (A), el compuesto (B), un catalizador ácido, agua, y si fuera necesario, un disolvente orgánico. Para ello se puede usar la técnica que se emplea en un método de sol-gel conocido. Así, es posible obtener una solución de un compuesto que contiene elementos metálicos que incluya al menos uno seleccionado entre el componente basado en el compuesto (A), el compuesto (B), el hidrolizado parcial del compuesto (B), el hidrolizado total del compuesto (B), el condensado parcialmente hidrolizado del compuesto (B), y el condensado parcial del hidrolizado total del compuesto (B).

La reactividad del oligómero (V) se puede controlar y se puede impedir que se produzca la formación de gel en la preparación del oligómero (V) llevando a cabo la reacción en estas etapas. Por tanto, se puede impedir que se produzca la gelificación cuando el oligómero (V) se mezcla con el polímero (X).

Como catalizador ácido en la etapa (i-a) y en la etapa (i-b) se puede usar un ácido conocido. Sus ejemplos incluyen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido benzoico, ácido acético, ácido láctico, ácido butírico, ácido carbónico, ácido oxálico y ácido maleico. Entre ellos, son particularmente preferidos el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido láctico y ácido butanoico. La cantidad usada preferida del catalizador ácido varía dependiendo del tipo de ácido a usar. No obstante, con respecto a 1 mol del átomo metálico en el compuesto (L), la cantidad del catalizador ácido está preferentemente en el intervalo de  $1 \times 10^{-5}$  a 10 moles, más preferentemente en el intervalo de  $1 \times 10^{-4}$  a 5 moles, más preferentemente en el intervalo de  $5 \times 10^{-4}$  a 1 mol. Cuando la cantidad usada de catalizador ácido está en este intervalo se puede obtener el producto estratificado de barrera para gases con altas propiedades de barrera para gases.

La cantidad usada de agua en la etapa (i-a) y en la etapa (i-b) varía dependiendo del tipo de compuesto (L). No obstante, con respecto a 1 equivalente del grupo característico hidrolizable en el compuesto (L), la cantidad usada de agua está preferentemente en el intervalo de 0,05 a 10 equivalentes, más preferentemente en el intervalo de 0,1 a 5 equivalentes, lo más preferentemente en el intervalo de 0,2 a 3 equivalentes. Cuando la cantidad usada de agua está en este intervalo, el producto estratificado de barrera para gases a obtener tiene unas propiedades de barrera para gases particularmente excelentes. En la etapa (i-a) y en la etapa (i-b), en caso de usar un componente que contiene agua tal como ácido clorhídrico, se prefiere que la cantidad usada de agua se determine considerando la cantidad de agua a introducir por parte del componente.

Por otra parte, en la etapa (i-a) y en la etapa (i-b), si fuera necesario se puede usar un disolvente orgánico. El disolvente orgánico a usar no está limitado en particular, siempre que el compuesto (L) se pueda disolver en el disolvente. Por ejemplo, como disolvente orgánico se pueden usar de forma conveniente alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol y propanol normal. De forma más conveniente se puede usar un alcohol que tenga una estructura molecular del mismo tipo que el grupo alcoxi (un componente alcoxi) contenido en el compuesto (L). Específicamente, se prefiere el metanol con respecto al tetrametoxisilano, mientras que se prefiere el etanol con

respecto al tetraetoxisilano. La cantidad usada del disolvente orgánico no está limitada en particular. No obstante, la cantidad usada del disolvente orgánico preferentemente es tal que la concentración del compuesto (L) es del 1 al 90 % en peso, más preferentemente del 10 al 80 % en peso, lo más preferentemente del 10 al 60 % en peso.

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

- 15 La etapa (i-d) es una etapa de preparación de la solución (U) mezclando el polímero que contiene ácido carboxílico (= polímero (X)) con la solución (T) que contiene el oligómero (V) obtenido en la etapa (i-c). La solución (U) se puede preparar usando la solución (T), el polímero que contiene ácido carboxílico, y si fuera necesario, agua y un disolvente orgánico. Por ejemplo, es posible emplear un método de adición de la solución (T) a una solución en la que se ha disuelto el polímero que contiene ácido carboxílico y su mezcla. También es posible emplear un método de adición de una solución en la que se ha disuelto el polímero que contiene ácido carboxílico en agua o en un  
20 disolvente orgánico a la solución (T) y su mezcla. En ambos métodos, la solución (T) o la solución en la que se ha disuelto el polímero que contiene ácido carboxílico que se ha de añadir se pueden añadir de una vez, o se pueden añadir de varias veces.

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

- 35 En el polímero que contiene ácido carboxílico contenido en la solución (U), parte (por ejemplo, del 0,1 al 10 % molar) del grupo -COO- contenido en el grupo funcional (F) se puede neutralizar con un ion monovalente. El grado de neutralización del grupo funcional (F) con el ion monovalente más preferentemente está en el intervalo del 0,5 al 5 % molar, lo más preferentemente en el intervalo del 0,7 al 3 % molar debido a que se puede obtener el producto  
40 estratificado de barrera para gases que tiene una buena transparencia. Ejemplos del ion monovalente incluyen ion de amonio, ion de piridinio, ion de sodio, ion de potasio e ion de litio, entre los que se prefiere el ion de amonio.

- En vista de la estabilidad de preservación de la solución (U) y las propiedades de aplicación de la solución (U) sobre la base, la concentración del contenido sólido de la solución (U) preferentemente está en el intervalo del 3 % en peso al 20 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 4 % en peso al 15 % en peso, lo más  
45 preferentemente en el intervalo del 5 % en peso al 12 % en peso.

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

- 50 El pH de la solución (U) se puede ajustar usando un método conocido. Por ejemplo, se puede ajustar añadiendo: un compuesto ácido tal como ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido acético, ácido butanoico y sulfato de amonio; y un compuesto básico tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, trimetilamina, piridina, carbonato de sodio y acetato de sodio. En este caso, el uso de un compuesto básico que introduce un catión monovalente en la solución permite que parte del grupo carboxilo y/o grupo anhídrido de ácido  
55 carboxílico en el polímero que contiene ácido carboxílico sea neutralizado con el ion monovalente.

- Se describe la etapa (i-e). El estado de la solución de (U) preparada en la etapa (i-d) cambia con el tiempo y, finalmente, la solución (T) se convierte en una composición de gel. El tiempo requerido para la gelificación de la  
60 solución (U) depende de la composición de la solución (U). Con el fin de aplicar de manera constante la solución (U) a una base, se prefiere que la solución (U) tenga una viscosidad tal que sea estable durante un período prolongado y después se incremente gradualmente. Preferentemente, la composición de la solución (T) se ajusta de modo que la solución (U) tenga una viscosidad, medida con un viscosímetro Brookfield (viscosímetro tipo B: 60 rpm), de 1 N·s/m<sup>2</sup> o inferior (más preferentemente de 0,5 N·s/m<sup>2</sup> o inferior, en particular preferentemente de 0,2 N·s/m<sup>2</sup> o inferior), incluso después de que la solución (U) se deje reposar a 25 °C durante 2 días con respecto al tiempo de  
65 adición de toda la cantidad del componente basado en el compuesto (L). Más preferentemente, la composición de la

- solución (T) se ajusta de modo que la solución (U) tenga una viscosidad de 1 N·s/m<sup>2</sup> o inferior (más preferentemente 0,1 N·s/m<sup>2</sup> o inferior, en particular preferentemente 0,05 N·s/m<sup>2</sup> o inferior), incluso después de que la solución (U) se deje reposar a 25 °C durante 10 días. Más preferentemente, la composición de la solución (T) se ajusta de modo que la solución (U) tenga una viscosidad de 1 N·s/m<sup>2</sup> o inferior (más preferentemente 0,1 N·s/m<sup>2</sup> o inferior, en particular preferentemente 0,05 N·s/m<sup>2</sup> o inferior), incluso después de que la solución (U) se deje reposar a 50 °C durante 10 días. Cuando la viscosidad de la solución (U) está en los intervalos mencionados anteriormente, la solución (U) tiene una estabilidad de almacenamiento excelente y el producto estratificado de barrera para gases a obtener tiene, en muchos casos, mejores propiedades de barrera para gases.
- 10 Con el fin de ajustar la viscosidad de la solución (U) para que caiga dentro de los intervalos mencionados anteriormente, es posible emplear, por ejemplo, métodos de ajuste de la concentración del contenido sólido; ajuste del pH y adición de un modificador de la viscosidad tal como carboximetilcelulosa, almidón, bentonita, goma de tragacanto, estearato, alginato, metanol, etanol, n-propanol e isopropanol.
- 15 Con el fin de facilitar la aplicación de la solución (U) a la base, a la solución (U) se le puede añadir un disolvente orgánico que se puede mezclar uniformemente con la solución (U), siempre que la estabilidad de la solución (U) no se vea perjudicada. Ejemplos del disolvente orgánico que se pueden añadir incluyen: alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol e isopropanol; éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano y trioxano; cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil vinil cetona y metil isopropil cetona; glicoles tales como etilenglicol y propilenglicol; derivados de glicol tales como metil celosolva, etil celosolva y n-butil celosolva; glicerina; acetonitrilo; dimetilformamida; dimetilacetamida; dimetilsulfóxido; sulfolano; y dimetoxietano.
- 20 Siempre que los efectos de la presente invención no se vean perjudicados, la solución (U) también puede incluir, si así se desea: sales metálicas de ácidos inorgánicos tales como carbonato, clorhidrato, nitrato, hidrogenocarbonato, sulfato, hidrogenosulfato, fosfato, borato y aluminato; sales metálicas de ácidos orgánicos tales como oxalato, acetato, tartrato y estearato; complejos metálicos tales como un complejo metálico de acetilacetato, por ejemplo, acetilacetato de aluminio, un complejo metálico de ciclopentadienilo, por ejemplo, titanoceno y un complejo cianometálico; un compuesto de arcilla estratificada; un agente de reticulación; un compuesto tal como el compuesto (P) mencionado anteriormente que contiene al menos dos grupos amino, el compuesto (Q) mencionado anteriormente que contiene al menos dos grupos hidroxilo y otros compuestos poliméricos distintos; un plastificante; un antioxidante; un absorbente ultravioleta; y un retardante de la llama. Además, la solución (U) también puede contener polvo fino de un óxido metálico, polvo de sílice fina, etc.
- 25 La solución (U) preparada en la etapa (i-d) se aplica a al menos una superficie de la base en la etapa (i-e). Antes de la aplicación de la solución (U), la superficie de la base se puede tratar con un agente de recubrimiento de fijación conocido, o a la superficie de la base se le puede aplicar un adhesivo conocido. El método de aplicación de la solución (U) a la base no está limitado en particular y se puede emplear un método conocido. Ejemplos preferidos del método incluyen colada, inmersión, revestimiento con rodillo, revestimiento por grabado, serigrafía, recubrimiento inverso, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por contacto, recubrimiento con matriz, recubrimiento con varilla dosificadora, recubrimiento con cámara de raqueta y recubrimiento de cortina.
- 30 Después de la aplicación de la solución (U) a la base en la etapa (i-e), el disolvente contenido en la solución (U) se retira y así se puede obtener un producto estratificado (producto estratificado (I)) antes de la etapa de ionización. El método para retirar el disolvente no está limitado en particular y se puede usar un método conocido. Específicamente, se pueden usar individualmente o en combinación un método tal como secado por aire caliente, secado por contacto con un rodillo caliente, calentamiento por infrarrojos o calentamiento por microondas. La temperatura de secado no está limitada en particular siempre y cuando sea inferior a la temperatura de iniciación de la fluidificación de la base en al menos 15 a 20 °C, y también sea más baja que la temperatura de iniciación de la descomposición térmica del polímero que contiene ácido carboxílico en al menos 15 a 20 °C. La temperatura de secado está preferentemente en el intervalo de 70 a 200 °C, más preferentemente en el intervalo de 80 a 180 °C, lo más preferentemente en el intervalo de 90 a 160 °C. El disolvente se puede eliminar a presión normal o a presión reducida.
- 35 En el producto estratificado de barrera para gases usado en la presente invención preferentemente se forma una capa superficial formada del condensado hidrolizado del compuesto (L) sobre la superficie de la capa de barrera para gases. Además, como se ha descrito anteriormente, un espesor excesivo de la capa superficial deteriora la transparencia del producto estratificado de barrera para gases, que por tanto no es preferible. A continuación se describe un método para la formación de una capa superficial con un espesor adecuado. De acuerdo con el resultado de estudios diligentes por parte de los inventores, que se produzca o no se produzca la formación de una capa superficial y el estado de la formación de la capa superficial depende de la reactividad del condensado hidrolizado del compuesto (L), la composición del compuesto (L), el disolvente usado para la solución (U), la velocidad de secado de la solución (U) después de aplicarse a la base y similares. Por ejemplo, es posible incrementar el ángulo de contacto del agua con respecto a la superficie de la capa de barrera para gases (es decir, formar una capa superficial adecuada) midiendo el ángulo de contacto e incrementando el tiempo de reacción en la etapa (i-a) y en la etapa (i-c) con la condición de que el ángulo de contacto esté por debajo del intervalo predeterminado mencionado anteriormente. Por el contrario, cuando el ángulo de contacto supera el intervalo
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

predeterminado, el tiempo de reacción en la etapa (i-a) y en la etapa (i-c) se debería acortar, reduciendo así el ángulo de contacto.

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

15 La solución (IW) se puede preparar disolviendo, en un disolvente, un compuesto (compuesto metálico polivalente) que libera el ion metálico con una valencia de al menos dos tras su disolución. El disolvente a usar para la preparación de la solución (IW) es, de forma deseable, agua, pero puede ser una mezcla de agua y un disolvente orgánico que se puede mezclar con agua. Ejemplos de dicho disolvente orgánico incluyen: alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol e isopropanol; éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano y trioxano; cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil vinil cetona y metil isopropil cetona; glicoles tales como etilenglicol y propilenglicol; derivados de glicol tales como metil celosolva, etil celosolva y n-butil celosolva; glicerina; acetonitrilo; 20 dimetilformamida; dimetilacetamida; dimetilsulfóxido; sulfolano; y dimetoxietano.

25 Como compuesto metálico polivalente es posible usar un compuesto que libere el ion metálico (es decir, el ion metálico con una valencia de al menos dos), que se ha ilustrado en relación con el producto estratificado de barrera para gases usado en la presente invención. Sus ejemplos incluyen: acetato de calcio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, cloruro de calcio, nitrato de calcio, carbonato de calcio, acetato de magnesio, hidróxido de magnesio, cloruro de magnesio, carbonato de magnesio, acetato de hierro (II), cloruro de hierro (II), acetato de hierro (III), cloruro de hierro (III), acetato de cinc, cloruro de cinc, acetato de cobre (II), acetato de cobre (III), acetato de plomo, acetato de mercurio (II), acetato de bario, acetato de circonio, cloruro de bario, sulfato de bario, sulfato de níquel, sulfato de plomo, cloruro de circonio, nitrato de circonio, sulfato de aluminio, alumbre de potasio ( $KAl(SO_4)_2$ ) y sulfato de titanio (IV). Se puede usar sólo uno de los compuestos metálicos polivalentes o se pueden usar dos o más de ellos en combinación. Ejemplos preferidos del compuesto metálico polivalente incluyen acetato de calcio, hidróxido de calcio, acetato de magnesio y acetato de cinc. Estos compuestos metálicos polivalentes se pueden usar en forma de hidrato.

35 La concentración del compuesto metálico polivalente en la solución (IW) no está limitada en particular, pero preferentemente está en el intervalo del  $5 \times 10^{-4}$  % en peso al 50 % en peso, más preferentemente en el intervalo del  $1 \times 10^{-2}$  % en peso al 30 % en peso, lo más preferentemente en el intervalo del 1 % en peso al 20 % en peso.

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

45 De forma deseable, después de que el producto estratificado (I) se ponga en contacto con la solución (IW), el disolvente residual se retira en el producto estratificado. El método para eliminar el disolvente no está limitado en particular. Se puede usar un método conocido. Específicamente, se puede usar individualmente uno de los métodos de secado, tales como secado por aire caliente, secado por contacto con un rodillo caliente, calentamiento por infrarrojos y calentamiento por microondas, o se pueden usar en combinación dos o más de ellos. La temperatura a la que se retira el disolvente no está limitada en particular siempre que sea más baja que la temperatura de iniciación de la fluidificación de la base en al menos 15 a 20 °C, y también sea más baja que la temperatura de iniciación de la descomposición térmica del polímero que contiene ácido carboxílico en al menos 15 a 20 °C. La temperatura de secado está preferentemente en el intervalo de 40 a 200 °C, más preferentemente en el intervalo de 60 a 150 °C, lo más preferentemente en el intervalo de 80 a 130 °C. El disolvente se puede eliminar a presión normal o a presión reducida.

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

65 El método de producción de la presente invención además puede incluir una etapa de tratamiento térmico de la capa formada en la etapa (i) a una temperatura de 120 a 240 °C, después de la etapa (i) y antes y/o después de la etapa (ii). Es decir, el producto estratificado (I) o (II) se puede tratar por calor. El tratamiento térmico se puede llevar a cabo en cualquier fase después de que el disolvente de la solución (U) aplicada se haya eliminado casi por completo. Sin

embargo, se puede conseguir el producto estratificado de barrera para gases con una buena apariencia superficial mediante el tratamiento por calor del producto estratificado antes de que se someta a la etapa de ionización (es decir, el producto estratificado (I)). La temperatura del tratamiento térmico preferentemente está en el intervalo de 120 °C a 240 °C, más preferentemente en el intervalo de 140 °C a 240 °C, lo más preferentemente en el intervalo de 160 °C a 220 °C. El tratamiento térmico se puede llevar a cabo en una atmósfera de aire, nitrógeno, argón, etc.

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

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

La superficie de la base se puede someter a un tratamiento (tal como un tratamiento con un agente de recubrimiento de fijación, o recubrimiento con un adhesivo) antes de la aplicación de la solución (U) con el fin de depositar la capa adhesiva (H) entre la base y la capa de barrera para gases. En este caso, se prefiere llevar a cabo un proceso de envejecimiento para permitir que la base con la solución (U) aplicada sobre ella permanezca en reposo a una temperatura relativamente baja durante un largo tiempo después de la etapa (i) (la aplicación de la solución (U)) pero antes del tratamiento térmico mencionado anteriormente y de la etapa (ii) (etapa de ionización). La temperatura del proceso de envejecimiento está preferentemente en el intervalo de 30 a 200 °C, más preferentemente en el intervalo de 30 a 150 °C, lo más preferentemente en el intervalo de 30 a 120 °C. La duración del proceso de envejecimiento está preferentemente en el intervalo de 0,5 a 10 días, más preferentemente en el intervalo de 1 a 7 días, lo más preferentemente en el intervalo de 1 a 5 días. La capacidad de adhesión entre la base y la capa de barrera para gases se mejora aún más debido a dicho proceso de envejecimiento. Además se prefiere que el tratamiento térmico mencionado anteriormente (tratamiento térmico de 120 °C a 240 °C) se lleve a cabo después de este proceso de envejecimiento.

La bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación se puede formar, por ejemplo, mediante la formación del producto estratificado de barrera para gases mencionado anteriormente en una bolsa con una máquina de llenado de una bolsa vertical.

La bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación tiene altas propiedades de barrera para el oxígeno. Además, es menos probable que las propiedades de barrera para el oxígeno de la bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación se deterioren debido al transporte y la esterilización por calor tal como esterilización por ebullición y esterilización en autoclave. Además, la bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación no presenta efectos adversos sobre el medio ambiente en el momento de su eliminación. Además, el contenido de la bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación se puede inspeccionar fácilmente.

Ejemplos del contenido de la bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación incluyen salsas tales como salsa de tomate y salsa de carne, alimentos procesados como curry rojo y sopa, kétchup, mayonesa, pasta de rábano verde picante, mostaza, aliños, dieta líquida para lactantes, etc., alimentos para mascotas, arroz, yogurt, frutas en almíbar, gelatina de fruta, miso, zenzai, etc. En particular, la bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación se usa preferentemente para el envasado de un alimento viscoso con un peso de 1 kg o superior, que se somete a esterilización en autoclave a alta temperatura durante un período prolongado.

La bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación puede tener un espesor total de la capa(s) de barrera para gases de 1  $\mu\text{m}$  o inferior, y una permeabilidad al oxígeno antes del autoclavado de 1,0  $\text{cm}^3/(\text{m}^2\text{-día-atm})$  o inferior. Además, la bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación puede tener un espesor total de la capa(s) de barrera para gases de 1  $\mu\text{m}$  o inferior, y una permeabilidad al oxígeno después del autoclavado a 135 °C durante 60 minutos de 1,5  $\text{cm}^3/(\text{m}^2\text{-día-atm})$  o inferior. Las condiciones de medición de la permeabilidad al oxígeno se describirán en los EJEMPLOS.

La cubierta de la presente invención se puede formar, por ejemplo, cortando el producto estratificado de barrera para gases mencionado anteriormente con una forma específica.

La cubierta de la presente invención tiene altas propiedades de barrera para el oxígeno, y sus propiedades de barrera para el oxígeno no dependen de la humedad. Además, suprime el deterioro de las propiedades de barrera para el oxígeno que resultan del transporte o la esterilización por calor tal como la esterilización por ebullición y esterilización en autoclave. Además, la cubierta de la presente invención presenta menos efectos adversos para el medio ambiente. La cubierta de la presente invención se puede usar como cubierta para un contenedor recubierto con un contenido tal como alimentos procesados de carne, por ejemplo, y judías cocidas, verduras silvestres,

alimentos procesados de productos del mar, dieta líquida para lactantes, etc., alimento para mascotas, arroz, yogurt, frutas en almíbar, gelatina de fruta, pudín, miso, zenzai, etc. La cubierta de la presente invención puede prevenir la alteración del contenido durante un largo período. La cubierta de la presente invención se puede usar adecuadamente como cubierta para un contenedor recubierto, por ejemplo, de alimentos procesados de carne o de alimentos para mascotas que de vez en cuando se someten a esterilización en autoclave a alta temperatura durante un período prolongado.

La cubierta del contenedor de la presente invención puede tener un espesor total de la capa(s) de barrera para gases de  $1\ \mu\text{m}$  o inferior, y una permeabilidad al oxígeno antes del autoclavado de  $0,7\ \text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm})$  o inferior. Además, la cubierta del contenedor de la presente invención puede tener un espesor total de la capa(s) de barrera para gases de  $1\ \mu\text{m}$  o inferior, y una permeabilidad al oxígeno después del autoclavado a  $135\ ^\circ\text{C}$  durante 60 minutos de  $1,1\ \text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm})$  o inferior. Las condiciones de medición de la permeabilidad del oxígeno se describirán en los EJEMPLOS.

La bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación se puede producir formando el producto estratificado de barrera para gases mencionado anteriormente en una bolsa usando un método convencional de formación de bolsas. La forma y el tamaño de la bolsa de envasado al vacío se seleccionan en correspondencia con el uso previsto. Como ejemplo típico, en primer lugar se apilan juntas dos piezas de productos rectangulares estratificados de barrera para gases, y a continuación tres lados de sus bordes exteriores se sellan por calor para formar una bolsa. A continuación, se llena de contenido, y posteriormente el interior de la bolsa de envasado se desgasifica, seguido de sellado por calor del último lado. Así, se puede obtener la bolsa de envasado al vacío.

La bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación suprime el deterioro de las propiedades de barrera para el oxígeno que resultan de la deformación de la bolsa de envasado, tal como flexión, plegado, estiramiento, etc. en el envasado al vacío. Además, la bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación suprime el deterioro de las propiedades de barrera para el oxígeno que resultan de la deformación tal como el estiramiento y plegado en la esterilización por calor que se realiza después del envasado al vacío. Por tanto, la bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación presenta unas propiedades de barrera para el oxígeno excelentes aún después del envasado al vacío y la esterilización por calor. Además, es posible comprobar el estado del contenido durante el uso de la bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación. Los efectos ventajosos de la bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación sobre los materiales de barrera convencionales son significativos cuando el contenido incluye un contenido sólido. Ejemplos de dicho contenido incluyen maíz en mazorca, brotes de bambú, patatas, pepinillos, té, cacahuets, judías, granos de café, queso, carne, hamburguesas, salchichas, pescado y productos de confitería. La bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación también se puede usar para una aplicación en la que los alimentos que incluyen contenido sólido se envasan al vacío y se someten a esterilización por calor.

La bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación puede tener un espesor total de la capa(s) de barrera para gases de  $1\ \mu\text{m}$  o inferior, y una permeabilidad al oxígeno antes del autoclavado de  $0,8\ \text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm})$  o inferior. Además, la bolsa de envasado al vacío de la presente divulgación puede tener un espesor total de la capa(s) de barrera para gases de  $1\ \mu\text{m}$  o inferior, y una permeabilidad al oxígeno después del autoclavado a  $135\ ^\circ\text{C}$  durante 60 minutos de  $1,0\ \text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm})$  o inferior. Las condiciones de medición de la permeabilidad del oxígeno se describirán en los EJEMPLOS.

### Ejemplos

De aquí en adelante se describe con mayor detalle la presente invención con referencia a los ejemplos. No obstante, la presente invención no está limitada a estos ejemplos. En los ejemplos siguientes, hay casos en los que únicamente se indica el nombre del material y se omite el término "capa" en la descripción de la estructura de capa de un producto estratificado. En los ejemplos, se divulga la producción de bolsas selladas de llenado vertical y bolsas de envasado al vacío. No obstante, estos productos formados no son parte de la presente invención.

<Producción y evaluación de los productos estratificados de barrera para gases y los laminados>

Se produjeron y se evaluaron los productos estratificados de barrera para gases y los laminados mencionados a continuación. La evaluación se llevó a cabo usando los siguientes métodos (1) a (9).

(1) Propiedades de barrera para el oxígeno antes del autoclavado

La permeabilidad al oxígeno se midió usando un medidor de la permeabilidad al oxígeno ("MOCON OX-TRAN 2/20", fabricado por Modern Controls, Inc.). La permeabilidad al oxígeno ( $\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm})$ ) se midió a unas condiciones de temperatura de  $20\ ^\circ\text{C}$ , una presión de oxígeno de 1 atm y una presión del gas portador de 1 atm. Como gas portador se usó nitrógeno gaseoso que contiene el 2 % en volumen de hidrógeno gaseoso. En ese momento, la humedad se ajustó a una humedad relativa del 85 %, y la humedad en la parte del suministro de oxígeno era idéntica a la de la parte del gas portador. En el caso del producto estratificado en el que la capa de barrera para gases se formó sólo sobre una superficie de la base, el producto estratificado se colocó de manera que la capa de barrera para gases quedaba orientada hacia el lado del suministro de oxígeno mientras que la base quedaba orientada hacia el lado del

gas portador.

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

- 5 En primer lugar, el producto estratificado se cortó en 30 cm × 21 cm. A continuación, el producto estratificado y cortado se estiró al 10 % en una atmósfera de 23 °C y 50 % de humedad relativa usando un dispositivo de estiramiento manual, que se mantuvo durante 5 minutos en el estado estirado. A continuación, se midió la permeabilidad al oxígeno de la misma manera que anteriormente.

10 (3) Ángulo de contacto

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

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

25 El producto estratificado se sometió a acondicionamiento en humedad en una atmósfera a una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del 50 % durante 24 horas. A continuación, el producto estratificado se cortó en 15 cm × 25 mm en la dirección MD y en la dirección TD. La resistencia a la tracción y la elongación, y el módulo de Young del producto estratificado cortado de esta forma se midieron en una atmósfera a una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del 50 % usando un método de acuerdo a las JIS-R3257.

(5) Relación de contracción térmica en seco

30 El producto estratificado se cortó en 10 cm × 10 cm, y se midió su longitud en MD y TD con un calibre deslizante. El producto estratificado se dejó reposar en un secador para que se calentase a 80 °C durante 5 minutos, y a continuación se midió su longitud en MD y TD después del calentamiento. A continuación, se calcula la relación de contracción térmica en seco (%) a partir de la siguiente Fórmula:

$$35 \quad \text{Relación de contracción térmica en seco (\%)} = 100 \times (l_b - l_a / l_b)$$

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

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

40 <Cálculo del grado de ionización usando FT-IR>

45 Ácido poliacrílico con un peso molecular medio en número de 150.000 se disolvió en agua destilada, y el grupo carboxilo se neutralizó con una cantidad predeterminada de hidróxido de sodio. La solución acuosa resultante del producto neutralizado del ácido poliacrílico se aplicó a una base con el mismo espesor que la capa de barrera para gases del producto estratificado para el que se debía determinar el grado de ionización, seguido de secado. La base usada en la presente invención era una película de poliamida estirada (con un espesor de 15 µm, EMBLEM ON-BC (nombre del producto), fabricado por Unitika Ltd., que de aquí en adelante se puede abreviar como "OPA") que tiene una superficie recubierta con un agente de recubrimiento de fijación de dos componentes (TAKELAC 626 (nombre del producto) y TAKENATE A50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc., que de aquí en adelante se puede abreviar como "AC"). Por lo tanto, se produjeron muestras patrón del producto estratificado (la capa formada del producto neutralizado de ácido poliacrílico/AC/OPA). Los grados de neutralización del grupo carboxilo de las muestras patrón fueron del 0, 25, 50, 75, 80, y 90 % molar. Con respecto a estas muestras, el espectro de absorción de infrarrojos se midió usando un espectrofotómetro de infrarrojos por transformada de Fourier (Spectrum One, fabricado por PerkinElmer, Inc.) en el modo de ATR (reflexión total atenuada). A continuación, se calcula la relación de la absorbancia máxima a partir de los dos picos atribuidos a la vibración de tensión del C=O contenido en la capa formada del producto neutralizado de ácido poliacrílico, es decir, el pico observado en el intervalo de 1600 cm<sup>-1</sup> a 1850 cm<sup>-1</sup> y el pico observado en el intervalo de 1500 cm<sup>-1</sup> a 1600 cm<sup>-1</sup>. Usando la relación calculada y el grado de ionización de cada muestra patrón, se representó gráficamente una curva patrón 1.

60 Los picos de la vibración de tensión del C=O en la capa de barrera para gases se midieron usando un espectrofotómetro de infrarrojos por transformada de Fourier (Spectrum One, fabricado por PerkinElmer, Inc.) en el modo de ATR (reflexión total atenuada) para el producto estratificado que usa una película de poliamida estirada (OPA) como base. El pico atribuido a la vibración de tensión del C=O del grupo carboxilo en el polímero que contiene ácido carboxílico antes de la ionización se observó en el intervalo de 1600 cm<sup>-1</sup> a 1850 cm<sup>-1</sup>. Además, la vibración de tensión de C=O del grupo carboxilo después de la ionización se observó en el intervalo de 1500 cm<sup>-1</sup> y

1600  $\text{cm}^{-1}$ . A continuación, se calcula la relación entre ellos a partir de la absorbancia máxima en los respectivos intervalos. Posteriormente, se determinó el grado de ionización usando la relación y la curva patrón 1 que se ha mencionado anteriormente.

#### 5 <Cálculo del grado de ionización mediante fluorescencia por rayos X>

Se fabricaron muestras patrón que tienen cada una un grado de ionización diferente para el producto estratificado que usa el OPA mencionado anteriormente como base, de acuerdo con los resultados de las mediciones de FT-IR. Específicamente, se fabricaron 11 tipos de muestras patrón cada una que tiene un grado de ionización que diferente (ion: ion de calcio) en aproximadamente un 10 % molar que varía del 0 al 100 % molar. Para cada muestra, se midió la intensidad de fluorescencia por rayos X del calcio elemental usando un espectrómetro de fluorescencia por rayos X de dispersión de longitud de onda (ZSX Mini II, fabricado por Rigaku Corporation) y se representó gráficamente la curva patrón 2 a partir del grado de ionización determinado previamente usando FT-IR. Se calculó el grado de ionización con los iones de calcio usando la curva patrón 2 obtenida de este modo para cada uno de los productos estratificados que habían sido fabricados en diversas condiciones.

También en los casos en los que se usan otros metales (tales como iones de magnesio, iones de cinc, etc.) para la ionización, se empleó el mismo método que anteriormente para trazar la curva patrón 2 para calcular el grado de ionización.

También para productos estratificados que usan una base distinta de OPA (tal como PET), se usa la curva patrón 2 obtenida de la medición de la intensidad de fluorescencia por rayos X para calcular el grado de ionización.

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

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

#### 30 (8) Propiedades de barrera para el oxígeno después del autoclavado

Se fabricaron dos piezas de laminado (tamaño: 12 cm × 12 cm). A continuación, las dos piezas se apilaron juntas para que en el interior estuviera presente cada película de polipropileno sin estirar (RXC-18 (nombre del producto), con un espesor de 50  $\mu\text{m}$ , fabricado por TOHCELLO Co., LTD., que en lo sucesivo se puede abreviar como "CPP"), y los tres lados del laminado se sellaron térmicamente con 5 mm desde cada borde. Se vertieron 80 g de agua destilada entre las dos piezas de laminado que se habían sellado térmicamente y a continuación el cuarto lado restante se selló térmicamente de la misma forma. Así, se produjo una bolsa que contiene agua destilada en su interior.

A continuación, la bolsa se puso en un esterilizador autoclave (Flavor Ace RCS-60, fabricado por HISAKA WORKS, LTD.) para someterlo a autoclavado a 120 °C y 0,15 MPa durante 30 minutos. Después del autoclavado, se detuvo el calentamiento. La bolsa se extrajo del esterilizador autoclave en el momento en que la temperatura en el interior del esterilizador autoclave alcanzó los 60 °C. A continuación, la bolsa se dejó reposar en una sala a 20 °C y una humedad relativa del 65 % durante 1 hora. Posteriormente, las porciones selladas térmicamente se cortaron con tijeras, y el laminado se puso en ligero contacto con una toalla de papel para retirar el agua que permanecía sobre su superficie. A continuación, la bolsa se dejó reposar en un desecador que se había ajustado a 20 °C y una humedad relativa del 85 % durante al menos un día. Las propiedades de barrera para el oxígeno después del autoclavado se evaluaron midiendo la permeabilidad al oxígeno del laminado que se había sometido al autoclavado de esta forma.

La permeabilidad al oxígeno se midió usando un medidor de la permeabilidad al oxígeno ("MOCON OX-TRAN 2/20", fabricado por Modern Controls, Inc.). Específicamente, el producto estratificado se colocó en su interior de manera que la capa de barrera para gases quedaba orientada hacia el lado del suministro de oxígeno mientras que la CPP quedaba orientada hacia el lado del gas portador. A continuación, se midió la permeabilidad al oxígeno ( $\text{cm}^3/(\text{m}^2\text{-día-atm})$ ) en una atmósfera a una temperatura de 20 °C, una humedad relativa en el lado del suministro de oxígeno del 85 %, una humedad relativa en el lado del gas portador del 85 %, una presión de oxígeno de 1 atm y una presión del gas portador de 1 atm.

#### 60 (9) Apariencia después del autoclavado

En primer lugar, se produjo una bolsa de la misma forma que aquella usada para determinar las propiedades de barrera para el oxígeno después de autoclavado. Esta bolsa se sometió a autoclavado a 135 °C y 0,25 MPa durante 60 minutos. Después del autoclavado, se detuvo el calentamiento. La bolsa se extrajo del esterilizador autoclave en el momento en que la temperatura en el interior del esterilizador autoclave alcanzó los 60 °C. A continuación, la bolsa se dejó reposar en una sala a 20 °C y una humedad relativa del 65 % durante 1 hora. A continuación, se observó la apariencia y se determinó como "muy buena (S)" en caso de no observar turbidez como antes del

autoclavado, "buena (A)" en caso de observar una ligera turbidez pero sin problemas de uso práctico, y "mala (B)" en caso de observar turbidez evidente en comparación con antes del autoclavado.

<Producto estratificado (1)>

5  
 10 Ácido poliacrílico (PAA) con un peso molecular medio en número de 150.000 se disolvió en agua destilada, y de ese modo se obtuvo una solución acuosa de PAA con una concentración de contenido sólido del 13 % en peso. Posteriormente, se añadió una solución acuosa de amoníaco al 13 % a esta solución acuosa de PAA de modo que debería neutralizarse el 1 % molar del grupo carboxilo en el PAA. De este modo, se obtuvo una solución acuosa de un producto parcialmente neutralizado de PAA.

15 60 partes en peso de ácido acético y 1800 partes en peso de agua destilada se mezclaron para producir una solución acuosa de ácido acético, a la que se le añadieron 204 partes en peso de isopropóxido de aluminio (AIP) (AIP/ácido acético/agua destilada = 1/1/100 (relación molar)) con agitación. A continuación, se calentó a 80 °C durante 1 hora. De este modo, se obtuvo una solución acuosa de AIP (S1) con una concentración del 9,88 % en peso.

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

30 Por otra parte, una película de polietilentereftalato estirado (con un espesor de 12 µm, Lumirror P60 (nombre del producto), fabricado por Toray Industries, Inc., que de aquí en adelante se puede abreviar como "PET") se recubrió con un agente de recubrimiento de fijación de dos componentes (1 parte en peso de TAKELAC A-626 (nombre del producto) y 2 partes en peso de TAKENATE A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.) que había sido disuelto en 67 partes en peso de acetato de etilo, seguido de secado. Por lo tanto, se produce una base (AC (0,1 µm)/PET (12 µm)) que tiene una capa de recubrimiento de fijación. Esta capa de recubrimiento de fijación de la base se recubrió con la solución mixta (U1) usando una barra aplicadora hasta un espesor de 0,4 µm después del secado. Esto se secó a 120 °C durante 5 minutos. Posteriormente, la superficie opuesta de la base también se recubrió de la misma manera. El producto estratificado resultante se envejeció a 40 °C durante 3 días. A continuación, el producto estratificado se sometió a tratamiento térmico a 180 °C durante 5 minutos usando un secador. A continuación, el producto estratificado se sumergió en una solución acuosa al 2 % en peso de acetato de calcio (85 °C) durante 12 segundos, y después se secó a 110 °C durante 1 minuto. Así, se obtuvo un producto estratificado (1) que tiene una estructura de capa de barrera para gases (0,4 µm)/AC (0,1 µm)/PET (12 µm)/AC (0,1 µm)/capa de barrera para gases (0,4 µm).

45 <Producto estratificado (2)>

50 Una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP se prepararon de la misma manera que para el producto estratificado (1). Posteriormente, se preparó una solución mixta (U2) de manera que la relación molar de Al/Si era de 30,1/69,9, y la relación ponderal de [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 25,5/74,5. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol, y se le añadieron 293 partes en peso de una solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S2). Posteriormente, se le añadieron 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la cantidad de agua debe ser de 1,95 equivalentes molares con respecto al TMOS. A continuación, la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 1 hora. De este modo, se obtuvo una solución mixta (T2). Posteriormente, la solución mixta (T2) se diluyó con 850 partes en peso de agua destilada y 405 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente 607 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. Por lo tanto, se obtuvo la solución mixta (U2) con una concentración de contenido sólido del 5 % en peso.

60 Usando la solución mixta (U2), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (2).

65

## &lt;Producto estratificado (3)&gt;

Una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP se prepararon de la misma manera que para el producto estratificado (1). Se preparó una solución mixta (U3), mientras que sólo se modificó el tiempo de reacción.

Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol, y se le añadieron 8,5 partes en peso de una solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S3). Posteriormente, se le añadieron 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la cantidad de agua debe ser de 1,95 equivalentes molares con respecto al TMOS. A continuación, la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De este modo, se obtuvo una solución mixta (T3). Posteriormente, la solución mixta (T3) se diluyó con 425 partes en peso de agua destilada y 222 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente 228 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. Por lo tanto, se obtuvo la solución mixta (U3) con una concentración de contenido sólido del 5 % en peso. Usando la solución mixta (U3), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (3).

## &lt;Producto estratificado (4)&gt;

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

Usando la solución mixta (U4), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (4).

## &lt;Producto estratificado (5)&gt;

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

Usando la solución mixta (U5), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (5).

## &lt;Producto estratificado (6)&gt;

Una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP se prepararon de la misma manera que para el producto estratificado (1). A continuación, se preparó una solución mixta (U6) a la misma relación de material de partida que para el producto estratificado (3) excepto por que la relación ponderal de [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] se ajustó a 30,2/69,8. Específicamente, en primer lugar, se preparó una solución mixta (T6) con la misma composición y de la misma manera que para la solución mixta (T3) del producto estratificado (3). A continuación, la solución mixta (T6) se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente 354 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. Por lo tanto, se obtuvo la solución mixta (U6) con una concentración de contenido sólido del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U6), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (6).

<Producto estratificado (7)>

5 Una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP se prepararon de la misma manera que para el producto estratificado (1). A continuación, se preparó una solución mixta (U7) a la misma relación de material de partida que para el producto estratificado (6) excepto por que la relación molar de Al/Si se ajustó a 1,9/98,1. Específicamente, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol, y se le añadieron 13,2 partes en peso de una solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S7).  
10 Posteriormente, se le añadieron 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la cantidad de agua debe ser de 1,95 equivalentes molares con respecto al TMOS. A continuación, la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De este modo, se obtuvo una solución mixta (T7). Posteriormente, se obtuvo la solución mixta (U7) con una concentración de contenido sólido del 5 % en peso con la misma composición y de la misma manera que para el producto estratificado (6).  
15

Usando la solución mixta (U7), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (7).

20 <Producto estratificado (8)>

Una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP se prepararon de la misma manera que para el producto estratificado (1). A continuación, se preparó una solución mixta (U8) a la misma relación de material de partida que para el producto estratificado (6) excepto por que la relación molar de Al/Si se ajustó a 2,8/97,2. Específicamente, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol, y se le añadieron 19,8 partes en peso de una solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S8).  
25 Posteriormente, se le añadieron 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la cantidad de agua debe ser de 1,95 equivalentes molares con respecto al TMOS. A continuación, la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De este modo, se obtuvo una solución mixta (T8). Posteriormente, se obtuvo la solución mixta (U8) con una concentración de contenido sólido del 5 % en peso con la misma composición y de la misma manera que para el producto estratificado (6).  
30

35 Usando la solución mixta (U8), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (8).

<Producto estratificado (9)>

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

55 Usando la solución mixta (U9), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (9).

<Producto estratificado (10)>

60 Una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP se prepararon de la misma manera que para el producto estratificado (1). A continuación, se preparó una solución mixta (U10) de manera que la relación molar de Al/Si era de 0,1/99,9 y la relación ponderal de [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 80,0/20,0. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol, y se le añadieron 0,7 partes en peso de una solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S10). Posteriormente, se le añadieron 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la cantidad de agua debe ser de 1,95  
65

equivalentes molares con respecto al TMOS. A continuación, la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De este modo, se obtuvo una solución mixta (T10). Posteriormente, la solución mixta (T10) se diluyó con 212 partes en peso de agua destilada y 131 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente 38 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. Por lo tanto, se obtuvo la solución mixta (U10) con una concentración de contenido sólido del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U10), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (10).

<Producto estratificado (11)>

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

Usando la solución mixta (U11), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (11).

<Producto estratificado (12)>

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

Usando la solución mixta (U12), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (12).

<Producto estratificado (13)>

Una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP se prepararon de la misma manera que para el producto estratificado (1). A continuación, se preparó una solución mixta (U13) de manera que la relación molar de Al/Si era de 3,0/97,0 y la relación ponderal de [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 20,0/80,0. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol, y se le añadieron 20,8 partes en peso de una solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S13). Posteriormente, se le añadieron 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la cantidad de agua debe ser de 1,95 equivalentes molares con respecto al TMOS. A continuación, la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De este modo, se obtuvo una solución mixta (T13). Posteriormente, la solución mixta (T13) se diluyó con 868 partes en peso de agua destilada y 412 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente 623 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. Por lo tanto, se obtuvo la solución mixta (U13) con una concentración de contenido sólido del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U13), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (13).

## &lt;Producto estratificado (14)&gt;

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

Usando la solución mixta (U14), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (14).

## 20 &lt;Producto estratificado (15)&gt;

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

Usando la solución mixta (U15), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (15).

## 40 &lt;Producto estratificado (16)&gt;

Una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP se prepararon de la misma manera que para el producto estratificado (1). A continuación, se preparó una solución mixta (U16) de manera que la relación molar de Al/Si era de 2,9/97,1, y la relación ponderal de [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 10,2/89,8. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol, y se le añadieron 20,3 partes en peso de una solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S16). Posteriormente, se le añadieron 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la cantidad de agua debe ser de 1,95 equivalentes molares con respecto al TMOS. A continuación, la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De este modo, se obtuvo una solución mixta (T16). Posteriormente, la solución mixta (T16) se diluyó con 1700 partes en peso de agua destilada y 769 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente 1366 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. Por lo tanto, se obtuvo la solución mixta (U13) con una concentración de contenido sólido del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U16), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (16).

## 60 &lt;Producto estratificado (17)&gt;

Una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP se prepararon de la misma manera que para el producto estratificado (1). A continuación, se preparó una solución mixta (U17) de manera que la relación molar de Al/Si era de 3,0/97,0 y la relación ponderal de [el componente inorgánico derivado de TMOS y AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 90,2/9,8. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 50 partes en peso de TMOS en 50 partes en peso de metanol, y se le añadieron 21,3 partes en peso de una solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S17). Posteriormente, se le añadieron 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la cantidad de agua debe ser de 1,95

equivalentes molares con respecto al TMOS. A continuación, la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De este modo, se obtuvo una solución mixta (T17). Posteriormente, la solución mixta (T17) se diluyó con 189 partes en peso de agua destilada y 121 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente 17 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. Por lo tanto, se obtuvo la solución mixta (U17) con una concentración de contenido sólido del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U17), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (17).

<Producto estratificado (18)>

Una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP se prepararon de la misma manera que para el producto estratificado (1). Posteriormente, se preparó una solución mixta (U18) de manera que la relación molar de TMOS/gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMOS) era 99,5/0,5, la relación molar de Al/Si era de 2,8/97,2, y la relación ponderal de [el componente inorgánico derivado de TMOS, AIP y GPTMOS]/[el componente orgánico de GPTMOS y el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 30,5/69,5. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 49,6 partes en peso de TMOS y 0,4 partes en peso de GPTMOS en 50 partes en peso de metanol, y se le añadieron 19,6 partes en peso de una solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S18) que se habían preparado de la misma manera que para el producto estratificado (1). A continuación, se añadieron 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,2 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la cantidad de agua debe ser de 1,95 equivalentes molares con respecto al total de TMOS y GPTMOS. A continuación, la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De este modo, se obtuvo una solución mixta (T18). Posteriormente, la solución mixta (T18) se diluyó con 566 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente 352 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. Por lo tanto, se obtuvo la solución mixta (U18) con una concentración de contenido sólido del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U18), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (18).

<Producto estratificado (19)>

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

Usando la solución mixta (U19), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (19).

<Producto estratificado (20)>

Una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP se prepararon de la misma manera que para el producto estratificado (1). Posteriormente, se preparó una solución mixta (U20) de manera que la relación molar de TMOS/GPTMOS era de 89,9/10,1, la relación molar de Al/Si era de 3,1/96,9, y la relación ponderal de [el componente inorgánico derivado de TMOS, AIP y GPTMOS]/[el componente orgánico de GPTMOS y el producto parcialmente neutralizado de PAA] era de 31,5/68,5. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 42,6 partes en peso de TMOS y 7,4 partes en peso de GPTMOS en 50 partes en peso de metanol, y se le añadieron 20,6 partes en peso de una solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S20). A continuación, se añadieron 3,2 partes en peso de agua destilada y 7,8 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la cantidad de agua debe ser de 1,95 equivalentes molares con respecto al total de TMOS y GPTMOS. A continuación, la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De este modo, se obtuvo una solución mixta (T20). Posteriormente, la solución mixta (T20) se diluyó con 542 partes en peso de agua destilada y 302 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente 293 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. Por lo tanto, se obtuvo la solución mixta (U20) con una concentración de contenido sólido del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U20), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (20).

<Producto estratificado (21)>

5 Se obtuvo una solución mixta (U21) a la misma relación de material de partida que para el producto estratificado (18) excepto por que la relación molar de TMOS/GPTMOS se ajustó a 98,0/2,0. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 48,5 partes en peso de TMOS y 1,5 partes en peso de GPTMOS en 50 partes en peso de metanol, y se le añadieron 19,2 partes en peso de una solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S21). A continuación, se  
10 añadieron 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,1 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la cantidad de agua debe ser de 1,95 equivalentes molares con respecto al total de TMOS y GPTMOS. A continuación, la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De este modo, se obtuvo una solución mixta (T21). Posteriormente, la solución mixta (T21) se diluyó con 562 partes en peso de agua destilada y 285 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente 345 partes en peso de  
15 la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. Por lo tanto, se obtuvo la solución mixta (U21) con una concentración de contenido sólido del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U21), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (21).

20 <Producto estratificado (22)>

Se obtuvo una solución mixta (U22) a la misma relación de material de partida que para el producto estratificado (18) excepto por que la relación molar de TMOS/GPTMOS se ajustó a 99,9/0,1. Específicamente, en primer lugar, se  
25 disolvieron 49,9 partes en peso de TMOS y 0,1 partes en peso de GPTMOS en 50 partes en peso de metanol, y se le añadieron 21,0 partes en peso de una solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S22). A continuación, se añadieron 3,3 partes en peso de agua destilada y 8,1 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la cantidad de agua debe ser de 1,95 equivalentes molares con respecto al total de TMOS y GPTMOS. A continuación,  
30 la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De este modo, se obtuvo una solución mixta (T22). Posteriormente, la solución mixta (T22) se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente 354 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. Por lo tanto, se obtuvo la solución mixta (U22) con una concentración de contenido sólido del 5 % en peso.

35 Usando la solución mixta (U22), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (22).

<Producto estratificado (23)>

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

Usando la solución mixta (U23), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (23).

55 <Producto estratificado (24)>

Para producir un producto estratificado (24), se usó una solución mixta (U24) obtenida con la misma composición y de la misma manera que para la solución mixta (U21) del producto estratificado (21). El recubrimiento y el  
60 tratamiento térmico se llevaron a cabo de la misma manera que para el producto estratificado (1). Por lo tanto, se produjo un producto estratificado. Este producto estratificado se sumergió en una solución acuosa al 0,1 % en peso de acetato de calcio (85 °C) durante 12 segundos para su ionización, y a continuación se secó de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo el producto estratificado (24).

## &lt;Producto estratificado (25)&gt;

Para producir un producto estratificado (25), se usó una solución mixta (U25) obtenida con la misma composición y de la misma manera que para la solución mixta (U21) del producto estratificado (21). El recubrimiento y el tratamiento térmico se llevaron a cabo de la misma manera que para el producto estratificado (1). Por lo tanto, se produjo un producto estratificado. Este producto estratificado se sumergió en una solución acuosa al 0,2 % en peso de acetato de calcio (85 °C) durante 6 segundos para su ionización, y a continuación se secó de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo el producto estratificado (25).

## 10 &lt;Producto estratificado (26)&gt;

Para producir un producto estratificado (26), se usó una solución mixta (U26) obtenida con la misma composición y de la misma manera que para la solución mixta (U21) del producto estratificado (21). El recubrimiento y el tratamiento térmico se llevaron a cabo de la misma manera que para el producto estratificado (1). Por lo tanto, se produjo un producto estratificado. Este producto estratificado se sumergió en una solución acuosa al 0,2 % en peso de acetato de calcio (85 °C) durante 12 segundos para su ionización, y a continuación se secó de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo el producto estratificado (26).

## 20 &lt;Producto estratificado (27)&gt;

Para producir un producto estratificado (27), se usó una solución mixta (U27) obtenida con la misma composición y de la misma manera que para la solución mixta (U21) del producto estratificado (21). El recubrimiento y el tratamiento térmico se llevaron a cabo de la misma manera que para el producto estratificado (1). Por lo tanto, se produjo un producto estratificado. Este producto estratificado se sumergió en una solución acuosa al 2 % en peso de acetato de magnesio (85 °C) durante 12 segundos para su ionización, y a continuación se secó de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo el producto estratificado (27).

## &lt;Producto estratificado (28)&gt;

30 Para producir un producto estratificado (28), se usó una solución mixta (U28) obtenida con la misma composición y de la misma manera que para la solución mixta (U21) del producto estratificado (21). El recubrimiento y el tratamiento térmico se llevaron a cabo de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado. Este producto estratificado se sumergió en una solución acuosa al 2 % en peso de acetato de cinc (85 °C) durante 12 segundos para su ionización, y a continuación se secó de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo el producto estratificado (28).

## &lt;Producto estratificado (29)&gt;

40 Una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP se prepararon de la misma manera que para el producto estratificado (1). Además, se obtuvo una solución acuosa de clorhidrato de etilendiamina (EDA) disolviendo la EDA en ácido clorhídrico 1 N de manera que la relación molar de EDA/HCl fue de 1/2. Se preparó una solución mixta (U29) a la misma relación de material de partida que para el producto estratificado (7), excepto por que se añadió la solución acuosa de clorhidrato de EDA de modo que la relación de equivalentes de [los grupos amino en la EDA]/[el grupo carboxilo en el PAA] debe ser de 1,9/100. Específicamente, en primer lugar, una solución mixta (T29) preparada con la misma composición y de la misma manera que para la solución mixta (T7) del producto estratificado (7) se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente 354 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. Además, se añadieron 12,7 partes en peso de la solución acuosa de clorhidrato de EDA, de manera que se obtuvo la solución mixta (U29) con una concentración de contenido sólido del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U29), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (29).

## 55 &lt;Producto estratificado (30)&gt;

Una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP se prepararon de la misma manera que para el producto estratificado (1). Además, se añadió alcohol polivinílico (PVA117, fabricado por KURARAY CO., LTD., que en lo sucesivo se puede abreviar como "PVA") a agua destilada hasta una concentración del 10 % en peso, que a continuación se calentó a 85 °C durante 3 horas. De este modo, se obtuvo una solución acuosa de PVA.

Se obtuvo una solución mixta (U27) a la misma relación de material de partida que para el producto estratificado (7), excepto por que se añadió la solución acuosa de PVA de modo que la relación de equivalentes de [grupos hidroxilo en PVA]/[grupo carboxilo en PAA] debe ser de 18,2/100. Específicamente, en primer lugar, una solución mixta (T30) preparada con la misma composición y de la misma manera que para la solución mixta (T7) del producto

estratificado (7) se diluyó con 567 partes en peso de agua destilada y 283 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente 354 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. Además, se añadieron 51 partes en peso de la solución acuosa de PVA al 10 % en peso mencionada anteriormente, de manera que se obtuvo la solución mixta (U30) con una concentración de contenido sólido del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U30), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (30).

10 <Producto estratificado (31)>

Se preparó una solución mixta (U31) a la misma relación de material de partida que para el producto estratificado (21), excepto por que se usó el ácido propiónico como ácido en la preparación de una solución acuosa de AIP. Específicamente, 74 partes en peso de ácido propiónico y 1800 partes en peso de agua destilada se mezclaron para producir una solución acuosa de ácido propiónico, a la que se le añadieron 204 partes en peso de AIP (AIP/ácido propiónico/agua destilada = 1/1/100 (relación molar)) con agitación. A continuación, se calentó a 80 °C durante 1 hora. De este modo, se obtuvo una solución acuosa de AIP (S31) con una concentración del 9,82 % en peso. Se obtuvo una solución mixta (U31) con la misma composición y de la misma manera que para la solución mixta (U21) del producto estratificado (18) excepto por que se usó esta solución acuosa de AIP (S31).

Usando la solución mixta (U31), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (31).

25 <Producto estratificado (32)>

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

Usando la solución mixta (U32), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (32).

40 <Producto estratificado (33)>

Para producir un producto estratificado (33), se usó una solución mixta (U33) obtenida con la misma composición y de la misma manera que para la solución mixta (U21) del producto estratificado (21). El recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado se llevaron a cabo de la misma manera que para el producto estratificado (1) excepto por que la capa de barrera para gases se forma solamente sobre una superficie de la base. De este modo, se obtuvo el producto estratificado (33).

45 <Producto estratificado (34)>

Para producir un producto estratificado (34), se usó una solución mixta (U34) obtenida con la misma composición y de la misma manera que para la solución mixta (U8) del producto estratificado (8). El recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado se llevaron a cabo de la misma manera que para el producto estratificado (1) excepto por que se usó como base una película de poliamida estirada (OPA). De este modo, se obtuvo el producto estratificado (34).

55 <Producto estratificado (35)>

Para un producto estratificado (35), se usó una solución mixta (U35) obtenida con la misma composición y de la misma manera que para la solución mixta (U21) del producto estratificado (21). El recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado se llevaron a cabo de la misma manera que para el producto estratificado (34). De este modo, se obtuvo el producto estratificado (35).

60 <Producto estratificado (36)>

Para un producto estratificado (36), se usó una solución mixta (U36) obtenida con la misma composición y de la misma manera que para la solución mixta (U8) del producto estratificado (8). El recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado se llevaron a cabo de la misma manera que para el producto estratificado (34). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (36).

## &lt;Producto estratificado (37)&gt;

Se produjo un producto estratificado (37) en las mismas condiciones que para el producto estratificado (35), excepto por que se modificó la base. Para producir el producto estratificado (37), se usó como base una película de poliamida estirada (con un espesor de 25  $\mu\text{m}$ , EMBLEM ON (nombre del producto), fabricado por Unitika Ltd., que de aquí en adelante se puede abreviar como "OPA25").

## &lt;Producto estratificado (38)&gt;

Para un producto estratificado (38), se usó una solución mixta (U38) obtenida con la misma composición y de la misma manera que para la solución mixta (U21) del producto estratificado (21). El recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado se llevaron a cabo de la misma manera que para el producto estratificado (34) excepto por que la capa de barrera para gases se forma solamente sobre una superficie de la base. De este modo, se obtuvo un producto estratificado (38).

## &lt;Producto estratificado (39)&gt;

Para producir un producto estratificado (39), se preparó una solución mixta (T39) de manera que la relación molar de TMOS/GPTMOS fuera de 89,9/10,1, y la relación ponderal de [el componente inorgánico derivado de TMOS y GPTMOS]/[el componente orgánico de GPTMOS y el producto parcialmente neutralizado de PAA] fuera de 31,5/68,5. Específicamente, en primer lugar, se disolvieron 46 partes en peso de TMOS y 8 partes en peso de GPTMOS en 50 partes en peso de metanol. A continuación, se añadieron 3,2 partes en peso de agua destilada y 7,8 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N de manera que la cantidad de agua debe ser de 1,95 equivalentes molares con respecto al total de TMOS y GPTMOS y el pH era 2 o inferior. A continuación, la solución resultante se sometió a reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante 5 horas. De este modo, se obtuvo una solución mixta (T39).

Posteriormente, se preparó una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA de la misma manera que para el producto estratificado (1). A continuación, la solución mixta (T36) se diluyó con 61 partes en peso de agua destilada, y a continuación se le añadieron rápidamente 308 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. Por lo tanto, se obtuvo la solución mixta (U39) con una concentración de contenido sólido del 13 % en peso.

Por otra parte, una película de polietilentereftalato estirado (el "PET" mencionado anteriormente) se recubrió con un agente de recubrimiento de fijación de dos componentes (1 parte en peso de TAKELAC A-626 (nombre del producto) y 2 partes en peso de TAKENATE A-50 (nombre de producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.) que se había disuelto en 67 partes en peso de acetato de etilo, seguido de secado. Por lo tanto, se produce una base (AC (0,1  $\mu\text{m}$ )/PET (12  $\mu\text{m}$ )) que tiene una capa de recubrimiento de fijación. Esta capa de recubrimiento de fijación de la base se recubrió con la solución mixta (U39) usando una barra aplicadora hasta un espesor de 1,0  $\mu\text{m}$  después del secado. Esto se secó a 120 °C durante 5 minutos. Ambas superficies de la base se recubrieron de la misma manera, de modo que se obtuvo un producto estratificado. Este producto estratificado se envejeció a 40 °C durante 3 días. Posteriormente, el producto estratificado se sometió a tratamiento térmico a 180 °C durante 5 minutos usando un secador. A continuación, el producto estratificado se sumergió en una solución acuosa al 2 % en peso de acetato de calcio (85 °C) durante 12 segundos, y después se secó a 50 °C durante 5 minutos. De este modo, se obtuvo el producto estratificado (39) que tiene una estructura de capa de barrera para gases (1,0  $\mu\text{m}$ )/AC (0,1  $\mu\text{m}$ )/PET (12  $\mu\text{m}$ )/AC (0,1  $\mu\text{m}$ )/capa de barrera para gases (1,0  $\mu\text{m}$ ).

## &lt;Producto estratificado (40)&gt;

Para producir un producto estratificado (40), se usó una solución mixta (U40) obtenida con la misma composición y de la misma manera que para la solución mixta (U39) del producto estratificado (39). El recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado se llevaron a cabo de la misma manera que para el producto estratificado (1) excepto por que se usó OPA como base. De este modo, se obtuvo el producto estratificado (40).

## &lt;Producto estratificado (41)&gt;

Se obtuvo una solución mixta (U41) de la misma manera que para el producto estratificado (39), excepto por que la concentración de contenido sólido se ajustó al 5 % en peso. En primer lugar, una solución mixta (T41) preparada con la misma composición y de la misma manera que para la solución mixta (T39) del producto estratificado (39) se diluyó con 542 partes en peso de agua destilada y 293 partes en peso de metanol, y a continuación se le añadieron rápidamente 308 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 13 % en peso) con agitación. Por lo tanto, se obtuvo la solución mixta (U41) con una concentración de contenido sólido del 5 % en peso.

Usando la solución mixta (U41), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (41).

## &lt;Producto estratificado (42)&gt;

5 Para producir un producto estratificado (42), se usó una solución mixta (U42) obtenida con la misma composición y de la misma manera que para la solución mixta (U41) del producto estratificado (41). El recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado se llevaron a cabo de la misma manera que para el producto estratificado (34). De este modo, se obtuvo el producto estratificado (42).

## &lt;Producto estratificado (43)&gt;

10 Una solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA y una solución acuosa de AIP se prepararon de la misma manera que para el producto estratificado (1). A continuación, se preparó una solución mixta (U43) sin la adición de TMOS y GPTMOS de manera que la relación ponderal de [el componente inorgánico derivado de AIP]/[el producto parcialmente neutralizado de PAA] fuera de 1,0/99,0. Específicamente, se añadieron rápidamente 100 partes en peso de la solución acuosa del producto parcialmente neutralizado de PAA (concentración: 5 % en peso) a 2,1 partes en peso de una solución acuosa de AIP al 9,88 % en peso (S43). Por lo tanto, se obtuvo la solución mixta (U43).

20 Usando la solución mixta (U43), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (43).

## &lt;Producto estratificado (44)&gt;

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

30 Usando la solución mixta (U44), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (44).

## &lt;Producto estratificado (45)&gt;

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

50 Usando la solución mixta (U45), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (45).

## &lt;Producto estratificado (46)&gt;

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

65

Usando la solución mixta (U46), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (46).

<Producto estratificado (47)>

5 Se preparó una solución mixta (U47) a la misma relación de material de partida que para el producto estratificado (46), mientras que sólo se varió el tiempo de reacción.

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

20 Usando la solución mixta (U47), se llevaron a cabo el recubrimiento, el tratamiento térmico, la ionización y el secado de la misma manera que para el producto estratificado (1). De este modo, se obtuvo un producto estratificado (47).

<Producto estratificado (48)>

25 Para producir un producto estratificado (48), se usó una solución mixta (U48) obtenida con la misma composición y de la misma manera que para la solución mixta (U21) del producto estratificado (21). El recubrimiento y el tratamiento térmico se llevaron a cabo de la misma manera que para el producto estratificado (1). Por lo tanto, se produjo el producto estratificado (48).

<Resultados de evaluación de los productos estratificados>

30 Los productos estratificados producidos de este modo se evaluaron usando los métodos mencionados anteriormente. Cabe señalar que no se realizó la evaluación del producto estratificado (37). Además, la película de polietilenterefalato estirado (PET) y la película de poliamida estirada (OPA) usadas como bases de los productos estratificados también se evaluaron de la misma manera que los productos estratificados. La Tabla 1 muestra las  
35 condiciones de producción de los productos estratificados.

Tabla 1

Producto estratificado Nº	Base	Superficie recubierta	Espesor de la capa de recubrimiento (*1)	componente inorgánico/ componente orgánico [relación ponderal (*2)]	Átomo metálico del compuesto (A)	Compuesto expresado por la Fórmula (II)/ compuesto expresado por la Fórmula (III) [relación molar (*3)]	compuesto (A)/ compuesto (B) [relación molar (*4)]	Compuesto D	Ion metálico polivalente	
									Tipo de ion	Grado de neutralización [%]
(1)	PET	Ambos lados	0,4 µm	40,2/59,8	Al	100/0	1,2/98,8	Ácido acético	Ca	91
(2)	PET	Ambos lados	0,4 µm	25,5/74,5	Al	100/0	30,1/69,9	Ácido acético	Ca	90
(3)	PET	Ambos lados	0,4 µm	40,2/59,8	Al	100/0	1,2/98,8	Ácido acético	Ca	91
(4)	PET	Ambos lados	0,4 µm	40,4/59,6	Ti	100/0	1,2/9 8,8	Ácido acético	Ca	90
(5)	PET	Ambos lados	0,4 µm	40,6/59,4	Zr	100/0	1,2/98,8	Ácido acético	Ca	92
(6)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,2/69,8	Al	100/0	1,2/98,8	Ácido acético	Ca	91
(7)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,4/69,6	Al	100/0	1,9/98,1	Ácido acético	Ca	90
(8)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	100/0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	91
(9)	PET	Ambos lados	0,4 µm	25,5/74,5	Al	100/0	30,1/69,9	Ácido acético	Ca	92
(10)	PET	Ambos lados	0,4 µm	80,0/20,0	Al	100/0	0,1/99,9	Ácido acético	Ca	90
(11)	PET	Ambos lados	0,4 µm	36,9/63,1	Al	100/0	29,9/70,1	Ácido acético	Ca	91
(12)	PET	Ambos lados	0,4 µm	70,0/30,0	Al	100/0	0,1/99,9	Ácido acético	Ca	91

Producto estratificado Nº	Base	Superficie recubierta	Espesor de la capa de recubrimiento (*1)	componente inorgánico/ componente orgánico [relación ponderal (*2)]	Átomo metálico del compuesto (A)	Compuesto expresado por la Fórmula (II)/ compuesto expresado por la Fórmula (III) [relación molar (*3)]	compuesto (A)/ compuesto (B) [relación molar (*4)]	Compuesto D	Ion metálico polivalente	
									Tipo de ion	Grado de neutralización [%]
(13)	PET	Ambos lados	0,4 µm	20,0/80,0	Al	100/0	3,0/97,0	Ácido acético	Ca	92
(14)	PET	Ambos lados	0,4 µm	80,0/20,0	Al	100/0	3,0/97,0	Ácido acético	Ca	92
(15)	PET	Ambos lados	0,4 µm	70,0/30,0	Al	100/0	3,0/97,0	Ácido acético	Ca	91
(16)	PET	Ambos lados	0,4 µm	10,2/89,8	Al	100/0	2,9/97,1	Ácido acético	Ca	90
(17)	PET	Ambos lados	0,4 µm	90,2/9,8	Al	100/0	3,0/97,0	Ácido acético	Ca	91
(18)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	99,5/0,5	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	90
(19)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	80,0/20,0	3,1/96,9	Ácido acético	Ca	92
(20)	PET	Ambos lados	0,4 µm	31,5/68,5	Al	89,9/10,1	3,1/96,9	Ácido acético	Ca	92
(21)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	91
(22)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	99,9/0,1	3,0/97,0	Ácido acético	Ca	90
(23)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	70,0/30,0	3,0/97,0	Ácido acético	Ca	91
(24)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	51
(25)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	60
(26)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	82
(27)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Mg	90
(28)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Zn	90
(29) (*5)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,4/69,6	Al	100/0	1,9/98,1	Ácido acético	Ca	91
(30) (*6)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,4/69,6	Al	100/0	1,9/98,1	Ácido acético	Ca	90
(31)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido propiónico	Ca	92
(32)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido hexanoico	Ca	90
(33)	PET	Un lado	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	92
(34)	OPA	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	100/0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	91
(35)	OPA	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	92
(36)	OPA	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	100/0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	91
(37)	OPA <sub>2</sub> 5	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	90
(38)	OPA	Un lado	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	Ca	91
(39)	PET	Ambos lados	1,0 µm	31,5/68,5	-	89,9/10,1	0/100	-	Ca	60
(40)	OPA	Ambos lados	1,0 µm	31,5/68,5	-	89,9/10,1	0/100	-	Ca	60
(41)	PET	Ambos lados	0,4 µm	31,5/68,5	-	89,9/10,1	0/100	-	Ca	60
(42)	OPA	Ambos lados	0,4 µm	31,5/68,5	-	89,9/10,1	0/100	-	Ca	60
(43)	PET	Ambos lados	0,4 µm	1,0/99,0	Al	-	100/0	Ácido acético	Ca	90
(44)	PET	Ambos lados	0,4 µm	0,9/99,1	Ti	-	100/0	-	Ca	90
(45)	PET	Ambos lados	0,4 µm	40,3/59,7	Al	100/0	40,4/59,6	Ácido acético	Ca	92
(46)	PET	Ambos lados	0,4 µm	70,0/30,0	Al	100/0	0,06/99,94	Ácido acético	Ca	90
(47)	PET	Ambos lados	0,4 µm	70,0/30,0	Al	100/0	0,06/99,94	Ácido acético	Ca	90
(48)	PET	Ambos lados	0,4 µm	30,5/69,5	Al	98,0/2,0	2,8/97,2	Ácido acético	-	0

(\*1) El espesor de la capa de barrera para gases sobre un lado

(\*2) El componente inorgánico es el componente inorgánico derivado del compuesto (L). El componente orgánico es

el total del componente orgánico derivado del compuesto (L) y el componente orgánico derivado del polímero (X), y que incluye el componente orgánico de GPTMOS.

(\*3) Compuesto expresado por la Fórmula (II): TMOS; y compuesto expresado por la Fórmula (III): GPTMOS

(\*4) La relación molar de

5 [el átomo metálico derivado del compuesto (A)]/[el átomo de Si derivado del compuesto (B)]

(\*5) La etilendiamina está contenida.

(\*6) El alcohol polivinílico está contenido.

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

10

(Continúa en página siguiente)

Tabla 2

Producto estratificado Nº	Permeabilidad al oxígeno [cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·día·atm)]		Angulo de contacto [°]	Resistencia a la tracción [MPa]		Resistencia a la elongación [%]		Módulo de Young [MPa]		Relación de contracción térmica en seco [%]	
	Antes del autoclavado	Después del 10 % de elongación		MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
(1)	0,22	-	17	210	170	120	180	5500	5200	0,3	0,4
(2)	0,63	-	18	210	160	110	170	5600	5100	0,4	0,3
(3)	0,21	-	22	210	170	120	180	5500	5200	0,3	0,4
(4)	0,33	-	21	210	180	130	180	5600	5300	0,3	0,4
(5)	0,29	-	22	220	170	120	180	5600	5200	0,4	0,4
(6)	0,24	-	21	210	170	120	180	5400	5200	0,4	0,4
(7)	0,12	0,28	21	210	180	120	190	5500	5300	0,3	0,3
(8)	0,05	-	22	220	170	130	180	5500	5300	0,4	0,4
(9)	0,63	-	21	210	160	110	170	5600	5100	0,4	0,3
(10)	0,58	-	22	200	170	120	180	5500	5200	0,3	0,4
(11)	0,42	-	22	210	170	120	180	5500	5300	0,4	0,4
(12)	0,43	-	21	210	160	120	180	5400	5300	0,3	0,4
(13)	0,64	-	22	210	170	110	190	5500	5200	0,3	0,4
(14)	0,59	-	22	210	170	110	180	5500	5300	0,4	0,4
(15)	0,32	-	21	210	160	120	180	5400	5300	0,3	0,4
(16)	0,78	-	21	220	170	120	190	5500	5200	0,4	0,4
(17)	0,82	-	22	210	170	130	190	5400	5100	0,4	0,4
(18)	0,05	-	23	210	180	120	180	5600	5200	0,4	0,4
(19)	0,05	0,11	51	220	170	110	190	5500	5300	0,3	0,4
(20)	0,05	0,20	46	210	160	120	180	5500	5100	0,4	0,4
(21)	0,05	0,28	26	210	170	120	170	5600	5200	0,3	0,4
(22)	0,05	-	21	220	170	130	190	5500	5200	0,4	0,3
(23)	0,83	0,84	55	210	170	120	180	5400	5300	0,4	0,4
(24)	0,62	-	24	200	170	120	170	5600	5100	0,3	0,4
(25)	0,42	-	25	220	170	130	190	5400	5200	0,4	0,4
(26)	0,05	-	26	210	170	120	170	5600	5200	0,3	0,4
(27)	0,05	-	25	200	170	110	180	5600	5300	0,3	0,4
(28)	0,05	-	25	210	170	120	190	5400	5100	0,4	0,3
(29)	0,05	-	21	220	170	120	180	5600	5200	0,4	0,4
(30)	0,05	0,05	22	200	170	130	190	5600	5300	0,4	0,4
(31)	0,11	-	26	210	170	110	180	5500	5300	0,4	0,3

Producto estratificado N°	Permeabilidad al oxígeno [cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> .dia.atm)]		Ángulo de contacto [°]	Resistencia a la tracción [MPa]		Resistencia a la elongación [%]		Módulo de Young [MPa]		Relación de contracción térmica en seco [%]	
	Antes del autoclavado	Después del 10 % de elongación		MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
(32)	0,62	-	25	200	170	120	180	5500	5200	0,4	0,4
(33)	0,13	0,45	25	230	190	140	200	5200	5000	0,2	0,2
(34)	0,09	0,47	21	230	220	120	130	2800	2400	0,4	0,6
(35)	0,11	0,44	25	230	220	110	120	2900	2500	0,4	0,6
(36)	0,14	-	22	240	230	120	130	2800	2600	0,5	0,6
(38)	0,23	-	25	260	240	140	150	2600	2300	0,3	0,3
(39)	0,41	0,85	45	180	150	100	170	6200	5600	1,0	1,5
(40)	0,62	1,03	45	200	210	100	80	3300	3000	1,5	2,1
(41)	5,03	-	45	210	170	120	180	5500	5200	0,4	0,4
(42)	6,14	-	45	260	240	140	150	2600	2300	0,5	0,6
(43)	1,84	4,72	15	210	160	110	170	5600	5100	0,4	0,3
(44)	2,02	5,04	14	210	160	110	170	5600	5100	0,4	0,4
(45)	1,57	-	22	210	160	110	170	5600	5100	0,4	0,3
(46)	0,58	-	21	200	170	120	180	5500	5200	0,3	0,4
(47)	0,58	-	16	200	170	120	180	5500	5200	0,3	0,4
(48)	40 <	-	45	210	170	130	180	5400	5100	0,4	0,4
PET	-	-	-	250	230	110	130	4800	4700	0,2	0,2
OPA	-	-	-	220	260	90	100	2400	2200	0,3	0,3

El producto estratificado (39) tenía un espesor total de las capas de barrera para gases de 2,0  $\mu\text{m}$ . Dicho producto estratificado que tiene un espesor total grande (por ejemplo, más de 1,0  $\mu\text{m}$ ) de las capa(s) de barrera para gases tiene propiedades físicas que son significativamente diferentes de las propiedades físicas de la base (PET), que produce una disminución en la manejabilidad. Por lo tanto, un aumento en el espesor de las capa(s) de barrera para gases hace que la productividad se reduzca, lo que supone un problema. Por otro lado, al igual que en los productos estratificados (1) a (33), el producto estratificado que tiene un espesor total pequeño de las capa(s) de barrera para gases presenta propiedades físicas que son similares a los de la base (PET), y por lo tanto tiene buena manejabilidad. Por lo tanto, es importante que el espesor total de las capa(s) de barrera para gases sea pequeño (por ejemplo, 1,0  $\mu\text{m}$  o inferior) con el fin de lograr una buena productividad en la producción de los productos formados.

<Producción de laminados>

Se produjo un laminado usando el producto estratificado (1). En primer lugar, una película de poliamida estirada (OPA) y una película de polipropileno sin estirar (CPP) se recubren cada una con un agente adhesivo de dos componentes (A-385 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC.), seguido de secado. A continuación, se laminaron con el producto estratificado (1). Por lo tanto, se obtuvo un laminado (1) que tiene una estructura de producto estratificado (1)/agente adhesivo/OPA/agente adhesivo/CPP. Además, usando cada uno de otros productos estratificados, se produjo para su evaluación un laminado de la misma manera que el laminado (1). La Tabla 3 muestra los productos estratificados usados para la producción de los laminados y los resultados de la evaluación de los laminados.

Tabla 3

Laminado N°	Estructura de laminación	Permeabilidad al oxígeno después del autoclavado [cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·día·atm)]	Apariencia después del autoclavado a 135°C durante 60 minutos
Laminado (1)	Producto estratificado (1)/OPA/CPP	0,62	S
Laminado (2)	Producto estratificado (2)/OPA/CPP	0,82	S
Laminado (3)	Producto estratificado (3)/OPA/CPP	0,62	S
Laminado (4)	Producto estratificado (4)/OPA/CPP	0,79	S
Laminado (5)	Producto estratificado (5)/OPA/CPP	0,82	S
Laminado (6)	Producto estratificado (6)/OPA/CPP	0,63	S
Laminado (7)	Producto estratificado (7)/OPA/CPP	0,49	S
Laminado (8)	Producto estratificado (8)/OPA/CPP	0,31	S
Laminado (9)	Producto estratificado (9)/OPA/CPP	0,82	S
Laminado (10)	Producto estratificado (10)/OPA/CPP	0,84	S
Laminado (11)	Producto estratificado (11)/OPA/CPP	0,61	S
Laminado (12)	Producto estratificado (12)/OPA/CPP	0,58	S
Laminado (13)	Producto estratificado (13)/OPA/CPP	0,81	S
Laminado (14)	Producto estratificado (14)/OPA/CPP	0,83	S
Laminado (15)	Producto estratificado (15)/OPA/CPP	0,45	S
Laminado (16)	Producto estratificado (16)/OPA/CPP	0,99	S
Laminado (17)	Producto estratificado (17)/OPA/CPP	0,97	S
Laminado (18)	Producto estratificado (18)/OPA/CPP	0,21	S
Laminado (19)	Producto estratificado (19)/OPA/CPP	0,23	S
Laminado (20)	Producto estratificado (20)/OPA/CPP	0,13	S
Laminado (21)	Producto estratificado (21)/OPA/CPP	0,09	S
Laminado (22)	Producto estratificado (22)/OPA/CPP	0,29	S
Laminado (23)	Producto estratificado (23)/OPA/CPP	0,98	S
Laminado (24)	Producto estratificado (24)/OPA/CPP	0,42	S
Laminado (25)	Producto estratificado (25)/OPA/CPP	0,31	S
Laminado (26)	Producto estratificado (26)/OPA/CPP	0,12	S
Laminado (27)	Producto estratificado (27)/OPA/CPP	0,13	S
Laminado (28)	Producto estratificado (28)/OPA/CPP	0,11	S

Laminado Nº	Estructura de laminación	Permeabilidad al oxígeno después del autoclavado [cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·día·atm)]	Apariencia después del autoclavado a 135°C durante 60 minutos
Laminado (29)	Producto estratificado (29)/OPA/PPP	0,13	S
Laminado (30)	Producto estratificado (30)/OPA/PPP	0,12	S
Laminado (31)	Producto estratificado (31)/OPA/PPP	0,19	S
Laminado (32)	Producto estratificado (32)/OPA/PPP	0,88	S
Laminado (33)	Producto estratificado (33)/OPA/PPP	0,45	S
Laminado (39)	Producto estratificado (39)/OPA/PPP	0,18	A
Laminado (41)	Producto estratificado (41)/OPA/PPP	3,07	A
Laminado (43)	Producto estratificado (43)/OPA/PPP	3,56	B
Laminado (44)	Producto estratificado (44)/OPA/PPP	5,13	B
Laminado (45)	Producto estratificado (45)/OPA/PPP	2,05	A
Laminado (46)	Producto estratificado (46)/OPA/PPP	2,15	A
Laminado (47)	Producto estratificado (47)/OPA/PPP	2,09	A
Laminado (48)	Producto estratificado (48)/OPA/PPP	40 <	B

<Producción y evaluación de las bolsas selladas de llenado vertical>

5 Se produjeron bolsas selladas de llenado vertical usando los productos estratificados mencionados anteriormente, y se evaluaron. La evaluación de las bolsas selladas de llenado vertical se llevó a cabo usando los siguientes métodos (1) a (4).

(1) Permeabilidad al oxígeno

10 Se cortaron muestras para la medición de la permeabilidad del oxígeno a partir de las bolsas selladas de llenado vertical, que se habían obtenido en los ejemplos y ejemplos comparativos, antes y después de la esterilización en autoclave, y después de una prueba de transporte. Cabe señalar que las muestras para la medición de la permeabilidad al oxígeno después del autoclavado se cortaron a partir de bolsas selladas de llenado vertical que se habían dejado en reposo en una atmósfera a temperatura ambiente (a 20 °C y una humedad relativa del 65 %) durante al menos 24 horas. La permeabilidad al oxígeno se midió usando el medidor de permeabilidad al oxígeno ("MOCON OX-TRAN 2/20", fabricado por Modern Controls, Inc.). Específicamente, la muestra se colocó en el medidor de manera que la capa exterior del producto estratificado que constituye cada bolsa sellada de llenado vertical quedaba orientada hacia el lado del suministro de oxígeno mientras que la capa interna del producto estratificado quedaba orientada hacia el lado del gas portador. A continuación, se midió la permeabilidad al oxígeno (unidad: cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·día·atm)) a unas condiciones de temperatura de 20 °C, una humedad relativa en el lado del suministro de oxígeno del 85 % y una humedad relativa en el lado del gas portador del 100 %, una presión de oxígeno de 1 atm y una presión del gas portador de 1 atm.

(2) Cambio en la apariencia

25 Cada una de las bolsas selladas de llenado vertical en los ejemplos y ejemplos comparativos se rellenaron con agua y se sometieron a esterilización en autoclave. A continuación, se observó mediante inspección visual su apariencia antes y después de la esterilización en autoclave. A continuación, se evaluó el cambio de la apariencia antes y después de la esterilización en autoclave con los siguientes criterios.

30 Evaluación 5: No hubo cambio en la apariencia antes y después de la esterilización en autoclave.  
 Evaluación 4: A pesar de que no había ningún problema de uso práctico, se observó un cierto grado de blanqueamiento al inspeccionar de cerca.  
 Evaluación 3: A pesar de que no había ningún problema de uso práctico, se observó un cierto grado de blanqueamiento.  
 35 Evaluación 2: Se observó blanqueamiento en cierta medida, y puede haber un problema de uso práctico.  
 Evaluación 1: Se observó blanqueamiento completo, y había un problema de uso práctico.

(3) Ensayo en autoclave

40 Las bolsas selladas de llenado vertical obtenidas en los ejemplos y ejemplos comparativos se pusieron cada una sobre la bandeja de un aparato de esterilización en autoclave (RCS-60-10RSTXG-FAM, fabricado por HISAKA WORKS, LTD.). A continuación, se llevó a cabo la esterilización en autoclave en agua caliente, en donde la bolsa sellada de llenado vertical estaba sumergida completamente en agua caliente bajo las siguientes condiciones: (a)

Temperatura, tiempo y presión del autoclave: 135 °C, 60 minutos y 0,25 MPa.

(4) Prueba de transporte

- 5 Cada una de las bolsas selladas de llenado vertical obtenidas en los ejemplos y ejemplos comparativos se sometieron a esterilización en autoclave en las condiciones (a) mencionadas anteriormente. 10 bolsas selladas de llenado vertical después de esterilización en autoclave se pusieron en una caja de cartón (15 × 35 × 45 cm). La separación entre la caja de cartón y las bolsas selladas de llenado vertical se rellenó con materiales acolchados. A continuación, la caja de cartón que contiene las bolsas selladas de llenado vertical se cargó en un camión para someterla a una prueba de transporte en la que se realizan 10 viajes de ida y vuelta entre Okayama y Tokio (unos 700 km).

<Ejemplo 1>

- 15 Se preparó el producto estratificado (9) recubierto con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, se laminó con una película de poliamida estirada (OPA). De este modo, se obtuvo un laminado. Posteriormente, la OPA en el laminado se recubrió con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, esto se laminó con una película de polipropileno (con un espesor de 70 µm, RXC-21 (nombre del producto), fabricado por TOHCELLO Co., LTD., que en lo sucesivo se puede abreviar como "CPP70"). Por lo tanto, se obtuvo un laminado (A1) que tiene una estructura de producto estratificado (9)/agente adhesivo/OPA/agente adhesivo/CPP70. El laminado (A1) se cortó a una anchura de 400 mm, y se introdujo en una máquina de envasado de bolsas de llenado vertical (fabricada por ORIHIRO Co., Ltd.). A continuación, se produjo una bolsa sellada de llenado vertical de tipo costura de contacto (con una anchura de 160 mm y una longitud de 470 mm) a partir del laminado (A1) usando la máquina de envasado de bolsas de llenado vertical. En la máquina de envasado de bolsas de llenado vertical, se introdujeron 2 kg de agua en la bolsa sellada de llenado vertical hecha del laminado (A1) (que también se rellenó de la misma manera en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos). Por lo tanto, se obtuvo la bolsa sellada de llenado vertical del Ejemplo 1. No se observaron defectos tales como arrugas y rayas en la apariencia de la bolsa sellada de llenado vertical obtenida. El laminado (A1) mostró una buena manejabilidad en la máquina de envasado de bolsas de llenado vertical. Tampoco se observaron defectos tales como arrugas y rayas en la apariencia de las bolsas selladas de llenado vertical producidas en los siguientes ejemplos. Además, los laminados de los siguientes ejemplos también muestran una buena manejabilidad en la máquina de envasado de bolsas de llenado vertical.

<Ejemplos 2 a 4>

- Los laminados (A2), (A3) y (A4) cada uno que tiene una estructura de producto estratificado/agente adhesivo/OPA/agente adhesivo/CPP70 se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se usaron los productos estratificados (8), (21) y (35) en lugar del producto estratificado (9). Las bolsas selladas de llenado vertical de tipo costura de contacto de los Ejemplos 2 a 4 se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se usaron los laminados (A2), (A3) y (A4) en lugar del laminado (A1). No se observaron defectos tales como arrugas y rayas en la apariencia de las bolsas selladas de llenado vertical obtenidas.

<Ejemplo 5>

- Se preparó el producto estratificado (35) recubierto con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, se laminó con una película de polipropileno (CPP70). Por lo tanto, se obtuvo un laminado (A5) que tiene una estructura de producto estratificado (35)/agente adhesivo/CPP70. La bolsa sellada de llenado vertical de tipo de costura de contacto del Ejemplo 5 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que se usó el laminado (A5) en lugar del laminado (A1).

<Ejemplo 6>

- Se obtuvo un laminado (A6) que tiene una estructura de producto estratificado (37)/agente adhesivo/CPP70 de la misma manera que en el Ejemplo 5 excepto por que se usó el producto estratificado (37) en lugar del producto estratificado (35). La bolsa sellada de llenado vertical de tipo de costura de contacto del Ejemplo 6 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que se usó el laminado (A6) en lugar del laminado (A1).

<Ejemplo 7>

- Se preparó el producto estratificado (21) recubierto con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, se laminó con una película de polipropileno (con un espesor de 50 µm, RXC-21 (nombre del producto), fabricado por TOHCELLO Co., LTD., que de aquí en adelante se puede abreviar como "CPP50"). De este

modo, se obtuvo un laminado. Posteriormente, el producto estratificado (21) en el laminado se recubrió con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, esto se laminó con CPP50. Por lo tanto, se obtuvo un laminado (A7) que tiene una estructura de CPP50/agente adhesivo/producto estratificado (21)/agente adhesivo/ CPP50.

El laminado (A7) se cortó a una anchura de 400 mm, y se introdujo en una máquina de envasado de bolsas de llenado vertical (fabricada por ORIHIRO Co., Ltd.). A continuación, se produjo una bolsa sellada de llenado vertical de costura de tipo sobre (con una anchura de 160 mm y una longitud de 470 mm) a partir del laminado (A7) usando la máquina de envasado de bolsas de llenado vertical. En la máquina de envasado de bolsas de llenado vertical, se introdujeron 2 kg de agua en la bolsa sellada de llenado vertical. Por lo tanto, se obtuvo la bolsa sellada de llenado vertical de costura de tipo sobre del Ejemplo 7.

<Ejemplo 8>

Se obtuvo un laminado (A8) que tiene una estructura de CPP50/agente adhesivo/producto estratificado (35)/agente adhesivo/ CPP50 de la misma manera que en el Ejemplo 7 excepto por que se usó el producto estratificado (35) en lugar del producto estratificado (21). La bolsa sellada de llenado vertical de costura de tipo sobre del Ejemplo 8 se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 7, excepto por que se usó el laminado (A8) en lugar del laminado (A7).

<Ejemplo 9>

Se produjo un laminado que tiene una estructura de producto estratificado (21)/agente adhesivo/OPA/agente adhesivo/ CPP50 de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto por que se usó CPP50 un en lugar de CPP70. Posteriormente, el producto estratificado (21) en el laminado se recubrió con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, esto se laminó con CPP50. Por lo tanto, se obtuvo un laminado (A9) que tiene una estructura de CPP50/agente adhesivo/producto estratificado (21)/agente adhesivo/OPA/agente adhesivo/ CPP50. La bolsa sellada de llenado vertical de costura de tipo sobre del Ejemplo 9 se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 7, excepto por que se usó el laminado (A9) en lugar del laminado (A7).

<Ejemplo 10>

Se obtuvo una película depositada de material inorgánico (TECHBARRIER TXR (nombre del producto), fabricado por Mitsubishi Plastics, Inc.) que tiene una superficie depositada de material inorgánico recubierta con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, se laminó con el producto estratificado (35). De este modo, se obtuvo un laminado. Posteriormente, el producto estratificado (35) en el laminado se recubrió con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, esto se laminó con CPP70. Por lo tanto, se obtuvo un laminado (A10) que tiene una estructura de película depositada de material inorgánico/agente adhesivo/producto estratificado (35)/agente adhesivo/ CPP70. La bolsa sellada de llenado vertical de tipo de costura de contacto del Ejemplo 10 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que se usó el laminado (A10) en lugar del laminado (A1).

Se cortó una muestra de la bolsa sellada de llenado vertical del Ejemplo 10 después del tratamiento en autoclave, y se midió la permeabilidad al vapor de agua usando un medidor de permeabilidad al vapor de agua ("PERMATRAN C-IV", fabricado por Modern Controls, Inc.). Específicamente, la muestra se colocó en el medidor de manera que la capa de CPP quedaba orientada a la parte de suministro de vapor de agua. A continuación, se midió la permeabilidad al vapor de agua (unidad: g/(m<sup>2</sup>-día)) en una atmósfera a una temperatura de 40 °C, una humedad relativa en el lado de suministro de vapor de agua del 90 %, y humedad relativa en el lado del gas portador del 0 %. La permeabilidad al vapor de agua fue de 1,8 g/(m<sup>2</sup>-día), que era un buen resultado.

<Ejemplo 11>

Se preparó una película de polietilentereftalato estirada (PET) que tiene una superficie recubierta con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, se laminó con el producto estratificado (35). De este modo, se obtuvo un laminado. Posteriormente, el producto estratificado (35) en el laminado se recubrió con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, esto se laminó con CPP70. Por lo tanto, se obtuvo un laminado (A11) que tiene una estructura de PET/agente adhesivo/producto estratificado (35)/agente adhesivo/ CPP70. La bolsa sellada de llenado vertical de tipo de costura de contacto del Ejemplo 11 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que se usó el laminado (A11) en lugar del laminado (A1).

<Ejemplos 12 a 18>

5 Se obtuvieron cada uno de los laminados (A12) a (A18) que tienen una estructura de producto estratificado/agente adhesivo/OPA/agente adhesivo/CPP70 de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se usaron los productos estratificados (12) a (18) en lugar del producto estratificado (9). Las bolsas selladas de llenado vertical de tipo costura de contacto de los Ejemplos 12 a 18 se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que se usó el respectivo laminado (A18) en lugar del laminado (A1).

10 <Ejemplos Comparativos 1, 2 y 4 a 6>

15 Se obtuvo cada uno de los laminados (C1), (C2) y (C4) a (C6), que tienen una estructura de producto estratificado/agente adhesivo/OPA/agente adhesivo/CPP70 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que se usaron los productos estratificados (39), (40) y (45) a (47) en lugar del producto estratificado (9). Las bolsas selladas de llenado vertical de tipo costura de contacto de los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 4 a 6 se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se usaron los laminados (C1), (C2) y (C4) a (C6) en lugar del laminado (A1).

20 En algunas de una pluralidad de las bolsas selladas de llenado vertical del Ejemplo Comparativo 1, aparecieron ligeras rayas lineales. En algunas de una pluralidad de las bolsas selladas de llenado vertical del Ejemplo Comparativo 2, aparecieron ligeras rayas lineales, aunque no con tanta frecuencia en comparación con el Ejemplo Comparativo 1.

<Ejemplo Comparativo 3>

25 Se obtuvo un laminado (C3) que tiene una estructura de producto estratificado (40)/agente adhesivo/CPP70 de la misma manera que en el Ejemplo 5 excepto por que se usó el producto estratificado (40) en lugar del producto estratificado (35). La bolsa sellada de llenado vertical de tipo de costura de contacto del Ejemplo Comparativo 3 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que se usó el laminado (C3) en lugar del laminado (A1). No se observaron defectos tales como arrugas y rayas en la apariencia de la bolsa sellada de llenado vertical obtenida. El laminado (C3) mostraba una buena manejabilidad en la máquina de envasado de bolsas de llenado vertical.

35 La Tabla 4 muestra las estructuras de las bolsas selladas de llenado vertical de los ejemplos y ejemplos comparativos.

Tabla 4

	Estructura de laminación	Base de producto estratificado	Capa de barrera para gases			
			Espesor total [µm]	Al/Si [relación molar]	TMOS/GPTMO S [relación molar]	Componente inorgánico/componente orgánico [relación ponderal]
Ej. 1	Producto estratificado (9)/OPA/CPP70	PET	0,8	30,1/69,9	100/0	25,5/74,5
Ej. 2	Producto estratificado (8)/OPA/CPP70	PET	0,8	2,8/97,2	100/0	30,5/69,5
Ej. 3	Producto estratificado (21)/OPA/CPP70	PET	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 4	Producto estratificado (35)/OPA/CPP70	OPA	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 5	Producto estratificado (35)/CPP70	OPA	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 6	Producto estratificado (37)/CPP70	OPA25	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 7	CPP50/Producto estratificado (21)/CPP50	OPA	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5

ES 2 477 554 T3

	Estructura de laminación	Base de producto estratificado	Capa de barrera para gases			
			Espesor total [μm]	Al/Si [relación molar]	TMOS/GPTMO S [relación molar]	Componente inorgánico/componente orgánico [relación ponderal]
Ej. 8	CPP50/Producto estratificado (35)/CPP50	OPA	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 9	CPP50/Producto estratificado (21)/OPA/CPP50	PET	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 10	Capa depositada de material inorgánico/Producto estratificado (35)/CPP70	OPA	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 11	PET/Producto estratificado (35)/CPP70	OPA	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 12	Producto estratificado (12)/OPA/CPP70	PET	0,8	0,1/99,9	100/0	70,0/30,0
Ej. 13	Producto estratificado (13)/OPA/CPP70	PET	0,8	3,0/97,0	100/0	20,0/80,0
Ej. 14	Producto estratificado (14)/OPA/CPP70	PET	0,8	3,0/97,0	100/0	80,0/20,0
Ej. 15	Producto estratificado (15)/OPNCPP70	PET	0,8	3,0/97,0	100/0	70,0/30,0
Ej. 16	Producto estratificado (16)/OPA/CPP70	PET	0,8	2,9/97,1	100/0	10,2/89,8
Ej. 17	Producto estratificado (17)/OPA/CPP70	PET	0,8	3,0/97,0	100/0	90,2/9,8
Ej. 18	Producto estratificado (18)/OPA/CPP70	PET	0,8	2,8/97,2	99,5/0,5	30,5/69,5
Ej. C. 1	Producto estratificado (39)/OPA/CPP70	PET	2,0	0/100	89,9/10,1	31,5/68,5
Ej. C. 2	Producto estratificado (40)/OPA/CPP70	OPA	2,0	0/100	89,9/10,1	31,5/68,5
Ej. C. 3	Producto estratificado (40)/CPP70	OPA	2,0	0/100	89,9/10,1	31,5/68,5
Ej. C. 4	Producto estratificado (45)/OPA/CPP70	PET	0,8	40,4/59,6	100/0	40,3/59,7
Ej. C. 5	Producto estratificado (46)/OPA/CPP70	PET	0,8	0,06/99,94	100/0	70,0/30,0
Ej. C. 6	Producto estratificado (47)/OPA/CPP70	PET	0,8	0,06/99,94	100/0	70,0/30,0

La Tabla 5 muestra los resultados de la evaluación de las bolsas selladas de llenado vertical de los ejemplos y ejemplos comparativos.

Tabla 5

	Permeabilidad al oxígeno [cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·día·atm)]			Apariencia después del autoclavado
	Antes del autoclavado	Después del autoclavado	Después del autoclavado y la prueba de transporte	
Ej. 1	0,1	0,4	0,5	5
Ej. 2	0,1	0,2	0,3	5
Ej. 3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 6	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 7	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 9	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 10	< 0,1	< 0,1	< 0,1	4
Ej. 11	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 12	0,4	0,7	0,9	5
Ej. 13	0,5	0,8	1,1	5
Ej. 14	0,7	0,9	1,2	5
Ej. 15	0,2	0,4	0,6	5
Ej. 16	0,8	1,0	1,2	5
Ej. 17	1,0	1,0	1,4	5
Ej. 18	<0,1	0,3	0,4	5
Ej. C. 1	0,5	0,7	1,2	3
Ej. C. 2	0,3	0,8	1,2	3
Ej. C. 3	0,2	0,6	1,1	3
Ej. C. 4	1,2	2,4	2,5	5
Ej. C. 5	0,8	2,6	2,8	3
Ej. C. 6	0,8	2,6	2,9	3

Las bolsas selladas de llenado vertical de los ejemplos tenían altas propiedades de barrera para el oxígeno después del tratamiento en autoclave y después de la prueba de transporte. En particular, las bolsas selladas de llenado vertical de los Ejemplos 3 a 11 tenían propiedades de barrera para el oxígeno más altas después del tratamiento en autoclave y después de la prueba de transporte que en los otros ejemplos. Además, las bolsas selladas de llenado vertical de los ejemplos tenían una buena apariencia después del autoclavado.

A pesar del pequeño número de capas que constituyen el laminado que se usó en el Ejemplo 5, la bolsa sellada de llenado vertical del Ejemplo 5 mostró propiedades de barrera para el oxígeno equivalentes a las del Ejemplo 4. El laminado del Ejemplo 5 tiene un peso reducido en comparación con el laminado del Ejemplo 4, y la cantidad de residuos generados en el proceso de producción también es pequeña. Por lo tanto, se prefiere desde el punto de vista del medio ambiente. Además, el laminado del Ejemplo 5 requiere un menor número de etapas de laminación en la producción, permitiendo de este modo una alta productividad.

De manera similar a la del Ejemplo 5, desde el punto de vista del medio ambiente y de la productividad se prefiere la bolsa sellada de llenado vertical del Ejemplo 6. Por otra parte, la bolsa sellada de llenado vertical del Ejemplo 6 tenía unas propiedades mecánicas excelentes tales como resistencia a la perforación y resistencia al impacto, en comparación con el Ejemplo 5.

De manera similar a la evaluación por sí mismo del producto estratificado de barrera para gases, las bolsas selladas de llenado vertical que usan la capa de barrera para gases específica mostraron excelentes propiedades.

<Producción y evaluación de cubiertas de contenedores>

Se produjeron cubiertas de contenedores usando los productos estratificados mencionados anteriormente, que se evaluaron. La evaluación de las cubiertas de contenedores se realizó usando los siguientes métodos (1) a (4).

(1) Permeabilidad al oxígeno

La permeabilidad al oxígeno se midió para cada una de las cubiertas antes y después de la esterilización en autoclave y de las cubiertas después de la prueba de transporte que se obtuvieron en los ejemplos y ejemplos

comparativos. Un contenedor con cubierta después de tratamiento en autoclave se dejó en reposo a temperatura ambiente (a 20 °C y 65 % de humedad relativa) durante al menos 24 horas. A continuación, se realizó un orificio en el fondo del contenedor (Hi-Retroflex HR78-84, fabricado por TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.) para eliminar el agua, y se dejó en reposo a temperatura ambiente (a 20 °C y 65 % de humedad relativa) durante al menos 48 horas. A continuación, se ajusta una plantilla de metal a la que se conectaron dos tuberías de metal para el gas portador en el orificio realizado en el contenedor mencionado anteriormente, y la plantilla de metal se fija al contenedor con un agente adhesivo epoxi con el fin de evitar fugas de gas a través de la separación entre la plantilla de metal y el contenedor. Los extremos opuestos de las tuberías de metal para el gas portador se conectaron al medidor de permeabilidad al oxígeno ("MOCON OX-TRAN 2/20", fabricado por Modern Controls, Inc.). La periferia del contenedor con cubierta a la que estaban unidas las tuberías estaba cubierta con una bolsa obtenida por sellado térmico de una película laminada que tiene una estructura de capa de poliéster/capa adhesiva/capa de EVOH/capa de PO, y esta bolsa se fijó a las dos tuberías de metal con una banda. La separación entre la bolsa y cada tubería de metal se rellenó de una resina epoxi de manera que se mejoró la estanqueidad al aire. A continuación, se practicó un orificio en una porción de la bolsa, y se introdujo una tubería para el suministro de nitrógeno gaseoso y oxígeno gaseoso en el orificio. Se usó una cinta adhesiva para mejorar la estanqueidad al aire de manera que se impida que el aire procedente del exterior fluya hacia el interior a través del orificio.

En primer lugar, se dejó que nitrógeno gaseoso humidificado, como gas portador, fluyese hacia la bolsa a través de la tubería. Una parte del nitrógeno gaseoso que fluye hacia la bolsa permeó a través de la cubierta moviéndose así hacia el contenedor con cubierta, otra parte permeó a través de la bolsa moviéndose así hacia el exterior, y otra parte más se filtró hacia el exterior a través de las dos porciones de conexión. El oxígeno gaseoso obtenido en el gas portador fue transportado por el gas portador hacia la sección del sensor, y a continuación se midió la concentración de oxígeno. El flujo de nitrógeno gaseoso se mantuvo hasta que la concentración de oxígeno se redujo a un valor constante. La concentración de oxígeno en el momento en que ésta se volvió constante se tomó como punto cero de la permeabilidad al oxígeno. Después de que la concentración de oxígeno alcanzase el valor constante, el gas que fluye hacia la tubería insertada en la bolsa se modificó de nitrógeno gaseoso humidificado a oxígeno gaseoso humidificado, suministrando así oxígeno hacia el exterior del contenedor con cubierta. A continuación, se midió la concentración de oxígeno que había permeado a través de la cubierta y había sido transportado a la sección del sensor por el gas transportador. La permeabilidad al oxígeno (unidad:  $\text{cm}^3/(\text{m}^2\text{-día-atm})$ ) se midió en una atmósfera a una temperatura de 20 °C, una humedad relativa en el lado de suministro de oxígeno del 65 %, una humedad relativa en el lado del gas portador del 65 %, una presión de oxígeno de 1 atm y una presión del gas portador de 1 atm.

## 35 (2) Cambio en la apariencia

Se observó la apariencia de las cubiertas antes y después de la esterilización en autoclave, con respecto a los contenedores con cubierta obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos. A continuación, se evaluó el cambio en la apariencia antes y después de la esterilización en autoclave con los siguientes criterios. La apariencia de la cubierta se evaluó mediante inspección visual de la porción de la cubierta en el estado en el que el contenedor con cubierta estaba lleno de agua.

Evaluación 5: No hubo cambio en la apariencia antes y después de la esterilización en autoclave.

Evaluación 4: A pesar de que no había ningún problema de uso práctico, se observó un cierto grado de blanqueamiento al inspeccionar de cerca.

Evaluación 3: A pesar de que no había ningún problema de uso práctico, se observó un cierto grado de blanqueamiento.

Evaluación 2: Se observó blanqueamiento en cierta medida, y puede haber un problema de uso práctico.

Evaluación 1: Se observó blanqueamiento completo, y había un problema de uso práctico.

## 50 (3) Ensayo en autoclave

Los contenedores con cubierta obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos se pusieron cada uno sobre la bandeja de un aparato de esterilización en autoclave (RCS-60-10RSTXG-FAM, fabricado por HISAKA WORKS, LTD.). A continuación, se llevó a cabo la esterilización en autoclave en agua caliente, en donde el contenedor con cubierta estaba completamente sumergido en agua caliente bajo las siguientes condiciones:

(a) Temperatura, tiempo y presión del autoclave: 135 °C, 60 minutos y 0,25 MPa.

## 60 (4) Prueba de transporte

Cada uno de los contenedores con cubierta obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos se sometieron a esterilización en autoclave en las condiciones (a) mencionadas anteriormente. 50 contenedores con cubierta después de esterilización en autoclave se pusieron en una caja de cartón (15 × 35 × 45 cm). La separación entre la caja de cartón y los contenedores con cubierta se rellenó con materiales acolchados. A continuación, la caja de cartón que contiene los contenedores con cubierta se cargó en un camión para someterla a una prueba de transporte en la que se realizan 10 viajes de ida y vuelta entre Okayama y Tokio.

## &lt;Ejemplo 19&gt;

Se preparó el producto estratificado (9) recubierto con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, se laminó con una película de poliamida estirada (OPA). De este modo, se obtuvo un laminado. Posteriormente, la OPA en el laminado se recubrió con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, esto se laminó con una película de polipropileno (con un espesor de 70 µm, RXC-21 (nombre del producto), fabricado por TOHCELLO Co., LTD., que en lo sucesivo se puede abreviar como "CPP"). Por lo tanto, se obtuvo un laminado (A19) que tiene una estructura de producto estratificado (9)/capa de agente adhesivo/capa de OPA/capa de agente adhesivo/capa de CPP.

Un producto estratificado circular que tiene un diámetro de 88 mm se cortó a partir del laminado (A19) en forma de cubierta del contenedor. Se preparó un contenedor cilíndrico que tiene un diámetro de 78 mm y una altura de 30 mm, con una pestaña que tiene una anchura de 6,5 mm (Hi-Retroflex HR78-84, fabricado por TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.). Este contenedor se compone de tres capas, capa de olefina/capa de acero/capa de olefina. El contenedor se llenó casi completamente de agua, y se selló térmicamente a la pestaña una cubierta compuesta del laminado (A19). De este modo, se obtuvo el contenedor con cubierta del Ejemplo 19.

## 20 &lt;Ejemplos 20 a 22&gt;

Los contenedores con cubierta de los Ejemplos 20, 21 y 22 se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 19 excepto por que se usaron los productos estratificados (8), (21) y (35) en lugar del producto estratificado (9).

## 25 &lt;Ejemplo 23&gt;

Se preparó una película de polietilentereftalato estirada (con un espesor de 12 µm, Lumirror P60, fabricado por Toray Industries, Inc. (PET mencionado anteriormente)) recubierta con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, se laminó con el producto estratificado (21). De este modo, se obtuvo un laminado. Posteriormente, el producto estratificado (21) en el laminado se recubrió con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, esto se laminó con una película de polipropileno (CPP). Por lo tanto, se obtuvo un laminado (A23) que tiene una estructura de capa de PET/capa de agente adhesivo/producto estratificado (21)/capa de agente adhesivo/capa de CPP. El contenedor con cubierta del Ejemplo 23 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 19 excepto por que se usó el laminado (A23) en lugar del laminado (A19).

## &lt;Ejemplo 24&gt;

Se preparó el producto estratificado (21) recubierto con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, se laminó con una película de polipropileno (CPP). Por lo tanto, se obtuvo un laminado (A24) que tiene una estructura de producto estratificado (21)/capa de agente adhesivo/capa de CPP. El contenedor con cubierta del Ejemplo 24 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 19 excepto por que se usó el laminado (A24) en lugar del laminado (A19).

## &lt;Ejemplos 25 y 26&gt;

Los contenedores con cubierta de los Ejemplos 25 y 26 se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 24 excepto por que se usaron los productos estratificados (35) y (37) en lugar del producto estratificado (21).

## &lt;Ejemplo 27&gt;

El contenedor con cubierta del Ejemplo 27 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 23 excepto por que se usó el producto estratificado (35) en lugar del producto estratificado (21).

## &lt;Ejemplo 28&gt;

Se obtuvo una película depositada de material inorgánico (TECHBARRIER TXR (nombre del producto), fabricado por Mitsubishi Plastics, Inc.) que tiene una superficie depositada de material inorgánico recubierta con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, se laminó con el producto estratificado (35). De este modo, se obtuvo un laminado. Posteriormente, el producto estratificado (35) en el laminado se recubrió con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, esto se laminó con una película de polipropileno (CPP). Por lo tanto, se obtuvo un laminado (A28) que tiene una estructura de capa de película

depositada de material inorgánico/capa de agente adhesivo/producto estratificado (35)/capa de agente adhesivo/capa de CPP. El contenedor con cubierta del Ejemplo 28 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 19 excepto por que se usó el laminado (A28) en lugar del laminado (A19).

5 Después de que el contenedor con cubierta del Ejemplo 28 se sometiese al ensayo en autoclave mencionado anteriormente, la cubierta se cortó del contenedor con cubierta después del autoclavado, y a continuación se midió la permeabilidad al vapor de agua de la cubierta. La medición se realizó usando el medidor de permeabilidad al vapor de agua ("PERMATRAN C-IV", fabricado por Modern Controls, Inc.). Específicamente, el producto estratificado se colocó en el medidor de manera que la capa de CPP quedaba orientada a la parte de suministro de vapor de agua. A continuación, se midió la permeabilidad al vapor de agua (unidad: g/(m<sup>2</sup>-día)) en una atmósfera a una temperatura de 40 °C, una humedad relativa en el lado de suministro de vapor de agua del 90 %, y una humedad relativa en el lado del gas portador del 0 %. La permeabilidad al vapor de agua de la cubierta del Ejemplo 28 fue de 1,2 g/(m<sup>2</sup>-día), que era un buen resultado.

15 <Ejemplos 29 a 33>

Los contenedores con cubierta de los Ejemplos 29 a 33 se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 19 excepto por que se usaron los productos estratificados (6), (7), (11), (18) y (19) en lugar del producto estratificado (9).

20 <Ejemplos 34 a 39>

Los contenedores con cubierta de los Ejemplos 34 a 39 se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 19 excepto por que se usaron los productos estratificados (12) a (17) en lugar del producto estratificado (9).

25 <Ejemplos Comparativos 7 y 8>

Los contenedores con cubierta de los Ejemplos Comparativos 7 y 8 se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 19 excepto por que se usaron los productos estratificados (39) y (40) en lugar del producto estratificado (9).

30 <Ejemplos Comparativos 9 y 10>

Los contenedores con cubierta de los Ejemplos Comparativos 9 y 10 se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 24 excepto por que se usaron los productos estratificados (39) y (40) en lugar del producto estratificado (21).

35 <Ejemplos Comparativos 11 a 15>

40 Los contenedores con cubierta de los Ejemplos Comparativos 11 y 12 se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 19 excepto por que se usaron los productos estratificados (41) y (42) en lugar del producto estratificado (9). Los contenedores con cubierta de los Ejemplos Comparativos 13, 14 y 15 se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 19 excepto por que se usaron los productos estratificados (45) a (47) en lugar del producto estratificado (9).

45 La Tabla 6 muestra las estructuras de las cubiertas de los ejemplos y ejemplos comparativos.

Tabla 6

	Estructura de laminación	Base de producto estratificado	Capa de barrera para gases			
			Espesor total [µm]	Al/Si [relación molar]	TMOS/GPTM OS [relación molar]	Componente inorgánico/ componente orgánico [relación ponderal]
Ej. 19	Producto estratificado (9)/OPA/ CPP	PET	0,8	30,1/69,9	100/0	25,5/74,5
Ej. 20	Producto estratificado (8)/OPA/ CPP	PET	0,8	2,8/97,2	100/0	30,5/69,5
Ej. 21	Producto estratificado (21)/OPA/ CPP	PET	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5

ES 2 477 554 T3

	Estructura de laminación	Base de producto estratificado	Capa de barrera para gases			
			Espesor total [µm]	Al/Si [relación molar]	TMOS/GPTM OS [relación molar]	Componente inorgánico/ componente orgánico [relación ponderal]
Ej. 22	Producto estratificado (35)/OPA/CPP	OPA	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 23	PET/Producto estratificado (21)/CPP	PET	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 24	Producto estratificado (21)/CPP	PET	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 25	Producto estratificado (35)/CPP	OPA	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 26	Producto estratificado (37)/CPP	OPA25	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 27	PET/Producto estratificado (35)/CPP	OPA	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 28	Capa depositada de material inorgánico/Producto estratificado (35)/CPP	OPA	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 29	Producto estratificado (6)/OPA/CPP	PET	0,8	1,2/98,8	100/0	30,2/69,8
Ej. 30	Producto estratificado (7)/OPA/CPP	PET	0,8	1,9/98,1	100/0	30,4/69,6
Ej. 31	Producto estratificado (11)/OPA/CPP	PET	0,8	29,9/70,1	100/0	36,9/63,1
Ej. 32	Producto estratificado (18)/OPA/CPP	PET	0,8	2,8/97,2	99,5/0,5	30,5/69,5
Ej. 33	Producto estratificado (19)/OPA/CPP	PET	0,8	3,1/96,9	80,0/20,0	30,5/69,5
Ej. 34	Producto estratificado (12)/OPA/CPP	PET	0,8	0,1/99,9	100/0	70,0/30,0
Ej. 35	Producto estratificado (13)/OPA/CPP	PET	0,8	3,0/97,0	100/0	20,0/80,0
Ej. 36	Producto estratificado (14)/OPA/CPP	PET	0,8	3,0/97,0	100/0	80,0/20,0
Ej. 37	Producto estratificado (15)/OPA/CPP	PET	0,8	3,0/97,0	100/0	70,0/30,0
Ej. 38	Producto estratificado (16)/OPA/CPP	PET	0,8	2,9/97,1	100/0	10,2/89,8

	Estructura de laminación	Base de producto estratificado	Capa de barrera para gases			
			Espesor total [ $\mu\text{m}$ ]	Al/Si [relación molar]	TMOS/GPTM OS [relación molar]	Componente inorgánico/ componente orgánico [relación ponderal]
Ej. 39	Producto estratificado (17)/OPA/CPP	PET	0,8	3,0/97,0	100/0	90,2/9,8
Ej. C. 7	Producto estratificado (39)/OPA/CPP	PET	2,0	0/100	89,9/10,1	31,5/68,5
Ej. C. 8	Producto estratificado (40)/OPA/CPP	OPA	2,0	0/100	89,9/10,1	31,5/68,5
Ej. C. 9	Producto estratificado (39)/CPP	PET	2,0	0/100	89,9/10,1	31,5/68,5
Ej. C. 10	Producto estratificado (40)/CPP	OPA	2,0	0/100	89,9/10,1	31,5/68,5
Ej. C. 11	Producto estratificado (41)/OPA/CPP	PET	0,8	0/100	89,9/10,1	31,5/68,5
Ej. C. 12	Producto estratificado (42)/OPA/CPP	OPA	0,8	0/100	89,9/10,1	31,5/68,5
Ej. C. 13	Producto estratificado (45)/OPA/CPP	PET	0,8	40,4/59,6	100/0	40,3/59,7
Ej. C. 14	Producto estratificado (46)/OPA/CPP	PET	0,8	0,06/99,94	100/0	70,0/30,0
Ej. C. 15	Producto estratificado (47)/OPA/CPP	PET	0,8	0,06/99,94	100/0	70,0/30,0

La Tabla 7 muestra los resultados de la evaluación de las cubiertas de los ejemplos y ejemplos comparativos.

Tabla 7

	Permeabilidad al oxígeno [ $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm})$ ]			Apariencia después del autoclavado
	Antes del autoclavado	Después del autoclavado	Después del autoclavado y la prueba de transporte	
Ej. 19	0,3	0,3	0,7	5
Ej. 20	< 0,1	0,3	0,6	5
Ej. 21	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 22	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 23	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 24	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 25	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 26	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 27	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 28	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 29	< 0,1	0,5	0,7	5
Ej. 30	< 0,1	0,3	0,5	5
Ej. 31	0,2	0,3	0,3	5
Ej. 32	< 0,1	0,2	0,3	5
Ej. 33	0,3	0,3	0,3	5

	Permeabilidad al oxígeno [cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·día·atm)]			Apariencia después del autoclavado
	Antes del autoclavado	Después del autoclavado	Después del autoclavado y la prueba de transporte	
Ej. 34	0,3	0,7	0,9	5
Ej. 35	0,6	0,8	1,1	5
Ej. 36	0,6	0,9	1,1	5
Ej. 37	0,2	0,5	0,7	5
Ej. 38	0,7	1,0	1,2	5
Ej. 39	0,7	1,1	1,3	5
Ej. C. 7	0,1	0,4	1,1	3
Ej. C. 8	0,2	0,7	1,0	3
Ej. C. 9	0,1	0,4	1,2	3
Ej. C. 10	0,2	0,8	0,9	3
Ej. C. 11	4,8	4,2	5,2	3
Ej. C. 12	5,4	4,3	4,9	3
Ej. C. 13	1,4	2,4	2,5	5
Ej. C. 14	0,8	2,3	2,5	3
Ej. C. 15	0,8	2,3	2,6	3

Las cubiertas de los ejemplos tenían altas propiedades de barrera para el oxígeno después del autoclavado y después de la prueba de transporte. En particular, las cubiertas de los Ejemplos 21 a 28 tenían propiedades de barrera para el oxígeno más altas después del tratamiento en autoclave y después de la prueba de transporte en comparación con otros ejemplos. Además, las cubiertas de los ejemplos tenían una buena apariencia después del autoclavado.

A pesar del pequeño número de capas que constituyen cada uno de los laminados que se usaron en los Ejemplos 24 a 26, los laminados mostraron altas propiedades de barrera para el oxígeno. Los laminados de los Ejemplos 24 a 26 tienen un peso reducido, y la cantidad de residuos generados en el proceso de producción también es pequeña. Por lo tanto, se prefieren desde el punto de vista del medio ambiente. Además, los laminados de los Ejemplos 24 a 26 requieren menor número de etapas de laminación en la producción, permitiendo de este modo una alta productividad.

Ninguna de las cubiertas de los ejemplos comparativos mostró excelentes propiedades tanto en propiedades de barrera para el oxígeno como en la apariencia. Aunque los Ejemplos Comparativos 7 a 10 mostraron altas propiedades de barrera para el oxígeno, se debió a que el espesor de las capas de barrera para gases en los Ejemplos Comparativos 7 a 10 era al menos el doble del espesor de las capas de barrera para gases en los ejemplos. Los Ejemplos Comparativos 11 a 15 en los que el espesor de las capas de barrera para gases era idéntico al de los ejemplos tenían propiedades de barrera para el oxígeno más bajas que en los ejemplos, y sus propiedades de barrera para gases después del tratamiento en autoclave y después de la prueba de transporte eran particularmente bajas. Las cubiertas de los ejemplos comparativos, excepto en el Ejemplo Comparativo 13 estaban ligeramente blanqueadas debido al tratamiento en autoclave.

Como se ha descrito anteriormente, de manera similar a la evaluación por sí mismo del producto estratificado de barrera para gases, las cubiertas que usan la capa de barrera para gases específica mostraron excelentes propiedades.

<Producción y evaluación de bolsas de envasado al vacío>

Se produjeron bolsas de envasado al vacío usando los productos estratificados mencionados anteriormente, que se evaluaron. Se realizó la evaluación de las bolsas de envasado al vacío usando los siguientes métodos (1) a (4).

(1) Permeabilidad al oxígeno

Se cortaron muestras para la medición de la permeabilidad al oxígeno a partir de las bolsas de envasado al vacío, que se habían obtenido en los ejemplos y ejemplos comparativos, antes y después de la esterilización en autoclave, y después de una prueba de transporte. Cabe señalar que, como bolsas de envasado al vacío después del tratamiento en autoclave, se cortaron muestras para la medición de la permeabilidad al oxígeno de las bolsas de envasado al vacío que se habían dejado reposar en una atmósfera a temperatura ambiente (a 20 °C y 65 % de humedad relativa) durante al menos 24 horas. La permeabilidad al oxígeno se midió usando el medidor de permeabilidad al oxígeno ("MOCON OX-TRAN 2/20", fabricado por Modern Controls, Inc.). Específicamente, el producto estratificado se colocó en el medidor de manera que la capa exterior del producto estratificado que constituye cada bolsa de envasado al vacío quedaba orientada a la parte de suministro de oxígeno, mientras que la

capa interior del producto estratificado quedaba orientada a la parte del gas portador. A continuación, se midió la permeabilidad al oxígeno (unidad:  $\text{cm}^3/(\text{m}^2\text{-día-atm})$ ) en una atmósfera a una temperatura de 20 °C, una humedad relativa en el lado de suministro de oxígeno del 85 %, una humedad relativa en el lado de gas portador del 85 %, una presión de oxígeno de 1 atm y una presión del gas portador de 1 atm.

5

#### (2) Cambio en la apariencia

La porción sellada térmicamente se separó de las bolsas de envasado al vacío, que se habían obtenido en los ejemplos y ejemplos comparativos, antes y después de la esterilización en autoclave, y se observó la apariencia antes y después del autoclavado mediante inspección visual. A continuación, se evaluó el grado de cambio en la apariencia mediante los siguientes criterios. Las bolsas de envasado al vacío después de la esterilización en autoclave se dejaron en reposo en una atmósfera a temperatura ambiente (a 20 °C y 65 % de humedad relativa) durante al menos 24 horas. A continuación, se cortó una muestra a partir de ella, que se sometió inmediatamente a evaluación por inspección visual.

10

15

Evaluación 5: No hubo cambio en la apariencia antes y después de la esterilización en autoclave.

Evaluación 4: A pesar de que no había ningún problema de uso práctico, se observó un cierto grado de blanqueamiento al inspeccionar de cerca.

20

Evaluación 3: A pesar de que no había ningún problema de uso práctico, se observó un cierto grado de blanqueamiento.

Evaluación 2: Se observó blanqueamiento en cierta medida, y puede haber un problema de uso práctico.

Evaluación 1: Se observó blanqueamiento completo, y había un problema de uso práctico.

#### (3) Ensayo en autoclave

25

Las bolsas de envasado al vacío obtenidas en los ejemplos y ejemplos comparativos se pusieron sobre la bandeja de un aparato de esterilización en autoclave (RCS-60-10RSTXG-FAM, fabricado por HISAKA WORKS, LTD.). A continuación, se llevó a cabo la esterilización en autoclave en agua caliente, en donde las bolsas de envasado al vacío estaban completamente sumergidas en agua caliente bajo las siguientes condiciones:

30

(a) Temperatura, tiempo y presión del autoclave: 135 °C, 30 minutos y 0,25 MPa.

(b) Temperatura, tiempo y presión del autoclave: 135 °C, 60 minutos y 0,25 MPa.

#### (4) Prueba de transporte

35

En los ejemplos y ejemplos comparativos, 8 bolsas de envasado al vacío que habían sido sometidas a esterilización en autoclave en las condiciones (a) mencionadas anteriormente se pusieron en una caja de cartón (tamaño: 15 × 35 × 45 cm). La separación entre la caja de cartón y las bolsas de envasado al vacío se rellenó con materiales acolchados. A continuación, la caja de cartón que contiene las bolsas de envasado al vacío se cargó en un camión para someterla a una prueba de transporte en la que se realizan 10 viajes de ida y vuelta entre Okayama y Tokio.

40

#### <Ejemplo 40>

Se preparó el producto estratificado (9) recubierto con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, se laminó con una película de poliamida estirada (OPA). De este modo, se obtuvo un laminado. Posteriormente, la OPA en el laminado se recubrió con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, esto se laminó con una película de polipropileno (con un espesor de 70  $\mu\text{m}$ , RXC-21 (nombre del producto), fabricado por TOHCELLO Co., LTD., que en lo sucesivo se puede abreviar como "CPP"). Por lo tanto, se obtuvo un laminado (A40) que tiene una estructura de producto estratificado (9)/capa de agente adhesivo/capa de OPA/capa de agente adhesivo/capa de CPP.

45

50

A continuación, dos piezas rectangulares de productos estratificados con unas dimensiones de 22 cm × 30 cm se cortaron a partir del laminado (A40). A continuación, las dos piezas de productos estratificados se apilaron juntas para que sus capas de CPP estuvieran presentes en el interior, y a continuación tres lados del rectángulo se sellaron por calor para formar una bolsa. La bolsa se rellenó de esferas de madera (diámetro: 30 mm), como modelo de alimentos sólidos, en un estado en el que las esferas estaban dispuestas planas y en contacto entre sí. A continuación, se desgasificó el interior de la bolsa de envasado para retirar el aire, seguido por sellado térmico de la última cara. Las esferas se envasaron al vacío en un estado en el que la bolsa de envasado se adhiere próxima a ellas a lo largo de las irregularidades provocadas por las esferas (que fue idéntica en los siguientes ejemplos). Por lo tanto, se obtuvo la bolsa de envasado al vacío del Ejemplo 40.

55

60

#### <Ejemplos 41 a 43>

65

Se produjeron las bolsas de envasado al vacío de los Ejemplos 41, 42 y 43 de la misma manera que en el Ejemplo

40 excepto por que se usaron los productos estratificados (8), (21) y (35) en lugar del producto estratificado (9). La bolsa de envasado del Ejemplo 43 se adhiere más próxima a las esferas en comparación con la bolsa de envasado del Ejemplo 42. Por lo tanto, en el Ejemplo 43 se redujo el aire que queda dentro de la bolsa de envasado.

5 <Ejemplo 44>

Se preparó una película estirada de poliamida (OPA) recubierta con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, se laminó con el producto estratificado (21). De este modo, se obtuvo un laminado. Posteriormente, el producto estratificado (21) en el laminado se recubrió con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, esto se laminó con CPP. Por lo tanto, se obtuvo un laminado (A44) que tiene una estructura de capa de OPA/capa de agente adhesivo/producto estratificado (21)/capa de agente adhesivo/capa de CPP.

15 La bolsa de envasado al vacío del Ejemplo 44 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 40 excepto por que se usó el laminado (A44) en lugar del laminado (A40).

<Ejemplo 45>

20 Se preparó una película depositada de material inorgánico (TECHBARRIER TXR (nombre del producto), fabricado por Mitsubishi Plastics, Inc.) que tiene una superficie depositada de material inorgánico recubierta con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, se laminó con el producto estratificado (21). De este modo, se obtuvo un laminado. Posteriormente, el producto estratificado (21) en el laminado se recubrió con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, esto se laminó con CPP. Por lo tanto, se obtuvo un laminado (A45) que tiene una estructura de capa de película depositada de material inorgánico/capa de agente adhesivo/producto estratificado (21)/capa de agente adhesivo/capa de CPP. La bolsa de envasado al vacío del Ejemplo 45 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 40 excepto por que se usó el laminado (A45) en lugar del laminado (A40).

<Ejemplo 46>

35 Se preparó el producto estratificado (35) recubierto con un agente adhesivo de dos componentes (A-520 (nombre del producto) y A-50 (nombre del producto), fabricado por MITSUI TAKEDA CHEMICALS Inc.), seguido de secado. A continuación, se laminó con CPP. Por lo tanto, se obtuvo un laminado (A46) que tiene una estructura de producto estratificado (35)/agente adhesivo/ CPP. La bolsa de envasado al vacío del Ejemplo 46 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 40 excepto por que se usó el laminado (A46) en lugar del laminado (A40). Incluso cuando se compara con los Ejemplos 40 a 45, la bolsa de envasado del Ejemplo 46 mostró un mayor grado de adhesión a las esferas, y por lo tanto el aire que queda dentro de la bolsa de envasado es el más reducido.

<Ejemplos 47 a 57>

45 Las bolsas de envasado al vacío de los Ejemplos 47 a 51 se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 40 excepto por que se usaron los productos estratificados (6), (7), (11), (18) y (19) en lugar del producto estratificado (9). Las bolsas de envasado al vacío de los Ejemplos 52 a 57 se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 40 excepto por que se usaron los productos estratificados (12) a (17) en lugar del producto estratificado (9).

50 <Ejemplo Comparativo 16>

La bolsa de envasado al vacío del Ejemplo Comparativo 16 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 40 excepto por que se usó el producto estratificado (39) en lugar del producto estratificado (9). Las esferas se envasaron en un estado donde la bolsa de envasado del Ejemplo Comparativo 16 se adhiere próxima a ellas a lo largo de las irregularidades provocadas por las esferas envasadas. Sin embargo, en comparación con las bolsas de envasado de los Ejemplos 40 a 43, la bolsa de envasado del Ejemplo Comparativo 16 tenía una adherencia insuficiente a las esferas, y por lo tanto el aire se mantuvo en gran medida dentro de la bolsa de envasado.

<Ejemplo Comparativo 17>

60 La bolsa de envasado al vacío del Ejemplo Comparativo 17 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 44 excepto por que se usó el producto estratificado (39) en lugar del producto estratificado (21). Las esferas se envasaron en un estado donde la bolsa de envasado del Ejemplo Comparativo 17 se adhiere próxima a ellas a lo largo de las irregularidades provocadas por las esferas envasadas. Sin embargo, en comparación con la bolsa de envasado del Ejemplo 44, la bolsa de envasado del Ejemplo Comparativo 17 tenía una adherencia insuficiente a las esferas, y por lo tanto el aire se mantuvo en gran medida dentro de la bolsa de envasado.

<Ejemplo Comparativo 18>

5 La bolsa de envasado al vacío del Ejemplo Comparativo 18 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 45 excepto por que se usó el producto estratificado (39) en lugar del producto estratificado (21). Las esferas se envasaron en un estado donde la bolsa de envasado del Ejemplo Comparativo 18 se adhiere próxima a ellas a lo largo de las irregularidades provocadas por las esferas envasadas.

10 Ejemplo Comparativo 19>

10 La bolsa de envasado al vacío del Ejemplo Comparativo 19 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 46 excepto por que se usó el producto estratificado (40) en lugar del producto estratificado (35). Las esferas se envasaron en un estado donde la bolsa de envasado del Ejemplo Comparativo 19 se adhiere próxima a ellas a lo largo de las irregularidades provocadas por las esferas envasadas. Sin embargo, en comparación con la bolsa de envasado del Ejemplo 46, la bolsa de envasado del Ejemplo Comparativo 19 tenía una baja adhesión a las esferas.

<Ejemplos Comparativos 20 a 22>

20 Las bolsas de envasado al vacío de los Ejemplos Comparativos 20, 21 y 22 se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 40 excepto por que se usaron los productos estratificados (45), (46) y (47) en lugar del producto estratificado (9).

La Tabla 8 muestra las estructuras de las bolsas de envasado al vacío de los ejemplos y ejemplos comparativos.

25

Tabla 8

	Estructura de laminación	Base de producto estratificado	Capa de barrera para gases			
			Espesor total [µm]	Al/Si [relación molar]	TMOS/GPTMO S [relación molar]	Componente inorgánico/ componente orgánico [relación ponderal]
Ej. 40	Producto estratificado (9)/OPA/CPP	PET	0,8	30,1/69,9	100/0	25,5/74,5
Ej. 41	Producto estratificado (8)/OPA/CPP	PET	0,8	2,8/97,2	100/0	30,5/69,5
Ej. 42	Producto estratificado (21)/OPA/CPP	PET	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 43	Producto estratificado (35)/OPA/CPP	OPA	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 44	OPA/Producto estratificado (21)/CPP	PET	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 45	Capa depositada de material inorgánico/ Producto estratificado (21)/CPP	PET	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 46	Producto estratificado (35)/CPP	OPA	0,8	2,8/97,2	98,0/2,0	30,5/69,5
Ej. 47	Producto estratificado (6)/OPA/CPP	PET	0,8	1,2/98,8	100/0	30,2/69,8
Ej. 48	Producto estratificado (7)/OPA/CPP	PET	0,8	1,9/98,1	100/0	30,4/69,6
Ej. 49	Producto estratificado (11)/OPA/CPP	PET	0,8	29,9/70,1	100/0	36,9/63,1
Ej. 50	Producto estratificado (18)/OPA/CPP	PET	0,8	2,8/97,2	99,5/0,5	30,5/69,5
Ej. 51	Producto estratificado (19)/OPA/CPP	PET	0,8	3,1/96,9	80,0/20,0	30,5/69,5
Ej. 52	Producto estratificado (12)/OPA/CPP	PET	0,8	0,1/99,9	100/0	70,0/30,0
Ej. 53	Producto estratificado (13)/OPA/CPP	PET	0,8	3,0/97,0	100/0	20,0/80,0
Ej. 54	Producto estratificado (14)/OPA/CPP	PET	0,8	3,0/97,0	100/0	80,0/20,0

	Estructura de laminación	Base de producto estratificado	Capa de barrera para gases			
			Espesor total [µm]	Al/Si [relación molar]	TMOS/GPTMO S [relación molar]	Componente inorgánico/ componente orgánico [relación ponderal]
Ej. 55	Producto estratificado (15)/OPA/CPP	PET	0,8	3,0/97,0	100/0	70,0/30,0
Ej. 56	Producto estratificado (16)/OPA/CPP	PET	0,8	2,9/97,1	100/0	10,2/89,8
Ej. 57	Producto estratificado (17)/OPA/CPP	PET	0,8	3,0/97,0	100/0	90,2/9,8
Ej. C. 16	Producto estratificado (39)/OPA/CPP	PET	2,0	0/100	89,9/10,1	31,5/68,5
Ej. C. 17	OPA/Producto estratificado (39)/CPP	PET	2,0	0/100	89,9/10,1	31,5/68,5
Ej. C. 18	Capa depositada de material inorgánico/ Producto estratificado (39)/CPP	PET	2,0	0/100	89,9/10,1	31,5/68,5
Ej. C. 19	Producto estratificado (40)/CPP	OPA	2,0	0/100	89,9/10,1	31,5/68,5
Ej. C. 20	Producto estratificado (45)/OPA/CPP	PET	0,8	40,4/59,6	100/0	40,3/59,7
Ej. C. 21	Producto estratificado (46)/OPA/CPP	PET	0,8	0,06/99,94	100/0	70,0/30,0
Ej. C. 22	Producto estratificado (47)/OPA/CPP	PET	0,8	0,06/99,94	100/0	70,0/30,0

La Tabla 9 muestra los resultados de la evaluación de las bolsas de envasado al vacío de los ejemplos y ejemplos comparativos.

5

Tabla 9

	Permeabilidad al oxígeno [cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> -día-atm)]				Apariencia después del autoclavado
	Después del envasado al vacío	Después del autoclavado a 135 °C durante 30 minutos	Después del autoclavado a 135 °C durante 60 minutos	Después del autoclavado y el transporte	
Ej. 40	0,7	0,6	0,7	0,9	5
Ej. 41	< 0,1	0,3	0,4	0,6	5
Ej. 42	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 43	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 44	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 45	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 46	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5
Ej. 47	0,2	0,6	0,6	0,8	5
Ej. 48	0,1	0,5	0,5	0,6	5
Ej. 49	0,4	0,7	0,7	0,7	5
Ej. 50	< 0,1	0,2	0,2	0,3	5
Ej. 51	0,4	0,4	0,4	0,6	5
Ej. 52	0,4	0,8	0,8	0,9	5
Ej. 53	0,6	0,9	0,9	1,0	5
Ej. 54	0,6	0,9	0,9	1,1	5
Ej. 55	0,2	0,6	0,6	0,8	5
Ej. 56	0,8	1,0	1,0	1,3	5
Ej. 57	0,8	1,0	1,0	1,3	5
Ej. C. 16	0,6	1,0	1,3	1,7	3
Ej. C. 17	0,6	1,0	1,4	1,7	5
Ej. C. 18	0,6	1,0	1,3	1,8	4

	Permeabilidad al oxígeno [cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·día·atm)]				Apariencia después del autoclavado
	Después del envasado al vacío	Después del autoclavado a 135 °C durante 30 minutos	Después del autoclavado a 135 °C durante 60 minutos	Después del autoclavado y el transporte	
Ej. C. 19	1,1	1,4	1,4	1,7	4
Ej. C. 20	1,6	2,6	2,9	3,2	5
Ej. C. 21	0,8	2,7	2,8	3,3	3
Ej. C. 22	0,8	2,6	2,8	3,3	3

Las bolsas de envasado al vacío de los ejemplos mostraban buenas propiedades de barrera para el oxígeno no sólo antes sino también después del tratamiento en autoclave y después de la prueba de transporte. Además, las bolsas de envasado al vacío de los ejemplos tenían una buena apariencia después del autoclavado.

5 Aunque las bolsas de envasado de los Ejemplos Comparativos 16 a 19 mostraban propiedades de barrera para el oxígeno relativamente altas, esto se debió a que el espesor de las capas de barrera para gases en los Ejemplos Comparativos 16 a 19 fue al menos el doble del espesor de las capas de barrera para gases en los ejemplos. Sin embargo, los Ejemplos Comparativos 16 y 17 mostraron propiedades de barrera para el oxígeno más bajas después del tratamiento en autoclave y después de la prueba de transporte que en los ejemplos. La bolsa de envasado al vacío del Ejemplo Comparativo 16 se blanqueó ligeramente debido al autoclavado.

10 Los Ejemplos Comparativos 20 a 22 en los que el espesor de las capas de barrera para gases era el mismo que en los ejemplos tenían propiedades de barrera para el oxígeno más bajas que en los ejemplos, y sus propiedades de barrera para gases después del tratamiento en autoclave y después de la prueba de transporte eran particularmente bajas. Las bolsas de envasado al vacío de los ejemplos comparativos, excepto en los Ejemplos Comparativos 17 y 20, se blanquearon ligeramente debido al autoclavado.

20 Como se ha descrito anteriormente, de manera similar a la evaluación por sí mismo del producto estratificado de barrera para gases, las bolsas de envasado al vacío que usan la capa de barrera para gases específica mostraron excelentes propiedades.

#### Aplicabilidad industrial

25 La presente invención se puede aplicar a productos formados como se definen en las reivindicaciones.

30 La bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación se puede aplicar a bolsas para el envasado, por ejemplo, alimentos y bebidas en una forma tal como un líquido, el cuerpo viscoso, en polvo, sólido a granel, o una combinación de éstos. La bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación tiene excelentes propiedades de barrera para el oxígeno y suprime el deterioro de las propiedades de barrera para el oxígeno como consecuencia de la deformación, tales como la flexión y estiramiento. Por lo tanto, la bolsa sellada de llenado vertical de la presente divulgación puede suprimir el deterioro en la calidad de los alimentos como contenido durante un largo período.

35 La cubierta de la presente invención se puede aplicar a contenedores con cubierta que vayan a rellenarse de alimentos, tales como los alimentos procesados de carne, alimentos procesados de verduras, alimentos procesados de productos del mar y frutas, por ejemplo. La cubierta de la presente invención tiene excelentes propiedades de barrera para gases, por ejemplo, con respecto al oxígeno, y por lo tanto puede suprimir el deterioro en la calidad de los alimentos como contenido durante un largo período. La cubierta de la presente invención se usa preferentemente como cubierta para contenedores a usar para el almacenamiento de un contenido, como alimentos, en particular como cubierta para contenedores que se han de someter a esterilización por calor, tal como la esterilización por ebullición y la esterilización en autoclave.

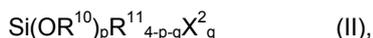
## REIVINDICACIONES

1. Un producto formado que es una cubierta de un contenedor,  
 el producto formado que se forma usando un producto estratificado de barrera para gases, donde  
 5 el producto estratificado de barrera para gases comprende una base, y al menos una capa con propiedades de  
 barrera para gases, la capa que se apila sobre la base,  
 la capa está formada de una composición que incluye un condensado hidrolizado de al menos un tipo de compuesto  
 (L) que contiene un grupo característico hidrolizable, y un producto neutralizado de un polímero (X) que contiene al  
 menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo anhídrido de ácido carboxílico,  
 10 el compuesto (L) incluye un compuesto (A) y un compuesto (B) que contiene Si al que se une el grupo característico  
 hidrolizable,  
 el compuesto (A) es al menos un tipo de compuesto expresado mediante siguiente la Fórmula (I):



15 donde:  $M^1$  representa uno cualquiera seleccionado entre Al, Ti y Zr;  
 $X^1$  representa uno cualquiera seleccionado entre F, Cl, Br, I,  $OR^1$ ,  $R^2COO$ ,  $R^3COCHCOR^4$  y  $NO_3$ ;  
 $Y^1$  representa uno cualquiera seleccionado entre F, Cl, Br, I,  $OR^5$ ,  $R^6COO$ ,  $R^7COCHCOR^8$ ,  $NO_3$  y  $R^9$ ;  
 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  y  $R^6$  cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, independientemente;  
 20  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$  cada uno representa un grupo alquilo, independientemente;  
 n es igual a la valencia de  $M^1$ ; y  
 m representa un número entero de 1 a n,

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

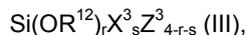


25 donde:  $R^{10}$  representa un grupo alquilo;  
 $R^{11}$  representa un grupo alquilo, un grupo aralquilo, un grupo arilo o un grupo alquenilo;  
 $X^2$  representa un átomo de halógeno;  
 30 p y q cada uno representa un número entero de 0 a 4, independientemente; y

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

35 al menos parte del grupo -COO- contenido en el grupo funcional del polímero (X) se neutraliza con un ion metálico  
 que tiene una valencia de al menos dos,  
 el porcentaje del compuesto expresado por la Fórmula (II) en el compuesto (B) es de al menos el 80 % molar, y  
 la composición tiene la relación de [el número de moles del átomo  $M^1$  derivado del compuesto (A)]/[el número de  
 moles del átomo de Si derivado del compuesto (B)] en el intervalo de 0,1/99,9 a 35,0/65,0.

2. El producto formado de acuerdo con la reivindicación 1, donde  
 el compuesto (B) además incluye al menos un tipo de compuesto expresado por la siguiente Fórmula (III):



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

$$1 \leq r + s \leq 3,$$

y una relación de [el número de moles del átomo de Si derivado del compuesto expresado por la Fórmula (II)]/[el  
 número de moles del átomo de Si derivado del compuesto expresado por la Fórmula (III)] está en el intervalo de  
 55 99,5/0,5 a 80,0/20,0.

3. El producto formado de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, donde  
 la al menos una capa con propiedades de barrera para gases tiene un espesor total de 1  $\mu m$  o inferior.

4. El producto formado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde  $M^1$  es Al.

5. El producto formado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde  
 una relación de [peso de componente inorgánico derivado del compuesto (L)]/[total del peso del componente  
 orgánico derivado del compuesto (L) y el peso del componente orgánico derivado del polímero (X)] está en el  
 65 intervalo de 20,0/80,0 a 80,0/20,0.

6. El producto formado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde una relación de [peso de componente inorgánico derivado del compuesto (L)]/[total del peso del componente orgánico derivado del compuesto (L) y el peso del componente orgánico derivado del polímero (X)] está en el intervalo de 30,5/69,5 a 70,0/30,0.
- 5
7. El producto formado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la base es una película de poliamida.
8. El producto formado de acuerdo con la reivindicación 7, donde
- 10 la película de poliamida tiene un espesor de 20  $\mu\text{m}$  o más.
9. El producto formado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el producto estratificado de barrera para gases incluye una capa de poliolefina dispuesta sobre una superficie superior del producto estratificado de barrera para gases.