



ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 546 169

51 Int. Cl.:

B32B 5/16 (2006.01) B32B 1/02 (2006.01) B32B 27/00 (2006.01) B32B 27/20 (2006.01) B65D 53/00 (2006.01) B65D 65/40 (2006.01) B65D 77/20 C08J 7/04 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01) C08J 7/02 (2006.01)

12 TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T**3

- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 12.02.2010 E 13004137 (9)
  (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 12.08.2015 EP 2666627
- (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 12.08.2015 EP 2
- 54 Título: Un cuerpo de empaquetado
- (30) Prioridad:

13.02.2009 JP 2009030750 30.03.2009 JP 2009083670 16.07.2009 JP 2009167553 29.09.2009 JP 2009225652 29.09.2009 JP 2009225653

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 21.09.2015 (73) Titular/es:

TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA (100.0%) 6-8, Kyutaro-machi 3-chome Chuo-ku, Osaka-shi Osaka 541, JP

(72) Inventor/es:

SEKIGUCHI, TOMONOBU; YAMAMOTO, MASASHI; YAMADA, KAZUNORI Y KANNO, SHUHEI

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

## **DESCRIPCIÓN**

Un cuerpo de empaquetado

#### Campo técnico

5

15

20

25

30

35

45

La presente invención se refiere a un cuerpo de empaquetado que comprende un material de tapa, un contenedor y contenidos, y, en particular, a la tecnología que se describe a continuación.

Más específicamente, se refiere a un cuerpo de empaquetado para su uso en el empaquetado de alimentos, bebidas, medicinas, cosméticos, productos químicos y similares. En particular, se refiere a un cuerpo de empaquetado que tiene una falta de adherencia de los contenidos superior. Además se refiere a un cuerpo de empaquetado que tiene propiedades de absorción de oxígeno superiores y falta de adherencia del contenido.

#### 10 Antecedentes de la técnica

Una amplia variedad de materiales de empaquetado y envases son ya conocidos, y sus contenidos son también variados. Estos incluyen, por ejemplo, caramelos de gelatina, pudín, yogur, detergente líquido, pasta de dientes, curry instantáneo, jarabe, vaselina, crema limpiadora facial, mousse de limpieza facial y otros alimentos, bebidas, medicamentos, cosméticos, productos químicos y similares. Los contenidos también vienen en varias formas, incluyendo sólidos, semisólidos, líquidos, materiales viscosos, geles y similares.

Además de la capacidad de sellado, también se requiere que los materiales de empaquetado utilizados en el empaquetado de estos contenidos tenga propiedades térmicas adhesivas, propiedades de protección a la luz, resistencia al calor, durabilidad y otras propiedades adecuadas a los contenidos, el tipo de paquete, la aplicación y similares. Sin embargo, el siguiente problema permanece incluso si un material de empaquetado satisface todos estos requisitos. Esto es que los contenidos se adhieran al material de empaquetado. Cuando el contenido se adhiere al material de empaquetado es difícil de usar todo el contenido, lo que origina residuos. Se requiere un esfuerzo si el contenido que se adhiere al material de empaquetado tiene que ser recogido por separado de modo que todos los contenidos se puedan usar. Por lo tanto, además de la capacidad de sellado y similares, como se discutió anteriormente, también es necesario que los materiales de empaquetado tengan la propiedad de resistir la adherencia de los contenidos al material de empaquetado (propiedades no adhesivas).

Se ha propuesto una tapa que previene la adherencia del contenido (Documento de Patente 1) en donde en una tapa provista de una capa de sellado térmico y una capa de material de base integrada a través de una capa adhesiva, la capa de sellado térmico tiene un espesor superior a 10 µm y está formada de una poliolefina que contiene un éster de glicerina de ácido, un éster de poliglicerina de ácido graso, un éster de pentaeritritol de ácido graso, un polímero de bloque de polioxipropileno-polioxietileno, un éster de sorbitan de ácido graso, un polioxietilenalquiléter, una amida de ácido graso o similar que tengan un efecto no adhesivo, y una capa intermedia formada de una poliolefina que está interpuesta entre la capa adhesiva y la capa de sellado térmico.

También se ha descrito un aparato provisto de un revestimiento de superficie fácil de limpiar (Documento de Patente 2) en donde en un aparato provisto de un revestimiento de superficie fácil de limpiar que tiene resistencia al calor de al menos 300 C, propiedades de no adhesión remarcables y un espesor de 1 a 1000 nm, el revestimiento de la superficie contiene una red de óxido metálico y una sustancia hidrófoba, la sustancia hidrófoba se distribuye de manera uniforme en relación con el espesor del recubrimiento de la superficie, y el recubrimiento de la superficie es hidrófobo con un ángulo de contacto de más de 90° con respecto al agua.

Documento de Patente 1: Solicitud de patente japonesa Nº de publicación 2002-37310

40 Documento de Patente 2: Solicitud de patente japonesa Nº de publicación 2004-130785

Sin embargo, los materiales de los documentos de patente 1 y 2 no proporcionan suficientes efectos de prevención de la adherencia. Todavía se necesitan más mejoras para su aplicación práctica.

#### Descripción de la invención

Por lo tanto, es un objetivo principal de la presente invención proporcionar un cuerpo de varias capas, material de empaquetado y envase capaz de proporcionar continuamente propiedades no adhesivas superiores a las de la técnica anterior.

Como resultado de una exhaustiva investigación a la luz de estos problemas de la técnica anterior, los inventores en este caso perfeccionaron la presente invención después de descubrir que este objeto se puede lograr mediante la adopción de un cuerpo de varias capas y material de empaquetado que tiene una estructura específica.

- 50 Es decir, la presente invención se refiere a lo siguiente:
  - 1. Un cuerpo de empaquetado que comprende un material de tapa, un envase y contenidos,

el material de la tapa que consiste en un cuerpo de varias capas que tiene al menos una capa de base y una capa adhesiva térmica, la capa adhesiva térmica está laminada como la capa más externa en una superficie del material de la tapa, y tiene partículas finas de óxido hidrófobas que tienen un diámetro de partícula primario promedio de 3 a 100 nm que están unidas a la superficie exterior donde la capa adhesiva térmica no se junta a otra capa, las partículas finas de óxido hidrófobas forman una capa porosa que tiene una estructura de red tridimensional, y

el envase que se está llenando con los contenidos, y se sella con la apertura del envase en contacto con la capa térmica adhesiva del material de la tapa,

en donde la cantidad de partículas finas de óxido hidrófobas unidas a la capa adhesiva térmica es de 0,01 a 10 g/m<sup>2</sup>.

- 2. El cuerpo de empaquetado según 1 anterior, en donde las partículas finas de óxido hidrófobas en la región de la adhesión térmica se embeben en la capa adhesiva térmica durante el proceso de adhesión térmica.
  - 3. El cuerpo de empaquetado según 1 o 2 anterior, en donde los contenidos se empaquetan en el cuerpo de empaquetado de manera que los contenidos puedan estar en contacto con la superficie exterior del lado de la capa adhesiva térmica.
- 4. El cuerpo de empaquetado según cualquiera de 1 a 3 anterior, en donde el contenido es un alimento o una bebida.
  - 5. El cuerpo de empaquetado según cualquiera de 1 a 4 anterior, en donde el contenido es yogurt.
  - 6. El cuerpo de empaquetado según cualquiera de 1 a 5 anterior, en donde las partículas finas de óxido hidrófobas son de sílice hidrófoba.
- 7. El cuerpo de empaquetado según 6 anterior, en donde la sílice hidrófoba tiene grupos de trimetilsililo en la superficie de la partícula.
  - 8. El cuerpo de empaquetado según cualquiera de 1 a 7 anterior, en donde el espesor de la capa porosa es de 0,1 a  $5~\mu m$ .
  - 9. El cuerpo de empaquetado según 1 anterior, en donde el relleno de partículas que contiene al menos uno de un componente orgánico y un componente inorgánico está contenido en la capa adhesiva térmica.
- 25 10. El cuerpo de empaquetado según 9 anterior, en donde el promedio de diámetro de partícula del relleno de partículas es de 0,5 a 100 μm.

Ventajas de la primera realización

5

30

35

40

45

50

El cuerpo de varias capas y el material de empaquetado de la primera realización pueden exhibir una buena repelencia al agua y propiedades no adhesivas (o resistencia a la suciedad). En particular, el desprendimiento de las partículas de óxido fino hidrófobas puede reducirse o prevenirse efectivamente y buena repelencia al agua y propiedades no adhesivas se pueden mantener de manera efectiva cuando el relleno de partículas que comprende al menos uno de un componente orgánico y un componente inorgánico está incluido en una capa que contiene una resina termoplástica (en el presente documento a veces llamada una "capa de resina termoplástica").

Por otra parte, es posible obtener excelentes y duraderas propiedades no adhesivas, mientras que se mantienen buenas propiedades adhesivas térmicas cuando una capa de resina termoplástica se utiliza como la capa adhesiva térmica en el cuerpo de varias capas o material de empaquetado de la primera realización. Es decir, buenas propiedades no adhesivas se pueden obtener sin inhibir las propiedades adhesivas térmicas en un sentido práctico, y sin verse afectadas por limitaciones en el tipo, espesor o similar de la capa adhesiva térmica. Más específicamente, las partículas finas de óxido hidrófobas en la región de adhesión térmica no inhiben las propiedades adhesivas térmicas, ya que se incrustan en la capa adhesiva térmica durante el proceso de adhesión térmica, mientras que las partículas finas de óxido hidrófobas fuera de la región de adhesión térmica pueden proporcionar fuertes propiedades no adhesivas, porque las partículas son retenidas tal como son en la capa adhesiva térmica.

Tal cuerpo de varias capas puede utilizarse favorablemente en manteles, servilletas, delantales, tapetes, esterillas, revestimientos de paredes, papel de empapelar paredes, etiquetas, papel de protección, etiquetas, fundas para sillas, sábanas resistentes al agua, sombrillas, ropa de esquí, materiales de construcción, colchas, materiales de la superficie del zapato, cubiertas del zapato, ropa impermeable, películas repelentes al agua, hojas repelentes al agua y similares. Este cuerpo de varias capas también se puede utilizarse favorablemente como un material de empaquetado para el empaquetado de alimentos, bebidas, medicinas, cosméticos, productos químicos y similares, ya sea como tal o después de un procesamiento adicional.

Ventajas de la segunda realización

El envase sin adhesión de la segunda realización puede exhibir excelentes propiedades no adhesivas sin que contenga flúor u otras sustancias preocupantes. Esto permite que la casi totalidad de los contenidos sean extraídos del envase, controlando de este modo o previniendo la pérdida de esa parte que se adhiere a la pared interior del envase.

Por otra parte, el método de fabricación de la segunda realización es ventajoso desde el punto de vista de la producción eficiente, coste y similares, ya que las partículas finas de óxido hidrófobas pueden ser simplemente aplicadas a al menos la parte de la superficie del envase que entra en contacto con los contenidos, sin la necesidad de un procesamiento complejo. También es aplicable a los envases de cualquier material, tales como envases de vidrio, envases de cerámica, envases de papel, envases de plástico, envases de metal, envases de madera y similares, sin ningún tipo de restricción en cuanto al material del envase. También puede conferir propiedades no adhesivas en un envase ya preparado después del hecho. Las propiedades no adhesivas pueden ser prolongadas adicionalmente mediante tratamiento térmico después de aplicarse las partículas finas de óxido hidrófobas.

Ventajas de la tercera realización

El material de empaquetado de la tercera realización puede mostrar excelentes propiedades no adhesivas, mientras que se mantienen buenas propiedades adhesivas térmicas. Es decir, buenas propiedades no adhesivas se pueden obtener sin inhibir las propiedades adhesivas térmicas en un sentido práctico, y sin verse afectadas por limitaciones en el tipo, espesor o similar de la capa adhesiva térmica. Más específicamente, las partículas finas de óxido hidrófobas en la región de adhesión térmica no inhiben las propiedades adhesivas térmicas, ya que pueden embeberse en la capa adhesiva térmica durante el proceso de adhesión térmico, mientras que las partículas finas de óxido hidrófobas fuera de la región de adhesión térmica pueden mostrar fuertes propiedades no adhesivas, ya que están retenidas tal como son en la capa adhesiva térmica.

Por otra parte, el método de fabricación de la tercera realización es ventajoso desde el punto de vista de la eficiencia de producción, coste y similares, ya que las partículas finas de óxido hidrófobas simplemente se pueden aplicar a la capa adhesiva térmica, y no es necesario controlar la mezcla de los aditivos en las materias primas de la capa adhesiva térmica, eliminando la necesidad de controlar la relación de la mezcla y similares. Como se discutió anteriormente, además, también es ventajoso ya que la adhesión térmica se puede lograr con las partículas finas de óxido hidrófobas embebidas en toda la superficie de la capa adhesiva térmica, sin necesidad de un margen para adherirse.

Dicho material de empaquetado puede ser utilizado con eficacia para una variedad de aplicaciones, incluyendo no sólo las tapas, sino también bolsas de almohada, bolsas de bragadura, bolsas de pie, bolsas selladas de tres vías, bolsas selladas de cuatro vías y otras bolsas, envases moldeados, hojas de empaquetado, tubos y similares.

Ventajas de la cuarta realización

25

35

40

45

50

El material de empaquetado de la cuarta realización puede proporcionar excelentes propiedades no adhesivas y la absorción de oxígeno mientras se mantienen buenas propiedades adhesivas térmicas. Es decir, buenas propiedades no adhesivas se pueden obtener sin inhibir las propiedades adhesivas térmicas en un sentido práctico, y sin verse afectadas por limitaciones en el tipo, espesor o similar de la capa adhesiva térmica. Más específicamente, las partículas finas de óxido hidrófobas en la región de adhesión térmica no inhiben las propiedades adhesivas térmicas, ya que pueden embeberse en la capa adhesiva térmica durante el proceso de adhesión térmica, mientras que las partículas finas de óxido hidrófobas fuera de la región de adhesión térmica pueden proporcionar excelentes propiedades no adhesivas, ya que se mantienen retenidas tal como son sobre la capa adhesiva térmica.

Debido a que se incluye un absorbente de oxígeno en al menos una de la capa de base y la capa adhesiva térmica, además, la capacidad de absorción de oxígeno deseada puede obtenerse mientras que se evita el desprendimiento de partículas debido al contacto de las partículas absorbentes de oxígeno con los contenidos y similares. En particular, una mayor capacidad de absorción de oxígeno se puede conseguir junto con buenas propiedades no adhesivas si la capa de partículas finas de óxido hidrófobas en la capa adhesiva térmica es un material poroso (es decir, cuando se forma una capa porosa). En este caso, el oxígeno residual en el cuerpo de empaquetado o el oxígeno generado por el contenido del paquete puede pasar de manera más eficiente a través de la capa porosa y alcanzar el absorbente de oxígeno contenido en la capa adhesiva térmica o similar. Como resultado, el oxígeno se absorbe más eficazmente y se retira por el absorbente de oxígeno, mientras que la propia capa porosa proporciona incluso mejores propiedades no adhesivas.

Tal material de empaquetado se puede utilizar ventajosamente para una variedad de aplicaciones, incluyendo bolsas de almohadas, bolsas de bragadura, bolsas de pie, bolsas de tres vías selladas, bolsas selladas de cuatro vías y otras bolsas, envases moldeados, láminas de empaquetado, tubos y similares.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista de la estructura en sección transversal de un ejemplo del cuerpo de varias capas de la primera realización.

La figura 2 es una vista de la estructura en sección transversal de un cuerpo de empaquetado preparado usando el cuerpo de varias capas de la primera realización, como la tapa de un envase.

La figura 3 es una fotografía de la sección transversal que muestra parte del material de empaquetado del Ejemplo 1-4; en la figura 3, "superficie de Lotus" indica la "superficie de una capa porosa que tiene una estructura de red tridimensional de partículas finas de óxido hidrófobas".

La figura 4 es una vista de la estructura en sección transversal del envase no adhesivo de la segunda realización.

La figura 5 es una vista de la estructura en sección transversal del envase no adhesivo de la segunda realización, después de que se ha llenado con el contenido y sellado térmicamente con una tapa.

La figura 6 es una vista de la estructura de la sección transversal del material de empaquetado de la tercera realización.

La figura 7 es una vista de la estructura en sección transversal de un cuerpo de empaquetado preparado usando el material de empaquetado de la tercera realización, como la tapa de un envase.

La figura 8 muestra los resultados de FE-SEM (microscopía electrónica de barrido con cañón de emisión de campo) de la estructura en sección transversal de un material de empaquetado obtenido en un ejemplo.

La figura 9 es una vista de la estructura en sección transversal de un material de empaquetado de una forma de realización de la cuarta realización.

La figura 10 es una vista de la estructura en sección transversal de un cuerpo de empaquetado preparado usando el material de empaquetado de la cuarta realización como la tapa de un envase.

Mejor modo de llevar a cabo las realizaciones

La configuración básica de la primera a la cuarta realización es un cuerpo de varias capas no adhesivo que tiene partículas finas de óxido hidrófobas que tienen un diámetro de partícula primaria de 3 a 100 nm que se unen a al menos parte de la superficie más externa. Preferiblemente, las partículas finas de óxido hidrófobas forman una capa porosa que tiene una estructura de red tridimensional. Repelencia al agua o propiedades no adhesivas se pueden obtener eficazmente de esta manera. De la primera a la cuarta realización son también explicadas individualmente.

#### 25 Primera realización

30

35

40

45

50

5

Material de empaquetado, cuerpo de varias capas

El cuerpo de varias capas de la primera realización presenta partículas finas de óxido hidrófobas que tienen un diámetro de partícula primaria promedio de 3 a 100 nm que se unen a al menos parte de la superficie de una capa que contiene una resina termoplástica (a continuación a veces llamada una "capa de resina termoplástica").

La figura 1 muestra la estructura en sección transversal de un ejemplo de cuerpo de varias capas de la primera realización. En el cuerpo de varias capas de la figura.1, las partículas finas de óxido hidrófobas 3 con un diámetro de partícula primaria promedio de 3 a 100 nm se unen a la superficie de la capa de resina termoplástica 2 que contiene relleno en partículas 6 en la capa de base 1. La capa de resina termoplástica 2 se lamina sobre la capa más exterior en un lado del material de empaquetado (cuerpo de varias capas). En la capa de resina termoplástica 2, que es la capa más externa, las partículas finas de óxido hidrófobas 3 con un diámetro de partícula primaria promedio de 3 a 100 nm se adhieren a la superficie (superficie más externa) en el lado no contiguo a otra capa (la capa de base en la figura. 1). Las partículas finas de óxido hidrófobas 3 son fijadas por adherencia a la capa de resina termoplástica 2. Es decir, las partículas finas de óxido hidrófobas se unen de modo que no se separan de la capa, incluso cuando entran en contacto con el contenido. En la figura 1, las partículas finas de óxido hidrófobas 3 pueden incluir partículas primarias, pero preferiblemente incluyen más agregados (partículas secundarias). En particular, las partículas finas de óxido hidrófobas forman preferiblemente una capa porosa con una estructura de red tridimensional. Es decir, una capa porosa que tiene una estructura de red tridimensional formada a partir de partículas finas de óxido hidrófobas se lamina preferentemente sobre la capa de resina termoplástica 2.

Cuando un relleno de partículas está incluido en la capa de resina termoplástica de la primera invención, se forman protuberancias y hendiduras en una vista en sección transversal de la superficie de la capa de resina termoplástica (superficie con fijación de partículas finas de óxido hidrófobas), y se cree que las propiedades no adhesivas se mantienen durante un largo período debido a que las partículas finas hidrófobas se alojan, en forma de agregados, en estas muescas. Es decir, excelentes propiedades no adhesivas se pueden mantener incluso si hay contacto con la maquinaria y el equipo durante el procesamiento, así como con el contenido ya que las partículas finas de óxido hidrófobas hospedadas en estas hendiduras se mantienen en un estado fijo, reduciendo efectivamente o previniendo el desprendimiento de las partículas finas de óxido hidrófobas. En otras palabras, se pueden obtener buenas propiedades no adhesivas durante un período relativamente largo de tiempo.

La figura 2 muestra la estructura en sección transversal de un cuerpo de empaquetado preparado usando el cuerpo de varias capas de la primera realización, como la tapa de un envase. Las partículas finas de óxido hidrófobas 3 y el relleno de partículas 6 no están marcados en la figura 2. El envase 4 se llena con el contenido 5, y se sella con la abertura del envase en contacto con la capa de resina termoplástica 2 del cuerpo de varias capas. Es decir, el cuerpo de varias capas (material de empaquetado) se utiliza de una manera tal que las partículas finas de óxido hidrófobas unidas a la capa de resina termoplástica 2 pueden ponerse en contacto con los contenidos 5. Incluso en estas circunstancias, la capa de resina termoplástica 2 está protegida por las partículas finas de óxido hidrófobas, dándole excelentes propiedades no adhesivas, de modo que incluso si los contenidos hacen contacto cerca (aproximación) de la capa de resina termoplástica 2, la adherencia de los contenidos a la capa de resina termoplástica es bloqueada por las partículas finas de óxido hidrófobas (o una capa porosa de las partículas finas de óxido hidrófobas), que en realidad repelen el contenido. Por lo tanto, el contenido no permanece adherido cerca de la capa de resina termoplástica, sino que es repelido por las partículas finas de óxido hidrófobas (o una capa porosa que consiste en partículas finas de óxido hidrófobas) y vuelve al interior del envase. El material del envase 4 se puede seleccionar de metal, resina sintética, vidrio, papel y materiales compuestos de éstos y similares, y el tipo, composición y similar de la capa de resina termoplástica se puede ajustar apropiadamente de acuerdo con el material utilizado.

### Resina termoplástica (capa)

5

10

15

20

25

30

45

55

Se puede adoptar una resina termoplástica conocida para la resina termoplástica. Por ejemplo, se pueden utilizar resina acrílica, poliestireno, resina ABS, resina de cloruro de vinilo, resina de polietileno, resina de polipropileno, resina de poliamida, policarbonato, poliacetal, resina de flúor, resina de silicona, resina de poliéster o similares, o una resina mezclada de estos o un copolímero o resina modificada o similar que contenga una mezcla de sus monómeros constituyentes.

El espesor de la capa de resina termoplástica no está particularmente limitado, pero es preferiblemente desde el punto de vista de la productividad, coste y similares de aproximadamente 0,01 µm a 5 mm o más preferiblemente de aproximadamente 0,01 µm a 2 mm. Cuando la capa de resina termoplástica funciona como una capa adhesiva térmica, un espesor de 1 a 150 µm es preferible para los propósitos de adhesión térmica. En particular, en el material de empaquetado la adhesión térmica se puede lograr debido a que las partículas finas de óxido hidrófobas en la región de adhesión térmica se embeben en la capa de resina termoplástica durante el proceso de adhesión térmica, haciendo que la capa de resina termoplástica sea la superficie más externa. Por lo tanto, dentro de la gama de espesor dado anteriormente el espesor se establece preferentemente de manera que el máximo número posible de partículas finas de óxido hidrófobas pueda ser embebido en la capa de resina termoplástica.

El contenido de la resina termoplástica en la capa de resina termoplástica será diferente dependiendo del tipo de resina termoplástica y de si se utilizan rellenos de partículas y otros aditivos, pero es normalmente de 20 a 100% en peso o preferiblemente de 30 a 99% en peso o más preferiblemente de 50 a 99% en peso.

- En la presente invención, otra capa (llamada capa de base) se lamina sobre la resina termoplástica (capa) con el objetivo de reforzar la resina termoplástica (capa) o conferir otras propiedades (resistencia a la penetración de la humedad, resistencia a la permeabilidad del oxígeno, protección contra la luz, aislamiento de calor, resistencia al choque, etc.). En este caso, se emplea una estructura de tres capas con la capa de base, la capa de resina termoplástica y las partículas finas de óxido hidrófobas en capas en ese orden como se muestra en la figura 1.
- 40 Un material conocido puede ser utilizado para la capa de base. Ejemplos deseables incluyen materiales individuales tales como papel, papel sintético, película de resina, película de resina con una capa depositada de vapor, tablero de resina sintética, papel de aluminio, otras láminas de metal, placas de metal, tela tejida, tela no tejida, cuero, cuero sintético, madera, placas de vidrio y similares, así como materiales compuestos y laminados de los mismos.
  - Varias capas utilizadas en materiales conocidos de empaquetado, materiales de construcción, materiales para ropa, artículos de uso doméstico y similar también se pueden laminar en cualquier ubicación en la capa de base. Los ejemplos incluyen capas de impresión, capas de protección de impresión (conocidas como capas OP), capas colorantes, capas adhesivas, capas de refuerzo adhesivas, capas de revestimiento de imprimación, capas de revestimiento de anclaje, capas antideslizantes, capas lubricantes, capas anti-vaho y similares.
- El método de la laminación de la capa de base y el método de laminación de la capa de base y la capa de resina termoplástica no están particularmente limitados, y pueden emplearse métodos conocidos tales como laminación en seco, laminación por extrusión, laminación en húmedo, laminación en caliente y similares.

Se puede utilizar un material adhesivo térmico conocido cuando la capa de resina termoplástica funciona como una capa adhesiva térmica o capa de sellado térmico. Por ejemplo, además de películas selladoras conocidas, es posible utilizar una capa formada a partir de un adhesivo conocido tipo laca, adhesivo de pelado fácil, adhesivo de fusión en caliente u otro adhesivo. Es decir, en esta descripción el término "resina termoplástica" abarca adhesivos térmicos conocidos que contienen componentes de resina. De éstos, un adhesivo de tipo laca o adhesivo de fusión en caliente es particularmente deseable en la primera realización, y una capa adhesiva térmica formada a partir de un adhesivo tipo laca es especialmente deseable. La formación de una capa de fusión en caliente facilita la

producción continua del cuerpo de varias capas (o material de empaquetado) de la primera realización, ya que se puede hacer que las partículas finas de óxido hidrófobas se puedan fijar tal como son a la capa adhesiva térmica si se aplican después de que se aplique el adhesivo de fusión en caliente en un estado fundido, pero antes de que se enfríe y solidifique.

#### 5 Relleno en partículas.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

En la primera realización, puede incluirse un relleno en partículas como sea necesario en el material de resina termoplástica. Al dispersar el relleno en partículas en la capa de resina termoplástica, es posible dar una mayor resistencia a la abrasión, y similar, para la capa de resina termoplástica.

Un relleno en partículas que comprende al menos uno de un componente orgánico y de un componente inorgánico se puede utilizar como el relleno en partículas.

Por ejemplo, el 1) aluminio, cobre, hierro, titanio, plata, calcio y otros metales o aleaciones o compuestos intermetálicos que los contienen, 2) óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de circonio, óxido de titanio, óxido de hierro y otro óxidos, 3) fosfato de calcio, estearato de calcio y otras sales de ácidos inorgánicos o sales de ácidos orgánicos, 4) vidrio y 5) nitruro de aluminio, nitruro de boro, carburo de silicio, nitruro de silicio y otros materiales cerámicos y similares pueden ser utilizados de preferencia como componentes inorgánicos

Por ejemplo, una resina acrílica, resina de uretano, resina de melamina, resina de amino, resina epoxi, resina de polietileno, resina de poliestireno, resina de poliestireno, resina de poliestireno, resina de poliestireno, resina de celulosa, resina de cloruro de vinilo, alcohol de polivinilo, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-alcohol de vinilo, copolímero de etileno-acrilato de etilo, poliacrilonitrilo, poliamida y otros componentes de polímero orgánico (o componentes de la resina) pueden ser utilizados de preferencia como componentes orgánicos.

Las partículas de un componente inorgánico, partículas de un componente orgánico, o partículas que contienen ambos un componente inorgánico y un componente orgánico se pueden utilizar para el relleno en partículas de la primera realización. De éstos, es especialmente conveniente utilizar al menos uno de partículas de resina acrílica, partículas de sílice hidrófilas, partículas de fosfato de calcio, polvo de carbón, partículas de calcio cocidas, partículas de calcio sin cocer, partículas de estearato de calcio y similares.

El diámetro promedio de partícula (según el análisis de distribución de tamaño de partícula por láser) del relleno en partículas es preferiblemente de 0,5 a 100  $\mu$ m, o más preferiblemente de 1 a 50. $\mu$ m, o aún más preferiblemente de 5 a 30  $\mu$ m. Un tamaño por debajo de 0,5  $\mu$ m no es adecuado para fines de manipulación y para la formación de las protuberancias y hendiduras descritas anteriormente y similares. Un tamaño superior a 100  $\mu$ m no es deseable desde el punto de vista de la capacidad de dispersión, el desprendimiento del relleno en partículas y similares.

La forma del relleno en partículas no está limitada, y puede ser de forma esférica, esferoidal, indeterminada, lágrima, escama, hueca, porosa o similares.

El contenido del relleno en partículas en la capa de resina termoplástica se puede variar apropiadamente según los tipos de resina termoplástica y el relleno en partículas, las propiedades físicas deseadas y similares, pero en general es preferiblemente de 1 a 80% en peso basado en el peso de los sólidos, o más preferiblemente 3 a 50% en peso.

Cuando se incluyen rellenos en partículas, son comúnmente mezclados con las materias primas para la formación de la capa de resina termoplástica (composición que incluye la resina termoplástica), aunque esto no es una limitación. El método de mezcla puede ser mezclado en seco o mezclado en húmedo. Debido a que los componentes principales de la capa de resina termoplástica son generalmente 1) una resina termoplástica o sus monómeros u oligómeros constituyentes, 2) un disolvente, y 3) un agente de reticulación como sea necesario, se puede añadir el relleno en partículas y se mezcla con una mezcla de éstos.

### Partículas finas de óxido hidrófobas

Las partículas finas de óxido hidrófobas unidas a la capa de resina termoplástica tienen un diámetro de partícula primaria promedio de 3 a 100 nm o preferiblemente de 5 a 50 nm o más preferentemente de 5 a 20 nm. Si el diámetro medio de partícula primaria está dentro de este intervalo, las partículas finas de óxido hidrófobas se agregan hasta un grado adecuado para que el aire y otros gases pueden ser retenidos en las hendiduras en estos agregados, lo que origina propiedades no adhesivas superiores. Es decir, las propiedades no adhesivas superiores se pueden lograr porque este estado agregado persiste incluso después de que las partículas se hayan unido a la capa de resina termoplástica. En la presente realización, las partículas finas de óxido hidrófobas se puede hacer que se unan a una superficie o a ambas superficies de la resina termoplástica (capa).

En la primera realización, el diámetro medio de partícula primaria se puede medir con un microscopio electrónico de barrido (FE-SEM), que también se puede utilizar en combinación con otro microscopio de electrones tal como un microscopio electrónico de transmisión si la resolución del microscopio electrónico de barrido es demasiado baja. Específicamente, tomando el diámetro de partícula cuando las partículas son esféricas y el promedio del eje más largo y el eje más corto como el diámetro cuando no son esféricas, el diámetro promedio de partícula primaria es el

promedio de los diámetros de 20 partículas seleccionadas al azar observadas por microscopía electrónica de barrido o similares.

El área de superficie específica (método BET) de las partículas finas de óxido hidrófobas no está particularmente limitada, pero normalmente es de 50 a 300 m²/g o, preferiblemente, de 100 a 300 m²/g.

Las partículas finas de óxido hidrófobas no están especialmente limitadas siempre que tengan propiedades hidrófobas, y pueden ser partículas que se han hecho hidrófobas por tratamiento superficial. Por ejemplo, pueden ser partículas finas de un óxido hidrófilo que se han tratado superficialmente con un agente de acoplamiento de silano para hacer las superficies hidrófobas. El tipo de óxido no está especialmente limitado con tal de que tenga propiedades hidrófobas. Por ejemplo, pueden ser utilizados al menos uno de sílice (dióxido de silicio), alúmina, y titanio o similares. Un producto comercial conocido se puede adoptar en este caso. Los ejemplos de sílice incluyen los productos Aerosil R972, Aerosil R972V, Aerosil R972CF, Aerosil R974, Aerosil RX200 y Aerosil RY200 (Japan Aerosil) y Aerosil R202, Aerosil R805, Aerosil R812 y Aerosil R812S (Evonik Degussa). Ejemplos de titanio incluyen el producto Aeroxide TiO<sub>2</sub> T805 (Evonik Degussa) y similares. Ejemplos de alúmina incluyen partículas finas tales como Aeroxide Alu C (Evonik Degussa) y similares que se han hecho hidrófobas por tratamiento de la superficie con un agente de acoplamiento de silano.

De éstos, las partículas finas de sílice hidrófobas se pueden utilizar de preferencia. Desde el punto de vista de la obtención de las propiedades no adhesivas superiores, las partículas finas de sílice hidrófobas con grupos trimetilsilil en la superficie son especialmente deseables. Ejemplos de los correspondientes productos comerciales incluyen el mencionado Aerosil R812 y Aerosil R812S (ambos de Evonik Degussa) y similares.

La cantidad (peso seco) de partículas finas de óxido hidrófobas unidas a la capa de resina termoplástica es de 0,01 a 10 g/m² o más preferiblemente de 0,2 a 1,5 g/m² o aún más preferiblemente de 0,2 a 1 g/m². Dentro de este rango, es posible no sólo obtener propiedades no adhesivas superiores y duraderas, sino también controlar los costos y evitar el desprendimiento de las partículas finas de óxido hidrófobas. Las partículas finas de óxido hidrófobas unidas a la capa de resina termoplástica forman una capa porosa que tiene una estructura de red tridimensional y un espesor de preferiblemente aproximadamente 0,1 a 5 μm o más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a 2,5 μm. Cuando las partículas se unen en un estado de tales capas porosas, más aire se puede incluir en la capa, lo que origina propiedades no adhesivas superiores.

Las partículas finas de óxido hidrófobas pueden unirse a toda la superficie de la capa de resina termoplástica (toda la superficie opuesta a la capa de base), o pueden unirse a una región que excluya la región de adhesión térmica de la capa termoplástica (el margen de adhesión). En la presente realización, incluso cuando las partículas se unen a toda la superficie de la capa de resina termoplástica, la mayoría o la totalidad de las partículas finas de óxido hidrófobas en la región de adhesión térmica no interfieren con la adhesión térmica porque se embeben en la capa de resina termoplástica, y la adhesión a toda la superficie de la capa de resina termoplástica es deseable desde el punto de vista de la productividad industrial

35 Material de empaquetado y otras aplicaciones

30

40

El cuerpo de varias capas de la primera realización se puede utilizar en materiales de empaquetado y en una variedad de otras aplicaciones, ya sea tal como es o después de su procesamiento adicional. Las otras aplicaciones pueden ser cualquiera que requiera propiedades no adhesivas, resistencia a las manchas, repelencia al agua y similares, sin ninguna limitación particular, y los ejemplos incluyen manteles, servilletas, delantales, tapetes, esterillas, revestimientos de paredes, papel de empapelar, etiquetas, papel despegable, etiquetas, cubiertas de coque, sábanas resistentes al agua, paraguas, ropa de esquí, materiales de construcción, ropa de cama, materiales de la superficie del zapato, cubiertas del zapato, ropa impermeable, películas repelentes al agua, láminas repelentes al agua y similares

2. Método de fabricación del cuerpo de varias capas y del material de empaquetado

El cuerpo de varias capas (material de empaquetado) de la primera realización se puede obtener preferentemente, por ejemplo, por un método de fabricación de un cuerpo de varias capas o material de empaquetado que tiene al menos una capa de resina termoplástica, donde el método de fabricación incluye un paso (a continuación llamado a veces el "paso de adherencia") mediante el cual se hace que las partículas finas hidrófobas con un diámetro de partícula primaria promedio de 3 a 100 nm se unan a la superficie de la capa de resina termoplástica.

La capa de resina termoplástica puede ser utilizada tal cual es si se trata de una película o lámina. Una capa de base conocida también puede ser laminada por métodos conocidos según sea necesario. Por ejemplo, la capa de resina termoplástica puede estar formada por los métodos explicados en 1 anteriormente sobre una base de monocapa o sobre un material laminado preparado por laminación en seco, laminación por extrusión, laminación en húmedo, laminación en caliente o similar. Cuando se utilizan un relleno en partículas, pueden ser incluidas antes en la materia prima para formar la capa de resina termoplástica como se explicó anteriormente.

El método utilizado en el paso de adhesión de las partículas finas de óxido hidrófobas no está particularmente limitado. Por ejemplo, se puede utilizar un método conocido tal como revestimiento con rodillo, revestimiento por

grabado, recubrimiento con barra, recubrimiento de cuchilla rascadora, brocha de pintura o recubrimiento con polvo electrostático. Cuando se utiliza el revestimiento con rodillo o similar, puede formarse una capa sobre la capa de resina termoplástica usando una dispersión de las partículas finas de óxido hidrófobas, dispersadas en un disolvente, y secar para llevar a cabo la etapa de adhesión. El disolvente en este caso no está limitado y puede ser agua o un disolvente orgánico tal como alcohol (etanol), ciclohexano, tolueno, acetona, IPA, propilenglicol, hexilenglicol, diglicol de butilo, pentametilenglicol, pentano normal, hexano normal, alcohol hexílico o similares. En este caso puede también incluirse una cantidad traza de un dispersante, colorante, agente antisedimentación, regulador de la viscosidad o similar. La cantidad dispersa de las partículas finas de óxido hidrófobas en el disolvente normalmente puede ser de aproximadamente 10 a 100 g/l. Cuando se utiliza el secado, puede ser secado natural o secado forzado (secado con calor), pero se prefiere el secado forzado para fines industriales. La temperatura de secado no está limitada siempre que no afecte a la capa de resina termoplástica, pero normalmente es de 150 C o menos, o preferiblemente de 80 a 120 C.

En el método de fabricación de la primera realización, el cuerpo de varias capas puede también ser calentado durante y/o después de la etapa de adhesión antes mencionada. La fuerza de adherencia (fuerza de fijación) de las partículas finas de óxido hidrófobas sobre la capa de resina termoplástica se puede aumentar aún más calentando el cuerpo de varias capas. En este caso, la temperatura T de calentamiento se puede ajustar apropiadamente según el tipo de capa de resina termoplástica y similar, pero normalmente está preferiblemente dentro del intervalo de Tm-50 ≤ T ≤ Tm+50 en donde Tm es el punto de fusión (temperatura de iniciación de la fusión) en C de la capa de resina termoplástica.

Un cuerpo de varias capas obtenido de esta manera se puede utilizar como un material de empaquetado, ya sea como tal o después de su procesamiento adicional. El método de procesamiento puede ser un método conocido similar a los utilizados en los materiales de empaquetado conocidos. Los ejemplos incluyen estampado en relieve, material medio cortado, con muescas y similares.

Segunda realización

#### 25 Envase no adhesivo

5

10

15

30

35

40

45

El envase no adhesivo de la segunda realización es un envase para contener contenidos, en el que las partículas finas de óxido hidrófobas que tienen un diámetro de partícula primaria promedio de 3 a 100 nm se adhieren a toda o parte de al menos una superficie del envase que entra en contacto con los contenidos.

El cuerpo del envase de la segunda realización puede ser cualquiera para el propósito de mantener los contenidos, y puede ser un envase conocido o producto comercial. El material del mismo tampoco está limitado, y puede ser un envase de vidrio, envase de cerámica, envase de papel, envase de plástico, envase de metal o envase de madera, o un envase hecho de un material compuesto de dos o más de estos. La forma del cuerpo del envase puede ser una forma conocida, tal como un plato, bandeja, bolsa, taza, botella, tarro, caja, barril, aproximadamente cilíndrica, de envoltorio (lámina de envoltura) o similares. Un envase que consta de un cuerpo con forma se puede utilizar favorablemente para el cuerpo del envase. Este puede ser por ejemplo un envase que consta de papel, de plástico o de metal dados forma. Otro ejemplo de un cuerpo de un envase es uno compuesto de un material laminado que incluye una capa de un material rígido. Preferiblemente, "un material de empaquetado que consiste en un cuerpo de varias capas que tiene al menos una capa base y una capa adhesiva térmica, en el que la capa adhesiva térmica está laminada como la capa más externa de una superficie del material de empaquetado, y partículas finas de óxido hidrófobas que tienen un diámetro de partícula primaria promedio de 3 a 100 nm se adhieren a la superficie exterior donde la capa adhesiva térmica no linda con otra capa" se excluye como un envase no adhesivo en la segunda realización.

El envase no adhesivo de la segunda realización tiene partículas finas de óxido hidrófobas que tienen un diámetro de partícula primaria promedio de 3 a 100 nm unidas a una parte o a la totalidad de por lo menos una superficie del envase que entra en contacto con los contenidos. En este caso, las partículas finas de óxido hidrófobas pueden adherirse a las superficies del cuerpo del envase que no entran en contacto con los contenidos, y pueden unirse a toda la superficie del envase (toda la superficie incluyendo superficies que no entran en contacto con los contenidos). Pueden ponerse en contacto con parte de una superficie que entra en contacto con los contenidos, o pueden unirse a toda de esta superficie (la superficie entera).

Las partículas finas de óxido hidrófobas que se unen al envase no adhesivo de la segunda realización son casi invisibles para el ojo humano, y son por lo tanto transparentes o semi-transparentes. Como resultado, cuando se utiliza un envase de vidrio transparente o un envase de plástico casi transparente como el cuerpo del envase, su transparencia se mantiene incluso después de la adhesión de las partículas finas de óxido hidrófobas. Además, cuando la superficie interior del envase tiene una imagen, símbolo o similar, la imagen, símbolo o similar puede ser visto a través de las partículas finas de óxido hidrófobas (o una capa de las mismas).

El cuerpo de varias capas que comprende una capa de resina termoplástica que contiene relleno en partículas de la primera realización también se puede usar en la segunda realización. Es decir, esto incluye una realización que ofrece un envase compuesto por un cuerpo de varias capas que comprende una capa de resina termoplástica que

contiene relleno en partículas, en donde las partículas finas de óxido hidrófobas se unen a toda o parte de al menos una superficie del envase que entra en contacto con el contenido.

Con un envase de este tipo, se pueden mantener buena repelencia al agua y propiedades no adhesivas más eficazmente, como en la primera realización, si se utiliza una resina termoplástica que ya contiene relleno en partículas para la parte a la que las partículas finas de óxido hidrófobas se adherirán por ejemplo, y la capa de resina termoplástica se forma entonces por un método tal como en moldeo, recubrimiento, pulverización térmica, pulverización, impresión por transferencia, ajuste a presión, unión o similar. La resina termoplástica y el relleno en partículas pueden ser como en la primera realización. Es decir, se pueden emplear una resina termoplástica (capa) y relleno en partículas similares a los descritos para la primera realización, y los que están dentro de los intervalos preferidos descritos con respecto a la primera realización pueden ser utilizados preferentemente.

5

10

30

La región sobre la que la capa de resina termoplástica que contiene el relleno en partículas se forma no está particularmente limitada. Por ejemplo, esta puede ser 1) sólo la región a la que las partículas de óxido fino hidrófobas se adherirán, 2) una región que incluye partes a las que las partículas finas de óxido hidrófobas no se adherirán, o 3) toda la superficie (toda la superficie interior) del envase o similares.

La figura 4 muestra una sección de corte transversal del envase no adhesivo de la segunda realización. En el envase no adhesivo de la figura 4, las partículas finas de óxido hidrófobas 3 que tienen un diámetro de partícula primaria promedio de 3 a 100 nm se adhieren a las superficies (fondo y la parte de las superficies laterales) en el lado de cuerpo del envase 4 que contiene los contenidos. Las partículas finas de óxido hidrófobas 3 están fijadas por adhesión al cuerpo del envase 4. Es decir, las partículas finas de óxido hidrófobas se adhieren suficientemente por lo que no se separan incluso cuando entran en contacto con el contenido. En la figura 4, las partículas finas de óxido hidrófobas 3 pueden incluir partículas primarias, pero preferiblemente incluyen más agregados (partículas secundarias). En particular, las partículas finas de óxido hidrófobas forman preferiblemente una capa porosa que tiene una estructura de red tridimensional. A saber, una capa porosa con una estructura de red tridimensional formada a partir de partículas finas de óxido hidrófobas se lamina preferentemente en al menos parte de la superficie del cuerpo del envase 4.

La figura 5 es una vista de la estructura en sección transversal de un producto que comprende el envase no adhesivo de la segunda realización en la que los contenidos han sido empaquetados y sellados por unión térmica de una tapa. Las partículas finas de óxido hidrófobas 3 no se muestran en la figura 5. Los contenidos 5 se empaquetan en un envase 4 y se sellan con la abertura del envase en contacto con la capa adhesiva térmica 2 de la tapa. En este caso, incluso si hay partículas finas de óxido hidrófobas unidas a la superficie de la abertura del envase, las partículas finas de óxido hidrófobas en la región de adhesión térmica se embeben en la capa adhesiva térmica durante el proceso de adhesión térmica, y la adhesión térmica es posible porque la capa adhesiva térmica y cuerpo del envase 4 están en contacto directo uno con el otro. Cuando el cuerpo del envase 4 está hecho de plástico termoplástico, además, se puede soldar junto con una tapa de la misma clase de plástico.

- El material de la tapa no está particularmente limitado, y se puede utilizar un material conocido o material laminado, y se puede seleccionar apropiadamente según el material de cuerpo del envase 4 y las características deseadas. Por ejemplo, los materiales individuales, tales como papel, papel sintético, película de resina, película de resina con una capa depositada de vapor, papel de aluminio y similares, y compuestos y laminados de estos pueden ser utilizados de preferencia.
- Varias capas utilizadas en las tapas conocidas pueden ser laminadas en cualquier ubicación sobre estos materiales. Los ejemplos incluyen capas de impresión, capas de protección de impresión (denominada capas OP), capas colorantes, capas adhesivas térmicas, capas adhesivas, capas de refuerzo adhesivas, capas de revestimiento de imprimación, capas de revestimiento de anclaje, capas antideslizantes, capas lubricantes y capas anti-vaho y semejantes
- En la figura 5 se utiliza una tapa térmicamente adhesiva, pero esto no es una limitación, y otro tipo conocido puede ser utilizado. Por ejemplo, una tapa que se ajusta, tapa que se enrosca, película de envoltura, película termo retráctil, tapa estampada, tapón o similares también se pueden seleccionar de manera apropiada. Por supuesto, las partículas finas de óxido hidrófobas también se pueden unir a las superficies interiores y/o exteriores de estas tapas.
- Las partículas finas de óxido hidrófobas unidas al cuerpo del envase 4 tiene un diámetro de partícula primaria promedio de 3 a 100 nm o preferiblemente de 5 a 50 nm o más preferentemente de 5 a 20 nm. Cuando el diámetro promedio de partícula primaria está dentro de este intervalo, las partículas finas de óxido hidrófobas se agregan hasta un grado adecuado para que el aire y otros gases pueden ser retenidos en las hendiduras de estos agregados, lo que origina propiedades no adhesivas superiores. Es decir, las propiedades no adhesivas superiores se pueden lograr porque se mantiene este estado de agregación, incluso después de que las partículas se han unido al cuerpo del envase.

En la segunda realización, el diámetro promedio de partícula primaria se puede medir con un microscopio electrónico de barrido (FE-SEM), que también puede usarse en combinación con otro microscopio de electrones tal como un microscopio electrónico de transmisión si la resolución del microscopio electrónico de barrido es baja.

Específicamente, tomando el diámetro de partícula cuando las partículas son esféricas y el promedio del eje más largo y el eje más corto como el diámetro cuando no son no esféricas, el diámetro promedio de partícula primaria es el promedio de los diámetros de 20 partículas seleccionadas al azar observados en microscopía electrónica de barrido o similar.

5 El área de superficie específica (método BET) de las partículas finas de óxido hidrófobas no está particularmente limitada, pero normalmente es de 50 a 300 m²/g o, preferiblemente, de 100 a 300 m²/g.

Las partículas finas de óxido hidrófobas no están especialmente limitadas siempre que tengan propiedades hidrófobas, y pueden ser partículas que se han hecho hidrófobas por tratamiento superficial. Por ejemplo, pueden ser partículas finas de un óxido hidrófilo que se han tratado superficialmente con un agente de acoplamiento de silano para hacer las superficies hidrófobas. El tipo de óxido no está especialmente limitado con tal de que tenga propiedades hidrófobas. Por ejemplo, al menos uno de sílice (dióxido de silicio), alúmina, y óxido de titanio o similares pueden ser utilizados. Un producto comercial conocido se puede utilizar en este caso. Los ejemplos de sílice incluyen los productos Aerosil R972, Aerosil R972V, Aerosil R972CF, Aerosil R974, Aerosil RX200 y Aerosil RY200 (Japan Aerosil) y Aerosil R202, Aerosil R805, Aerosil R812 y Aerosil R812S (Evonik Degussa). Ejemplos de titanio incluyen el producto Aeroxide TiO2 T805 (Evonik Degussa) y similares. Ejemplos de alúmina incluyen partículas finas tales como Aeroxide Alu C (Evonik Degussa) y similares que han sido hechas hidrófobas por tratamiento de superficie con un agente de acoplamiento de silano.

De éstos, las partículas finas de sílice hidrófobas se pueden utilizar de preferencia. Desde el punto de vista de la obtención de propiedades no adhesivas superiores, las partículas finas de sílice hidrófobas que tiene grupos trimetilsililo en la superficie de la partícula son especialmente deseables. Ejemplos de los correspondientes productos comerciales incluyen el mencionado Aerosil R812 y Aerosil R812S (ambos de Evonik Degussa) y similares.

La cantidad (peso seco) de partículas finas de óxido hidrófobas que se unen al cuerpo del envase no está particularmente limitada, pero normalmente es de 0,01 a 10 g/m² o preferiblemente de 0,2 a 1,5 g/m² o más preferiblemente de 0,3 a 1 g/m². Dentro de esta gama no sólo es posible obtener propiedades no adhesivas superiores y duraderas, sino también controlar los costos y evitar el desprendimiento de las partículas finas de óxido hidrófobas. Las partículas finas de óxido hidrófobas unidas al cuerpo del envase 4 forman preferentemente una capa porosa que tiene una estructura de red tridimensional y un espesor de preferiblemente aproximadamente 0,1 a 5 µm o más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a 2,5 µm. Cuando las partículas se unen de tal manera en el estado de capas porosas, se puede incluir más aire en la capa, lo que origina propiedades no adhesivas superiores.

#### 2. Métodos de fabricación de un envase no-adhesivo

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

El envase no adhesivo de la segunda realización, preferiblemente se puede obtener por un método de fabricación que comprende una etapa de provocar que las partículas finas de óxido hidrófobas que tienen un diámetro de partícula primaria promedio de 3 a 100 nm se unan a toda o parte de al menos una superficie del cuerpo del envase que entra en contacto con los contenidos.

Como se discutió anteriormente, un envase conocido puede ser utilizado como el cuerpo del envase. El método para la etapa de unión no está particularmente limitado. Por ejemplo, se puede utilizar un método conocido tal como inmersión, pintura de brocha, recubrimiento con rodillo, recubrimiento con polvo electrostático o similar. En el caso de recubrimiento de inmersión, pintura de brocha o rodillo, la etapa de unión puede llevarse a cabo mediante la formación de una capa en el cuerpo del envase usando una dispersión de las partículas de óxido finas hidrófobas dispersadas en un disolvente y secado de la capa. El disolvente en este caso no está particularmente limitado, y agua o un disolvente orgánico tal como alcohol (etanol), ciclohexano, tolueno, acetona, IPA, propilenglicol, hexilenglicol, diglicol de butilo, pentametilenglicol, pentano normal, hexano normal, alcohol hexílico o similares se puede seleccionar apropiadamente. En este caso también se puede incluir una cantidad traza de un dispersante, colorante, agente anti-sedimentación, regulador de la viscosidad o similar. La cantidad dispersa de las partículas finas de óxido hidrófobas en el disolvente normalmente puede ser de aproximadamente 10 a 100 g/l. Cuando se realiza el secado, puede ser un secado natural o secado forzado (secado con calor), pero se prefiere el secado forzado para fines industriales. La temperatura de secado depende en parte del material del envase y no está particularmente limitada, pero normalmente es de 250° C o menos o, especialmente, de 120 a 200 C se prefiere para la consecución de propiedades no adhesivas duraderas.

En el método de fabricación de la segunda realización, el cuerpo del envase también se puede calentar durante y/o después de la etapa de adhesión antes mencionada. La fuerza de adherencia (fuerza de fijación) de las partículas finas de óxido hidrófobas sobre la capa de resina termoplástica se puede aumentar aún más calentando el cuerpo de varias capas. La temperatura de calentamiento en este caso no está particularmente limitada, pero normalmente puede ser de aproximadamente 120 a 200° C

El método de fabricación de la segunda realización también puede incluir una etapa de formación de una capa de resina termoplástica que contiene relleno en partículas antes de la etapa de provocar la adherencia de las partículas finas de óxido hidrófobas. Por ejemplo, se puede incluir una etapa de formación de una capa de resina termoplástica

mediante un método tal como en moldeo, recubrimiento, pulverización térmica, pulverización, impresión por transferencia, ajuste a presión, unión o similares, usando una composición de resina termoplástica que contiene un relleno en partículas en la parte del envase no adhesiva a la que las partículas finas de óxido hidrófobas se adherirán. Las partículas finas de óxido hidrófobas pueden unirse a la superficie de la capa formada por medio de la etapa de adhesión antes mencionada. Se puede proporcionar de esta manera un envase no adhesivo capaz de mantener con eficacia buena repelencia al agua y propiedades no adhesivas. La resina termoplástica y el relleno en partículas pueden ser como se describe para la primera realización. De hecho, la resina termoplástica y el relleno en partículas pueden ser idénticos a los utilizados en la primera realización, y están preferentemente dentro de los intervalos deseables descritos para la primera realización.

El área sobre la que se forma la capa de resina termoplástica que contiene relleno en partículas no está limitada. Por ejemplo, puede ser esa parte a la que las partículas finas de óxido hidrófobas se adherirán, o pueden incluir una parte a la que las partículas finas de óxido hidrófobas no se unirán, o pueden ser toda la superficie del envase.

#### Tercera realización

5

35

40

45

50

#### 1. Material de empaquetado

- El material de empaquetado de la tercera realización es un material de empaquetado que consiste en un cuerpo de varias capas que tiene al menos una capa de base y una capa adhesiva térmica, en donde la capa adhesiva térmica está laminada como la capa más externa en una superficie del material de empaquetado, y de partículas finas de óxido hidrófobas que tienen un diámetro de partícula primaria promedio de 3 a 100 nm que se adhieren a la superficie exterior donde la capa adhesiva térmica no linda con ninguna otra capa.
- 20 La figura 6 es una vista de la estructura de la sección transversal del material de empaquetado de la tercera realización. El material de empaquetado de la figura 6 consiste en un cuerpo de varias capas que tiene una capa adhesiva térmica 2 laminada sobre la capa de base 1. La capa adhesiva térmica 2 está laminada sobre la capa más externa de un lado del material de empaquetado (cuerpo de varias capas). En la capa adhesiva térmica 2, que es la capa más externa, las partículas finas de óxido hidrófobas 3 que tienen un diámetro medio de partícula primaria de 3 25 a 100 nm se unen a la superficie (superficie más externa) en el lado no contiguo a otra capa (capa de base en la figura 6). Las partículas finas de óxido hidrófobas 3 están fijadas por adhesión a la capa adhesiva térmica 2. Es decir, las partículas finas de óxido hidrófobas se unen de manera que no se desprenden, incluso si entran en contacto con los contenidos. En la figura 6, las partículas finas de óxido hidrófobas 3 pueden incluir partículas primarias, pero preferiblemente incluyen más agregados (partículas secundarias). En partícular, las partículas finas de óxido hidrófobas forman una capa porosa que tiene una estructura de red tridimensional. Es decir, un cuerpo 30 poroso que tiene una red tridimensional estructurada formada de partículas finas de óxido hidrófobas es preferentemente laminado sobre la capa adhesiva térmica 2.

La figura 7 muestra la estructura en sección transversal de un cuerpo de empaquetado preparado usando el material de empaquetado de la tercera realización como el material de la tapa de un envase. Las partículas finas de óxido hidrófobas 3 no se muestran en la figura 7.El envase 4 se ha llenado con contenidos 5, y sellado con la abertura del envase en contacto con la capa adhesiva térmica 2 del material de empaquetado. Es decir, el material de empaquetado de la tercera realización se utiliza de una manera tal que las partículas finas de óxido hidrófobas unidas a la capa adhesiva térmica 2 pueden ponerse en contacto con los contenidos 5. Incluso en estas circunstancias, la capa adhesiva térmica 2 está protegida por las partículas finas de óxido hidrófobas, proporcionando propiedades no adhesivas superiores, de modo que incluso si el contenido hace contacto cerca de (se aproxima) a la capa adhesiva térmica 2, la adherencia de los contenidos a la capa adhesiva térmica está bloqueada por las partículas finas de óxido hidrófobas (o una capa porosa de estas partículas finas de óxido hidrófobas), que en realidad repelen el contenido. Por lo tanto, el contenido no permanece adherido cerca de la capa adhesiva térmica, sino que es repelido por las partículas finas de óxido hidrófobas (o una capa porosa que consiste en partículas finas de óxido hidrófobas) y vuelve al interior del envase. El material del envase 4 se puede seleccionar de metal, resina sintética, vidrio, papel y materiales compuestos de éstos y similares, y el tipo, composición y similares de la resina termoplástica se puede ajustar apropiadamente de acuerdo con el material utilizado. Por lo tanto, el material de empaquetado de la tercera realización puede usarse favorablemente para un producto que comprende los contenidos empaquetados en un material de empaquetado de tal manera que la superficie exterior de la capa adhesiva térmica (en partícular, las partículas finas de óxido hidrófobas (o una capa porosa de partículas finas de óxido hidrófobas)) pueden ponerse en contacto con los contenidos

Se puede utilizar un material conocido o material laminado para la capa de base. Por ejemplo, de papel, papel sintético, película de resina, película de resina con una capa de vapor depositada, papel de aluminio o similares, y materiales compuestos y materiales estratificados de estos pueden ser utilizados favorablemente.

Varias capas utilizadas en los materiales de empaquetado conocidos también pueden ser laminadas en cualquier ubicación sobre estos materiales. Los ejemplos incluyen capas de impresión, capas de protección de impresión (capas OP), capas de colorantes, capas adhesivas, capas de refuerzo de adhesivos, capas de revestimiento de imprimación, capas de revestimiento de anclaje, capas antideslizantes, capas lubricantes, capas anti-vaho y similares.

Cuando se utiliza un material de varias capas se utiliza un método de laminación que no está particularmente limitado, y puede usarse un método conocido tal como la laminación en seco, laminación por extrusión, laminación en húmedo, laminación en caliente o similar.

El espesor de la capa de base no está especialmente limitado, y puede ser ajustado apropiadamente dentro de la gama de normalmente 15 a 500 µm dependiendo de la fuerza, flexibilidad, costo y similares del material de empaquetado.

Se puede utilizar un material conocido para la capa adhesiva térmica. Por ejemplo, además de películas de sellado conocidas, es posible utilizar una capa formada a partir de un adhesivo conocido tal como un adhesivo tipo laca, adhesivo de pelado fácil, adhesivo de fusión en caliente u otro adhesivo. De éstos, se prefiere un adhesivo de tipo laca o adhesivo de fusión en caliente en la presente realización, y una capa de adhesivo térmico formada a partir de un adhesivo de fusión en caliente (capa de fusión en caliente) es especialmente deseable. La formación de una capa de fusión en caliente facilita la producción continua del material de empaquetado de la tercera realización porque las partículas finas de óxido hidrófobas se pueden unir tal como son a la capa adhesiva térmica si se aplican después de que se aplique el adhesivo de fusión en caliente en un estado fundido, pero antes de que se enfríe y solidifique.

10

25

55

El espesor de la capa adhesiva térmica no está particularmente limitado, pero es preferiblemente de aproximadamente 2 a 150 μm desde el punto de vista de las propiedades de sellado, productividad, coste y similares. En particular, la adhesión térmica es posible en la presente realización debido a que las partículas finas de óxido hidrófobas presentes en la región de adhesión térmica pueden embeberse en la capa adhesiva térmica durante el proceso de adhesión térmica, de modo que la capa adhesiva térmica se convierte en la superficie exterior.

Por lo tanto, dentro de la gama de espesor dado anteriormente el espesor se establece preferentemente de manera que el máximo número posible de partículas finas de óxido hidrófobas puede ser embebidas en la capa de resina termoplástica.

Las partículas finas de óxido hidrófobas tienen un diámetro de partícula primaria promedio de 3 a 100 nm o preferiblemente de 5 a 50 nm o más preferentemente de 5 a 20 nm. Si el diámetro promedio de partícula primaria está dentro de este intervalo, las partículas finas de óxido hidrófobas se agregarán hasta un grado adecuado para que el aire u otros gases pueden ser retenidos dentro de las hendiduras de los agregados, lo que origina propiedades no adhesivas superiores. Es decir, las propiedades no adhesivas superiores se pueden obtener porque este estado agregado persiste incluso después de que las partículas se hayan unido a la capa de resina termoplástica.

En la tercera realización, el diámetro promedio de partícula primaria se puede medir con un microscopio electrónico de barrido (FE-SEM), que también se puede utilizar en combinación con otro microscopio de electrones tal como un microscopio electrónico de transmisión si la resolución del microscopio electrónico de barrido es demasiado baja. Específicamente, tomando el diámetro de partícula cuando las partículas son esféricas y el promedio del eje más largo y el eje más corto como diámetro cuando no son esféricas, el diámetro promedio de partícula primaria es el promedio de los diámetros de 20 partículas seleccionadas al azar observados en microscopía electrónica de barrido o similar.

El área de superficie específica (método BET) de las partículas finas de óxido hidrófobas no está particularmente limitada, pero normalmente es de 50 a 300 m²/g o, preferiblemente, de 100 a 300 m²/g.

Las partículas finas de óxido hidrófobas no están especialmente limitadas siempre que tengan propiedades hidrófobas, y pueden ser partículas que se han hecho hidrófobas por tratamiento de la superficie. Por ejemplo, pueden ser partículas finas de un óxido hidrófilo que se han tratado superficialmente con un agente de acoplamiento de silano para hacer las superficies hidrófobas. El tipo de óxido no está tampoco especialmente limitado con tal de que tenga propiedades hidrófobas. Por ejemplo, pueden ser utilizados al menos uno de sílice (dióxido de silicio), alúmina, y óxido de titanio o similar. Un producto comercial conocido se puede adoptar en este caso. Los ejemplos de sílice incluyen los productos Aerosil R972, Aerosil R972V, Aerosil R972CF, Aerosil R974, Aerosil RX200 y Aerosil RY200 (Japan Aerosil) y Aerosil R202, Aerosil R805, Aerosil R812 y Aerosil R812S (Evonik Degussa). Ejemplos de titanio incluyen el producto Aeroxide TiO<sub>2</sub> T805 (Evonik Degussa) y similar. Ejemplos de alúmina incluyen partículas finas tales como Aeroxide Alu C (Evonik Degussa) y similar que se han hecho hidrófobas por tratamiento de superficie con un agente de acoplamiento de silano.

De éstos, las partículas finas de sílice hidrófobas se pueden utilizar con preferencia. Desde el punto de vista de la obtención de propiedades no adhesivas superiores, las partículas finas de sílice hidrófobas que tiene grupos trimetilsililo en la superficie de la partícula son especialmente deseables. Ejemplos de los correspondientes productos comerciales incluyen el mencionado Aerosil R812 y Aerosil R812S (ambos de Evonik Degussa) y similar.

La cantidad (peso seco) de partículas finas de óxido hidrófobas unidas a la capa adhesiva térmica es de 0,01 a 10 g/m² o más preferiblemente 0,2 a 1,5 g/m² o aún más preferiblemente 0,3 a 1 g/m². Dentro de esta gama no sólo es posible obtener propiedades no adhesivas superiores y duraderas, sino también controlar los costos y evitar el desprendimiento de las partículas finas de óxido hidrófobas. Las partículas finas de óxido hidrófobas que se unen a la capa adhesiva térmica forman preferiblemente una capa porosa que tiene una estructura de red tridimensional y

un espesor de preferiblemente aproximadamente 0,1 a  $5 \mu m$ , o más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a  $2,5 \mu m$ . Cuando las partículas se unen en tal estado de capa porosa, más aire se puede incluir en la capa, lo que origina propiedades no adhesivas superiores

Las partículas finas de óxido hidrófobas pueden unirse a toda la superficie de la capa adhesiva térmica (toda la superficie opuesta a la capa de base), o pueden unirse a una región que excluya la región de adhesión térmica de la capa adhesiva térmica (el margen para adherirse). En la presente realización, incluso cuando las partículas se unen a toda la superficie de la capa adhesiva térmica, la mayor parte o la totalidad de las partículas finas de óxido hidrófobas en la región de adhesión térmica no interfieren con la adhesión térmica porque se incrustan en la capa de resina termoplástica, por lo que la adherencia a toda la superficie de la capa de resina termoplástica es deseable desde el punto de vista de la productividad industrial.

### 2. Método de fabricación del material de empaquetado

El material de empaquetado de la tercera realización puede preferentemente obtenerse por ejemplo por un método de fabricación de material de empaquetado que consiste en un cuerpo de varias capas que tiene al menos una capa de base y una capa adhesiva térmica, en donde el método de fabricación del material de empaquetado incluye una etapa (de aquí en adelante algunas veces llamada "etapa de adherencia") en donde las partículas finas hidrófobas con un diámetro de partícula primaria promedio de 3 a 100 nm se unen a la superficie de la capa adhesiva térmica.

El método de fabricación del cuerpo de varias capas puede ser un método conocido. Por ejemplo, la capa adhesiva térmica puede formarse por los métodos explicados en 1,anteriormente sobre una base de monocapa o un material laminado preparado por laminación seca, laminación de extrusión, laminación húmeda, laminación por calor o similares.

El método usado en la etapa de adhesión no está particularmente limitado. Por ejemplo, puede usarse un método conocido tal como revestimiento con rodillo, revestimiento por grabado, recubrimiento con barra, recubrimiento de cuchilla rascadora, recubrimiento con brocha de pintura o con polvo electrostático. Cuando se utiliza el revestimiento con rodillo o similar, la etapa de adhesión puede llevarse a cabo mediante la formación de una capa en el cuerpo del envase usando una dispersión de las partículas finas de óxido hidrófobas, dispersas en un disolvente y secado del recubrimiento. El disolvente en este caso no está particularmente limitado y puede ser agua o un disolvente orgánico tal como alcohol (etanol), ciclohexano, tolueno, acetona, IPA, propilenglicol, hexilenglicol, diglicol de butilo, pentametilen glicol, pentano normal, hexano normal, alcohol hexílico o similares. También se puede incluir una pequeña cantidad de un dispersante, colorante, agente de anti-sedimentación, regulador de la viscosidad o similares. La cantidad dispersa de las partículas finas de óxido hidrófobas en el disolvente normalmente puede ser de aproximadamente 10 a 100 g/l. Cuando se utiliza el secado, puede ser secado natural o secado forzado (secado con calor), pero se prefiere el secado forzado para fines industriales. La temperatura de secado no está limitada, siempre y cuando no afecte a la capa adhesiva térmica, pero es normalmente 150 C o menor, o preferiblemente de 80 a 120º C.

En el método de fabricación de la tercera realización, el cuerpo de varias capas puede también ser calentado durante y/o después de la etapa de fijación antes mencionada. La fuerza de adherencia (fuerza de fijación) de las partículas finas de óxido hidrófobas sobre la capa adhesiva térmica puede incrementarse aún más mediante el calentamiento del cuerpo de varias capas. En este caso, la temperatura T de calentamiento se puede ajustar apropiadamente de acuerdo con el tipo de capa adhesiva térmica o similar, pero normalmente está preferiblemente dentro del intervalo de Tm − 50 ≤ T ≤ Tm + 50 donde Tm es el punto de fusión de la capa adhesiva térmica utilizada (la temperatura de iniciación de la fusión) en C. El material de empaquetado de la tercera realización también puede ser en relieve, medio cortado, con muescas o similares según sea necesario en la misma forma que los materiales de empaquetado conocidos.

Cuarta realización

5

10

15

20

25

30

50

55

### 45 1. Material de empaquetado

El material de empaquetado de la cuarta realización es un material de empaquetado que consiste en un cuerpo de varias capas que tiene al menos una capa de base y una capa adhesiva térmica, en donde la capa adhesiva térmica está laminada como la capa más exterior en un lado del material de empaquetado, un absorbente de oxígeno está contenido en al menos una de las capas de base y la capa adhesiva térmica, y las partículas finas de óxido hidrófobas que tienen un promedio de diámetro de partícula primaria de 3 a 100 nm se adhieren a la superficie exterior donde la capa adhesiva térmica no es contigua a otra capa.

La figura 9 muestra una vista de la estructura en sección transversal de un material de empaquetado en una realización de la cuarta realización. El material de empaquetado de la figura 9 consiste en un cuerpo de varias capas que tiene una capa adhesiva térmica 2 laminada sobre la capa de base 1. En este material de empaquetado, la capa adhesiva térmica 2 se lamina sobre la capa más externa de un lado del material de empaquetado (cuerpo de varias capas).

En este material de empaquetado, el absorbente de oxígeno 6 está incluido en la capa adhesiva térmica 2. Sin embargo, algunas partículas de absorbente de oxígeno 6 pueden estar situadas en el límite entre la capa de base 1 y la capa adhesiva térmica 2. En la capa adhesiva térmica 2, que es la capa más externa, las partículas finas de óxido hidrófobas 3 que tienen un promedio de diámetro de partícula primaria de 3 a 100 nm se adhieren a la superficie (superficie exterior) en el lado no contiguo a otra capa (capa de base en la figura. 9). Las partículas finas de óxido hidrófobas 3 están fijadas por adhesión a la capa adhesiva térmica 2. Es decir, las partículas finas de óxido hidrófobas se unen de modo que no se separan de la capa incluso si entran en contacto con el contenido. En la figura 9, las partículas finas de óxido hidrófobas 3 pueden incluir partículas primarias, pero preferiblemente incluyen más agregados (partículas secundarias). En particular, las partículas finas de óxido hidrófobas forman preferiblemente una capa porosa que tiene una estructura de red tridimensional. Es decir, un cuerpo poroso con una red tridimensional estructurada formada de partículas finas de óxido hidrófobas se lamina preferentemente sobre la capa adhesiva térmica 2.

10

15

20

25

30

35

45

50

55

La figura 10 es una vista de la estructura en sección transversal de un cuerpo de empaquetado preparado usando el material de empaquetado de la cuarta realización como el material de la tapa de un envase. Las partículas finas de óxido hidrófobas 3 y el absorbente de oxígeno 6 no se muestran en la figura 10. El envase 4 se llena con el contenido 5, y se sella con la abertura del envase en contacto con la capa adhesiva térmica 2 del material de empaquetado. Es decir, el material de empaquetado de la cuarta realización se utiliza de una manera tal que las partículas finas de óxido hidrófobas unidas a la capa adhesiva térmica 2 pueden ponerse en contacto con los contenidos 5. Incluso en estas circunstancias, la capa adhesiva térmica 2 está protegida por las partículas finas de óxido hidrófobas, proporcionando propiedades no adhesivas superiores, de modo que incluso si el contenido hace contacto cerca de (se aproxima) a la capa adhesiva térmica 2, la adherencia del contenido a la capa adhesiva térmica está bloqueada por las partículas finas de óxido hidrófobas (o una capa porosa de estas partículas finas de óxido hidrófobas), que en realidad repelen el contenido. Por lo tanto, el contenido no permanece adherido cerca de la capa adhesiva térmica, sino que es repelido por las partículas finas de óxido hidrófobas (o una capa porosa que consiste en partículas finas de óxido hidrófobas y vuelve al interior del envase. El material del envase 4 se puede seleccionar de metal, resina sintética, vidrio, papel y materiales compuestos de éstos y similares, y el tipo, composición y similares de la capa adhesiva térmica se puede ajustar apropiadamente según el material utilizado.

Se puede utilizar un material o material de laminado conocido para la capa de base. Por ejemplo, se puede utilizar el papel, papel sintético, película de resina, película de resina con una capa depositada en fase de vapor, papel de aluminio y otros materiales simples y compuestos y laminados de estos.

También se pueden laminar varias capas utilizadas en los materiales de empaquetado conocidos en cualquier ubicación en estos materiales. Los ejemplos incluyen capas de impresión, capas de protección de impresión (las llamadas capas OP), capas colorantes, capas adhesivas, capas de refuerzo adhesivas, capas de revestimiento de imprimación, capas de revestimiento de anclaje, capas antideslizantes, capas lubricantes, capas anti-vaho y similares. Una capa de resina que contiene el absorbente de oxígeno descrito a continuación también puede laminarse, según sea necesario.

Cuando se utiliza un material de múltiples capas el método de laminación no está particularmente limitado, y se puede utilizar un método conocido tal como la laminación en seco, laminación por extrusión, laminación en húmedo, laminación en caliente o similar.

40 El espesor de la capa de base no está particularmente limitado, y puede ser ajustado apropiadamente dentro de la gama de normalmente 15 a 500 μm dependiendo de la fuerza, flexibilidad, costo y similares del material de empaquetado.

Se puede utilizar un material conocido para la capa adhesiva térmica. Por ejemplo, además de las películas de sellado conocidas, es posible utilizar una capa formada a partir de un adhesivo conocido de tipo laca, adhesivo de pelado fácil, adhesivo de fusión en caliente u otro adhesivo, por ejemplo. De éstos, se prefiere un adhesivo de tipo laca o adhesivo de fusión en caliente en la cuarta realización, y una capa adhesiva térmica formada por un adhesivo de fusión en caliente (capa de fusión en caliente) puede ser adoptada de preferencia. La formación de una capa de fusión en caliente facilita la producción continua del material de empaquetado de la cuarta realización, ya que se puede hacer que las partículas finas de óxido hidrófobas se fijen tal como están a la capa adhesiva térmica si se aplican después de que se aplique el adhesivo de fusión en caliente en un estado fundido, pero antes de que se enfríe y solidifique.

El espesor de la capa adhesiva térmica no está particularmente limitado, pero es preferiblemente de aproximadamente 2 a 150 µm desde el punto de vista de las propiedades de sellado, productividad, coste y similares. En particular, la adhesión térmica se logra en el material de empaquetado de la cuarta realización, porque las partículas finas de óxido hidrófobas presentes en la región de adhesión térmica pueden embeberse en la capa adhesiva térmica durante la adhesión térmica (sellado térmico), de manera que la capa adhesiva térmica se convierte en la superficie exterior. Por lo tanto, dentro del intervalo mencionado anteriormente el espesor se

establece preferentemente de manera que el máximo número posible de partículas finas de óxido hidrófobas pueda ser embebida en la capa de la resina termoplástica.

Las partículas finas de óxido hidrófobas que se unen a la capa adhesiva térmica tienen un promedio de diámetro de partícula primaria de 3 a 100 nm o preferiblemente de 5 a 50 nm o más preferentemente de 5 a 20 nm. Si el promedio del diámetro de partícula primaria está dentro de este intervalo, las partículas finas de óxido hidrófobas se agregarán hasta un grado adecuado para que el aire u otro gas pueda ser retenido dentro de las hendiduras en los agregados, lo que resulta en propiedades no adhesivas superiores. Es decir, pueden obtenerse propiedades no adhesivas superiores porque este estado de agregación persiste incluso después de unirse a la capa de resina termoplástica.

5

35

40

45

55

En la cuarta realización, el promedio del diámetro de partícula primaria se puede medir con un microscopio electrónico de barrido (FE-SEM), que también puede ser utilizado en combinación con otro microscopio electrónico tal como un microscopio electrónico de transmisión si la resolución del microscopio electrónico de barrido es demasiado baja. Específicamente, tomando el diámetro de partícula cuando las partículas son esféricas y el promedio del eje más largo y el eje más corto como el diámetro cuando son no esféricas, el promedio del diámetro de partícula primaria es el promedio de los diámetros de 20 partículas seleccionadas al azar observado en el microscopio electrónico de barrido o similar.

El área de superficie específica (método BET) de las partículas finas de óxido hidrófobas no está particularmente limitada, pero normalmente es de 50 a 300 m²/g o, preferiblemente, de 100 a 300 m²/g.

Las partículas finas de óxido hidrófobas no están especialmente limitadas siempre que tengan propiedades hidrófobas, y pueden ser partículas que se han hecho hidrófobas por tratamiento de la superficie. Por ejemplo, la superficie de partículas finas de un óxido hidrófilo se puede tratar con un agente de acoplamiento de silano para hacer las superficies hidrófobas. El tipo de óxido no está tampoco especialmente limitado con tal de que tenga propiedades hidrófobas. Por ejemplo, puede utilizarse al menos uno de sílice (dióxido de silicio), alúmina, y dióxido de titanio o similares. Un producto comercial conocido se puede adoptar en este caso. Los ejemplos de sílice incluyen los productos Aerosil R972, Aerosil R972V, Aerosil R972CF, Aerosil R974, Aerosil RX200 y Aerosil RY200 (Japan Aerosil) y Aerosil R202, Aerosil R805, Aerosil R812 y Aerosil R812S (Evonik Degussa). Ejemplos de dióxido de titanio incluyen el producto Aeroxide TiO<sub>2</sub> T805 (Evonik Degussa) y similares. Ejemplos de alúmina incluyen partículas finas tales como Aeroxide Alu C (Evonik Degussa) y similares que se han hecho hidrófobas por tratamiento de su superficie con un agente de acoplamiento de silano.

30 De éstos, se pueden utilizar de preferencia las partículas finas de sílice hidrófobas. Desde el punto de vista de la obtención de propiedades no adhesivas superiores, las partículas finas de sílice hidrófobas que tienen grupos trimetilsilil en la superficie de la partícula son especialmente deseables. Ejemplos de los correspondientes productos comerciales incluyen el mencionado Aerosil R812 y Aerosil R812S (ambos de Evonik Degussa) y similares.

La cantidad (peso seco) de partículas finas de óxido hidrófobas que se une a la capa adhesiva térmica es de 0,01 a 10 g/m² o más preferiblemente 0,2 a 1,5 g/m² o aún más preferiblemente 0,3 a 1 g/m². Dentro de esta gama no sólo es posible mantener propiedades no adhesivas superiores y duraderas, sino también controlar costes y evitar el desprendimiento de las partículas finas de óxido hidrofóbas. Las partículas finas de óxido hidrófobas que se unen a la capa adhesiva térmica forman preferiblemente una capa porosa que tiene una estructura de red tridimensional y un espesor de preferiblemente aproximadamente 0,1 a 5 μm o más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a 2,5 μm. Cuando las partículas se unen en tal estado poroso en capas, se puede incluir más aire en la capa, lo que resulta en propiedades no adhesivas superiores.

Las partículas finas de óxido hidrófobas pueden unirse a toda la superficie de la capa adhesiva térmica (toda la superficie opuesta a la capa de base), o pueden unirse a una región distinta de la región de adhesión térmica de la capa adhesiva térmica (margen de adhesión). En la cuarta realización, incluso cuando las partículas se unen a toda la superficie de la capa adhesiva térmica, la mayor parte o la totalidad de las partículas finas de óxido hidrófobas en la región de adhesión térmica no interfieren con la adhesión térmica ya que se embeben en la capa de resina termoplástica, por lo que la adherencia a toda la superficie de la capa adhesiva térmica es deseable desde el punto de vista de la productividad industrial.

En el material de empaquetado de la cuarta realización, un absorbente de oxígeno está contenido en al menos una de la capa de base y la capa adhesiva térmica.

Puede usarse un absorbente de oxígeno inorgánico u orgánico conocido o disponible comercialmente para el absorbente de oxígeno en sí. Ejemplos específicos incluyen absorbentes inorgánicos de oxígeno que tienen un polvo fino de al menos uno de hierro, silicio, aluminio y similares como agente principal, y absorbentes de oxígeno orgánicos que tienen al menos uno de ácido ascórbico, un ácido graso insaturado y similares como el principal agente. Se prefiere un agente principal que adsorba irreversiblemente el oxígeno.

Pueden usarse partículas de metal revestidas sobre al menos parte de la superficie con un componente de resina o de óxido como el agente principal del absorbente inorgánico de oxígeno. Por ejemplo, ya que el aluminio normalmente tiene una velocidad de reacción rápida con el oxígeno, la velocidad de reacción se puede ajustar mediante el recubrimiento de parte o la totalidad de las superficies de las partículas de aluminio con un componente de resina cuando se utilizan partículas a base de aluminio como las partículas de metal. Puede usarse un producto comercial para tales partículas a base de aluminio recubiertas con un componente de resina (partículas a base de Al-revestidas con resina), o se pueden preparar por métodos conocidos. Un método conocido también puede emplearse para el recubrimiento de partículas con un óxido (óxido inorgánico). Más específicamente, además del denominado método sol-gel, es posible utilizar el método descrito en el documento de patente japonesa Nº 3948934 por ejemplo. En este método, se obtienen las partículas de aluminio revestidas con óxido mediante el ajuste del pH de una solución dispersada que contiene partículas de aluminio, un compuesto orgánico de silicio y un catalizador de hidrólisis para hidrolizar de este modo el compuesto orgánico de silicio y precipitar una capa de sílice en la superficie de las partículas de aluminio.

5

10

30

35

40

45

50

55

El contenido del absorbente de oxígeno se puede ajustar apropiadamente según la capacidad de absorción de oxígeno deseada y similares, pero normalmente el contenido del agente principal en la capa base o capa adhesiva térmica es preferiblemente de 0,3 a 30% en peso o más preferiblemente de 1 a 20% en peso. Puede obtenerse una absorción superior de oxígeno mientras que se mantiene la adhesividad térmica deseada y similar si el contenido se ajusta dentro de este intervalo.

El absorbente de oxígeno puede ser incluido en al menos una de la capa base y la capa adhesiva térmica, pero desde el punto de vista de obtener una capacidad de absorción de oxígeno más eficaz está contenido preferiblemente en al menos la capa adhesiva térmica. El método de inclusión del absorbente de oxígeno en estas capas no se limita siempre que sea uno en donde el absorbente de oxígeno se pueda dispersar uniformemente. Un posible método es mezclar el absorbente de oxígeno de antemano con las materias primas para la formación de la capa base o capa adhesiva térmica. Un mezclador conocido, agitador o similar se puede utilizar para la mezcla. Es aceptable en este caso que sea un método de mezcla seca o método de mezcla húmeda.

Como ejemplo típico de un absorbente de oxígeno, se explica a continuación un absorbente de oxígeno inorgánico que utiliza partículas a base de aluminio (o partículas de Al recubiertas con resina) como el agente principal en formas de realización preferidas.

Las partículas a base de aluminio no están particularmente limitadas siempre y cuando puedan proporcionar la capacidad de absorción de oxígeno deseada, y además de las partículas de aluminio puro, se pueden utilizar varias partículas de aleación de aluminio y similares.

El promedio del diámetro de partícula de las partículas a base de aluminio es preferiblemente aproximadamente de 1 a 100 µm. Un promedio de diámetro de partícula de menos de 1 µm es indeseable por razones de manipulación y similares. Por encima de 100 µm, por otro lado, el área específica de la superficie se reduce, lo que no es deseable desde el punto de vista de la capacidad de absorción de oxígeno. La forma de las partículas a base de aluminio tampoco está limitada, y puede ser esférica, esferoidal, forma indeterminada, de lágrima, escamas o similares.

El componente de resina (polímero) recubierto en la superficie de las partículas a base de aluminio es preferiblemente un copolímero obtenido por reacción de al menos dos tipos de monómeros y oligómeros que tienen al menos un doble enlace polimerizable. Las proporciones de monómeros u oligómeros utilizadas se pueden ajustar a voluntad.

Los oligómeros o monómeros que componen el polímero anteriormente mencionado no están particularmente limitados, siempre que tengan al menos un doble enlace polimerizable.

Ejemplos de monómeros que tienen al menos un doble enlace polimerizable incluyen ácidos carboxílicos insaturados (tales como el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido maleico o anhídrido maleico) o sus nitrilos (tales como el acrilonitrilo o metacrilonitrilo) o ésteres (tales como el acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de metoxietilo, acrilato de butoxietilo, acrilato de ciclohexilo, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de tetrametilolmetano, triacrilato de tetrametilolmetano, metacrilato de metilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de obstacilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de metoxietilo, metacrilato de butoxietilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de ciclohexilo, trimetacrilato de trimetilolpropano o trimetacrilato de tetrametilolmetano) y similares. Otros ejemplos incluyen compuestos cíclicos insaturados (tales como el ciclohexano), compuestos no cíclicos insaturados (tales como el estireno, α-metilestireno, vinil tolueno, divinil benceno, ciclohexano monóxido de vinilo, monóxido de divinilbenceno, acetato de vinilo, propionato de vinilo o dialilbenceno) y similares.

Es especialmente deseable utilizar un monómero que tenga al menos dos dobles enlaces polimerizables ya que la estabilidad se mejora aún más (lo que resulta en una capa más estable) por el efecto de la reticulación cuando se utiliza divinilbenceno, alilbenceno, dialilbenceno o una mezcla de éstos, por ejemplo, como un monómero que tenga al menos dos dobles enlaces polimerizables.

Ejemplos de oligómeros que tienen al menos un doble enlace polimerizable incluyen 1,2-polibutadieno epoxilado, poliéster modificado con acrílico, poliéster modificado con acrílico, uretano modificado con acrílico, epoxi modificado con acrílico y espirano modificado con acrílico (cada uno con un grado de polimerización de aproximadamente 2 a 20). De éstos, se prefiere al menos uno de 1,2-polibutadieno epoxilado y poliéster modificado con acrílico. El grado de polimerización es preferiblemente de aproximadamente 3 a 10. El uso de un oligómero es preferible al uso de un monómero por sí mismo debido a que la reacción de polimerización procede gradualmente, aumentando en gran medida la eficiencia de la reacción.

El método de recubrimiento de las partículas a base de aluminio no está particularmente limitado. Los ejemplos incluyen 1) un método donde primero se remojan o sumergen las partículas a base de aluminio en una solución o dispersión del componente de resina disuelto o disperso en un disolvente, y luego se secan para recubrir las superficies de las partículas con el componente de resina, y 2) un método donde primero se prepara una mezcla que contiene las partículas a base de aluminio y una solución o dispersión que contiene un monómero u oligómero capaz de constituir el componente de resina deseado, y luego se polimeriza el monómero u oligómero para de ese modo cubrir las partículas de las superficies con un polímero (componente de resina).

15

50

En la cuarta realización, el método 2) anterior pueden ser adoptado de preferencia. Por ejemplo, en este método las partículas a base de aluminio se pueden dispersar en un disolvente orgánico para preparar una dispersión, y a continuación, por lo menos dos oligómeros o monómeros que tienen al menos un doble enlace polimerizable se pueden disolver en esta dispersión y calentarse en presencia de un iniciador de polimerización para recubrir las superficies de las partículas con un co-polímero.

El disolvente orgánico anteriormente mencionado puede ser un hidrocarburo alifático tal como hexano, heptano, octano, ciclohexano o alcoholes minerales, un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno o xileno, un hidrocarburo halogenado tal como clorobenceno, triclorobenceno, percloroetileno o triclorobenceno, un alcohol tal como metanol, etanol, n-propanol o n-butanol, una cetona tal como 2-propanona o 2-butanona, un éster tal como acetato de etilo o acetato de propilo, o tetrahidrofurano, éter dietílico, étil propil éter o similares.

El iniciador de la polimerización puede ser un iniciador de polimerización a alta temperatura o de temperatura media conocido, tal como el peróxido de di-t-butilo, peróxido de acetilo, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de t-butilo u otro peróxido orgánico o α,α'-azobisisobutironitrilo u otro compuesto azo.

La temperatura de la reacción de polimerización (temperatura de calentamiento) no está particularmente limitada, y se puede ajustar apropiadamente dentro de la gama de normalmente 60 a 200º C.

En la cuarta realización, la reacción de polimerización también se puede realizar en una atmósfera de nitrógeno, helio, argón u otra atmósfera de gas inactivo como sea necesario con el fin de aumentar la eficiencia de la polimerización y similares.

Las partículas de Al recubiertas con resina así producidas pueden ser recogidas por un método conocido de separación de sólido-líquido, método de purificación o similar según sea necesario.

Cuando las partículas a base de aluminio se utilizan como el agente principal en la cuarta realización, las partículas de un compuesto de aluminio se usan preferiblemente como un agente accesorio. El compuesto de aluminio puede ser al menos uno de alúmina (óxido de aluminio), un hidróxido de aluminio, un aluminato, una sal de aluminosilicato y similares, por ejemplo. De éstos, la alúmina es especialmente deseable. Se logra una absorción más eficaz de oxígeno mediante el uso de partículas de alúmina debido al efecto catalítico de las partículas.

La proporción de las partículas a base de aluminio al agente accesorio no está particularmente limitada, pero está preferiblemente entre 3:7 y 7:3 en masa.

También se puede añadir según sea necesario un electrolito que promueva eficazmente el efecto de absorción de oxígeno de las partículas de aluminio. Por ejemplo, puede añadirse según sea necesario como un electrolito en una cantidad adecuada al menos uno de óxido de calcio, hidróxido de calcio, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, carbonato de sodio, carbonato de calcio o similares.

Puede producirse hidrógeno como una reacción secundaria durante la absorción de oxígeno por las partículas a base de aluminio, y en este caso puede añadirse según sea necesario un inhibidor de la producción de hidrógeno tal como el óxido de plata, titanio, zeolita, carbón activo o un sulfuro en el intervalo de 1 ppm a 10% en masa.

Puede también incluirse de 5 a 85% en masa de agua como sea necesario en el absorbente de oxígeno con el fin de facilitar la reacción de absorción de oxígeno por las partículas a base de aluminio.

# 2. Método de fabricación del material de empaquetado

5

10

15

20

25

30

35

40

El material de empaquetado de la cuarta realización puede obtenerse preferiblemente por ejemplo por un método de fabricación de material de empaquetado que consiste en un cuerpo de varias capas que tiene al menos una capa de base y una capa adhesiva térmica, que comprende una etapa (a continuación a veces llamado la "etapa de adhesión") que causa que partículas finas de un óxido hidrófobas que tienen un diámetro de partícula primaria promedio de 3 a 100 nm se unan a la superficie de la capa adhesiva térmica.

El método de fabricación del cuerpo de varias capas se puede llevar a cabo por un método conocido. Por ejemplo, la capa adhesiva térmica puede formarse por los métodos explicados en 1. anteriormente sobre una base de monocapa o en un material laminado preparado por laminación en seco, laminación por extrusión, laminación en húmedo, laminación en caliente o similares.

El absorbente de oxígeno puede ser como se explicó en 1. anteriormente. Como se explicó anteriormente, este puede incluirse con antelación en las materias primas para la formación de la capa base y/o la capa adhesiva térmica.

El método utilizado en la etapa de adhesión de las partículas finas de óxido hidrófobas no está particularmente limitado. Por ejemplo, se puede utilizar un método conocido tal como revestimiento con rodillo, revestimiento por grabado, recubrimiento con barra, recubrimiento de cuchilla rascadora, recubrimiento con brocha de pintura o recubrimiento con polvo electrostático. Cuando se utiliza el revestimiento con rodillos o similares, puede formarse una capa sobre la capa adhesiva térmica utilizando una dispersión de las partículas finas de óxido hidrófobas, dispersadas en un disolvente, y secando para llevar a cabo la etapa de adhesión. El disolvente en este caso no está limitado y puede ser agua o un disolvente orgánico tal como alcohol (etanol), ciclohexano, tolueno, acetona, IPA, propilenglicol, hexilenglicol, diglicol de butilo, pentametilenglicol, pentano normal, hexano normal, alcohol hexílico o similares. También se puede incluir una pequeña cantidad de un dispersante, colorante, agente anti-sedimentación, regulador de la viscosidad o similares. La cantidad dispersa de las partículas finas de óxido hidrófobas en el disolvente normalmente puede ser de aproximadamente 10 a 100 g/l. Cuando se utiliza el secado, puede ser secado natural o secado forzado (secado con calor), pero se prefiere el secado forzado para fines industriales. La temperatura de secado no está limitada, siempre y cuando no afecte a la capa adhesiva térmica, pero es normalmente de 150 C o menos, o preferiblemente de 80 a 120°C.

En el método de fabricación de la cuarta realización, el cuerpo de varias capas puede también ser calentado durante y/o después de la etapa de adhesión antes mencionada. La fuerza de adherencia (fuerza de fijación) de las partículas finas de óxido hidrófobas sobre la capa adhesiva térmica se puede aumentar mediante el calentamiento del cuerpo de varias capas. En este caso, la temperatura T de calentamiento se puede ajustar apropiadamente de acuerdo con el tipo de capa adhesiva térmica o similar, pero normalmente está preferiblemente dentro del intervalo de Tm - 50 ≤ T ≤ Tm + 50 donde Tm es el punto de fusión (temperatura de iniciación de la fusión) en C de la capa adhesiva térmica utilizada. El material de empaquetado de esta realización también puede ser en relieve, medio cortado, con muescas o similares según sea necesario de la misma manera que otros materiales de empaquetado conocidos.

#### **Ejemplos**

De la primera a la cuarta realización se explican en más detalle a continuación mediante ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, el alcance de la presente invención no está limitado por estos ejemplos.

Ejemplos de la primera realización

Ejemplos 1-1 a 1-9 y Ejemplo Comparativo 1-1

Las muestras se prepararon haciendo que las partículas finas de óxido hidrófobas se unieran a los cuerpos de varias capas que tenían capas de resina termoplástica. Específicamente, las diversas muestras se prepararon como sigue.

5 (1) Preparación de cuerpos de varias capas

Ejemplo 1-1, Ejemplo Comparativo 1-1

Se recubrió con impresión y OP (sobreimpresión) un lado de papel con un peso base de 55 g/m², mientras que el otro lado se unió con un adhesivo de laminado en seco de poliuretano (abreviado como "D"; peso seco 3,5 g/m²) a la superficie de una película de tereftalato de polietileno de 16 µm de espesor con aluminio depositado en ella (abreviado como Al depositado en PET). Se revistió una laca de sellado térmico ("laca"; componentes principales 160 partes en peso de resina de poliester + 10 partes en peso de resina acrílica + 40 partes en peso de disolvente (mezcla de tolueno + disolvente MEK)) como una capa de resina termoplástica en la película de tereftalato de polietileno de este material unido a un peso seco de aproximadamente 3 g/m² (condiciones de secado 150° C x 10 segundos). Se obtuvo de esta manera un cuerpo de varias capas compuesto de "OP/impresión/papel/D/Al depositado sobre PET/laca".

(Ejemplos 1-2 a 1-6)

10

15

20

25

30

35

45

Se prepararon cuerpos de varias capas como en el Ejemplo 1-1 excepto que se añadieron además de 1 a 20 partes en peso (véase la tabla) de perlas de resina acrílica (diámetro de partícula promedio de 30 µm, Sekisui Plastics Co., Ltd.) y se mezclaron con la laca de sellado térmico, se recubrieron hasta un peso en seco de 3 g/m² (condiciones de secado 150° C x 10 segundos).

(Ejemplos 1-7 a 1-8)

Se prepararon cuerpos de varias capas como en el Ejemplo 1-1 excepto que se añadieron además 10 partes en peso de perlas de resina acrílica (diámetro de partícula promedio de 15  $\mu$ m, Sekisui Plastics Co., Ltd.) y se mezclaron con la laca de sellado térmico, luego se recubrieron hasta un peso en seco de 3 g/m² (condiciones de secado 150° C x 10 segundos).

(Ejemplo 1-9)

Se prepararon cuerpos de varias capas como en el Ejemplo 1-1 excepto que se añadieron además 10 partes en peso de perlas de resina acrílica (diámetro de partícula promedio de 8  $\mu$ m, Sekisui Plastics Co., Ltd.) y se mezclaron con la laca de sellado térmico, luego se recubrieron hasta un peso en seco de 3 g/m² (condiciones de secado 150° C x 10 segundos).

(2) Adhesión de las partículas finas de óxido hidrófobas

(Ejemplos 1-1 a 1-9)

Se dispersaron 5 g de partículas finas de óxido hidrófobas (nombre del producto Aerosil R812S (Evonik Degussa), área específica de superficie BET de 220 m²/g, diámetro de partícula primaria promedio de 7 nm) en 100 ml de etanol para preparar un líquido de recubrimiento. Este líquido de recubrimiento se aplicó mediante recubrimiento por barra a fin de formar una capa que tenía un peso seco de 0,11 a 0,4 g/m² (véase la tabla) en la superficie de la capa de resina termoplástica del cuerpo de varias capas preparado en (1) anteriormente, y se secó a 100° C durante aproximadamente 10 segundos para evaporar el etanol y obtener una muestra (material de empaquetado).

(Ejemplo comparativo 1-1)

- 40 Se utilizó como muestra de ensayo el cuerpo de varias capas del Ejemplo 1-1 sin partículas finas de óxido hidrófobas unidas.
  - (3) Observación de la capa porosa de las partículas finas de óxido hidrófobas

Las estructuras de las capas de partículas finas de óxido hidrófobas en los materiales de empaquetado de los ejemplos fueron observadas por FE-SEM. Como resultado, se observaron capas porosas con estructuras de red tridimensionales formadas de partículas finas de óxido hidrófobas en todos los materiales de empaquetado. Como

un ejemplo, la figura 3 muestra una fotografía en sección transversal parcial del material de empaquetado del Ejemplo 1-4. Estructuras similares se observaron también en los otros ejemplos.

Ejemplo de ensayo 1-1 (resistencia de apertura)

Se investigó la resistencia de apertura de las muestras obtenidas en los ejemplos y el ejemplo comparativo.

- Se prepararon cuerpos de empaquetado utilizando tapas recortadas en forma de tapa (rectángulos con pestaña de 62 mm x 67 mm) de cada uno de los materiales de empaquetado. En concreto, los cuerpos de empaquetado se prepararon mediante sellado con calefacción de estas tapas en las bridas de envases de poliestireno embridados (formadas con ancho de la brida de 4 mm, diámetro exterior de la brida de 60 mm x 65 mm , altura de aproximadamente 48 mm, volumen interno aproximadamente 100 cm³). El cierre era un cierre de anillo (cóncavo) aproximadamente de 2 mm de ancho, formado bajo condiciones de 210° C de temperatura, presión de 2 kg/cm² durante 1 segundo. Se tiró de la pestaña de la tapa de cada cuerpo de empaquetado a una velocidad de 100 mm/minuto en un ángulo de elevación de 45° en relación con el punto de inicio de apertura, la carga máxima en el momento de la apertura se dio como la resistencia a la apertura (N), y se calculó el promedio (n = 6) para cada elemento de empaquetado. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.
- 15 Ejemplo de ensayo 1-2 (actuación del sellado (resistencia del sellado))

Usando el cuerpo de empaquetado preparado en el Ejemplo de ensayo 1-1 como muestra de ensayo, se realizó una prueba de resistencia de sellado según los métodos de prueba de resistencia del sellado de la Orden Ministerial relativa a las normas de composición, etc para la Leche y los Productos Lácteos (Ordenanza 17 del Ministerio de Salud y Bienestar Social, 16 de abril de 1979 Japón). Se suministró aire continuamente dentro de los envases, y se midió la presión interna (mm Hg) en el momento de la fuga de aire. El número de mediciones para cada elemento de empaquetado fueron n = 3, pero todos estuvieron por encima del límite de medición superior de 300 mm de Hg. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo de ensayo 1-3 falta de adhesión inicial del yogur

Usando la superficie del lado de la capa de resina termoplástica de cada cuerpo de varias capas como la superficie de ensayo, la muestra se fijó con un clip en una plataforma horizontal con esta superficie hacia arriba, yogur comercial ("Oishii Kasupikai" yogur suave, Glico Dairy Products Co., Ltd., 1 gota = aproximadamente 0,4 g), se goteó desde una distancia corta, la plataforma horizontal se inclinó, y la muestra se consideró "que pasó" si la gota de yogur rodó y "que no pasó" si se extendió en lugar de rodar incluso cuando la plataforma se inclinó 90°. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

30 Ejemplos de ensayo 1-4 (prueba de inversión)

20

35

50

Los envases de poliestireno con bridas utilizados en el ejemplo de ensayo 1-1 se llenaron cada uno con 85 g de yogur comercial (yogur suave, nombre del producto "Oishii Kasupikai", Glico Dairy Products Co., Ltd.), y se sellaron por calefacción con tapas como en el Ejemplo de Ensayo 1-1. Cada envase se mantuvo al revés durante 10 segundos (con la abertura hacia abajo) y luego se volvió del lado derecho hacia arriba (con la abertura hacia arriba), la tapa se abrió manualmente, y se observó a simple vista la condición de la superficie de cada tapa en el lado de la capa de resina termoplástica. La muestra fue juzgada "que pasó" si no había yogur adherido, y "que no pasó" si el yogur se adhirió a la tapa. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo de ensayo 1-5 (prueba de vibración)

Se prepararon cuerpos de empaquetado como en el Ejemplo de ensayo 1-4, estos cuerpos de empaquetado se hicieron vibrar en condiciones de amplitud de 2,2 mm (arriba y abajo), aceleración de aproximadamente 1 G durante 20 minutos a 30 Hz (30 vibraciones de arriba y abajo por minuto) con un probador de la vibración (Idex Co., Ltd. BF-30U), las tapas se abrieron manualmente, y se midió el peso de yogur adherido a cada tapa. La muestra fue juzgada "que pasó" si la cantidad fue inferior a 0,5 g/tapa, y "que no pasó" si fue 0,5 g/tapa o más. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

45 Ejemplo de ensayo 1-6 (resistencia a la abrasión)

Usando la superficie del lado de la capa de resina termoplástica de cada cuerpo de varias capas como la superficie de ensayo, se realizó una prueba de resistencia a la abrasión en condiciones de 100 veces, carga de 200 g, material de revestimiento: superficie de placa de cromo, usando un medidor de frotamiento de tipo Gakushin (JIS K 5701-1). Después de la prueba de resistencia a la abrasión se realizó la prueba de falta de adhesión en el mismo yogur como en el ejemplo de ensayo 3, y la muestra fue juzgada "que pasó" si la gota de yogur rodó y "que no pasó" si se

extendió en lugar de rodar incluso cuando la plataforma se inclinó 90º. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo de ensayo 1-7 (ángulo de contacto)

Usando la superficie del lado de la capa de resina termoplástica de cada cuerpo de varias capas como la superficie de prueba, se midió el ángulo de contacto de agua pura utilizando un dispositivo de medición de ángulo de contacto (analizador de interfaz sólida-líquida "Drop Master 300", Kyowa Interface Science Co., Ltd.). Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ej. de	Resisten-	cia de		(mm Hg)			Sobre 300						
Ej. de	1-1	Resisten-	cia de	apertura	(N/tapa)		9	9	5,5	5,5	5,5	5	9
Ej. de ensayo	Prueba de	repelencia del	agua: ángulo	de contacto (°)			>150	>150	>150	>150	>150	>150	85
Ej. de ensayo 1- Ej. de ensayo	Prueba de roce	tipo Gakushin:	movimiento	recíproco 100x,	superficie de	placa de cromo (200 g)	No pasó	Pasó	Pasó	Pasó	Pasó	Pasó	No pasó
Ej. de ensavo 1-5	Yogur	lleno,	sellado,		vibración 1	G x 20 minutos	Pasó	Pasó	Pasó	Pasó	Pasó	Pasó	No pasó
Ej. de ensavo 1-4	Yogur lleno,	sellado,	invertido 10	segundos,	abierto		Pasó	Pasó	Pasó	Pasó	Pasó	Pasó	No pasó
Ej. de	1-3	Repelen-	cia inicial	del yogur			Pasó	Pasó	Pasó	Pasó	Pasó	Pasó	No pasó
Cantidad	partícu-	las finas	de óxido	hidrófo-	bas	(g/m <sup>2</sup> )	6,0	6,0	6,0	0,4	0,4	0,4	0
Perlas acrílicas	(partes	eu	(osad				0	_	3	2	10	20	0
							Ej 1-1	Ej 1-2	Ej 1-3	Ej 1-4	Ej 1-5	Ej 1-6	Ej. C 1-

Tabla 1

	Perlas acrílicas	Cantidad	Ei. de	Ej. de	Ei. de ensavo	Ej. de	Ei. de	Ej.	Ej.
	(partes en		ensayo	ensayo 1-4	1	ensayo 1-6	ensayo 1-	ensayo	ensayo 1-2
	peso).	-no	1-3	Yogur	Yogur lleno,	Prueba de	7	1-1	Resisten-
	Se muestra en	las finas	Repelen-	lleno,	sellado,	roce tipo	Prueba	Resisten-	cia de
	paréntesis el	de óxido	cia inicial	sellado,	orueba de	Gakushin:	de	cia de	sellado
	promedio del	hidrófo-	del yogur	invertido	ibración 1 G x	movimiento	repelen-	apertura	(mm Hg)
	diámetro de las	bas		10	20 minutos	recíproco	cia del	(N/capa)	
	perlas	(g/m <sup>2</sup> )		segundos,		100x,	agua:		
				abierto		superficie de	ángulo de		
						placa de	contacto		
						cromo (zuu g)	E)		
Ej 1-7	10	0,3	Pasó	Pasó	Pasó	pasó	>150	9	Sobre 300
	(15 µm)								
Ej 1-8	10	0,11	Pasó	Pasó	Pasó	Pasó	>150	7	Sobre 300
	(15 µm)								
Ej 1-9	10	0,25	Pasó	Pasó	Pasó	Pasó	>150	5,5	Sobre 300
	(8 µm)								

Como se muestra por los resultados de las Tablas 1 y 2, no se mostraron propiedades no adhesivas (de repelencia del yogur) con el producto convencional (ejemplo comparativo), que exhibió un ángulo de contacto de agua pura de 85°, mientras que se obtuvieron buenas propiedades no adhesivas con la primera realización (ejemplo). En términos de resistencia a la apertura y propiedades de sellado (resistencia de sellado), el rendimiento también fue adecuado para aplicaciones prácticas. Los resultados del ángulo de contacto también muestran que el cuerpo de varias capas y el material de empaquetado de la primera realización poseen buena repelencia al agua.

En particular, la superficie exterior (superficie con fijación de partículas finas de óxido hidrófobas) en el lado de la capa de resina termoplástica del cuerpo de varias capas y material de empaquetado de la primera realización mostró un ángulo de contacto de agua pura de 150 o más, y un grado de falta de adherencia de los contenidos que no se ve con los materiales de empaquetado convencionales. Cuando partículas inorgánicas u orgánicas fueron incluidas como relleno en partículas en la capa de resina termoplástica, por otra parte, la resistencia a la abrasión se mejoró dramáticamente, y el desprendimiento de las partículas finas de óxido hidrófobas eficazmente se redujo o impidió, lo que origina propiedades de falta de adhesión más duraderas.

Ejemplos de la segunda realización

#### 15 Ejemplo 2-1

5

10

20

35

Se dispersaron 50 g de partículas finas de óxido hidrófobas (nombre del producto Aerosil R812S (Evonik Degussa), área específica de superficie BET de 220 m²/g, diámetro de partícula primaria promedio de 7 nm) en 1000 ml de etanol para preparar un líquido de recubrimiento. Se sumergió en este líquido de recubrimiento un envase de polipropileno comercial (anchura de brida aproximadamente 3 mm, diámetro exterior aproximadamente 70 mm, altura aproximadamente 110 mm, volumen interno aproximadamente 200 cc). La cantidad adherida del líquido de revestimiento fue de 0,5 g/m² de peso seco (adhesión de sólidos). Después del tratamiento de inmersión, se evaporó el etanol con aire caliente a 25° C durante 30 segundos (tratamiento de secado) para obtener una muestra (envase).

#### Ejemplo 2-2

Se dispersaron 50 g de partículas finas de óxido hidrófobas (nombre del producto Aerosil R812S (Evonik Degussa), área de superficie específica BET 220 m²/g, diámetro promedio de partícula primaria 7 nm) en 1000 ml de etanol para preparar un líquido de revestimiento. Se sumergió en este líquido de revestimiento un envase comercial embridado de papel/polietileno (anchura de la brida 3 mm, diámetro de la brida exterior 70 mm, altura aproximadamente 55 mm, volumen interno aproximadamente 130 cm³, hecho de papel de aproximadamente 300 µm de espesor recubierto con 100 µm de polietileno y formado con el polietileno en el interior). La cantidad adherida del líquido de revestimiento fue de 0,5 g/m² de peso seco (adhesión de sólidos). Después del tratamiento de inmersión, se evaporó el etanol con aire caliente a 25º C para obtener una muestra (envase).

## Ejemplo 2-3

Se dispersaron 50 g de partículas finas de óxido hidrófobas (nombre del producto Aerosil R812S (Evonik Degussa), área de superficie específica BET 220 m²/g, diámetro promedio de partícula primaria 7 nm) en 1000 ml de etanol para preparar un líquido de revestimiento. Se sumergió en este líquido de recubrimiento un envase comercial con bridas de poliestireno (anchura de la brida aproximadamente 3 mm, diámetro de la brida exterior aproximadamente 88 mm, altura aproximadamente 63 mm, volumen interno aproximadamente 176 cc). La cantidad adherida del líquido de revestimiento fue de 0,5 g/m² de peso seco (adhesión de sólidos). Después del tratamiento de inmersión, se evaporó el etanol con aire caliente a 25° C para obtener una muestra (envase).

#### 40 Ejemplo Comparativo 2-1

Se utilizó como era el envase de polipropileno comercial utilizado en el Ejemplo 2-1 como una muestra.

### Ejemplo Comparativo 2-2

Se utilizó como era el envase de papel/polietileno comercial utilizado en el Ejemplo 2-2 como una muestra.

## Ejemplo Comparativo 2-3

45 Se utilizó como era el envase de poliestireno comercial utilizado en el Ejemplo 2-3 como una muestra.

## Ejemplo de ensayo 2-1

Observación de la capa porosa de las partículas finas de óxido hidrófobas

En los envases de los Ejemplos 2-1 a 2-3, las estructuras de las capas de partículas finas de óxido hidrófobas se observaron por FE-SEM. Como resultado, se observaron capas porosas que tenían estructuras de red tridimensionales formadas de partículas finas de óxido hidrófobas.

### Ángulo de contacto

5

10

15

Usando las superficies inferiores internas de los envases de los Ejemplos 2-1 a 2-3 como piezas de ensayo (superficies de prueba), se midieron los ángulos de contacto del agua pura con un dispositivo medidor del ángulo de contacto (analizador de interfaz de sólido-líquido "Drop Master 300", Kyowa Interface Science Co., Ltd.), y todos fueron de 150 o más.

# Ensayo de adherencia

Se pesaron los envases de los Ejemplos 2-1 a 2-3 y Ejemplos Comparativos 2-1 a 2-3 (peso A) de antemano, después de lo cual cada uno se llenó con 100 g de yogur comercial (yogur suave, nombre del producto "Oishii Kasupikai", Glico Dairy Products Co., Ltd.), los contenidos se expulsaron por inversión de los envases durante 10 segundos (con las aberturas en la parte inferior), y los envases se volvieron boca arriba (con la apertura en la parte superior) y se pesaron de nuevo (peso B). La cantidad de yogur que se adhirió se calculó como B - A. Los resultados de las mediciones (n = 10) se muestran en la Tabla 3.

26

	Material del envase   Cantidad adherida (g) n = 10	Cantic	lad adh	erida (ç	g) n = 1	0						Promedio	σ
Ej. 2-1	Polipropileno	2,0	0,5	0,4	0,5	0,7 0,5 0,4 0,5 0,3 0,2 0,1 0,3 0,3 0,2 0,4	0,2	0,1	0,3	0,3	0,2		0,18
Ej. 2-2	Papel/polietileno	1,5	1,4	1,2	1,2	1,5 1,4 1,2 1,2 1,0 1,5 1,4 1,3 0,9 1,1 1,3	1,5	1,4	1,3	6,0	1,1	1,3	0,21
Ej. 2-3	Poliestireno	2,0	0,7 0,3	0,3	0,2	0,4	0,2 0,5 0,3 0,1 0,2	0,5	0,3	0,1	0,2	6,3	0,18
Ej. Comp. 2-1 Polipropileno	Polipropileno	2,2	5,7 6,6	8,9	7,5	6,8 7,5 7,0 5,8 6,1 5,7 6,3	5,8	6,1	5,7		5,9	6,3	0,62
Ej. Comp. 2-2	Ej. Comp. 2-2 Papel/polietileno	14,5	15,0	11,5	10,0	14,5 15,0 11,5 10,0 14,0 12,3 13,1 11,9 12,5 13,0 12,8	12,3	13,1	11,9	12,5	13,0		1,49
Ej. Comp. 2-3 Poliestireno	Poliestireno	19,1	17,5	14,9	13,8	19,1 17,5 14,9 13,8 16,5 15,9 17,3 16,4 15,9 17,0 16,4	15,9	17,3	16,4	15,9	17,0	16,4	1,46

Como se muestra por los resultados de la Tabla 3, de aproximadamente 6 a 16% de la cantidad rellenada permaneció pegada al envase en el caso de los productos convencionales (ejemplos comparativos), mientras que en los ejemplos esta cantidad se redujo a aproximadamente 1% o menos de la cantidad rellenada (casi no se pegó). Los envases de la segunda invención mostraron un ángulo de contacto de agua pura de 150 o más, un grado de falta de adherencia de los contenidos que no se ve con los envases convencionales.

### Ejemplo 2-4

5

Se obtuvo una muestra (envase) como en el Ejemplo 2-1 excepto que el tratamiento de secado después de la inmersión fue de secado por aire caliente durante 30 segundos a 140º C.

### Ejemplo 2-5

Se obtuvo una muestra (envase) como en el Ejemplo 2-1 excepto que el tratamiento de secado después de la inmersión fue de secado por aire caliente durante 30 segundos a 160°C.

Ejemplo de ensayo 2-2

Prueba de mejoría de la continuidad

Los envases de los Ejemplos 2-1, 2-4 y 2-5 se pesaron con antelación (peso A), después de lo cual cada uno se llenó con 100 g de yogur comercial (yogur suave, nombre de producto "Oishii Kasupikai", Glico Dairy Products Co., Ltd.), se revistió 0,5 g/m² (peso seco) del líquido de revestimiento utilizado en el Ejemplo 1 sobre la superficie de la capa adhesiva térmica de una tapa laminada que consistía en un papel de aluminio de 40 µm de espesor con una capa adhesiva térmica, y esta tapa se unió térmicamente a las superficies de extremo de las aberturas (bridas, etc) de los envases antes mencionados para hacer cuerpos de empaquetado. Estos cuerpos de empaquetado fueron cada uno sometidos a vibración con un medidor de vibración (Idex Co., Ltd. BF-30U) durante 1 minuto bajo condiciones de 30 Hz (30 vibraciones arriba y abajo por minuto), amplitud (vertical) de 2,2 mm, aceleración aproximadamente de 40 G, las tapas se separaron y se eliminaron (sin adhesión del yogur a las tapas), cada envase se invirtió durante 10 segundos (con las aberturas hacia abajo) para eliminar el contenido, y los envases se volvieron del lado derecho hacia arriba (con la aberturas hacia arriba) y los envases se pesaron (peso B). La cantidad de yogur adherida se calculó como B - A. Los resultados (n = 10) se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4]

	Material del   Cantidad adherida (g) n = 10   envase	Cantidad ac	lherida (g) n :	= 10								Promedio σ	р
Ej. 2-1	Polipropileno 11,2 12,5	11,2	12,5	10,0	2,6	11,3	11,3	10,6	12,3	11,9	11,6	11,2	0,92
Ej. 2-4	Polipropileno 2,4		2,1	1,8	3,1	2,2	2,5	1,3	3,0	1,9	3,1	2,3	09'0
Ej. 2-5	Polipropileno 2,4		2,5	2,7	1,9	2,7	1,8	2,9	1,6	3,2	2,8	2,5	0,52

Como se muestra por los resultados de la Tabla 4, la continuidad de las propiedades no adhesivas (durabilidad) se puede mejorar aún más por el tratamiento térmico después de la adhesión de las partículas finas de óxido hidrófobas.

Ejemplos de la tercera realización

5 Ejemplos 3-1 a 3-9 y Ejemplos comparativos 3-1 a 3-3

Se prepararon las muestras haciendo que las partículas finas de óxido hidrófobas se unieran a los cuerpos de varias capas que tenían los diversos tipos de capas adhesivas térmicas mostrados en la Tabla 5. Específicamente, las muestras se prepararon como sigue.

- (1) Preparación de los cuerpos de varias capas
- 10 <Tipo de fundido en caliente>

Se preparó una capa de base mediante el uso de un adhesivo laminado seco a base de poliuretano (abreviado como "D"; peso seco 3,5 g/m²) para unir la superficie impresa de una película de tereftalato de polietileno (PET) de 12 µm de espesor impresa en negativo (abreviado como "impresión") a un lado de una lámina de aluminio de 15 µm de espesor (abreviado como "AL"; 1N30, papel de aluminio blando). La superficie de aluminio de esta capa de base fue tratada con un revestimiento de anclaje (abreviado como "AC"; componente principal resina de poliéster), y la resina de polietileno de baja densidad (abreviada como LDPE) fue laminada por extrusión a fin de formar una película que tenía un espesor de película seca de 20 µm. Un agente de fusión en caliente (abreviado como "HM"; cera 35 partes en peso, colofonia 35 partes en peso y copolímero de etileno-acetato de vinilo 30 partes en peso) fue recubierto por grabado de fusión en caliente hasta un peso seco de 20 g/m² en el polietileno de baja densidad. Se obtuvo de esta manera un cuerpo de varias capas compuesto de PET/impresión/D/AL/AC/LDPE/HM.

<Tipo de sellado>

Se preparó una capa de base mediante el uso de un adhesivo laminado seco a base de poliuretano (abreviado como "D"; peso seco 3,5 g/m²) para unir la superficie impresa de una película de tereftalato de polietileno (PET) de 12 µm de espesor impresa en negativo (abreviado como "impresión") a un lado de una lámina de aluminio de 15 µm de espesor ("AL"; 1N30, papel de aluminio blando). La superficie de aluminio de esta capa de base fue tratada con un revestimiento de anclaje ("AC"; componente principal resina de poliéster), y se usó resina de polietileno de baja densidad (LDPE, espesor de la película seca 20 µm) para laminar por extrusión una película de sellado de 30 µm de espesor (componente principal polietileno catalizado con metaloceno, abreviado como "sellador"). Se obtuvo de esta manera un cuerpo de múltiples capas compuesto de PET/ impresión/D/AL/AC/LDPE/sellador.

30 Tipo laca

15

20

25

35

Se preparó una capa de base mediante el uso de un adhesivo laminado seco a base de poliuretano ("D"; peso seco  $3,5~g/m^2$ ) para unir la superficie impresa de una película de tereftalato de polietileno (PET) de  $12~\mu m$  de espesor impresa en negativo (abreviado como "impresión") a un lado de una lámina de aluminio de  $15~\mu m$  de espesor ("AL"; 1N30, papel de aluminio blando). Usando un adhesivo laminado seco a base de poliuretano ("D"; peso seco  $3,5~g/m^2$ ) se unió una película de tereftalato de polietileno (PET) de  $12~\mu m$  de espesor preparada por separado a la superficie de aluminio de esta capa base, y se revistió con laca de sellado térmico (componentes principales: resina acrílica y poliéster, abreviada como "laca") con el fin de formar una capa que tenía un peso seco de  $5~g/m^2$ . De esta manera se obtuvo un cuerpo de varias capas compuesto de PET/impresión/D/AL/D/PET/laca.

- (2) Adherencia de las partículas finas de óxido hidrófobas
- Se dispersaron 5 g de partículas finas de óxido hidrófobas (nombre del producto Aerosil R812S (Evonik Degussa), área superficial específica BET de 220 m²/g, diámetro promedio de partícula primaria 7 nm) en 100 ml de etanol para preparar un líquido de revestimiento. Este líquido de revestimiento se aplicó por recubrimiento por grabado o recubrimiento con barra a fin de formar una capa que tenía un peso seco de 0,3 a 1,0 g/m² sobre la superficie de las capas adhesivas térmicas de los cuerpos de varias capas preparados en (1) anteriormente, y se secó a 100° C durante unos 10 segundos para evaporar el etanol y preparar muestras (materiales de empaquetado).

(3) Observación (verificación) de las capas porosas de partículas finas de óxido hidrófobas

Las estructuras de las capas de partículas finas de óxido hidrófobas en los materiales de empaquetado de los ejemplos se observaron por FE-SEM. Como resultado, se observaron capas porosas que tenían estructuras de red tridimensionales de partículas finas de óxido hidrófobas en todos los materiales de empaquetado. A modo de ejemplo, los resultados de la observación para el Ejemplo 3-4 (A) se muestran en la figura 8. La figura 8 muestra una capa de mezcla de blanco y negro en la capa adhesiva térmica (sellado). La parte blanca es la capa porosa de partículas finas de óxido hidrófobas. Esto muestra que se forma una capa porosa de partículas finas de óxido hidrófobas mediante el recubrimiento y el secado del líquido de recubrimiento antes mencionado.

Ejemplo de ensayo 3-1 (resistencia del sellado)

5

15

20

25

30

50

10 Se investigó la resistencia del sellado de las muestras obtenidas en los ejemplos y ejemplos comparativos

Ejemplos 3-1 a 3-6 y Ejemplos comparativos 3-1 y 3-2

Se prepararon cuerpos de empaquetado usando tapas cortadas en forma de tapa (75 mm de diámetro con pestaña) de los diversos materiales de empaquetado. En concreto, cada tapa se selló por calor en la brida de un envase con bridas de papel/polietileno (anchura de la brida 3 mm, diámetro de la brida exterior 70 mm, altura aproximadamente 55 mm, volumen interno de aproximadamente 130 cm³, hecho de papel de aproximadamente 300 µm de espesor recubierto con 100 µm de polietileno y formado con el polietileno en el interior) para preparar un cuerpo de empaquetado. Las condiciones de sellado térmico fueron temperatura 160° C, presión de 1 kg/cm², 1 segundo. La pestaña de la tapa en cada cuerpo de empaquetado fue retirada a una velocidad de 100 mm/minuto en un ángulo de elevación de 45º en relación con el punto de inicio de apertura, la carga máxima en el momento de apertura fue dada como la resistencia de sellado (N), y se calculó el promedio (n = 6) para cada cuerpo de empaquetado. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplos 3-7 a 3-9 y Ejemplo comparativo 3-3

Se prepararon cuerpos de empaquetado usando tapas recortadas en forma de tapa (rectángulo de 62 mm x 67 mm con pestaña) de cada uno de los materiales de empaquetado. En concreto, los cuerpos de empaquetado se prepararon mediante sellado con calefacción de estas tapas en las bridas de envases de poliestireno con bridas (moldeados con ancho de ala de 4 mm, diámetro exterior de la brida de 60 mm x 65 mm ¬, altura de aproximadamente 48 mm, volumen interno aproximadamente 100 cm³). El sello era un sello de anillo (cóncavo) aproximadamente de 2 mm de ancho, formado bajo condiciones de 210° C de temperatura, presión de 2 kg/cm² durante 1 segundo. La pestaña de la tapa en cada cuerpo de empaquetado se sacó a una velocidad de 100 mm/minuto en un ángulo de elevación de 45° en relación con el punto de inicio de apertura, la carga máxima en el momento de la apertura se dio como la resistencia del sellado (N), y se calculó el promedio (n = 6) para cada cuerpo de empaquetado. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo de ensayo 3-2 (resistencia del sellado (resistencia a la perforación))

Utilizando el cuerpo de empaquetado preparado en el Ejemplo de Ensayo 3-1 como muestra de ensayo, se realizó una prueba de resistencia del sellado según los métodos de prueba de resistencia de sellado de la Orden Ministerial relativa a las normas de composición, etc. para la Leche y los Productos Lácteos (Ordenanza 17 del Ministerio de Salud y Bienestar Social, 16 de abril de 1979). Se suministró aire continuamente dentro de los envases, y se midió la presión interna (mm Hg) en el momento de la fuga de aire. Se calculó el promedio de las mediciones para cada cuerpo de empaquetado (n = 3). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

40 Ejemplo de ensayo 3-3 (ángulo de contacto)

Usando el lado de la capa adhesiva térmica de cada material de empaquetado como la superficie de prueba, se midió el ángulo de contacto de agua pura utilizando un dispositivo de medición de ángulo de contacto (analizador de interfaz sólido-líquido "Drop Master 300", Kyowa Interface Science Co., Ltd.). Los resultados se muestran en la Tabla 5

45 Ejemplo de ensayo 3-4 (ángulo de caída)

Usando el lado de la capa adhesiva térmica de cada material de empaquetado como la superficie de ensayo, se fijó la muestra con un clip en una plataforma horizontal con este lado hacia arriba, y se goteó desde una distancia corta yogur comercial ("Oishii Kasupikai" yogur suave, Glico Dairy Products Co., Ltd., 1 gota = aproximadamente 0,4 g), se inclinó la plataforma horizontal, y se determinó el ángulo al que la gota de yogur rodó. Los resultados se muestran en la Tabla 5. En los Ejemplos Comparativos 3-1 a 3-3, las gotas se extendieron en lugar de rodar incluso a 90°.

## Ejemplo de ensayo 3-5 (ensayo de transporte)

5

10

Los cuerpos de empaquetado utilizados en el Ejemplo de Ensayo 3-1 se rellenaron cada uno con 100 g (envase papel/polietileno con bridas) o 85 g (envase de poliestireno con bridas) de yogurt comercial ("Oishii Kasupikai" yogur suave, Glico Dairy Products Co., Ltd.), y las tapas se sellaron por calefacción como en el Ejemplo de Ensayo 3-1. Los cuerpos de empaquetado llenos de yogur se transportaron a 1500 km por una carretera de larga distancia, las tapas se abrieron a mano, y la superficie de cada tapa en el lado de la capa adhesiva térmica se observó a simple vista. Los resultados se muestran en la Tabla 5. En los resultados, "©" indica ninguna adhesión del yogur, "O" indica alguna adhesión del yogur en un anillo alrededor del borde (área de adhesión de 20% o menos), "\tilde{\Delta}" indica adhesión obvia (área de la adhesión de más del 20% pero inferior al 90%), y "x" indica adhesión casi completa (área de la adhesión del 90 % o más). "\tilde{\Omega}" o "O" se considera como una buena evaluación.

[Tabla 5]

								0					0					
				В	3,5			250				٨	150	15	0	)	oldu	
			1,0	٧	4,4			280				٨	150	18	@	)	Ejer	3-9
		y/m <sup>2</sup> )		В	2,6			270				٨	150	13	@	)	9	
	no	erida (ç	9,0	٧	4,9			300				٨	150	19	(	O	Ejemp	3-8 -
Tipo de laca (5 g/m²)	Envase de poliestireno	Cantidad adherida (g/m²)		В	8,7			300				٨	150	16	@		양	
le laca	se de po	Cantic	0,3	٧	8,0			300				٨	150	16	0	)	Ejem	3-7
Tipo o	Envas	ŝ			6,4			300				82		06	>	<b>×</b>	EC	3-3
				В	6,5			130				٨	150	20	@		0	
			1,0	Α	6,4			130				٨	150	20	@	)	Ejemp	
		$m^2$ )		В	7,8			140				٨	150	15	0	)	0	
(m	etileno	rida (g/	0,5	A	7,8			140				٨	150	20	@	)	Ejempl	3,5
Tipo de sellado (30 μm)	Envase de papel/polietileno	Cantidad adherida (g/m²)		В	8,4			160				٨	150	12	@	)	0	
le sellac	e de ba	Cantid	0,3	۷	2,6			150				٨	150	22	(	)	Ejempl	3. -
Tipo c	Envas	۰N			8,4			210				06	)	06	>	×	EC	3-2
				В	6,4			150				٨	150	43	@		0	
			1,0	A	8,9			160				٨	150	40	6	)	Ejemp	3-3
g/m²)		$/m^2$ )		В	7,3			170				٨	150	33	0	)	0	
nte (20	ietileno	Cantidad adherida (g/m <sup>2</sup> )	0,5	A	7,5			180				٨	150	35	@	)	Ejempl	3-5
en calie	lod/ladi	ad adh		В	9,7			210				٨	150	42	(	)	9	
Tipo fundido en caliente (20 g/m²)	Envase de papel/polietileno	Cantic	6,0	٧	6'6			230				٨	150	40	(	)	Ejemp	
Tipo f	Envas	۰N			13,	2		008				08		06	>	×	EC	3-1
Adhesivo térmico	Envase	Condición de	las partículas	de adhesión	==	del sellado	(N/tapa)	Sellado	(resistencia a	la perforación	(mm de Hg)	Ángulo de	contacto	Ángulo de	Prueba de	transporte (1.500 km)	Ejemplo/	Ejemplo Comp

Nota: las cantidades de recubrimiento son todas de peso en seco

A: recubrimiento de grabado

B: recubrimiento con barra

>150: 150° o más

Como se muestra por los resultados de la Tabla 5, no se obtuvieron propiedades no adhesivas con los productos convencionales (ejemplos comparativos), mientras que se obtuvieron buenas propiedades no adhesivas con la tercera realización invención (ejemplos). En términos de resistencia de sellado y propiedades de sellado (valor de perforación), el rendimiento también fue adecuado para aplicaciones prácticas. Los resultados para el ángulo de contacto y el ángulo de caída también ilustran las buenas propiedades no adhesivas del material de empaquetado de la presente realización. En particular, la superficie exterior (superficie con partículas finas de óxido hidrófobas unidas) en el lado de la capa adhesiva térmica del material de empaquetado de la tercera realización presentó un ángulo de contacto de agua pura de 150 o más, un grado de falta de adherencia de los contenidos que no se ve con los materiales de empaquetado convencionales.

10 Ejemplos de la cuarta realización

5

25

30

35

50

Ejemplos 4-1 a 4-3 y ejemplo comparativo 4-1

Se prepararon y evaluaron muestras de la siguiente manera.

- (1) Preparación del adhesivo térmico
- (1-1) Adhesivo térmico con un absorbente de oxígeno a base de hierro
- Se usó un producto comercial (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. "Ageless") tal como era como el absorbente de oxígeno basado en hierro, y se añadió y se mezcló en la cantidad de 10% en peso en una laca de sellado térmico (componentes principales: resina de poliéster 160 partes en peso de resina acrílica + 10 partes en peso de disolvente (mezcla de disolventes tolueno + MEK) 40 partes en peso) para preparar el adhesivo térmico usado en el Ejemplo 4-1.
- 20 (1-2) Adhesivo térmico con un absorbente de oxígeno a base de aluminio

Se utilizó polvo de aluminio puro (Toyo Aluminium polvo atomizado, de promedio de diámetro de partícula de 8  $\mu$ m, área de superficie específica BET 0,7 m²/g) y polvo de aluminio recubierto con resina (3 g de resina recubierta por 100 g de aluminio) obtenido mediante el recubrimiento de la superficie del mismo polvo con la resina como los principales agentes del absorbente de oxígeno a base de aluminio. La resina se recubrió sobre la superficie del polvo de aluminio mediante la carga de 1,5 g de 1,2-polibutadieno epoxilado, 3,5 g de triacrilato de trimetilol propano, 0,3 g de ácido acrílico, 1,4 g de divinilbenceno, 1.440 g de alcoholes minerales y 20 g de polvo de aluminio sin tratar en un matraz de 3 litros con 4 bocas, y mezclando por agitación a fondo con un suministro de gas de nitrógeno. La temperatura en el sistema se elevó a 80 C, y se añadió 1,1 g de  $\alpha$ , $\alpha$ -azobisisobutironitrilo (AIBN) y se hizo reaccionar durante 6 horas a 80° C con agitación continua. Después de la terminación de la reacción, la mezcla se filtró, y se secó a 140 C para obtener el polvo de aluminio recubierto de resina.

A continuación, se agitaron 1 g de los agentes principales del absorbente de oxígeno a base de aluminio, 1 g de polvo de  $\alpha$ -alúmina (Taimei Chemicals Co., Ltd. TM-DAR, diámetro de partícula promedio de 0,1  $\mu$ m, área de superficie específica BET de 14,5 m²/g), 0,5 g de óxido de calcio (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. pureza 99,9%) y 0,5 g de zeolita A-4 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. diámetro promedio de partícula 3,5  $\mu$ m) y se mezclaron, después de lo cual se añadió 27 g de aglutinante (componentes principales: resina de poliéster 160 partes en peso + 10 partes en peso de resina acrílica + disolvente (mezcla de disolventes tolueno + MEK) 40 partes en peso), se mezcló con agitación, y se añadió 1 g de agua y se mezclaron para obtener los adhesivos térmicos utilizados para los Ejemplos 4-2 y 4-3.

- (2) Preparación de los materiales de empaquetado
- 40 Se preparó una capa de base mediante el uso de un adhesivo de poliuretano laminado seco (abreviado como "D"; peso en seco 3,5 g/m²) para unir la superficie impresa de una película de tereftalato de polietileno (PET) de 12 μm de espesor impresa en negativo (abreviado como "impresión") a un lado de un papel de aluminio de 15 μm de espesor (abreviado como "AL"; 1N30, papel de aluminio blando). Usando un adhesivo de poliuretano laminado seco (abreviado como "D"; peso en seco 3,5 g/m²), se unió una película de tereftalato de polietileno (PET) de 12 μm de espesor preparada por separado (abreviado como "PET") a la superficie de aluminio de esta capa base, y se recubrió con los adhesivos térmicos preparados en (1-1) y (1-2) anteriores, para formar una capa que tenía un peso en seco de 3 g/m².

Se preparó un material de empaquetado de la misma manera para el Ejemplo Comparativo 4-1, pero utilizando un adhesivo térmico que no contenía absorbente de oxígeno (componentes principales: 160 partes en peso de resina de poliéster + 10 partes en peso de resina acrílica + 40 partes en peso de disolvente (mezcla de disolventes tolueno + MEK)).

### (3) Adhesión de las partículas finas de óxido hidrófobas

Se dispersaron 5 g de partículas finas de óxido hidrófobas (nombre del producto Aerosil R812S (Evonik Degussa), área superficial específica BET de 220 m²/g, diámetro promedio de partícula primaria 7 nm) en 100 ml de etanol para preparar un líquido de revestimiento. Este líquido de revestimiento se aplicó por recubrimiento con barra a fin de formar una capa que tenía un peso en seco de 0,5 g/m² sobre la superficie de las capas adhesivas térmicas de los materiales de empaquetado preparados en (2) anteriormente, y se secó a 100° C durante aproximadamente 10 segundos para evaporar el etanol y preparar las muestras. La muestra del Ejemplo Comparativo 4-1 no tenía partículas finas de óxido hidrófobas adheridas.

- (4) Observación de la capa porosa de partículas finas de óxido hidrófobas
- Las estructuras de las capas de partículas finas de óxido hidrófobas en los materiales de empaquetado de los ejemplos se observaron por FE-SEM. Como resultado, se observaron capas porosas que tenían estructuras de red tridimensionales de partículas finas de óxido hidrófobas en todos los materiales de empaquetado.
  - (5) Medición del oxígeno residual en el envase

5

30

35

40

- Se prepararon cuerpos de empaquetado usando tapas recortadas en forma de tapa (rectángulo de 62 mm x 67 mm con pestaña) de cada uno de los materiales de empaquetado. En concreto, los cuerpos de empaquetado se prepararon rellenando envases de poliestireno con bridas (moldeadas con ancho de ala de 4 mm, diámetro exterior de la brida de 60 mm x 65 mm n, altura de aproximadamente 48 mm, volumen interno aproximadamente 105 cm³) con 80 g de agua y sellando con calefacción las tapas en las bridas de los envases. El sello era un sello de anillo (cóncavo) aproximadamente de 2 mm de ancho, formado bajo condiciones de 220º C de temperatura, presión de 3 kg/cm² durante 1 segundo. Estos se dejaron a temperatura ambiente durante 72 horas, y la concentración de oxígeno residual en el interior del envase se midió con un analizador de oxígeno (Toray LC-750). Los resultados se muestran en la Tabla 6.
  - (6) Aire residual (gas) en el envase
- Las tapas de los cuerpos de empaquetado preparadas como en (5) anteriormente se eliminaron en un tanque de agua, se recogió el aire (gas) escapado de los embases con un cilindro de medición, y la cantidad de gas se midió en el agua. Los resultados se muestran en la Tabla 6.
  - (7) Falta de adhesión del yogur y dispersión
  - Se prepararon cuerpos de empaquetado como en (5) anteriormente, excepto que los contenidos eran yogur comercial ("Oishii Kasupikai" yogur suave, Glico Dairy Products Co., Ltd.), y se dejaron durante 72 horas en un refrigerador a 5° C. Los envases se mantuvieron primero al revés (con las tapas hacia abajo) y luego se volvieron del lado derecho hacia arriba (con las tapas hacia arriba) tres veces, y las tapas se abrieron. Para evaluar la falta de adherencia, las tapas se observaron a simple vista, y se juzgaron como "que no pasaron" si el yogur se adhirió y como "que pasaron" si no hubo yogur adherido. Para la evaluación de la dispersión, las tapas fueron juzgadas "que no pasaron" si las gotas de yogur se dispersaron fuera del envase cuando se abrió la tapa, y "que pasaron" si no hubo yogur disperso. Los resultados se muestran en la Tabla 6.
  - (8) Ángulo de contacto

Usando el lado de la capa adhesiva térmica de cada material de empaquetado como la superficie de prueba, se midió el ángulo de contacto de agua pura utilizando un dispositivo de medición de ángulo de contacto (analizador de interfaz sólida-líquida "Drop Master 300", Kyowa Interface Science Co., Ltd.). Los resultados se muestran en la Tabla 6.

[Tabla 6]

no Dispersión Ángulo de contacto (º)	Pasó >150	Pasó >150	Pasó >150	No pasó 85
Propiedades adhesivas	Pasó	Pasó	Pasó	No pasó
Aire residual en el envase (cc)	22,2	22,2	22,5	23,2
Concentración de oxígeno Aire residual en el residual (%)	19,6	20,0	19,9	20,9
Agente principal	/	Polvo de aluminio	Polvo de aluminio recubierto de resina	Ninguno
Absorbente de oxígeno	Absorbente de oxígeno basado en hierro	Absorbente de oxígeno Polvo de aluminio basado en aluminio	Absorbente de oxígeno basado en aluminio	Ninguno
	Ejemplo 4-1	Ejemplo 4-2	Ejemplo 4-3	Ejemplo comparativo 4-1

Como se muestra por los resultados de la Tabla 6, no hubo propiedades de falta de adhesión con el producto convencional (ejemplo comparativo), pero se obtuvieron buenas propiedades de falta de adhesión con la cuarta realización (ejemplos). Los resultados para el ángulo de contacto también indican que el material de empaquetado tiene buenas propiedades de falta de adhesión.

- 5 En particular, la superficie exterior (superficie con fijación de partículas finas de óxido hidrófobas) en el lado de la capa adhesiva térmica del material de empaquetado de la cuarta realización tiene un ángulo de contacto del agua pura de 150 o más, y un grado de falta de adhesión de los contenidos que no se observa en los materiales de empaquetado convencionales. Puesto que la tapa contiene un absorbente de oxígeno en al menos una de la capa base y la capa adhesiva térmica, además, es eficaz para prevenir la descomposición y cambio químico durante el almacenamiento a largo plazo, y para prevenir la dispersión y las fugas del contenido por medio de la reducción de
  - la presión en el interior del cuerpo de empaquetado.

### REIVINDICACIONES

- 1. Un cuerpo de empaquetado que comprende un material de tapa, un envase y contenidos, el material de la tapa consiste en un cuerpo de varias capas que tiene al menos una capa de base y una capa adhesiva térmica,
- la capa adhesiva térmica está laminada como la capa más externa en una superficie del material de la tapa, y tiene partículas finas de óxido hidrófobas que tienen un diámetro de partícula primario promedio de 3 a 100 nm que están unidas a la superficie exterior donde la capa adhesiva térmica no se junta a otra capa, las partículas finas de óxido hidrófobas forman una capa porosa que tiene una estructura de red tridimensional, y

10

15

- el envase que se va a llenar con los contenidos, y que se sella con la apertura del envase en contacto con la capa térmica adhesiva del material de la tapa, en donde la cantidad de partículas finas de óxido hidrófobas unidas a la capa adhesiva térmica es de 0,01 a 10 g/m².
- 2. El cuerpo de empaquetado según la reivindicación 1, en donde las partículas finas de óxido hidrófobas en la región de la adhesión térmica se embeben en la capa adhesiva térmica durante el proceso de adhesión térmica.
- 3. El cuerpo de empaquetado según la reivindicación 1 o 2, en donde los contenidos se empaquetan en el cuerpo de empaquetado de manera que los contenidos puedan estar en contacto con la superficie exterior del lado de la capa adhesiva térmica.
  - 4. El cuerpo de empaquetado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el contenido es un alimento o una bebida.
  - 5. El cuerpo de empaquetado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el contenido es yogurt.
- 6. El cuerpo de empaquetado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde las partículas finas de óxido hidrófobas son de sílice hidrófoba.
  - 7. El cuerpo de empaquetado según la reivindicación 6, en donde la sílice hidrófoba tiene grupos de trimetilsililo en la superficie de la partícula.
  - 8. El cuerpo de empaquetado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el espesor de la capa porosa es de 0,1 a 5 μm.
- 25 9. El cuerpo de empaquetado según la reivindicación 1, en donde el relleno de partículas que contiene al menos uno de un componente orgánico y un componente inorgánico está contenido en la capa adhesiva térmica.
  - 10. El cuerpo de empaquetado según la reivindicación 9, en donde el promedio de diámetro de partícula del relleno de partículas es de 0,5 a 100 μm.

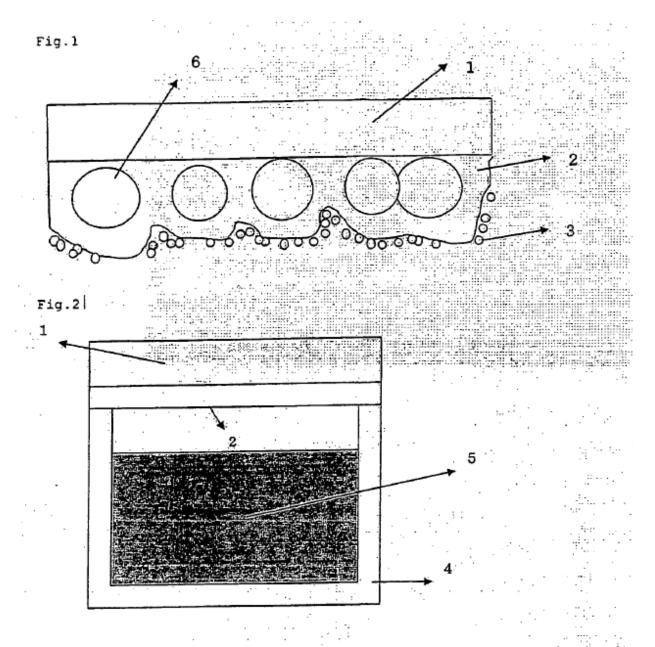


Fig.3

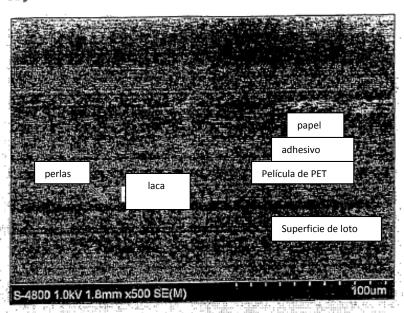
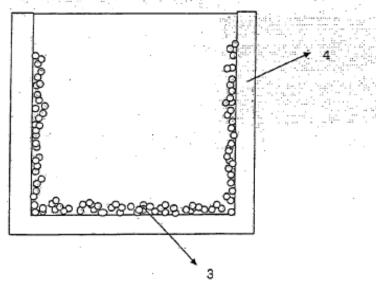
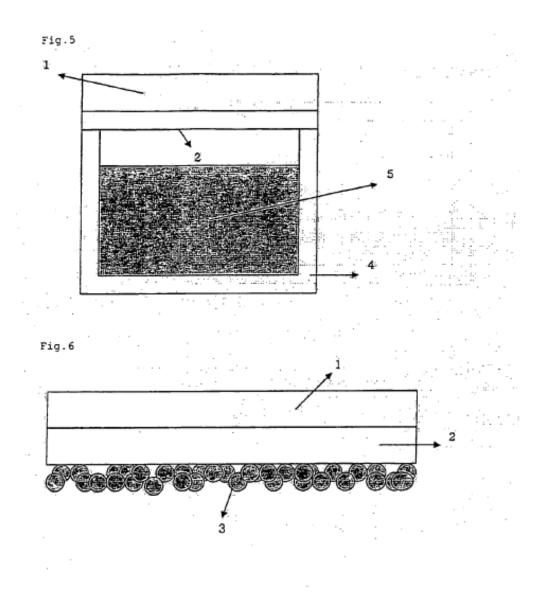
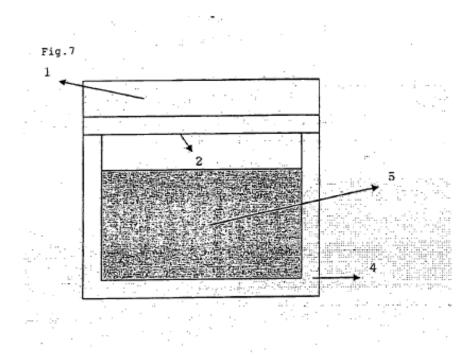


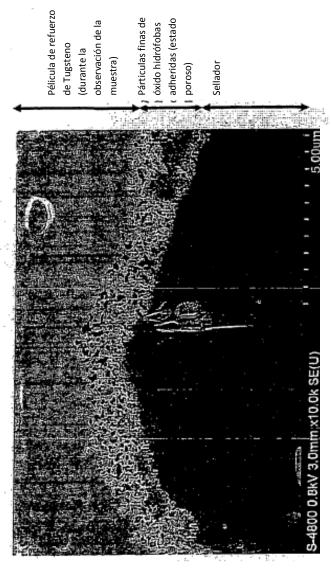
Fig.4











Fotografía de la sección transversal de la muestra (material de empaquetado) del Ejemplo 4 que tiene recubierto por grabado de partículas finas de óxido hidrófobas (A) y secadas en un cuerpo de varias capas de tipo de sellado.

