

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 823**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/00** (2006.01) **C09J 133/10** (2006.01)

**B32B 27/34** (2006.01) **C09J 177/00** (2006.01)

**B32B 27/08** (2006.01)

**B32B 27/12** (2006.01)

**B32B 27/30** (2006.01)

**B32B 27/32** (2006.01)

**B32B 27/36** (2006.01)

**B32B 27/40** (2006.01)

**B32B 27/42** (2006.01)

**C09J 133/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2011** **E 11814494 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015** **EP 2602107**

54 Título: **Película laminada**

30 Prioridad:

**05.08.2010 JP 2010176284**

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

**24.06.2015**

73 Titular/es:

**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.**  
**(100.0%)**

**5-2, Marunouchi 2-chome**  
**Chiyoda-ku, Tokyo 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

**MATSUMOTO, NOBUHIKO;**  
**HONDA, EIICHI y**  
**OKADA, KANA**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN BADAJOZ, Irene**

ES 2 538 823 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**

Película laminada

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a una película laminada. De manera precisa, la presente invención se refiere a una película laminada para su uso para envolver materiales para alimentos, fármacos y otros para el fin de almacenamiento de contenidos, en la que se usa un material de recubrimiento adhesivo excelente en capacidad de protección frente a diversos gases.

**Técnica anterior**

Recientemente, por motivos de resistencia, la capacidad para proteger productos y la aptitud del entorno de trabajo como materiales de envoltura y del efecto de la publicidad imprimiendo sobre los mismos, las películas flexibles complejas que contienen una combinación de diferentes tipos de materiales de polímero se han vuelto predominantes en la técnica. Tales películas complejas tienen generalmente una capa de película termoplástica que va a ser la capa externa que desempeña el papel de protección del producto, y una capa de película termoplástica que va a ser una capa sellante; y para pegar éstas, se emplea un método de laminación en seco de aplicar un adhesivo a una capa de película laminada seguido por adherir una capa sellante a la misma, o un método de laminación por extrusión de aplicar opcionalmente un agente de recubrimiento de anclaje a una capa de película laminada seguido por fundir y aplicar una película de plástico que va a ser una capa sellante a la misma a presión para laminación de tipo película.

El adhesivo predominante que va a usarse en estos métodos es, en general, un adhesivo de poliuretano de dos componentes que contiene un componente principal que tiene un grupo hidrógeno activo tal como un grupo hidroxilo o similar y un agente de curado que tiene un grupo isocianato, desde el punto de vista del alto rendimiento adhesivo del mismo (véanse las referencias de patente 1 y 2).

Sin embargo, en general, la reacción de curado del tipo de adhesivo de poliuretano de dos componentes no es demasiado rápida, y por tanto el adhesivo requiere una promoción del curado envejeciendo durante un largo periodo de tiempo de desde 1 hasta 5 días tras pegar con el mismo, para garantizar una adhesión suficiente. Además, el adhesivo usa un agente de curado que tiene un grupo isocianato, y por tanto en el caso de que permanezca el grupo isocianato sin reaccionar tras el curado, el grupo isocianato restante reaccionaría con la humedad del aire generando dióxido de carbono, ocasionando por tanto el problema de que puedan formarse burbujas dentro de la película laminada.

Por otro lado, como método para solucionar el problema, se propone un adhesivo de poliuretano y un adhesivo de epoxi para laminación (véanse las referencias de patente 3 y 4).

Sin embargo, la propiedad de barrera frente a gases del adhesivo de poliuretano y el adhesivo de epoxi para laminación mencionados anteriormente no es buena, y por tanto, en uso de los mismos para materiales de envoltura que requieren rendimiento de barrera frente a gases, debe laminarse adicionalmente una capa que pueda desempeñar un papel de adhesión tal como una capa de adhesivo, una capa de recubrimiento de anclaje o similar entre una capa de barrera frente a gases tal como una capa de recubrimiento de PVDC, una capa de recubrimiento de poli(alcohol vinílico) (PVA), una capa de película de copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH), una capa de película de polimetaxililendipamida, una capa de película depositada de sustancia inorgánica con alúmina, sílice o similar depositada sobre la misma o similar, y una capa de película de polímero flexible que va a ser una capa sellante (véase la referencia de patente 5), lo que es, sin embargo, desfavorable porque aumentaría el coste de producción de la película laminada y el procedimiento de trabajo de laminación sería complicado.

Como método para solucionar el problema, se propone un adhesivo para laminación de barrera frente a gases (véase la referencia de patente 6). Sin embargo, aunque la composición de resina epoxídica propuesta podría presentar una buena propiedad de barrera frente a gases, es un adhesivo de dos componentes, y por tanto, su vida útil es corta. Por consiguiente, se desea un material de recubrimiento adhesivo de barrera frente a gases de un componente que tenga buena trabajabilidad.

El documento EP 2562194 A1 divulga un agente de curado de resina epoxídica, una composición de resina epoxídica y un agente adhesivo para laminado.

**LISTA DE REFERENCIAS****REFERENCIAS DE PATENTE**

Referencia de patente 1: JP-A-5-51574.

Referencia de patente 2: JP-A-9-316422.

Referencia de patente 3: JP-A-2000-154365.

5 Referencia de patente 4: WO99/60068.

Referencia de patente 5: JP-10-71664.

10 Referencia de patente 6: JP-A-2002-256208.

## Sumario de la invención

### PROBLEMAS QUE VA A SOLUCIONAR LA INVENCION

15 Un objeto de la presente invención es proporcionar una película laminada de barrera frente a gases que tiene una capa que contiene un material de recubrimiento adhesivo de un componente que tiene buena adhesividad a diversos sustratos y que contiene una resina de poliamina.

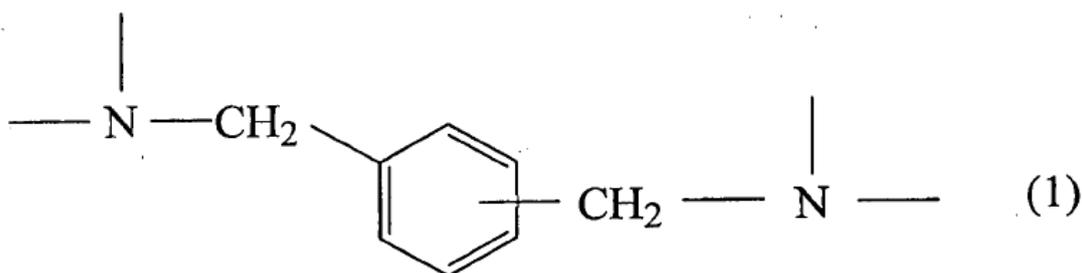
### MEDIOS PARA SOLUCIONAR LOS PROBLEMAS

20 Para solucionar los problemas mencionados anteriormente, los presentes inventores han estudiado diligentemente y, como resultado, han encontrado que un material de recubrimiento adhesivo que contiene una resina de poliamina específica presenta un rendimiento excelente de la resina de poliamina en el mismo, un alto rendimiento de barrera frente a gases y una buena adhesividad frente a diversos sustratos y, al ser un tipo de adhesivo de un componente, el material de recubrimiento adhesivo garantiza una vida útil enormemente prolongada y proporciona buena trabajabilidad, y que, cuando una película de sustrato y una película sellante se pegan entre sí con el material de recubrimiento adhesivo, entonces puede proporcionarse de manera económica una película laminada que tiene una propiedad de barrera frente a gases y es excelente en adhesividad, y han logrado la presente invención.

30 Específicamente, la presente invención es tal como sigue:

1. Una película laminada que tiene al menos un sustrato, una capa de material de recubrimiento adhesivo y una capa sellante laminadas en este orden, en la que el material de recubrimiento adhesivo para formar la capa de material de recubrimiento adhesivo es un material de recubrimiento adhesivo de un componente y en la que el material de recubrimiento adhesivo contiene una resina de poliamina, la resina de poliamina contiene una estructura de esqueleto representada por la siguiente fórmula (1) en una cantidad de al menos el 40% en masa, y la resina de poliamina contiene un átomo de metal en una cantidad de desde el 2,0 hasta el 20% en moles en relación con el átomo de nitrógeno contenido en la resina de poliamina:

40 [Fórmula química 1]



45 2. La película laminada según el apartado 1, en la que el átomo de metal es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en zinc, aluminio, magnesio, calcio, estaño, cobre, níquel, paladio, hierro, cromo, molibdeno, titanio, rubidio, cesio, estroncio, bario, zirconio, hafnio y manganeso.

3. La película laminada según el apartado 1 ó 2, en la que la resina de poliamina que contiene la estructura de esqueleto representada por la fórmula (1) es un producto de reacción de los siguientes (A), (B) y (C):

50 (A) al menos una poliamina seleccionada del grupo que consiste en una amina alifática que tiene un anillo aromático, una amina alifática, una amina alicíclica y una amina aromática;

55 (B) un compuesto polifuncional que tiene al menos un grupo acilo y que es capaz de formar un resto de grupo amida a través de reacción con una poliamina y formar un oligómero;

(C) una sal de (met)acrilato de metal.

4. La película laminada según el apartado 3, en la que (A) es metaxililendiamina o paraxililendiamina.

5 5. La película laminada según el apartado 3, en la que (B) es un ácido acrílico o ácido metacrílico, o un éster, amida, anhídrido de ácido o cloruro de ácido del mismo.

6. La película laminada según el apartado 3, en la que (C) es acrilato de zinc, acilato de magnesio o acrilato de calcio.

10 7. La película laminada según el apartado 3, en la que la razón molar de reacción de (C) con respecto a (A) ((C)/(A)) es de desde 0,05 hasta 0,35.

15 8. La película laminada según cualquiera del apartado 1 al apartado 7, en la que el coeficiente de transmisión de oxígeno de la resina de poliamina es de 2,0 ml·mm/(m<sup>2</sup>·día·MPa) (23°C, HR del 60%) o menos.

#### VENTAJA DE LA INVENCION

20 El material de recubrimiento adhesivo para su uso en la película laminada de la presente invención tiene rendimiento de barrera frente a gases y adhesividad buenos, y tiene una vida útil larga al ser un tipo de material de recubrimiento de un componente y tiene por tanto una trabajabilidad excelente. Por consiguiente, la película laminada de la presente invención que va a obtenerse mediante el uso del material de recubrimiento adhesivo tiene un rendimiento de barrera frente a gases excelente y, además de eso, tiene también una adhesividad excelente, y puede aplicarse a diversos usos como materiales de barrera frente a gases no halógenos. Además, la película laminada puede producirse de manera económica y ventajosa en cuanto a la trabajabilidad de la misma, y es por tanto útil industrialmente.

#### Modo para llevar a cabo la invención

30 La película laminada de la presente invención tiene al menos un sustrato, una capa de material de recubrimiento adhesivo y una capa sellante laminadas en este orden; y en el caso de que la película laminada se forme para dar una bolsa, la capa de sustrato es la superficie externa de la bolsa y la capa sellante es la superficie interna de la misma.

35 [Sustrato]

40 Como sustrato de la película laminada de la presente invención, por ejemplo, pueden usarse películas de poliéster de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) o similares, películas de poliamida de nailon 6, nailon 6,6, polimetaxililenadipamida (N-MXD6) o similares, películas de poliolefina de polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad lineal, polipropileno o similares, películas de poliacrilonitrilo, películas poli(met)acrílicas, películas de poliestireno, películas de policarbonato, películas de copolímero de etileno- alcohol vinílico (EVOH), películas de poli(alcohol vinílico), películas de poli(acrilonitrilo), películas de policarbonato, películas biodegradables de poli(ácido láctico) o similares, papeles de cartón o similares, láminas metálicas de aluminio, cobre o similares, películas producidas recubriendo diversos materiales para estos sustratos con diversos polímeros tales como resina de poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), resina de poli(alcohol vinílico), resina de copolímero de etileno- acetato de vinilo saponificado, resina acrílica o similares, películas producidas mediante deposición de vapor de un metal tal como aluminio o similar sobre estos materiales de sustrato, películas producidas dispersando una carga inorgánica o similar en estos materiales de sustrato, películas en las que se dispone una función de atrapamiento de oxígeno, etc.

50 También puede dispersarse una carga inorgánica en esos polímeros de recubrimiento. La carga inorgánica incluye sílice, alúmina, mica, talco, escamas de aluminio, escamas de vidrio, etc. Se prefieren filosilicatos tales como montmorillonita, etc. Como método para la dispersión, por ejemplo, puede usarse cualquier método convencional conocido tal como un método de amasado por extrusión, un método de mezclado y dispersión en una disolución de resina, o similar.

55 Como método de proporcionar una función de atrapamiento de oxígeno, por ejemplo, se menciona un método de uso al menos parcialmente de una composición que contiene un compuesto orgánico de bajo peso molecular que es capaz de reaccionar con oxígeno, tal como fenoles impedidos, vitamina C, vitamina E, compuestos de fósforo orgánicos, ácido gálico, pirogalol o similares; y un compuesto de metal de transición tal como cobalto, manganeso, níquel, hierro, cobre o similar; etc.

60 El grosor de la película puede ser, para uso práctico, de desde 10 hasta 300 μm más o menos, pero es preferiblemente de desde 10 hasta 100 μm más o menos. En el caso de que la película sea una película de plástico, puede estar extendida monoaxial o biaxialmente.

65

Además del sustrato, la capa de material de recubrimiento adhesivo y la capa sellante, la película de la presente invención puede laminarse con una capa adicional del material de película mencionado anteriormente de poliolefina, poliéster o similar (por ejemplo, entre la capa de material de recubrimiento adhesivo y la capa sellante). En este caso, el material de película puede ser uno con deposición de sílice o deposición de alúmina sobre el mismo. En la laminación de los materiales, la película puede tener múltiples capas de material de recubrimiento adhesivo. También puede usarse en este caso cualquier otro material de recubrimiento y/o adhesivo distinto del material de recubrimiento adhesivo en la presente invención junto con el material de recubrimiento adhesivo.

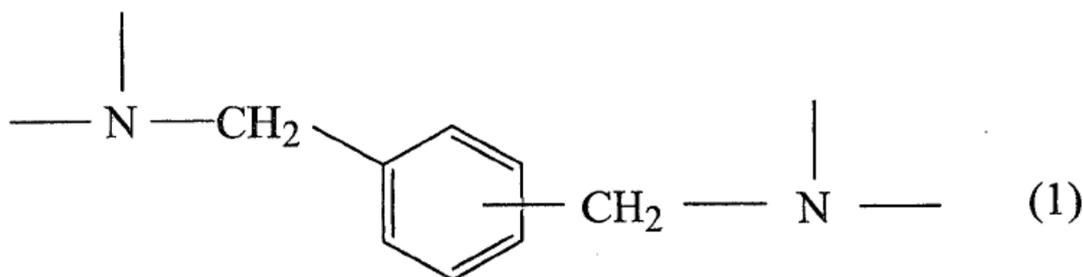
[Capa sellante]

Como capa sellante en la película laminada de la presente invención, se usa preferiblemente una película de polímero flexible. En consideración de la expresión de una buena capacidad de sellado térmico, se prefiere el uso de una película de poliolefina tal como una película de polietileno, una película de polipropileno, una película de copolímero de etileno-acetato de vinilo, etc. El grosor de la película puede ser, para uso práctico, de desde 10 hasta 300  $\mu\text{m}$  más o menos, pero es preferiblemente de desde 10 hasta 100  $\mu\text{m}$  más o menos. La superficie de la película puede procesarse por diversos tratamientos de superficie tales como tratamiento con llama, tratamiento de descarga de corona o similar.

[Capa de material de recubrimiento adhesivo]

La capa de material de recubrimiento adhesivo en la película laminada de la presente invención se forma de un material de recubrimiento adhesivo que contiene una resina de poliamina, y la resina de poliamina contiene una estructura de esqueleto representada por la siguiente fórmula (1) en una cantidad de al menos el 40% en masa, preferiblemente al menos el 45% en masa, más preferiblemente al menos el 50% en masa, y la resina de poliamina contiene un átomo de metal en una cantidad de desde el 2,0 hasta el 20% en moles, preferiblemente desde el 3,0% hasta el 20% en moles, más preferiblemente desde el 5,0 hasta el 17,5% en moles, incluso más preferiblemente desde el 7,5 hasta el 15% en moles, todavía más preferiblemente desde el 7,5 hasta el 12,5% en moles en relación con el átomo de nitrógeno contenido en la resina de poliamina.

[Fórmula química 2]



Puesto que la resina de poliamina tiene la estructura de esqueleto representada por la fórmula (1) mencionada anteriormente y contiene un átomo de metal a un alto nivel, el material de recubrimiento adhesivo expresa un alto rendimiento de barrera frente a gases al mismo tiempo que mantiene la adhesividad del mismo. Según la presente invención, puede obtenerse una resina de poliamina que tiene un coeficiente de transmisión de oxígeno a 23°C y HR del 60% de 2,0 ml·mm/(m<sup>2</sup>·día·MPa) o menos. La resina de poliamina se describe a continuación.

(Resina de poliamina)

La resina de poliamina en la presente invención incluye oligómeros de amida u oligómeros de urea que van a obtenerse a través de la reacción de una poliamina y un compuesto polifuncional que tiene al menos un grupo acilo o grupo isocianato.

La poliamina incluye aminas alifáticas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, etc.; aminas alifáticas que tienen un anillo aromático tales como metaxililendiamina, paraxililendiamina, etc.; aminas alicíclicas tales como 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, isoforondiamina, norbornandiamina, etc.; aminas aromáticas tales como diaminodifenilmetano, metafenilendiamina, etc.; compuestos heterocíclicos, etc. Puede usarse una sola o dos o más de éstas en este caso o bien individualmente o bien combinadas.

El compuesto polifuncional que tiene al menos un grupo acilo incluye ácidos carboxílicos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido málico, ácido tartárico, ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido piromelítico, ácido trimelítico, etc., y sus derivados tales como ésteres, amidas, anhídridos de ácido, cloruros de ácido, etc.

5 El compuesto polifuncional que tiene al menos un grupo isocianato incluye diisocianato de p-fenileno, 4,4'-diisocianato de difenilo, 1,5-diisocianato de naftaleno (NDI), 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-diisocianato de difenilmetano o su mezcla (MDI), 2,4- o 2,6-diisocianato de tolueno o su mezcla (TDI), 4,4'-diisocianato de toluidina (TODI), 4,4'-diisocianato de difenil éter, 1,3- o 1,4-diisocianato de xilileno o su mezcla (XDI), 1,3- o 1,4-diisocianato de tetrametilxilileno o su mezcla (TMXDI),  $\omega, \omega'$ -diisocianato de 1,4-dietilbenceno, 1,3-diisocianato de ciclopenteno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, 1,3-diisocianato de ciclohexano, isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo (diisocianato de isoforona: IPDI), 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-diisocianato de dicitlohexilmetano o su mezcla (MDI hidrogenado), diisocianato de metil-2,4-ciclohexano, diisocianato de metil-2,6-ciclohexano, 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o su mezcla (XDI hidrogenado), bis(isocianatometil)norbornano, diisocianato de hexametileno, y sus derivados modificados, etc.

15 El átomo de metal que va a contenerse en la resina de poliamina es preferiblemente un metal divalente o más polivalente. El metal divalente o más polivalente incluye zinc, aluminio, magnesio, calcio, estaño, cobre, níquel, paladio, hierro, cromo, molibdeno, titanio, rubidio, cesio, estroncio, bario, zirconio, hafnio, manganeso, etc. Se prefieren especialmente zinc, magnesio y calcio. La introducción del átomo de metal en la resina de poliamina puede lograrse, por ejemplo, haciendo reaccionar una sal de metal de ácido (met)acrílico con una poliamina de la manera descrita más adelante.

20 En la presente invención, se usa preferiblemente un producto de reacción de los siguientes (A), (B) y (C) como resina de poliamina. El uso del tipo de la resina de poliamina garantiza la expresión de alto rendimiento de barrera frente a gases y buena adhesividad.

25 (A) Al menos una poliamina seleccionada del grupo que consiste en una amina alifática que tiene un anillo aromático, una amina alifática, una amina alicíclica y una amina aromática.

(B) Un compuesto polifuncional que tiene al menos un grupo acilo y que es capaz de formar un resto de grupo amida a través de reacción con una poliamina y formar un oligómero.

30 (C) Una sal de (met)acrilato de metal.

35 Como (A), se usa al menos una poliamina seleccionada del grupo que consiste en una amina alifática que tiene un anillo aromático, una amina alifática, una amina alicíclica y una amina aromática. Como amina alifática que tiene un anillo aromático, se prefieren metaxililendiamina, paraxililendiamina, etc.; como amina alifática, se prefieren etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, etc.; como amina alicíclica, se prefieren 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, isoforondiamina, norbornandiamina, etc.; y como amina aromática, se prefieren diaminodifenilmetano, metafenilendiamina, etc. Se prefieren especialmente metaxililendiamina y paraxililendiamina. Puede usarse uno o más de estos compuestos en este caso o bien individualmente o bien combinados.

40 El compuesto polifuncional (B) que tiene al menos un grupo acilo y que puede formar un resto de grupo amida a través de reacción con una poliamina y formar un oligómero incluye ácidos carboxílicos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido málico, ácido tartárico, ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido piromelítico, ácido trimelítico, etc., y sus derivados tales como ésteres, amidas, anhídridos de ácido, cloruros de ácido, etc. Se prefieren especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico y sus derivados.

45 Si se desea, puede usarse un ácido monocarboxílico que tiene de desde 1 hasta 8 átomos de carbono tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido benzoico o similares, o su derivado tal como un éster, amida, anhídrido de ácido, cloruro de ácido o similares de los mismos junto con el compuesto polifuncional (B) mencionado anteriormente, y puede hacerse reaccionar con la poliamina de partida. El resto de grupo amida que va a introducirse a través de la reacción tiene una alta fuerza cohesiva, y la presencia del resto de grupo amida en la resina de poliamina en una alta proporción garantiza la expresión de un rendimiento de barrera frente a gases superior y una buena resistencia de adhesión.

55 El metal en la sal de (met)acrilato de metal ((C) anterior) incluye un metal divalente o más polivalente tal como zinc, aluminio, magnesio, calcio, estaño, cobre, níquel, paladio, hierro, cromo, molibdeno, titanio, rubidio, cesio, estroncio, bario, zirconio, hafnio, manganeso, etc. Se prefieren especialmente zinc, magnesio y calcio. También puede usarse en este caso una disolución acuosa de la sal de metal. Puede usarse uno solo o dos o más tipos diferentes del (C) anterior en este caso o bien individualmente o bien combinados.

60 En la presente memoria descriptiva, puede hacerse referencia a "ácido acrílico" y "ácido metacrílico" como un término general, como ácido (met)acrílico.

65 Como (C), se prefiere más acrilato de zinc, acrilato de magnesio o acrilato de calcio ya que está disponible industrialmente con facilidad.

Con respecto a la reacción de (A), (B) y (C), en primer lugar se mezclan (A), (B) y (C) en las condiciones de desde 0 hasta 100°C, luego se hacen reaccionar para la formación del grupo amida a través de deshidratación, desalcoholación y desaminación en las condiciones de desde 100 hasta 300°C, preferiblemente desde 120 hasta 250°C.

5 Estos pueden mezclarse en cualquier orden deseado, pero preferiblemente, se alimentan en primer lugar (A) y (C) a un reactor y luego se añade (B) al mismo para la reacción de adición.

10 Para completar la reacción de formación del grupo amida, si se desea, el reactor puede despresurizarse en la fase final de la reacción. También si se desea, puede usarse un disolvente no reactivo para diluir el sistema. Además, puede añadirse un catalizador de fosfitos o similar al sistema, como agente de deshidratación y agente de desalcoholación.

15 Por otro lado, en el caso de que se use un anhídrido de ácido o un cloruro de ácido como (B), los reactantes se mezclan en las condiciones de desde 0 hasta 150°C, preferiblemente desde 0 hasta 100°C, y luego se hacen reaccionar para la formación del grupo amida.

20 Para completar la reacción de formación del grupo amida, según sea necesario, el reactor puede despresurizarse en la fase final de la reacción. También si es necesario, puede usarse un disolvente no reactivo para diluir el sistema. Además, puede añadirse al sistema una amina terciaria tal como piridina, picolina, lutidina, trialkilamina o similar.

25 El resto de grupo amida que va a introducirse a través de la reacción tiene una alta fuerza cohesiva, y la presencia del resto de grupo amida en la resina de poliamina en una alta proporción garantiza la expresión de un rendimiento de barrera frente a gases superior y una buena resistencia de adhesión a sustratos de metal, hormigón, plásticos, etc.

30 La razón de reacción en moles de (B) con respecto a (A)  $((B)/(A))$  está preferiblemente dentro del intervalo de desde 0,3 hasta 1,5, más preferiblemente desde 0,5 hasta 1,4, incluso más preferiblemente desde 0,6 hasta 1,3. Dentro del intervalo, puede formarse una cantidad suficiente del grupo amida en la resina de poliamina y el peso molecular de la resina de poliamina puede ser suficiente para formar una película de recubrimiento del material de recubrimiento adhesivo, y por consiguiente, la resina de poliamina puede expresar un alto rendimiento de barrera frente a gases y un rendimiento de película de recubrimiento excelente y puede garantizar una buena trabajabilidad.

35 La razón de reacción en moles de (C) con respecto a (A)  $((C)/(A))$  está preferiblemente dentro del intervalo de desde 0,05 hasta 0,35, más preferiblemente desde 0,15 hasta 0,30, incluso más preferiblemente desde 0,15 hasta 0,25. Cuando la razón molar es de al menos 0,05, entonces la resina de poliamina puede expresar rendimiento de barrera frente a gases y adhesividad buenos; y cuando es como máximo de 0,35, entonces la resina de poliamina puede garantizar una buena trabajabilidad. La razón de reacción en moles de (B) + (C) con respecto a (A)  $((B) + (C))/(A)$  está preferiblemente dentro del intervalo de desde 0,4 hasta 1,8. Cuando la razón molar es de al menos 0,4, entonces puede formarse una cantidad suficiente del grupo amida en la resina de poliamina, y por tanto la resina de poliamina puede expresar rendimiento de barrera frente a gases y adhesividad buenos. Además, la proporción de las moléculas volátiles que quedan en la resina de poliamina puede mantenerse de manera apropiada y la resina de poliamina que va a obtenerse en este caso no emite ningún olor desagradable. Cuando la razón molar es como máximo de 1,8, entonces la solubilidad de la resina de poliamina en disolvente orgánico es buena.

45 Especialmente cuando se tienen en cuenta el alto rendimiento de barrera frente a gases, la alta adhesividad, el control de la emisión de olores desagradables y el alto rendimiento de barrera frente a gases en entornos de alta humedad de la resina de poliamina que va a obtenerse en este caso, la razón molar del compuesto polifuncional con respecto al componente de poliamina  $((B) + (C))/(A)$  está más preferiblemente dentro del intervalo de desde 0,6 hasta 1,5.

50 Preferiblemente, el coeficiente de transmisión de oxígeno de la resina de poliamina en la presente invención es de 2,0 ml·mm/m<sup>2</sup>·día·MPa (23°C, HR del 60%) o menos.

55 En este caso, la resistencia del laminado de la película laminada, tal como se produce mediante el uso del material de recubrimiento adhesivo en la presente invención, a una velocidad de desprendimiento de 300 mm/min inmediatamente tras la laminación es preferiblemente de al menos 30 g/15 mm, más preferiblemente de al menos 40 g/15 mm, incluso más preferiblemente de al menos 50 g/15 mm. Cuando la resistencia del laminado es satisfactoria, entonces no se produce ningún problema de tunelización de la película laminada o enrollamiento irregular de la película.

60 Para impedir el enrollamiento irregular de la película, se requiere que la película tenga una alta resistencia a la cizalladura; y cuando se tiene en cuenta la expresión de la alta resistencia a la cizalladura de la película, entonces la resina de poliamina que va a usarse para la película es preferiblemente tal que la razón molar  $((B)+(C))/(A)$  está dentro del intervalo de desde 0,6 hasta 1,8, más preferiblemente desde 0,7 hasta 1,6, incluso más preferiblemente desde 0,8 hasta 1,5, y el peso molecular medio del producto de reacción, el oligómero, aumenta. Más

preferiblemente, la resina de poliamina es un producto de reacción de metaxililendiamina y ácido acrílico, ácido metacrílico y/o sus derivados, y una sal de (met)acrilato de metal. La razón de reacción en moles de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o sus derivados y la sal de (met)acrilato de metal con respecto a metaxililendiamina está preferiblemente dentro del intervalo de desde 0,8 hasta 1,5.

5

[Material de recubrimiento adhesivo]

El material de recubrimiento adhesivo en la presente invención contiene la resina de poliamina mencionada anteriormente, y forma la capa de material de recubrimiento adhesivo en la película laminada de la presente invención. El material de recubrimiento adhesivo en la presente invención comprende la resina de poliamina mencionada anteriormente como componente principal del mismo, y desde el punto de vista del rendimiento de barrera frente a gases y la adhesividad del mismo, el contenido de la resina de poliamina en el material de recubrimiento adhesivo es preferiblemente de desde el 50 hasta el 100% en masa, más preferiblemente desde el 60 hasta el 100% en masa.

10

Si se desea, el material de recubrimiento adhesivo en la presente invención puede mezclarse con una composición de resina termoendurecible tal como una composición de resina de poliuretano, una composición de resina poliacrílica, una composición de resina de poliurea o similar, dentro de un intervalo que no resta valor a la ventaja de la presente invención.

15

Si se desea, el material de recubrimiento adhesivo en la presente invención puede contener, añadido al mismo, un agente humectante tal como una silicona o un compuesto acrílico para ayudar a la condición húmeda de las superficies de diversos materiales que van a recubrirse con el mismo. Como agentes humectantes adecuados, están BYK331, BYK333, BYK340, BYK347, BYK348, BYK354, BYK380, BYK381 y otros disponibles de BYK-Chemie. En el caso de que se añada el aditivo, la cantidad del mismo está preferiblemente dentro del intervalo de desde el 0,01 hasta el 2,0% en masa basándose en la masa de la resina de poliamina.

20

Con el propósito de potenciar la adhesividad del mismo a diversos materiales inmediatamente tras su aplicación, si es necesario, el material de recubrimiento adhesivo de la presente invención puede contener, añadido al mismo, un agente adherente tal como una resina de xileno, una resina de terpeno, una resina fenólica, una resina de colofonia o similar. En el caso de que se añada el aditivo, la cantidad del mismo está preferiblemente dentro del intervalo de desde el 0,01 hasta el 5,0% en masa basándose en la masa de la resina de poliamina.

25

Con el propósito de potenciar el rendimiento de barrera frente a gases y la adhesividad del mismo, el material de recubrimiento adhesivo de la presente invención puede contener, añadido opcionalmente al mismo, un aldehído tal como formaldehído, acetaldehído, glioxal o similar, o un anhídrido de ácido carboxílico tal como anhídrido acético, anhídrido propiónico o similar. En el caso de que se añada el aditivo, la cantidad del mismo está preferiblemente dentro del intervalo de desde el 10 hasta el 80% en moles en relación con el átomo de nitrógeno contenido en la resina de poliamina.

30

Con el propósito de mejorar diversas propiedades de rendimiento de barrera frente a gases, resistencia a impactos, resistencia térmica y similares de la capa de material de recubrimiento adhesivo que va a formarse del material de recubrimiento adhesivo (a continuación en el presente documento esto puede denominarse "composición de resina de poliamina) en la presente invención, puede añadirse una carga inorgánica tal como sílice, alúmina, mica, talco, escamas de aluminio, escamas de vidrio o similar al material de recubrimiento adhesivo. Cuando se tiene en cuenta la transparencia de la película, la carga inorgánica es preferiblemente tabular. En el caso de que se añada el aditivo, la cantidad del mismo está preferiblemente dentro del intervalo de desde el 0,01 hasta el 10% en masa basándose en la masa de la resina de poliamina.

35

Si es necesario, el material de recubrimiento adhesivo en la presente invención puede contener, añadido al mismo, un compuesto que tiene una función de atrapamiento de oxígeno o similar. El compuesto que tiene una función de atrapamiento de oxígeno incluye, por ejemplo, compuestos orgánicos de bajo peso molecular que pueden reaccionar con oxígeno, tales como fenoles impedidos, vitamina C, vitamina E, compuestos de fósforo orgánicos, ácido gálico, pirogalol, etc.; compuestos de metales de transición tales como cobalto, manganeso, níquel, hierro, cobre o similares; etc.

40

Para potenciar la adhesividad de la capa de material de recubrimiento adhesivo que va a formarse del material de recubrimiento adhesivo en la presente invención, puede añadirse un agente de acoplamiento tal como un agente de acoplamiento de silano, un agente de acoplamiento de titanio o similar al material de recubrimiento adhesivo. En el caso de que se añada el agente, la cantidad del mismo está preferiblemente dentro de un intervalo de desde el 0,01 hasta el 5,0% en masa basándose en la masa de la resina de poliamina.

45

El material de recubrimiento adhesivo en la presente invención se caracteriza por tener buena adhesividad y, además de eso, alto rendimiento de barrera frente a gases. En consecuencia, la película laminada que usa el material de recubrimiento adhesivo de la presente invención expresa un rendimiento de barrera frente a gases de nivel extremadamente alto, sin usar ningún material de barrera frente a gases usado generalmente en la técnica, tal

50

como una capa de recubrimiento de PVDC, una capa de recubrimiento de poli(alcohol vinílico) (PVA), una capa de película de etileno-alcohol vinílico (EVOH), una capa de película de polimetaxilileno adipamida o similar. Además, usando el material de recubrimiento adhesivo para pegar estos material de barrera frente a gases y material sellante convencionales, se hace posible potenciar extremadamente el rendimiento de barrera frente a gases de las películas laminadas obtenidas.

[Método de producción para la película laminada]

En el caso de que se laminen diversos materiales de película mediante el uso del material de recubrimiento adhesivo en la presente invención, pueden emplearse métodos de laminación conocidos de laminación en seco, laminación sin disolvente, laminación por extrusión o similar. En la presente invención, se prefiere laminación en seco.

En el caso de que el material de recubrimiento adhesivo en la presente invención se aplique a diversos materiales y de que los materiales se laminen, la concentración y la temperatura de la composición de resina de poliamina deben ser suficientes como para proporcionar la capa de material de recubrimiento adhesivo prevista, y las condiciones pueden variar dependiendo de los materiales de partida y del método de laminación que va a seleccionarse. Específicamente, la concentración de la composición de resina de poliamina puede variar en un amplio intervalo, dependiendo del tipo y de la razón molar de los materiales seleccionados y del método de laminación seleccionado. Concretamente, la concentración de la composición de resina de poliamina puede cubrir en diversas condiciones desde un caso de no usar un disolvente hasta un caso de usar un tipo adecuado de un disolvente orgánico y/o agua para diluir la composición para tener una concentración de aproximadamente el 5% en masa más o menos.

Como disolvente orgánico, puede usarse cualquier tipo de disolvente capaz de disolver el material de recubrimiento adhesivo. Por ejemplo, el disolvente incluye disolventes insolubles en agua tales como tolueno, xileno, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetona, metil etil cetona, etc.; glicol éteres tales como 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-propoxietanol, 2-butoxietanol, 1-metoxi-2-propanol, 1-etoxi-2-propanol, 1-propoxi-2-propanol, etc.; alcoholes tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, etc.; aldehídos tales como acetaldehído, propionaldehído, etc.; disolventes polares apróticos tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, etc.

El material de recubrimiento adhesivo diluido con un disolvente (a continuación en el presente documento esto puede denominarse "líquido de recubrimiento") está tan diluido que su concentración podría encontrarse dentro de un intervalo de desde 5 hasta 30 segundos (25°C) como viscosidad en copa Zahn (n.º 3). Cuando la viscosidad en copa Zahn (n.º 3) es de 5 segundos o más, entonces el material de recubrimiento adhesivo puede aplicarse completamente al objeto que va a recubrirse con el mismo, sin producir ningún problema tal como contaminación del rodillo. Cuando la viscosidad en copa Zahn (n.º 3) es de 30 segundos o menos, entonces el material de recubrimiento adhesivo puede transferirse completamente a un rodillo y puede formar fácilmente una capa de material de recubrimiento adhesivo uniforme. Por ejemplo, en laminación en seco, la viscosidad en copa Zahn (n.º 3) es preferiblemente de desde 10 hasta 20 segundos (25°C) durante el uso del material de recubrimiento.

En la preparación del líquido de recubrimiento en la presente invención, puede añadirse un agente desespumante tal como una silicona o un compuesto acrílico al líquido de recubrimiento para el fin de que el líquido de recubrimiento forme espuma. Como agentes desespumantes adecuados, están disponibles BYK019, BYK052, BYK063, BYK065, BYK066N, BYK067N, BYK070 y BYK080 de BYK Chemie; y Disparton 1930N y 1934 disponibles de Kusumoto Chemicals; etc. Se prefiere especialmente BYK065. En el caso de que se añada el agente desespumante, la cantidad del mismo está preferiblemente dentro del intervalo de desde el 0,001 hasta el 3,0% en masa basándose en la masa de la resina de poliamina en el líquido de recubrimiento, más preferiblemente desde el 0,005 hasta el 2,0% en masa.

En el caso de que se use un disolvente, la temperatura de secado del disolvente tras la aplicación del material de recubrimiento adhesivo puede estar de manera variable dentro del intervalo de desde 20°C hasta 140°C, pero está preferiblemente próximo al punto de ebullición del disolvente sin tener ninguna influencia sobre los objetos recubiertos. Cuando la temperatura de secado es inferior a 20°C, entonces el disolvente puede permanecer en la película laminada provocando fallo de adhesión o emisión de olores. Cuando la temperatura de secado es superior a 140°C, entonces la película de polímero puede ablandarse y por tanto sería difícil obtener una película laminada que tuviese un buen aspecto. Por ejemplo, en el caso de que el material de recubrimiento adhesivo se aplique a una película de polipropileno estirada, la temperatura está preferiblemente dentro del intervalo de desde 40 hasta 120°C.

El modo de recubrimiento al aplicar el material de recubrimiento adhesivo puede ser cualquier modo de recubrimiento habitual de recubrimiento con rodillo, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por cuchilla de aire, inmersión, cepillado o similar. Se prefiere el recubrimiento con rodillo o el recubrimiento por pulverización. Por ejemplo, pueden aplicarse a la presente invención la misma técnica y equipo de pulverización o recubrimiento con rodillo que en el caso de aplicar un componente de adhesivo de poliuretano a una película de polímero para laminación.

A continuación, se describe la operación concreta para la laminación.

En la laminación en seco, se aplica el líquido de recubrimiento a un sustrato usando un rodillo tal como un rodillo de huecograbado o similar, luego se elimina el disolvente mediante secado, e inmediatamente se pega un nuevo material de película a la superficie recubierta mediante rodillos de presión para dar una película laminada.

En la laminación en seco, el disolvente en la preparación del material de recubrimiento adhesivo es preferiblemente un disolvente que tiene buena solubilidad, que tiene un punto de ebullición relativamente bajo y que contiene un alcohol que tiene 3 o menos átomos de carbono, y como ejemplo del mismo, se menciona un disolvente que contiene, como principal componente del mismo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, isopropanol y n-propanol. Además, puede añadirse al mismo un disolvente que tiene un grupo funcional tal como un grupo éster, un grupo cetona o similar. Como ejemplo del disolvente que tiene cualquier grupo funcional de un grupo éster, un grupo cetona o similar, puede mencionarse un líquido de mezcla preparado mezclando uno o más seleccionados de un grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetona y metil etil cetona, que tiene un punto de ebullición relativamente bajo. Con el fin de reducir la cantidad del disolvente que queda en la película laminada obtenida, el contenido del disolvente que tiene un grupo funcional de un grupo éster, un grupo cetona o un grupo aldehído es preferiblemente como máximo del 20% en masa de todos los disolventes. En el caso de que la cantidad del disolvente que queda en la película laminada sea grande, entonces el disolvente puede ser una causa de olor desagradable. Por tanto, en uso práctico, la cantidad del disolvente restante es de  $7 \text{ mg/m}^2$  o menos. Cuando la cantidad es mayor de  $7 \text{ mg/m}^2$ , entonces la película puede tener un olor desagradable. En el caso de que el olor de la película deba controlarse estrictamente, la cantidad es preferiblemente de  $5 \text{ mg/m}^2$  o menos, más preferiblemente  $3 \text{ mg/m}^2$  o menos.

En la laminación en seco, el material de recubrimiento adhesivo puede aplicarse a la capa sellante. Concretamente, el material de recubrimiento adhesivo puede aplicarse a una película de poliolefina tal como una película de polietileno, una película de polipropileno, una película de copolímero de etileno-acetato de vinilo o similar, luego se seca, y después de eso se pega a un sustrato de una película de polipropileno estirada, película de poliamida, película de poli(tereftalato de etileno) o similar para dar una película laminada.

En el caso de que las películas se peguen mediante el uso de rodillos de presión, los rodillos de presión pueden calentarse a de 20 a  $120^\circ\text{C}$  para pegarlos, pero preferiblemente a de 40 a  $100^\circ\text{C}$ .

En la laminación sin disolvente, el material de recubrimiento adhesivo en la presente invención que se ha calentado previamente a de 40 a  $100^\circ\text{C}$  más o menos puede aplicarse a un material de película que incluye un sustrato, usando un rodillo tal como un rodillo de huecograbado que se ha calentado a de 40 a  $120^\circ\text{C}$ , e inmediatamente puede pegarse un nuevo material de película a la superficie recubierta para dar una película laminada.

En la laminación por extrusión, la resina de poliamina que es el componente principal del material de recubrimiento adhesivo en la presente invención se diluye con un disolvente orgánico y/o agua para dar una disolución diluida, y la disolución, que sirve como asistente de adhesión (agente de recubrimiento de anclaje), se aplica a un material de película que incluye un sustrato usando un rodillo tal como un rodillo de huecograbado o similar, luego se elimina el disolvente mediante secado a de 20 a  $140^\circ\text{C}$  y se realiza el curado, y después de eso se lamina un material de polímero que se ha fundido a través de una prensa extrusora sobre la capa curada para dar una película laminada. Como material de polímero que va a fundirse, se prefiere una resina de poliolefina tal como una resina de polietileno de baja densidad, una resina de polietileno de baja densidad lineal, una resina de copolímero de etileno-acetato de vinilo o similar. Estos métodos de laminación y cualquier otro método de laminación habitual pueden combinarse opcionalmente de cualquier manera deseada, y dependiendo del uso y de la forma de la misma, puede variarse la configuración de la película laminada.

El grosor de la capa de material de recubrimiento adhesivo formada aplicando el material de recubrimiento adhesivo en la presente invención a diversos materiales seguido por secado, pegado y tratamiento térmico del mismo, es preferiblemente de desde 0,1 hasta  $100 \mu\text{m}$ , más preferiblemente desde 0,5 hasta  $10 \mu\text{m}$  en uso práctico. Cuando el grosor es de  $0,1 \mu\text{m}$  o más, entonces la capa puede expresar rendimiento de barrera frente a gases y adhesividad suficientes. Por otro lado, cuando el grosor es de  $100 \mu\text{m}$  o menos, entonces la capa de material de recubrimiento adhesivo que tiene un grosor uniforme es fácil de formar.

[Película laminada]

La película laminada de la presente invención tiene una excelente resistencia del laminado. Aunque varía dependiendo del material del sustrato y de la capa sellante, la resistencia del laminado de la película a una velocidad de desprendimiento de  $300 \text{ m/min}$  es, por ejemplo, preferiblemente de  $80 \text{ g/15 mm}$  o más cuando el sustrato es polipropileno estirado, más preferiblemente de  $100 \text{ g/15 mm}$  o más, incluso más preferiblemente de  $120 \text{ g/15 mm}$  o más. Por otro lado, cuando el sustrato es nailon estirado o poli(tereftalato de etileno) y cuando la capa sellante es polietileno de baja densidad o polipropileno no estirado, entonces la resistencia del laminado es preferiblemente de  $120 \text{ g/15 mm}$  o más, más preferiblemente de  $250 \text{ g/15 mm}$  o más, incluso más preferiblemente de  $300 \text{ g/15 mm}$  o más. La resistencia del laminado puede medirse según el método descrito en la sección de ejemplos.

La película laminada producida mediante el uso del material de recubrimiento adhesivo en la presente invención puede usarse como material de envoltura de múltiples capas para la protección de alimentos, fármacos, etc. En el caso de que la película se use como material de envoltura de múltiples capas, la configuración de capas de la misma puede cambiar dependiendo del contenido que va a envolverse con la película, del entorno de uso y del tipo de uso de la misma. Específicamente, la película laminada de la presente invención puede usarse como material de envoltura de múltiples capas directamente como tal, o si se desea, la película laminada de la presente invención puede laminarse adicionalmente con una capa absorbente de oxígeno, una capa de película de resina termoplástica, una capa de papel, una capa de lámina de metal o similar. En este caso, la capa adicional puede laminarse usando el material de recubrimiento adhesivo en la presente invención, o puede laminarse usando cualquier otro material de recubrimiento, agente adhesivo o agente de anclaje.

Se describe una bolsa de envoltura tal como una bolsa de envoltura blanda o similar que va a producirse mediante el uso del material de envoltura de múltiples capas. La bolsa de envoltura tal como una bolsa de envoltura blanda o similar puede producirse usando el material de envoltura de múltiples capas. En resumen, se colocan dos láminas del material de envoltura una encima de la otra manteniéndose el lado de la capa de resina termosellable de una lámina orientado hacia el lado de la misma de la otra, entonces se termosella la parte periférica de las dos para dar la bolsa de envoltura prevista. Con respecto al método de producción de bolsas, por ejemplo, el material de envoltura de múltiples capas puede estar plegado o pueden colocarse dos láminas del material una encima de otra de tal manera que la superficie interna de una puede estar orientada hacia la otra, entonces se termosella la parte periférica en un modo de, por ejemplo, sellado lateral, sellado en dos direcciones, sellado en tres direcciones, sellado en cuatro direcciones, sellado de tipo envuelta, costura transversal (sellado de tipo almohada), sellado por fruncido, sellado de fondo plano, sellado de fondo cuadrado, sellado con cojinete y cualquier otro tipo de sellado. La bolsa de envoltura puede tener diversas configuraciones dependiendo del contenido que va a cargarse en la misma y del entorno de uso y del tipo de uso de la misma. Además, por ejemplo, la película laminada de la presente invención puede usarse para bolsas autoportantes, etc. Con respecto al método de termosellado, por ejemplo, pueden emplearse en el presente documento diversos métodos conocidos de sellado con barra, sellado con rodillo rotatorio, sellado con cinta, sellado por impulsos, sellado de alta frecuencia, sellado por ultrasonidos, etc.

Se carga un contenido en la bolsa de envoltura desde su boca de abertura, entonces la boca de abertura puede termosellarse para dar un producto envuelto que usa la bolsa de envoltura de la presente invención. El contenido que va a cargarse en la bolsa incluye diversos alimentos, por ejemplo, productos de confitería tales como productos de confitería de arroz, productos de confitería de habas, frutos secos, galletas, galletitas, galletas saladas, malvaviscos, pastelitos, pastel semi-horneado, dulces, aperitivos, etc.; alimentos básicos tales como pan, fideos de aperitivo, fideos instantáneos, fideos secos, pasta, arroz cocinado envasado de manera aséptica, sopa de arroz, gachas de arroz, pastel de arroz envasado, cereales, etc.; productos agrícolas procesados tales como pepinillos, habas hervidas, soja fermentada, miso (pasta de soja), cuajada de habas congelada (preparada exponiendo cuajada de habas a la intemperie), cuajada de habas, champiñones enoki cocinados (*Flammulina velutipes*), alimentos de tipo gelatina preparados a partir de konjak (almidón de lengua del diablo), plantas silvestres comestibles procesadas, mermeladas, cremas de cacahuete, ensaladas, vegetales congelados, patatas procesadas, etc.; productos animales procesados tales como jamón, beicon, salchichas, productos de pollo procesados, carne de vacuno en conserva, etc.; productos marinos procesados tales como jamón de pescado, salchichas, productos de pasta marinos, pastas de pescado hervidas, algas marinas (laver), alimentos hervidos en salsa de soja, bonito seco, intestinos de pescado salados, salmón ahumado, karashimentaikeo (alimento preparado de huevas de bacalao saladas con pimiento rojo), etc.; frutas carnosas tales como melocotón, naranja, piña, manzana, pera, cereza, etc.; vegetales tales como maíz, espárrago, champiñón, cebolla, zanahoria, rábano japonés, patata, etc.; alimentos cocinados, por ejemplo, platos domésticos congelados o platos domésticos refrigerados tales como normalmente hamburguesas, albóndigas, productos marinos fritos, bollos rellenos, croquetas, etc.; productos lácteos tales como mantequilla, margarina, queso, nata, nata en polvo instantánea, leche en polvo modificada para lactantes, etc.; otros alimentos tales como condimentos líquidos, curry envasado, alimentos para animales domésticos, etc. Además, la bolsa de envoltura también puede usarse como material de envoltura para tabaco, calentadores corporales desechables, fármacos, cosméticos, etc.

### Ejemplos

La presente invención se describe de manera concreta con referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, la invención no debe limitarse en absoluto por estos ejemplos.

Se prepararon las disoluciones de material de recubrimiento adhesivo A a F que contenían una resina de poliamina según los métodos mencionados a continuación.

Disolución de material de recubrimiento adhesivo A

Se colocaron un mol de metaxililendiamina y 0,23 moles de acrilato de zinc en un reactor. Se calentó esto hasta 60°C en una atmósfera de corriente de nitrógeno, y se añadieron gota a gota a esto 0,70 moles de acrilato de metilo durante 1 hora. Mientras se eliminaba por evaporación el metanol formado, se calentó esto hasta 165°C, y se mantuvo a 165°C durante 1,0 hora. Se añadió gota a gota a esto metanol en una cantidad correspondiente a una

concentración de sólidos del 45% durante 1,5 horas, para preparar de ese modo la disolución de material de recubrimiento adhesivo A que contenía una resina de poliamina.

Disolución de material de recubrimiento adhesivo B

5 Se colocaron un mol de metaxililendiamina y 0,20 moles de acrilato de zinc en un reactor. Se calentó esto hasta 60°C en una atmósfera de corriente de nitrógeno, y se añadieron gota a gota a esto 0,70 moles de acrilato de metilo durante 1 hora. Mientras se eliminaba por evaporación el metanol formado, se calentó esto hasta 165°C, y se mantuvo a 165°C durante 1,0 hora. Se añadió gota a gota a esto metanol en una cantidad correspondiente a una  
10 concentración de sólidos del 45% durante 1,5 horas, para preparar de ese modo la disolución de material de recubrimiento adhesivo B que contenía una resina de poliamina.

Disolución de material de recubrimiento adhesivo C

15 Se colocaron un mol de metaxililendiamina y 0,20 moles de acrilato de magnesio en un reactor. Se calentó esto hasta 60°C en una atmósfera de corriente de nitrógeno, y se añadieron gota a gota a esto 0,70 moles de acrilato de metilo durante 1 hora. Mientras se eliminaba por evaporación el metanol formado, se calentó esto hasta 165°C, y se mantuvo a 165°C durante 1,0 hora. Se añadió gota a gota a esto metanol en una cantidad correspondiente a una  
20 concentración de sólidos del 45% durante 1,5 horas, para preparar de ese modo la disolución de material de recubrimiento adhesivo C que contenía una resina de poliamina.

Disolución de material de recubrimiento adhesivo D

25 Se añadieron 0,31 moles de ácido acrílico a la disolución de material de recubrimiento adhesivo A, se calentó hasta 60°C en una atmósfera de corriente de nitrógeno y se mantuvo como tal durante 3 horas. Se añadió gota a gota a esto metanol en una cantidad correspondiente a una concentración de sólidos del 45% durante 1,5 horas, para preparar de ese modo la disolución de material de recubrimiento adhesivo D que contenía una resina de poliamina.

Disolución de material de recubrimiento adhesivo E

30 Se colocó un mol de metaxililendiamina en un reactor. Se calentó esto hasta 60°C en una atmósfera de corriente de nitrógeno, y se añadieron gota a gota a esto 0,93 moles de acrilato de metilo durante 1 hora. Mientras se eliminaba por evaporación el metanol formado, se calentó esto hasta 165°C, y se mantuvo a 165°C durante 2,5 horas. Se añadió gota a gota a esto metanol en una cantidad correspondiente a una concentración de sólidos del 45% durante  
35 1,5 horas, para preparar de ese modo la disolución de material de recubrimiento adhesivo E que contenía una resina de poliamina.

Disolución de material de recubrimiento adhesivo F

40 Se colocaron un mol de metaxililendiamina y 0,10 moles de acrilato de zinc en un reactor. Se calentó esto hasta 60°C en una atmósfera de corriente de nitrógeno, y se añadieron gota a gota a esto 0,80 moles de acrilato de metilo durante 1 hora. Mientras se eliminaba por evaporación el metanol formado, se calentó esto hasta 165°C, y se mantuvo a 165°C durante 1,0 hora. Se añadió gota a gota a esto metanol en una cantidad correspondiente a una  
45 concentración de sólidos del 45% durante 1,5 horas, para preparar de ese modo la disolución de material de recubrimiento adhesivo F que contenía una resina de poliamina.

Los métodos de evaluación para el rendimiento de barrera frente a gases y la resistencia del laminado son tal como sigue.

50 <Coeficiente de transmisión de oxígeno (ml·mm/m<sup>2</sup>·día·MPa)>

Se usó un medidor de transmisión de oxígeno (de Modern Control, OX-TRANS2/21). Se aplicó la disolución de material de recubrimiento adhesivo que contenía una resina de poliamina sobre un sustrato, y se pegó al mismo una película sellante para preparar una película laminada. La película laminada, el sustrato solo y la película sellante sola  
55 también se midieron para determinar la tasa de transmisión de oxígeno de los mismos en las condiciones de 23°C y una humedad relativa del 60%, usando el medidor de transmisión de oxígeno. Se calculó el coeficiente de transmisión de oxígeno de la película de recubrimiento del material de recubrimiento adhesivo según la siguiente fórmula:

$$60 \quad 1/R_1 = 1/R_2 + DFT/P + 1/R_3$$

en la que:

$R_1$  = tasa de transmisión de oxígeno de la película laminada (ml·mm/m<sup>2</sup>·día·MPa).

65  $R_2$  = tasa de transmisión de oxígeno del sustrato (ml·mm/m<sup>2</sup>·día·MPa).

$R_3$  = tasa de transmisión de oxígeno de la película sellante ( $\text{ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{MPa}$ ).

DFT = grosor de la película de recubrimiento del material de recubrimiento adhesivo (mm).

5 P = Coeficiente de transmisión de oxígeno de la película de recubrimiento del material de recubrimiento adhesivo.

<Resistencia del laminado ( $\text{g}/15 \text{ mm}$ )>

10 Usando el método designado en la norma JISK-6854, se midió la resistencia del laminado de la película laminada según la prueba de desprendimiento en forma de T a una velocidad de desprendimiento de 300 mm/min.

Ejemplo 1

15 <Medición del coeficiente de transmisión de oxígeno y la resistencia del laminado>

Usando un rodillo de huecograbado con 100 líneas/pulgada que tenían una profundidad 100  $\mu\text{m}$ , se aplicó la disolución de material de recubrimiento adhesivo A sobre un sustrato, película de polipropileno estirada biaxialmente que tenía un grosor de 20  $\mu\text{m}$  (de Toyobo, P2161), luego se secó en un horno de secado a desde 60°C (alrededor de la puerta de entrada) hasta 90°C (alrededor de la puerta de salida), y después de eso se pegó sobre el mismo una capa sellante de una película de polietileno lineal que tenía un grosor de 40  $\mu\text{m}$  (T.U.X. MC-S de Tohcello) usando rodillos de presión calentados a 70°C, y se enrolló a una velocidad de enrollamiento de 130 m/min para dar una película laminada (L1) de sustrato/capa de material de recubrimiento adhesivo que contiene resina de poliamina/capa sellante.

25 Se evaluó la película laminada obtenida (L1) para determinar el rendimiento de barrera frente a gases y la resistencia del laminado de la misma. En la tabla 1 se muestran el coeficiente de transmisión de oxígeno y la resistencia del laminado de la película laminada.

30 Ejemplo 2

<Medición del coeficiente de transmisión de oxígeno y la resistencia del laminado>

35 Se produjo una película laminada (L2) según el mismo método que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de material de recubrimiento adhesivo B en lugar de la disolución de material de recubrimiento adhesivo A, y se midieron el coeficiente de transmisión de oxígeno y la resistencia del laminado de la misma. En la tabla 1 se muestran los resultados.

Ejemplo 3

40 <Medición del coeficiente de transmisión de oxígeno>

Se midió el coeficiente de transmisión de oxígeno según el mismo método que en el ejemplo 2. En la tabla 1 se muestra el resultado.

45 <Medición de la resistencia del laminado>

Se aplicó un adhesivo de poliuretano de una disolución de acetato de etilo que contenía 50 partes en masa de un componente de poliéter (TM-319 de Toyo Morton) y 50 partes en masa de un componente de poliisocianato (CAT-19B de Toyo Morton) (que tenía una concentración de sólidos del 30% en masa) sobre una película de nailon estirada biaxialmente que tenía un grosor de 15  $\mu\text{m}$  (N1102 de Toyobo), entonces se secó a 85°C durante 10 segundos, y después de eso se pegó a la misma una película de éster estirada que tenía un grosor de 12  $\mu\text{m}$  (E5200 de Toyobo) usando rodillos de presión, preparando de ese modo una película laminada (X) que va a ser un sustrato.

55 Se produjo una película laminada (L3) según el mismo método que en el ejemplo 2 excepto porque se usó la película laminada mencionada anteriormente (X) como sustrato en lugar de la película de polipropileno estirada biaxialmente (P2161 de Toyobo), y se midió la resistencia del laminado de la misma. En la tabla 1 se muestra el resultado.

60 Ejemplo 4

<Medición del coeficiente de transmisión de oxígeno>

65 Se midió el coeficiente de transmisión de oxígeno según el mismo método que en el ejemplo 1 excepto porque se

usó la disolución de material de recubrimiento adhesivo C en lugar de la disolución de material de recubrimiento adhesivo A. En la tabla 1 se muestra el resultado.

<Medición de la resistencia del laminado>

5 Se produjo una película laminada (L4) según el mismo método que en el ejemplo 3 excepto porque se usó la disolución de material de recubrimiento adhesivo C en lugar de la disolución de material de recubrimiento adhesivo B, y se midieron el coeficiente de transmisión de oxígeno y la resistencia del laminado de la misma. En la tabla 1 se muestran los resultados.

10 Ejemplo 5

<Medición del coeficiente de transmisión de oxígeno>

15 Se midió el coeficiente de transmisión de oxígeno según el mismo método que en el ejemplo 4. En la tabla 1 se muestra el resultado.

<Medición de la resistencia del laminado>

20 Se produjo una película laminada (L5) según el mismo método que en el ejemplo 4 excepto porque se usó una lámina de aluminio que tenía un grosor de 8  $\mu\text{m}$  (lámina de aluminio 1N30 de Toyo Aluminium) como sustrato en lugar de la película laminada (X), y se midió la resistencia del laminado de la misma. En la tabla 1 se muestra el resultado.

25 Ejemplo 6

<Medición del coeficiente de transmisión de oxígeno>

30 Se midió el coeficiente de transmisión de oxígeno según el mismo método que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de material de recubrimiento adhesivo D en lugar de la disolución de material de recubrimiento adhesivo A. En la tabla 1 se muestra el resultado.

<Medición de la resistencia del laminado>

35 Se produjo una película laminada (L6) según el mismo método que en el ejemplo 3 excepto porque se usó la disolución de material de recubrimiento adhesivo D en lugar de la disolución de material de recubrimiento adhesivo B, y se midieron el coeficiente de transmisión de oxígeno y la resistencia del laminado de la misma. En la tabla 1 se muestran los resultados.

40 Ejemplo 7

<Medición del coeficiente de transmisión de oxígeno y la resistencia del laminado>

45 Se produjo una película laminada (L9) según el mismo método que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de material de recubrimiento adhesivo F en lugar de la disolución de material de recubrimiento adhesivo A, y se midieron el coeficiente de transmisión de oxígeno y la resistencia del laminado de la misma. En la tabla 1 se muestran los resultados.

Ejemplo comparativo 1

50 <Medición del coeficiente de transmisión de oxígeno y la resistencia del laminado>

55 Se produjo una película laminada (L7) según el mismo método que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de material de recubrimiento adhesivo E en lugar de la disolución de material de recubrimiento adhesivo A, y se midieron el coeficiente de transmisión de oxígeno y la resistencia del laminado de la misma. En la tabla 1 se muestran los resultados.

Ejemplo comparativo 2

60 <Medición del coeficiente de transmisión de oxígeno>

Se midió el coeficiente de transmisión de oxígeno según el mismo método que en el ejemplo comparativo 1. En la tabla 1 se muestra el resultado.

65 <Medición de la resistencia del laminado>

Se produjo una película laminada (L8) según el mismo método que en el ejemplo comparativo 1 excepto porque se usó la película laminada (X) como sustrato en lugar de la película de polipropileno estirada biaxialmente (P2161 de Toyobo), y se midió la resistencia del laminado de la misma. En la tabla 1 se muestra el resultado.

5 [Tabla 1]

	Sustrato	Capa sellante	Capa de material de recubrimiento adhesivo				Resistencia del laminado (g/15 mm)
			Disolución de material de recubrimiento adhesivo	Estructura de esqueleto de fórmula (1) en resina de poliamina (% en masa)	Contenido de átomo de metal (en relación con átomo de nitrógeno (% en moles))	Coefficiente de transmisión de oxígeno (ml·mm/(m <sup>2</sup> ·día·MPa))	
Ejemplo 1	película de PP estirada biaxialmente	película de PE lineal	A	60	12	0,50	100
Ejemplo 2	película de PP estirada biaxialmente	película de PE lineal	B	61	10	0,77	250
Ejemplo 3	película laminada (X)	película de PE lineal	B	61	10	0,77	120
Ejemplo 4	película laminada (X)	película de PE lineal	C	64	10	1,52	200
Ejemplo 5	Lámina de Al	película de PE lineal	C	64	10	1,52	150
Ejemplo 6	película laminada (X)	película de PE lineal	D	54	12	0,25	100
Ejemplo 7	película de PP estirada biaxialmente	película de PE lineal	F	66	5	1,55	100
Ejemplo comparativo 1	película de PP estirada biaxialmente	película de PE lineal	E	71	0	4,31	100
Ejemplo comparativo 2	película laminada (X)	película de PE lineal	E	71	0	4,31	120

**Aplicabilidad industrial**

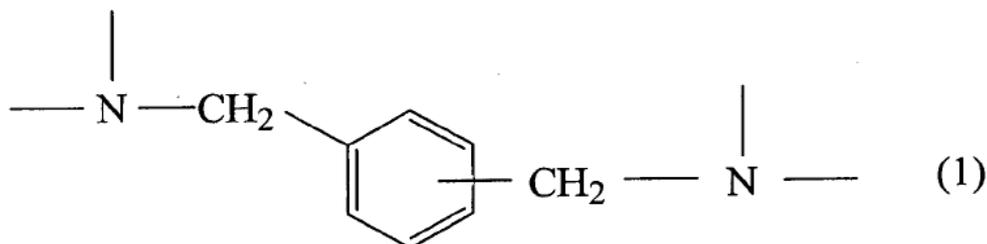
5 El material de recubrimiento adhesivo para su uso en la película laminada de la presente invención tiene alto rendimiento de barrera frente a gases y buena adhesividad, y es una composición de adhesivo de un componente; y por tanto el material tiene una vida útil larga y proporciona buena trabajabilidad. Por consiguiente, la película laminada de la presente invención, que se produce pegando un sustrato y una película sellante mediante el uso del material de recubrimiento adhesivo, es excelente en rendimiento de barrera frente a gases y adhesividad y puede aplicarse a diversos usos como material de barrera frente a gases no halógenos, y además, la película laminada es excelente en eficacia económica y es útil industrialmente.

10

## REIVINDICACIONES

1. Película laminada que comprende al menos un sustrato, una capa de material de recubrimiento adhesivo y una capa sellante laminados en este orden, en la que el material de recubrimiento adhesivo para formar la capa de material de recubrimiento adhesivo es un material de recubrimiento adhesivo de un componente y en la que el material de recubrimiento adhesivo comprende una resina de poliamina, la resina de poliamina contiene una estructura de esqueleto representada por la siguiente fórmula (1) en una cantidad de al menos el 40% en masa, y la resina de poliamina contiene un átomo de metal en una cantidad de desde el 2,0 hasta el 20% en moles en relación con el átomo de nitrógeno contenido en la resina de poliamina:

[fórmula química 1]



2. Película laminada según la reivindicación 1, en la que el átomo de metal es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en zinc, aluminio, magnesio, calcio, estaño, cobre, níquel, paladio, hierro, cromo, molibdeno, titanio, rubidio, cesio, estroncio, bario, zirconio, hafnio y manganeso.
3. Película laminada según la reivindicación 1 ó 2, en la que la resina de poliamina que contiene la estructura de esqueleto representada por la fórmula (1) es un producto de reacción de los siguientes (A), (B) y (C):
- (A) al menos una poliamina seleccionada del grupo que consiste en una amina alifática que tiene un anillo aromático, una amina alifática, una amina alicíclica y una amina aromática;
- (B) un compuesto polifuncional que tiene al menos un grupo acilo y que puede formar un resto de grupo amida a través de reacción con una poliamina y formar un oligómero;
- (C) una sal de (met)acrilato de metal.
4. Película laminada según la reivindicación 3, en la que (A) es metaxililendiamina o paraxililendiamina.
5. Película laminada según la reivindicación 3, en la que (B) es un ácido acrílico o ácido metacrílico, o un éster, amida, anhídrido de ácido o cloruro de ácido del mismo.
6. Película laminada según la reivindicación 3, en la que (C) es acrilato de zinc, acilato de magnesio o acrilato de calcio.
7. Película laminada según la reivindicación 3, en la que la razón molar de reacción de (C) con respecto a (A) ((C)/(A)) es de desde 0,05 hasta 0,35.