

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 513**

51 Int. Cl.:

B32B 27/30 (2006.01)

C08J 7/12 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

C08J 7/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2004 PCT/JP2004/017874**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2005 WO05053954**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2004 E 04819865 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 1690678**

54 Título: **Laminado de barrera frente a gases y artículo envasado, y método para producir un laminado de barrera frente a gases**

30 Prioridad:

03.12.2003 JP 2003403891

13.08.2004 JP 2004235697

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

30.12.2016

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621 SAKAZU, KURASHIKI-SHI
OKAYAMA 710-8622, JP**

72 Inventor/es:

**OSHITA, TATSUYA;
UEHARA, GOKI;
NAKAHARA, ATSUHIRO;
KAZETO, OSAMU;
SHIBATA, MANABU y
MIYAMOTO, TAKEHIRO**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 595 513 T3

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

DESCRIPCIÓN

Laminado de barrera frente a gases y artículo envasado, y método para producir un laminado de barrera frente a gases

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un producto en forma de capas de barrera frente a gases y un medio de envasado así como también a un método para producir un producto en forma de capas de barrera frente a gases.

10

Técnica anterior

Los materiales para envasado de alimentos y diversos artículos con frecuencia se requiere que tengan una propiedad de barrera frente a gases, en particular, una propiedad de barrera frente a oxígeno. Se pretende que excluyan efectos tales como degradación por oxidación de los contenidos envasados que se provoca debido a oxígeno, por ejemplo. En particular, con respecto a los envases para alimentos, la presencia de oxígeno permite que los microorganismos proliferen y, de este modo, los contenidos disminuyan, lo cual es un problema. Además, en los materiales de envasado convencionales, se proporcionan capas de barrera frente a gases que evitan que el oxígeno experimente permeabilidad a través de las mismas, de manera que se evita la permeabilidad del oxígeno, por ejemplo.

15

20

Dicha capa de barrera frente a gases puede ser, por ejemplo, una capa de deposición de vapor de papel metalizado, metal o un compuesto metálico. Generalmente, se usan una capa de deposición de vapor de aluminio, una capa de deposición de vapor de óxido de silicio, una capa de deposición de vapor de óxido de aluminio, etc. No obstante, las capas metálicas tales como la capa de deposición de vapor de aluminio y el papel metalizado de aluminio tienen las desventajas de que los contenidos envasados no se pueden observar o su capacidad de eliminación es baja, por ejemplo. Además, las capas de compuestos metálicos tales como la capa de deposición de vapor de óxido de silicio y la capa de deposición de vapor de óxido de aluminio tienen las desventajas de que su propiedad de barrera frente a gases se degrada considerablemente cuando el material de envasado se deforma, cae, o se somete a un impacto durante el transporte, por ejemplo.

25

30

Además, se puede usar una capa formada por un polímero basado en alcohol vinílico que es excelente en cuanto a propiedad de barrera frente a gases como capa de barrera frente a gases en algunos casos. Los ejemplos de polímero basado en alcohol vinílico incluyen poli(alcohol vinílico), copolímero de alcohol etilen-vinílico, etc. Dicha capa formada por un polímero basado en alcohol vinílico tiene ventajas porque es transparente y tiene menos dificultad de eliminación. Por consiguiente, el intervalo de sus usos es creciente.

35

El polímero basado en alcohol vinílico anteriormente mencionado se cristaliza a través de enlaces de hidrógeno por medio de los cuales los grupos presentes en sus moléculas se unen unos a otros y, de este modo, exhiben la propiedad de barrera frente a gases. Además, el polímero convencional basado en alcohol vinílico exhibe una propiedad de barrera frente a gases elevada en estado seco. No obstante, en un estado donde se ha absorbido humedad debido a, por ejemplo, agua, vapor, los enlaces de hidrógeno se debilitan y, de este modo, su propiedad de barrera frente a gases tiende a deteriorarse. Por consiguiente, es difícil permitir un polímero basado en alcohol vinílico tal como poli(alcohol vinílico) para exhibir un nivel elevado de propiedad de barrera frente a gases bajo una condición de elevada humedad.

40

45

Además, los materiales que contienen un compuesto polimérico y un producto condensado e hidrolizado de alcóxido metálico (por ejemplo, tetrametoxisilano) se han estudiado como materiales con una propiedad de barrera frente a gases (por ejemplo, el documento JP 2002-326303A, documento JP7 (1995)-118543A y el documento JP2000-233478A).

50

El documento JP2003-292713 divulga la obtención de una composición de resina de barrera frente a gases para la película de barrera frente a gases por medio de reacción de un polímero basado en poli(ácido carboxílico) con (1) un compuesto organometálico apto para reticulación con los grupos carboxi del polímero y (2) un ión metálico bivalente o de valencia superior para formar puntos de reticulación en el polímero por medio de la reacción del compuesto organometálico y los iones metálicos, respectivamente, donde la relación en peso del polímero con respecto al compuesto organometálico es (99,9:0,1) a (50:50).

55

Recientemente, cada vez se producen alimentos sometidos a retorta. Los alimentos sometidos a retorta se producen por medio de envasado de los contenidos en un material de envasado para alimentos y después sumergiéndolo en agua caliente para someterlo a un tratamiento de esterilización. En tal situación, el nivel de rendimiento que se requiere de los materiales de envasado para los alimentos de retorta es además creciente. Los ejemplos de rendimiento incluyen una resistencia elevada a la ruptura de la bolsa cuando se deja caer el material de envasado para alimentos incluyendo los contenidos envasados en el mismo, una propiedad de barrera frente a oxígeno una vez que se produce la esterilización en agua, una propiedad de barrera frente a oxígeno bajo una condición de humedad elevada hasta que se suministra al consumidor, etc. En particular, se demandan materiales de envasado

60

65

que exhiban una elevada propiedad de barrera frente a oxígeno independientemente de la humedad, exhiban un elevada propiedad de barrera frente a oxígeno, incluso tras haber sido sometidos a procesado en retorta, y que sean excelentes en cuanto a resistencia y transparencia. Las técnicas convencionales anteriormente mencionadas, no obstante, no pueden satisfacer dichas demandas correctamente.

5

Divulgación de la invención

Teniendo presente tal situación, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar un producto en forma de capas de barrera frente a gases que exhibe una propiedad elevada de barrera frente a oxígeno independientemente de la humedad, exhibe un propiedad elevada de barrera frente a oxígeno incluso tras haber sido sometido a procesado en retorta, y es excelente en cuando a resistencia y transparencia. Además, otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método que permita la fabricación de dicho producto en forma de capas de barrera frente a gases a escala industrial de manera ventajosa.

10

Los presentes inventores han llevado a cabo estudios de forma asidua para lograr los objetivos anteriormente mencionados. Como resultado de ello, encontraron lo siguiente. Es decir, cuando se sumergen un producto en forma de capas que incluye, como capa de barrera frente a gases, una capa formada por una composición que contiene: un producto hidrolizado y condensado de alcóxido metálico; y un polímero que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo de anhídrido carboxílico, en una solución que contiene un ión metálico con una valencia de dos o más y, de este modo, se neutraliza el grupo funcional anteriormente mencionado presente en el polímero, las características de la capa formada por la composición anteriormente mencionada mejoran de forma drástica. Después, se llevaron a cabo estudios adicionales. Como resultado de ello, se completó la presente invención.

15

20

La materia objetivo de la presente invención se define por medio de las reivindicaciones.

Es decir, un producto en forma de capas de barrera frente a gases de la presente invención incluye un material y una capa apilada sobre al menos una superficie del material de base. La capa está formada por una composición que incluye: un producto hidrolizado y condensado de al menos un compuesto (L) que contiene un átomo metálico al cual se han unido al menos un grupo característico seleccionado entre un átomo de halógeno y un grupo alcoxi; y un producto neutralizado de un polímero que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo de anhídrido carboxílico. Al menos parte del grupo -COO- presente en al menos un grupo funcional se ha neutralizado con un ion metálico que tiene valencia de dos o más.

30

Un medio de envasado de la presente invención es uno donde se usa el producto en forma de capas de barrera frente a gases anteriormente mencionado de la presente invención.

35

Además, un método de la presente invención para producir un producto en forma de capas de barrera frente a gases se caracteriza por incluir: un primer proceso de formación de una capa formada por una composición sobre un material de base; y un segundo proceso de poner en contacto la capa con una solución que contiene un ión metálico con una valencia de dos o más. La composición incluye: un producto condensado e hidrolizado de al menos un compuesto (L) que contiene un átomo metálico al cual se ha unido al menos un grupo característico seleccionado entre un átomo de halógeno y un grupo alcoxi; y un polímero que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo de anhídrido carboxílico.

40

45

La presente invención hace posible obtener un producto en forma de capas de barrera frente a gases que exhibe un elevada propiedad de barrera frente a oxígeno independientemente de la humedad, exhibe un elevada propiedad de barrera frente a oxígeno incluso tras someterlo a procesado en retorta, y es excelente en cuanto a resistencia y transparencia. Es posible que el producto en forma de capas de barrera frente a gases de la presente invención tenga un velocidad de transmisión de oxígeno de 1,0 cm³/m²·día·atm o menos en una atmósfera de 20 °C y un 85 % de HR. El producto en forma de capas de barrera frente a gases se puede producir industrialmente de forma sencilla por medio del método de producción de la presente invención. El producto en forma de capas de barrera frente a gases se usa eficazmente para envasar materiales para alimentos, medicinas, equipos médicos, partes de máquinas, y prendas de ropa, por ejemplo. Sobre todo, se usa de forma particularmente eficaz para envasado de alimentos donde se requiere una propiedad de barrera frente a gases a obtener en una condición de humedad elevada.

50

55

Descripción de la invención

A continuación se describen realizaciones de la presente invención. En las siguientes descripciones, los compuestos específicos se pueden indicar como ejemplos de las sustancias que exhiben funciones específicas. La presente invención, no obstante, no se encuentra limitada a ello. Además, los materiales que se indican como ejemplos se pueden usar individualmente o en combinación a menos que se especifique lo contrario.

60

65

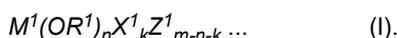
Producto en Forma de Capas de Barrera Frente a Gases

El producto en forma de capas de barrera frente a gases de la presente invención incluye un material de base y una capa apilada sobre al menos una superficie del material de base. La capa (en lo sucesivo también denominada "capa de barrera frente a gases" en algunos casos) está formada por una composición que incluye: un producto condensado e hidrolizado de al menos un compuesto (L) que contiene un átomo metálico al cual se ha unido al menos un grupo característico (grupo atómico) seleccionado entre un átomo de halógeno y un grupo alcoxi; y un producto neutralizado de un polímero que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo de anhídrido carboxílico. Al menos parte del grupo -COO- presente en al menos un grupo funcional se ha neutralizado con un ión metálico que tiene valencia de dos o más. En otras palabras, al menos una parte de al menos un grupo funcional y un ión metálico con una valencia de dos o más componen la sal.

Producto Hidrolizado y Condensado

Para el compuesto (L), se usan el compuesto (A) y el compuesto (B) que se describen a continuación. El compuesto (A) y el compuesto (B) se describen como se muestra a continuación.

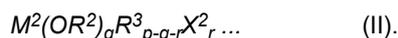
El compuesto (A) es al menos un compuesto que se expresa por medio de la siguiente fórmula química (I):



En la fórmula química (I), M^1 indica Si. En la fórmula química (I), R^1 indica un grupo alquilo tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, etc. Y es preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo. Además, en la fórmula química (I), X^1 indica un átomo de halógeno. Los ejemplos de átomo de halógeno que se indican por medio de X^1 incluyen un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, etc., pero es preferible un átomo de cloro. En la fórmula (I), Z^1 indica un grupo alquilo sustituido por un grupo funcional que tiene reactividad hasta un grupo carboxilo. En este caso, los ejemplos de grupo funcional que tiene reactividad hasta un grupo carboxilo incluyen un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, un grupo mercapto, un grupo isocianato, un grupo ureido, un grupo oxazolona y un grupo carbodiimida. Entre ellos, se prefiere un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo isocianato, un grupo ureido o un átomo de halógeno. El grupo funcional es al menos uno seleccionado entre un grupo epoxi, un grupo amino y un grupo isocianato, por ejemplo. Los ejemplos del grupo alquilo que está sustituido por dicho grupo funcional pueden ser los descritos con anterioridad. Además, en la fórmula química (I), m es igual a la valencia de un elemento metálico, M^1 , mientras que n indica un número entero de 0 a (m-1). Además, en la fórmula química (I), k indica un número entero de 0 a (m-1) y $1 \leq n + k \leq (m-1)$.

Los ejemplos específicos del compuesto (A) incluyen gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltriethoxisilano, gamma-glicidoxipropiltriclorosilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, gamma-aminopropiltriclorosilano, gamma-cloropropiltrimetoxisilano, gamma-cloropropiltriethoxisilano, gamma-cloropropiltriclorosilano, gamma-bromopropiltrimetoxisilano, gamma-bromopropiltriethoxisilano, gamma-bromopropiltriclorosilano, gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano, gamma-mercaptopropiltriethoxisilano, gamma-mercaptopropiltriclorosilano, gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano, gamma-isocianatopropiltriethoxisilano, gamma-isocianatopropiltriclorosilano, gamma-ureidopropiltrimetoxisilano, gamma-ureidopropiltriethoxisilano, gamma-ureidopropiltriclorosilano, etc. Los ejemplos preferidos del compuesto (A) incluyen gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltriethoxisilano, gamma-cloropropiltrimetoxisilano, gamma-cloropropiltriethoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano y gamma-aminopropiltriethoxisilano.

El compuesto (B) es al menos un compuesto que se expresa por medio de la siguiente fórmula química (II):



En la fórmula química (II), M^2 indica Si. En la fórmula química (II), R^2 indica un grupo alquilo tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, etc. Y es preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo. Además, en la fórmula química (II), X^2 indica un átomo de halógeno. Los ejemplos de átomo de halógeno que viene indicado por X^2 incluyen un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, etc., pero se prefiere un átomo de cloro. En la fórmula química (II), R^3 indica un grupo alquilo, un grupo aralquilo, un grupo arilo o un grupo alquenilo. Los ejemplos de grupo alquilo que viene indicado por R^3 incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo n-octilo, etc. Los ejemplos de grupos aralquilo que vienen indicados por R^3 incluyen un grupo bencilo, un grupo fenetilo, un grupo tritilo, etc. Los ejemplos de grupo arilo que vienen indicados por R^3 incluyen un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo tolilo, un grupo xililo, un grupo mesitilo, etc. Además, los ejemplos del grupo alquenilo que viene indicado por R^3 incluyen un grupo vinilo, un grupo alilo, etc. En la fórmula química (II), p es igual

a la valencia de un elemento metálico M^2 ; mientras que q indica un número entero de 0 a p . Además, en la fórmula química (II), r indica un número entero de 0 a p , y $1 \leq q + r \leq p$.

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

10 Los ejemplos específicos del compuesto (B) incluyen: alcóxidos de silicio tal como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrióxido, clorotrimetoxisilano, clorotrióxido, diclorodimetoxisilano, diclorodietoxisilano, triclorometoxisilano, tricloroetoxisilano, etc.; silano hidrogenado tal como viniltriclorosilano, tetraclorosilano, tetrabromosilano, etc.

15 La composición que forma la capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas de barrera frente a gases de acuerdo con la presente invención incluye un producto condensado e hidrolizado del compuesto (L). Al menos una parte del halógeno y el grupo alcoxi del compuesto (L) está sustituida por un grupo hidroxilo a través de hidrólisis del compuesto (L). Además, se forma un compuesto al cual se une un elemento metálico por medio de oxígeno a través de condensación del producto de hidrólisis. Cuando se repite la condensación, se obtiene un compuesto que puede considerarse sustancialmente como un óxido de metal. En este caso, con el fin de provocar la hidrólisis y la condensación, es importante que se haya unido un átomo de halógeno o un grupo alcoxi al metal. Cuando no se ha unido ni un átomo de halógeno ni un grupo alcoxi al mismo, la hidrólisis y la condensación o bien no tienen lugar o bien tienen lugar de forma muy lenta. Por consiguiente, en tal caso, resulta difícil obtener el efecto de la presente invención.

20 El producto condensado e hidrolizado del compuesto (L) presente en la capa de barrera frente a gases tiene preferentemente un grado de condensación P , que se define a continuación, de un 65 a un 99 %, más preferentemente de un 70 a un 99 %, y más preferentemente de un 75 a un 99 %. El grado de condensación $P(\%)$ del producto condensado e hidrolizado del compuesto (L) se calcula como se muestra a continuación.

30 Se supone que el número total de grupos alcoxi y átomos de halógeno presentes en la molécula del compuesto (L) viene indicado por a . Cuando la proporción del compuesto (L) donde el número total de los grupos alcoxi condensados y átomos de halógeno en el producto condensado e hidrolizado del compuesto (L) es $y_i(\%)$ del compuesto (L) total, se calcula un valor de $\{(i/a) \times y_i\}$ con respecto a cada proporción y_i obtenida cuando i es un número entero de 1 a a (incluyendo 1 y a). Entonces se añaden los valores obtenidos de este modo.

35 Es decir, el grado de condensación $P(\%)$ se define por medio de la siguiente expresión matemática:

[Expresión Matemática 1]

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

40 Con respecto al producto hidrolizado y condensado del compuesto (L) presente en la capa de barrera frente a gases, el valor y_i anteriormente mencionado se puede calcular por medio de RMN en estado sólido (el método DD/MAS), por ejemplo.

45 El producto condensado e hidrolizado se puede producir usando una materia prima por medio, por ejemplo, de una técnica que se usa en un método de sol-gel bien conocido. Los ejemplos de materia prima incluyen el compuesto (L), un hidrolizado parcial del compuesto (L), un hidrolizado total del compuesto (L), un producto condensado e hidrolizado parcial del compuesto (L) y una de sus combinaciones. Estas materias primas se pueden producir por medio de un método bien conocido, o se pueden usar materias primas comercialmente disponibles. La materia prima no está particularmente limitada. Por ejemplo, se puede usar como materia primera un condensado que se obtiene a través de hidrólisis y condensación de aproximadamente 2 a 10 molécula. Específicamente, la materia prima a usar en la presente memoria puede ser un condensado lineal de dímero a decámero obtenido por medio de hidrólisis y condensación de tetrametoxisilano, por ejemplo.

55 El número de moléculas a condensar en el producto condensado e hidrolizado del compuesto (L) presente en la composición que forma la capa de barrera frente a gases, se puede controlar a través de ajustes en la cantidad de agua, el tipo de concentración de catalizador, la temperatura a la cual se llevan a cabo la hidrólisis y la condensación, etc, que se emplean para la hidrólisis y la condensación.

60 El método para producir el producto condensado e hidrolizado del compuesto (L) no está particularmente limitado. En un ejemplo normal del método de sol-gel, la hidrólisis y la condensación se llevan a cabo por medio de la adición de agua, un ácido, y un alcohol a las materias primas anteriormente mencionadas.

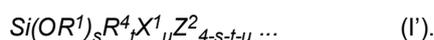
A continuación, el compuesto (L) se puede describir como alcóxido metálico (un compuesto que contiene un metal al cual se ha unido un grupo alcoxi) en algunos casos. No obstante, se puede usar un compuesto que contiene metal al cual se ha unido un halógeno, en lugar del alcóxido metálico.

5 De acuerdo con la presente divulgación, cuando el compuesto (L) incluye el compuesto (A) solo o ambos el compuesto (A) y compuesto (B), el producto en forma de capas de barrera frente a gases tiene una propiedad excelente de barrera frente a gases. El compuesto (L) está formado por el compuesto (A) y el compuesto (B) y la relación molar de compuesto (A) / compuesto (B) está dentro del intervalo de 0,5 / 99,5 a 40 / 60. Cuando el compuesto (A) y el compuesto (B) se usan juntos en dicha relación, el producto en forma de capas de barrera frente a gases tiene un rendimiento excelente en áreas tales como la propiedad de barrera frente a gases, propiedades dinámicas tales como resistencia a la tracción y estiramiento, aspecto, y propiedad de manipulación, por ejemplo, La relación molar del compuesto (A) / compuesto (B) está más preferentemente dentro del intervalo de 3/97 a 40/60, más preferentemente dentro del intervalo de 4/96 a 30/70.

15 En otro ejemplo de la presente **divulgación**, se puede unir un grupo orgánico al átomo metálico del compuesto (L). En este caso, el grupo orgánico tiene al menos un grupo característico seleccionado entre un átomo de halógeno, un grupo mercapto y un grupo hidroxilo. Posteriormente, el compuesto (L) donde dicho grupo orgánico se ha unido se puede denominar como "compuesto (L)" en algunos casos. De acuerdo con esta estructura, se puede obtener un producto en forma de capas que tiene un aspecto superficial particularmente bueno.

20 El átomo metálico del compuesto (L') a usar en la presente memoria puede ser silicio, estaño y titanio. Un átomo de silicio se puede clasificar en un elemento no metálico en algunos casos pero se considera como elemento metálico en la presente memoria descriptiva. Particularmente, se prefiere un átomo de silicio ya que su reacción es fácil de controlar, permite la obtención de productos estables, y se encuentra fácilmente disponible. Un grupo orgánico y al menos un grupo característico seleccionado entre un átomo de halógeno y un grupo alcoxi se han unido al átomo de silicio. El grupo orgánico tiene al menos un grupo característico seleccionado entre un átomo de halógeno, un grupo mercapto y un grupo hidroxilo. Además, otro sustituyente se puede unir al átomo de silicio, con tal de obtener los efectos de la presente invención. Los ejemplos de dicho sustituyente incluyen un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo arilo, un grupo aralquilo y un grupo amino. Los ejemplos del compuesto (L') que contiene un átomo de silicio incluyen compuestos que se expresan por medio de la fórmula siguiente (I'), alil(cloropropil)diclorosilano, bis(clorometildimetisiloxi)benceno, N-(3-trietoxisililpropil)gluconamida y N-(3-trietoxisililpropil)-4-hidroxitiramida.

35 El compuesto (L') puede contener al menos un compuesto (A') que se expresa por medio de la siguiente fórmula química:



40 En la fórmula química (I'), R¹ y R⁴ indican cada uno un grupo alquilo de forma independiente; X¹ indica un átomo de halógeno; Z² indica un grupo orgánico que tiene al menos un grupo característico seleccionado entre átomo de halógeno, un grupo mercapto y un grupo hidroxilo; s indica un número entero de 0 a 3; t indica un número entero de 0 a 2; u indica un número entero de 0 a 3; 1 ≤ s + u ≤ 3; y 1 ≤ s + t + u ≤ 3.

45 R¹ y R⁴ son cada uno independientemente un grupo alquilo tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo y un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, etc. Preferentemente, R¹ y R⁴ son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo. Los ejemplos de halógeno que viene indicado por X¹ incluyen cloro, bromo, yodo, etc. El halógeno es preferentemente cloro.

50 El grupo orgánico Z² puede ser un grupo de hidrocarburo (con un número de carbonos de aproximadamente uno a cinco) que se ha sustituido por al menos un grupo característico seleccionado entre un átomo de halógeno, un grupo mercapto, un grupo isocianato, un grupo ureido y un grupo hidroxilo. Los ejemplos de dicho grupo orgánico incluyen un grupo clorometilo, un grupo cloroetilo, un grupo cloropropilo, un grupo cloroetilmetilo, o grupos orgánicos obtenidos por medio de sustitución de su grupo cloro por un grupo bromo, un grupo yodo, un grupo flúor, un grupo mercapto, o un grupo hidroxilo. Además, el grupo orgánico Z² puede ser uno que tenga una estructura de amida y al menos un grupo característico seleccionado entre un átomo de halógeno, un grupo mercapto y un grupo hidroxilo.

60 Los ejemplos específicos del compuesto (A') que se expresa por medio de la fórmula (I') donde t es 1 o 2 incluyen clorometil metildimetoxisilano, clorometil dimetilmtoxosilano, 2-cloroetilmetil dimetoxisilano, 2-cloroetil dimetilmtoxosilano, 3-cloropropilmetil dimetoxisilano, 3-cloropropil dimetilmtoxosilano, mercaptoetil metildimetoxisilano, mercaptoetil dimetilmtoxosilano, 2-mercaptoetilmetil dimetoxisilano, 2-mercaptoetil dimetilmtoxosilano, 3-mercaptopropilmetil dimetoxisilano, 3-mercaptopropil dimetilmtoxosilano y bis(clorometil)metilclorosilano. Además, se pueden usar otros compuestos que se obtienen por medio de sustitución del grupo metoxi de los compuestos anteriormente mencionados por un grupo cloro o un grupo alcoxi, tal como un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo iso-propoxi, un grupo n-butoxi, un grupo t-butoxi, etc.

Los ejemplos específicos del compuesto (A') que se expresa por medio de la fórmula (I') donde t es 0 incluyen clorometilmetoxisilano, 2-cloroetiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 2-cloropropiltrimetoxisilano, 4-clorobutiltrimetoxisilano, 5-cloropentiltrimetoxisilano, 6-clorohexiltrimetoxisilano, (diclorometil)dimetoxisilano, (dicloroetil)dimetoxisilano, (dicloropropil)dimetoxisilano, (triclorometil)metoxisilano, (tricloroetil)metoxisilano, (tricloropropil)metoxisilano, mercaptometiltrimetoxisilano, 2-mercaptoetiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 2-mercaptopropiltrimetoxisilano, 4-mercaptobutiltrimetoxisilano, 5-mercaptopentiltrimetoxisilano, 6-mercaptohexiltrimetoxisilano, (dimercaptoetil)dimetoxisilano, (dimercaptoetil)dimetoxisilano, (dimercaptopropil)dimetoxisilano, (trimercaptometil)metoxisilano, (trimercaptoetil)metoxisilano, (trimercaptopropil)metoxisilano, fluorometiltrimetoxisilano, 2-fluoroetiltrimetoxisilano, 3-fluoropropiltrimetoxisilano, bromoetiltrimetoxisilano, 2-bromoetiltrimetoxisilano, 3-bromopropiltrimetoxisilano, yodometiltrimetoxisilano, 2-yodoetiltrimetoxisilano, 3-yodopropiltrimetoxisilano, (clorometil)feniltrimetoxisilano, (clorometil)feniletiltrimetoxisilano, 1-cloroetiltrimetoxisilano, 2-(clorometil)aliltrimetoxisilano, (3-clorociclohexil)trimetoxisilano, (4-clorociclohexil)trimetoxisilano, (mercaptometil)feniltrimetoxisilano, (mercaptometil)feniletiltrimetoxisilano, 1-mercaptoetiltrimetoxisilano, 2-(mercaptometil)aliltrimetiltriethoxisililpropil)gluconamida y N-(3-trietoxisililpropil)-4-hidroxibutilamida. Además, se pueden usar otros compuestos que se obtienen por medio de sustitución del grupo metoxi de los compuestos anteriormente mencionados por un grupo cloro o un grupo alcoxi, tal como un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo iso-propoxi, un grupo n-butoxi, un grupo t-butoxi, etc.

Preferentemente, el compuesto (L') contiene al menos un compuesto seleccionado entre clorometiltrimetoxisilano, clorometiltriethoxisilano, clorometiltriclorosilano, 2-cloroetiltrimetoxisilano, 2-cloroetiltriethoxisilano, 2-cloroetiltriclorosilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, 3-cloropropiltriclorosilano, mercaptometiltrimetoxisilano, mercaptometiltriethoxisilano, mercaptometiltriclorosilano, 2-mercaptoetiltrimetoxisilano, 2-mercaptoetiltriethoxisilano, 2-mercaptoetiltriclorosilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-mercaptopropiltriclorosilano, (clorometil)feniltrimetoxisilano, (clorometil)feniltriethoxisilano, (clorometil)feniltriclorosilano, (clorometil)feniltrimetoxissilano, (clorometil)feniletiltriethoxisilano, (clorometil)feniltriclorosilano, (mercaptometil)feniltrimetoxisilano, (mercaptometil)feniltriethoxisilano, (mercaptometil)feniltriclorosilano, (mercaptometil)feniletiltrimetoxisilano, (mercaptometil)feniletiltriethoxisilano, (mercaptometil)feniltriclorosilano, hidroximetiltrimetoxisilano, hidroxietiltrimetoxisilano, hidroxipropiltrimetoxisilano, N-(hidroxietil)-N-metilaminopropiltrimetoxisilano, N-(3-trietoxisililpropil)gluconamida y N-(3-trietoxisililpropil)-4-hidroxibutilamida.

Entre otros, es preferible que el compuesto (L') contenga al menos un compuesto seleccionado entre clorometiltrialcoxisilano, clorometiltriclorosilano, 2-cloroetiltrialcoxisilano, 2-cloroetiltriclorosilano, 3-cloropropiltrialcoxisilano, 3-cloropropiltriclorosilano, mercaptometiltrialcoxisilano, mercaptometiltriclorosilano, 2-mercaptoetiltrialcoxisilano, 3-mercaptopropiltrialcoxisilano, 3-mercaptopropiltriclorosilano, N-(3-trialcoxisililpropil)gluconamida y N-(3-trialcoxisililpropil)-4-hidroxibutilamida. El uso de estos compuestos permite la obtención de un producto en forma de capas de barrera frente a gases con excelente transparencia. Los compuestos particularmente preferidos (L') incluyen clorometiltrimetoxisilano, clorometiltriethoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, mercaptometiltrimetoxisilano, mercaptometiltriethoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y 3-mercaptopropiltriethoxisilano. Cuando se usan estos compuestos como compuesto (L'), se puede obtener un producto en forma de capas de barrera frente a gases que es excelente en cuanto a transparencia y propiedad de barrera frente a gases. La presente **divulgación** hace posible la obtención de un producto en forma de capas de barrera frente a gases que tiene un valor de turbidez de un 3 % o menos y por tanto, tiene excelente transparencia.

Estos compuestos (L') pueden ser compuestos comercialmente disponibles o se pueden sintetizar por medio de un método bien conocido.

El producto en forma de capas de barrera frente a gases generado por medio del uso del compuesto (L') puede tener una velocidad de transmisión de oxígeno de $1,0 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ o menos en una atmósfera de 20 °C y un 85 % de HR. Además, el producto en forma de capas de barrera frente a gases del ejemplo que se describe como otro ejemplo anterior, puede tener un valor de turbidez de un 3 % o menos.

En el ejemplo que se describe como otro ejemplo anterior, el compuesto (L) además puede contener al menos un compuesto (B) que se expresa por medio de la fórmula química (II) anteriormente mencionada además del compuesto (A'). En las fórmulas químicas (I') y (II), R¹ y R² pueden ser idénticos uno a otro o pueden ser diferentes uno de otro.

Cuando el compuesto (L) incluye el compuesto (A') y el compuesto (B), la relación molar del compuesto (A') / compuesto (B) está preferentemente dentro del intervalo de 0,1 / 99,9 a 40/60, más preferentemente dentro del intervalo de 0,5/99,5 a 30/70, y del modo más preferido dentro del intervalo de 1/99 a 20/80 (por ejemplo, 5/95 a 20/80). Cuando el compuesto (A') y el compuesto (B) se usan juntos con dicha relación, se obtiene un producto en forma de capas de barrera frente a gases que tiene un rendimiento excelente en áreas tales como la propiedad de barrera frente a gases, propiedades dinámicas tales como resistencia a la tracción y estiramiento, aspecto, y propiedad de manipulación, por ejemplo.

Polímero que Contiene Ácido Carboxílico

La composición que forma la capa de barrera frente a gases contiene un producto neutralizado de un polímero que contiene al menos un grupo funcional entre un grupo carboxilo y un grupo de anhídrido carboxílico. En la composición, el contenido del producto neutralizado del polímero no está particularmente limitado pero puede estar dentro del intervalo de un 25 % en peso a un 95 % en peso, por ejemplo. El producto neutralizado del polímero se obtiene como se muestra a continuación: con respecto al polímero (también denominado en lo sucesivo como "polímero que contiene ácido carboxílico" en algunos casos) que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo de anhídrido carboxílico, al menos una parte del grupo funcional descrito anteriormente se neutraliza con un ión metálico que tiene una valencia de dos o más. El polímero que contiene ácido carboxílico tiene al menos dos grupos carboxilo o al menos un grupo de anhídrido carboxílico en una molécula del polímero. Específicamente, se puede usar un polímero que contiene, en una de sus moléculas, al menos dos unidades estructurales, cada una de las cuales tiene al menos un grupo carboxilo, tal como unidades de ácido acrílico, unidades de ácido metacrílico, unidades de ácido maleico y unidades de ácido itacónico. También se puede usar un polímero que contiene una unidad estructural que tiene una estructura de anhídrido carboxílico, tal como una unidad de anhídrido maleico y una unidad de anhídrido ftálico. Las unidades estructurales que tienen al menos un grupo carboxilo y/o unidades estructurales que tienen la estructura del anhídrido carboxílico (en lo sucesivo juntos pueden describirse ambos brevemente como "unidad (C) que contiene ácido carboxílico" en algunos casos), que está presente en el polímero, puede ser un tipo o puede ser de dos tipos o más.

Cuando el contenido de la unidad (C) que contiene ácido carboxílico en todas las unidades estructurales del polímero que contiene ácido carboxílico es de al menos un 10 % en moles, se puede obtener un producto en forma de capas de barrera frente a gases que tiene una propiedad excelente de barrera frente a gases bajo una condición de humedad elevada. Este contenido es más preferentemente al menos un 20 %, más preferentemente al menos un 40 % en moles, y de forma particularmente preferida al menos un 70 % en moles. Cuando el polímero que contiene ácido carboxílico incluye por un lado la unidad estructural que contiene al menos un grupo carboxilo y la unidad estructural que tiene la estructura de anhídrido carboxílico, sus contenidos totales deberían estar dentro del intervalo anteriormente mencionado.

Además de la unidad (C) que contiene ácido carboxílico, otras unidades estructurales que pueden estar presentes en el polímero que contiene ácido carboxílico no están particularmente limitadas. Sus ejemplos incluyen al menos una unidad estructural seleccionada entre: unidades estructurales procedentes de ésteres de (met)acrilato, tales como una unidad de acrilato de metilo, una unidad de metacrilato de metilo, una unidad de acrilato de etilo, una unidad de metacrilato de etilo, una unidad de acrilato de butilo, una unidad de metacrilato de butilo, etc.; unidades estructurales procedentes de ésteres vinílicos, tales como una unidad de formiato de vinilo, una unidad de acetato de vinilo, etc.; una unidad de estireno, una unidad de ácido p-estirensulfónico; y unidades estructurales procedentes de olefinas, tales como una unidad de etileno, una unidad de propileno y una unidad de isobutileno. Cuando el polímero que contiene ácido carboxílico incluye al menos dos unidades estructurales, el polímero que contiene ácido carboxílico puede adoptar una cualquiera de las formas siguientes: la forma de copolímero alternante, la forma de copolímero aleatorio, la forma de un copolímero de bloques, y además, la forma de un copolímero ahusado.

Los ejemplos preferidos del polímero que contiene ácido carboxílico incluyen poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico) y poli(ácido acrílico/ácido metacrílico). El polímero que contiene ácido carboxílico puede ser un tipo o puede ser una mezcla de al menos dos tipos de polímeros. Por ejemplo, se puede usar al menos un polímero seleccionado entre poli(ácido acrílico) y poli(ácido metacrílico). Además, los ejemplos específicos de polímero que contiene ácido carboxílico que incluye las unidades estructurales descritas como otras unidades estructurales anteriormente incluyen un copolímero de etileno-anhídrido maleico, un copolímero de estireno-anhídrido maleico, un copolímero alternante de isobutileno-anhídrido maleico, un copolímero de etileno-ácido acrílico y un producto saponificado de un copolímero de etileno-acrilato de etilo.

El peso molecular del polímero que contiene ácido carboxílico no está particularmente limitado. No obstante, dado que el producto en forma de capas de barrera frente a gases se obtiene de forma que tiene una excelente propiedad de barrera frente a gases y excelentes propiedades dinámicas tales como, por ejemplo, resistencia al impacto por caída, su peso molecular medio expresado en peso es preferentemente de al menos 5.000, más preferentemente al menos 10.000 y aún más preferentemente al menos 20.000. Este no es el límite superior particular del peso molecular del polímero que contiene ácido carboxílico. Generalmente, no obstante, es de 1.500.000 o menos.

Similarmente, la distribución de peso molecular del polímero que contiene ácido carboxílico tampoco está particularmente limitada. No obstante, considerando aspectos superficiales tales como turbidez del producto en forma de capas de barrera frente a gases y la excelente estabilidad durante el almacenamiento de la solución (S) a describir posteriormente, la distribución de peso molecular que viene indicada por una relación del peso molecular medio expresado en peso/peso molecular medio expresado en número del polímero que contiene ácido carboxílico está preferentemente dentro del intervalo de 1 a 6, más preferentemente dentro del intervalo de a 1 a 5, y más preferentemente dentro del intervalo de 1 a 4.

El polímero que forma la capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas de barrera frente a gases de acuerdo con la presente invención se obtiene por medio de neutralización de al menos parte de al menos un grupo funcional (en lo sucesivo denominado como "grupo funcional (F)" en algunos casos) seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo de anhídrido carboxílico del polímero que contiene ácido carboxílico, con un ión metálico que tiene una valencia de dos o más. En otras palabras, este polímero contiene un grupo carboxilo que se ha neutralizado con un ión metálico que tiene una valencia de dos o más.

En el polímero que forma la capa de barrera frente a gases, por ejemplo, al menos un 10 % en moles (por ejemplo, al menos un 15 % en moles) de los grupos -COO- presentes en el grupo funcional (F) se han neutralizado con iones metálicos que tienen una valencia de dos o más. El grupo de anhídrido carboxílico se considera que incluye dos grupos -COO-. Es decir, cuando existen a moles del grupo carboxilo y b moles del grupo de anhídrido carboxílico, la cantidad de grupos -COO- presentes es de (a + 2b) moles en total. La relación de los grupos -COO- que se han neutralizado con los iones metálicos que tienen una valencia de dos o más con respecto a los grupos -COO- presentes en el grupo funcional (F) es preferentemente de al menos un 20 % en moles, más preferentemente al menos un 30 % en moles, más preferentemente al menos un 40 % en moles, y de forma particularmente preferida al menos un 50 % en moles (por ejemplo, al menos un 60 % en moles). No existe límite superior particular sobre la relación de los grupos -COO- que se han neutralizado con los iones metálicos que tienen una valencia de dos o más con respecto a los grupos -COO- presentes en el grupo funcional (F). No obstante, el límite superior puede ser de un 95 % o menos, por ejemplo. Con el grupo carboxilo y/o el grupo anhídrido carboxílico del polímero que contiene ácido carboxílico que se neutraliza con iones metálicos que tienen una valencia de dos o más, el producto en forma de capas de barrera frente a gases de la presente invención exhibe una excelente propiedad de barrera frente a gases bajo una condición seca y una condición de humedad elevada.

El grado de neutralización (el grado de ionización) del grupo funcional (F) se puede determinar midiendo el espectro de absorción infrarroja del producto en forma de capas de barrera frente a gases por medio del método de ATR (reflexión total atenuada), o retirando la capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas de barrera frente a gases y después midiendo su espectro de absorción de infrarrojos por medio del método de KBr. El pico atribuido a la vibración de estiramiento C=O del grupo carboxilo o grupo de anhídrido carboxílico obtenido antes de la neutralización (antes de ionización) se observa dentro del intervalo de 1600 cm^{-1} a 1850 cm^{-1} . Por otra parte, la vibración de estiramiento del grupo carboxilo obtenido tras la neutralización (la ionización) se observa dentro del intervalo de 1500 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} . Por consiguiente, se pueden evaluar individualmente con sus espectros de absorción de infrarrojos. Específicamente, la relación entre ellos se determina a partir de las absorbancias máximas en los respectivos intervalos, y después el grado de ionización del polímero que forma la capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas de barrera frente a gases se calcula usando una curva analítica preparada de antemano. La curva analítica se puede preparar por medio de las mediciones de los espectros de absorción de infrarrojos de una pluralidad de muestras convencionales que son diferentes en cuanto a grado de neutralización unas de otras.

Es importante que los iones metálicos que neutralizan el grupo funcional (F) tengan una valencia de dos o más. Cuando el grupo funcional (F) no se han neutralizado o se ha neutralizado por medio de únicamente los iones univalentes a describir a continuación, el producto en forma de capas obtenido de este modo no tiene una propiedad excelente de barrera frente a gases. No obstante, cuando el grupo funcional (F) se ha neutralizado con una pequeña cantidad de iones univalentes (iones positivos) además de los iones metálicos con una valencia de dos o más, la turbidez del producto en forma de capas de barrera frente a gases se reduce y, de este modo, se obtiene un buen aspecto superficial. De este modo, el caso donde el grupo funcional (F) del polímero que contiene ácido carboxílico se neutraliza con iones metálicos que tienen una valencia de dos o más y los iones univalentes también se incluye dentro del intervalo de la presente invención. Los ejemplos de iones metálicos que tienen una valencia de dos o más incluyen un ión de calcio, un ión de magnesio, un ión de hierro divalente, un ión de hierro trivalente, un ión de cobre divalente, un ión de plomo, un ión de mercurio divalente, un ión de bario, un ión de níquel, un ión de circonio, un ión de aluminio, un ión de titanio, etc. Por ejemplo, al menos un ión seleccionado entre ión de calcio, un ión de magnesio, ión de bario e ion de cinc se puede usar como ión metálico que tiene una valencia de dos o más.

En la presente invención, es preferible que de un 0,1 % a un 10 % en moles de los grupos -COO- presentes en el grupo funcional (F) (el grupo carboxilo y/o el anhídrido carboxílico) del polímero que contiene el ácido carboxílico se haya neutralizado con iones univalentes. No obstante, cuando el grado de neutralización logrado con los iones univalentes es elevado, la propiedad de barrera frente a gases del producto en forma de capas de barrera frente a gases se deteriora. El grado de neutralización del grupo funcional (F) logrado con los iones univalentes está más preferentemente dentro del intervalo de un 0,5 a un 5 % en moles, más preferentemente dentro del intervalo de un 0,7 a un 3 % en moles. Los ejemplos de iones univalentes incluyen un ión de amonio, ión de piridinio, ión de sodio, ión de potasio, ión de litio, etc. Entre ellos, se prefiere un ión de amonio.

Componentes Inorgánicos y Otros

Preferentemente, el contenido de componentes inorgánicos de la composición que forma la capa de barrera frente a gases está dentro del intervalo de un 5 a un 50 % en peso, ya que el intervalo permite que el producto en forma de capas de barrera frente a gases tenga una excelente propiedad de barrera frente a gases. Este contenido está más

- preferentemente dentro del intervalo de un 10 a un 45 % en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 15 a un 40 % en peso, y todavía más preferentemente dentro del intervalo de un 25 a un 40 % en peso. El contenido de componentes inorgánicos de la composición puede calcularse a partir del peso de materias primas que se usan para la preparación de la composición. Es decir, se supone que el compuesto (L), un hidrolizado parcial del compuesto (L), un hidrolizado total del compuesto (L), un producto condensado e hidrolizado parcial del compuesto (L), un producto obtenido a través de condensación de una parte del hidrolizado total del compuesto (L), o una de sus combinaciones se ha hidrolizado totalmente y condensado para dar lugar a un óxido metálico, y después se calcula el peso del óxido metálico. El peso del óxido metálico calculado de este modo se considera como el peso de los componentes inorgánicos presentes en el componente, y de este modo se calcula el contenido de los componentes inorgánicos. Cuando se añade un aditivo inorgánico tal como una sal de metal, un complejo de metal, un óxido de metal, etc, que se describen a continuación, el peso del aditivo orgánico que se ha añadido a la composición se añade simplemente al peso de los componentes inorgánicos. El cálculo del peso de óxido de metal se describe a continuación con más detalle. Cuando el compuesto (A) que se expresa por medio de la fórmula química (I) se hidroliza y se condensa de forma total, se obtiene un compuesto cuya composición se expresa por medio de la fórmula $M^1O_{(n+k)/2}Z^1_{m-n-k}$. En este compuesto, $M^1O_{(n+k)/2}$ es un óxido metálico. Z^1 se considera que no se incluye en los componentes inorgánicos sino que es un componente orgánico. Por otra parte, cuando el compuesto (B) que se expresa por medio de la fórmula química (II) se hidroliza y se condensa totalmente, se obtiene un compuesto cuya composición se expresa por medio de la fórmula $M^2O_{(q+r)/2}R^3_{p-q-r}$. En este compuesto, $M^2O_{(q+r)/2}$ es un óxido metálico. En este caso, el contenido (%) de los componentes inorgánicos es un valor obtenido por medio de: división del peso del óxido metálico entre el peso de los componentes que incluyen todos los componentes añadidos por medio del final del primer proceso excepto para los componentes de volatilización, tal como los disolventes y los compuestos que se introducen en el proceso donde el compuesto (L) anteriormente mencionado se modifica por un óxido metálico; y después multiplicando por 100.
- En el intervalo que no impide los efectos de la presente invención, la composición que forma la capa de barrera frente a gases puede incluir, si se desea: una sal de metal de ácido inorgánico tal como carbonato, hidrocloreuro, nitrato, hidrogeno carbonato, sulfato, hidrogeno sulfato, fosfato, borato, aluminato, etc; sal metálica de ácido orgánico tal como oxalato, acetato, tartrato, estearato, etc.; un complejo metálico tal como un complejo metálico de acetilacetato como acetilacetato de aluminio, un complejo metálico de ciclopentadienilo tal como titanoceno, un complejo ciano metálico, etc.; un compuesto de arcilla en forma de capas, un agente de reticulación, polialcoholes, compuestos de peso molecular elevado diferentes de esos, un plastificante, un antioxidante, un absorbedor de luz ultravioleta, un retardador de llama, etc. La composición que forma la capa de barrera frente a gases también puede incluir; un polvo fino de óxido metálico producido por medio de hidrólisis y condensación del alcóxido metálico por medio de un proceso húmedo; un polvo fino de óxido metálico preparado por medio de hidrólisis, condensación, o combustión de un alcóxido metálico por medio de un proceso seco; o un polvo de sílice fino preparado a partir de vidrio de agua, por ejemplo.
- Cuando los polialcoholes están presentes en la composición que forma una capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas de barrera frente a gases de acuerdo con la invención, el producto en forma de capas de barrera frente a gases tiene un buen aspecto superficial. Más específicamente, cuando los polialcoholes están presentes, la capa de barrera frente a gases tiende a no fisurarse durante a producción del producto en forma de capas de barrera frente a gases y, de este modo, se obtiene un producto en forma de capas de barrera frente a gases con buen aspecto superficial.
- Dichos polialcoholes a usar en la presente invención son compuestos que tienen al menos dos grupos hidroxilo en una molécula, e incluyen compuestos cuyos pesos moleculares varían de bajo a elevado. Preferentemente, dichos polialcoholes son compuestos macromoleculares tales como poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado, un copolímero de etileno-alcohol vinílico, polietilén glicol, polihidroxietil(met)acrilato, polisacárido tal como almidón, y un derivado de polisacárido procedente de un polisacárido tal como almidón, etc.
- Con respecto a la cantidad de los polialcoholes anteriormente mencionados a usar, la relación en peso del polímero que contiene ácido carboxílico / polialcoholes está preferentemente dentro del intervalo de 10 / 90 a 99,5 / 0,5. La relación en peso está más preferentemente dentro del intervalo de 30 / 70 a 99 / 1, más preferentemente de 50 / 50 a 99 / 1, y del modo más preferido de 70 / 30 a 98 / 2.
- En el producto en forma de capas de barrera frente a gases de la presente invención, una capa de barrera frente a gases que está formada por una composición se forma sobre al menos una superficie del material de base. La composición incluye un producto hidrolizado y condensado del compuesto (L) anteriormente mencionado y un producto neutralizado de un polímero que contiene un grupo carboxilo. Esta capa de barrera frente a gases se puede formar sólo sobre una superficie del material de base o se puede formar sobre ambas superficies. El producto en forma de capas donde se forma la capa de barrera frente a gases sobre ambas superficies del material de base tiene una ventaja de facilitar un pos-procesado de unión de otra película a las mismas, por ejemplo.
- El espesor de la capa de barrera frente a gases no está particularmente limitado pero está preferentemente dentro del intervalo de 0,1 μm a 100 μm . Cuando es más fino de 0,1 μm , el producto en forma de capas de barrera frente a gases puede tener una propiedad de barrera frente a gases insatisfactoria en algunos casos. Por otra parte, cuando

es más grueso que 100 µm, la capa de barrera frente a gases puede tender a la fisuración al tiempo que el producto en forma de capas de barrera frente a gases se procesa, transporta y usa. El espesor de la capa de barrera frente a gases está más preferentemente dentro del intervalo de 0,1 µm a 50 µm, más preferentemente dentro del intervalo de 0,1 µm a 20 µm.

5 Los materiales de base formados por diversos materiales se pueden usar como material de base del producto en forma de capas de barrera frente a gases de acuerdo con la presente invención. Los ejemplos de material de base a usar en la presente memoria incluyen: películas tales como una película de resina termoplástica y una película de resina termoestable; agregados de fibra tal como tejidos, papeles, etc.; madera; y películas de formas especificadas
10 que están formadas por un óxido metálico, metal, etc. Entre ellos, la película de resina termoplástica es particularmente útil como material de base del producto en forma de capas de barrera frente a gases que se usa para material de envasado para alimentos. Además, el material de base puede incluir una capa de papel. Con el uso del material de base que incluye una capa de papel, se obtiene un producto en forma de capas para un recipiente de papel. Además, el material de base puede tener una estructura de multicapa que está formada por una pluralidad de
15 materiales.

Los ejemplos de la película de resina termoplástica incluyen películas obtenidas por medio de la formación y procesado de una resina basada en poliolefina tal como polietileno, polipropileno, etc.; resina basada en poliéster tal como poli(tereftalato de etileno), poli(2,6-naftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), sus copolímeros, etc.;
20 resina basada en poliamida tal como nailon 6, nailon 66, nailon 12, etc.; poliestireno, éster poli(met)acrílico, poliacrilonitrilo, poli(acetato de vinilo), policarbonato, poliariolato, celulosa regenerada, poliimida, poliéterimida, polisulfona, poliétersulfona, poliéteréter cetona, resinas de ionómero, etc. Los materiales de base preferidos de los productos en forma de capas que se usan para los materiales para envasado de alimentos son películas formadas por polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), nailon 6 o nailon 66.

25 El producto en forma de capas de la presente invención puede además incluir una capa adhesiva (T) dispuesta entre el material de base y la capa de barrera frente a gases. De acuerdo con esta estructura, la adhesividad entre el material de base y la capa de barrera frente a gases se puede mejorar. La capa adhesiva (T) que está formada por una resina adhesiva puede formarse por medio de tratamiento de la superficie del material de base con un agente de revestimiento de anclaje bien conocido, o aplicando adhesivos bien conocidos sobre la superficie del material de base. Como resultado de los estudios sobre diversas resinas adhesivas, se encontró que era preferible que una resina adhesiva tuviera un enlace de uretano y presentara átomos de nitrógeno (átomos de nitrógeno del enlace uretano) cuya relación con respecto a la resina total estaba dentro del intervalo de un 0,5 a un 12 % en peso. Con el uso de dicha resina de adhesivo, la adhesividad entre el material de base y la capa de barrera frente a gases se
30 puede mejorar de forma particular. Cuando el material de base y al capa de barrera frente a gases se unen firmemente uno a otro con la capa adhesiva (T) interpuesta entre ellos, se puede evitar el deterioro de la propiedad de barrera frente a gases y el aspecto cuando se somete el producto en forma de capas de barrera frente a gases de la presente invención a procesos tales como impresión, laminado, etc. El contenido de átomos de nitrógeno (átomos de nitrógeno del enlace de uretano) que están presentes en la resina adhesiva está más preferentemente dentro del intervalo de 2 a 11 % en peso, más preferentemente dentro del intervalo de 3 a 8 % en peso.

Una resina adhesiva preferida que tiene un enlace de uretano es un adhesivo basado en poliuretano de tipo reacción de dos componentes donde se mezclan un componente de isocianato y un componente de poliol juntos para reaccionar uno con el otro.

45 El componente de poliisocianato a usar en la presente memoria es uno que se usa comúnmente para producir poliuretano, por ejemplo, un monómero de poliisocianato, uno de sus derivados, etc.

El monómero de poliisocianato a usar en la presente memoria puede ser un diisocianato alifático tal como diisocianato de hexametileno, por ejemplo. Además, también se puede usar un diisocianato alicíclico tal como 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato, dicitclohexilmetano-4,4'-disiisocianato, 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o una de sus mezclas. Además, también se puede usar un diisocianato aromático-alifático tal como disiocianato de 1,3- o 1,4-xilileno o una de sus mezclas, 1,3- o 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno o una de sus mezclas, etc. Además, también se puede usar un diisocianato aromático tal como 2,4- o 2,6-tolilendiisocianato o una de sus mezclas, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 1,5-naftileno, etc.

60 Para el derivado del monómero de poliisocianato, se pueden usar polímeros de poliisocianato, tales como dímeros o trímeros de los monómeros de poliisocianato anteriormente mencionados. El poliisocianato modificado también se puede usar. Sus ejemplos incluyen un biuret modificado, un alofanato modificado, o un oxidiazintrián modificado, que se obtienen a través de las reacciones entre los monómeros de poliisocianato anteriormente mencionados y agua, poliol, o dióxido de carbono, respectivamente. Además, por ejemplo, se usa un aducto de poliol y/o un aducto de poliamina que se pueden obtener a través de las reacciones entre los monómeros de poliisocianato anteriormente mencionados y/o una poliamina, respectivamente.

65

Estos componentes de poliisocianato se pueden usar individualmente o se pueden usar dos o más de ellos de manera conjunta. Preferentemente, se usa el derivado de monómero de poliisocianato.

5 Preferentemente, se usa un poli(poliol de éster) como componente de poliol anteriormente mencionado. El poli(poliol de éster) contiene una unidad de éster. La unidad de éster es una unidad que incluye un enlace de éster. Se forma a través de la reacción entre un poliol y un poli(ácido básico) y/o uno de sus ésteres de alquilo.

10 El poli(ácido básico) no está particularmente limitado. No obstante, los ejemplos preferidos los poli(ácido básico) a usar incluyen en la presente memoria: ácido dicarboxílico aromático, tal como ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, etc., y/o uno de sus ésteres de alquilo; y un ácido dimérico y un ácido dicarboxílico alifático, tal como ácido glutárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanoico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-metiladípico, ácido 3-metiladípico, ácido 3-metilpentanodioico, ácido 2-metiloctanodioico, ácido 3,8-dimetil decanodioico, ácido 3,7-dimetil decanodioico, etc. Además, el éster de alquilo del poli(ácido básico) no está particularmente limitado.

15 Preferentemente, no obstante, se usan los ésteres de alquilo de los poli(ácidos básicos) anteriormente mencionados.

Los ejemplos preferidos del poliol a usar en la presente memoria incluyen glicoles tales como etilen glicol, dietilen glicol, propilen glicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,9-nonanodiol, ciclhexanodimetanol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 3,3'-dimetilheptano, 2-metil-1,8-octanodiol, etc. Además, los trioles tales como glicerina, trimetilolpropano, etc., también se pueden usar de forma preferida. Además, también se puede usar ácido dimetilolalcanoico, tal como ácido dimetilol propiónico, ácido dimetilol butanoico, etc. de forma preferida.

20

El poli(poliol de éster) no está particularmente limitado con tal de que la unidad de poliéster anteriormente mencionada está presente en el mismo. El poli(poliol de éster) se puede sintetizar por medio de un método bien conocido. Es decir, el poli(poliol de éster) se obtiene permitiendo la reacción del poli(ácido básico) y/o su éster con un poliol en una atmósfera de gas inerte a una temperatura de 160 a 250 °C.

25

El poli(poliol de éster) se puede usar como componente de poliol sin procesado posterior. Además, del poli(poliol de éster de uretano) se produce sometiendo el poli(poliol de éster) a una reacción de estiramiento de cadena con poliisocianato, que después se puede usar como componente de poliol. Además, el poli(poliol de éster) de peso molecular elevado se produce a través de la reacción de condensación del poli(poliol de éster), que después se puede usar como componente de poliol. Cuando se somete el poli(poliol de éster) a una reacción de estiramiento de cadena o reacción de condensación y, de este modo, su peso molecular aumenta, se pueden obtener adhesivos con diversas propiedades físicas. Cuando se usa el poli(poliol de éster) como componente de poliol sin procesado posterior, su peso molecular medio expresado en número es preferentemente de al menos 500 pero menor de 3000, por ejemplo.

30

35

Preferentemente, se aplica un adhesivo de base de poliuretano de tipo reacción de dos componentes a una película de material de base tras añadir un disolvente orgánico al componente de poliisocianato y un componente de poliol para realizar un ajuste de forma que la concentración del contenido de sólidos esté dentro del intervalo de un 0,5 a un 50 % en peso. Los ejemplos preferidos del disolvente orgánico a usar en la presente memoria incluyen: ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo, etc.; cetonas, tales como etil metil cetona, isobutil metil cetona, ciclohexanona, etc.; e hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno, etc. Cuando estos disolventes orgánicos contienen una cantidad grande de humedad, disminuye la resistencia de adhesivo entre el material de base y la capa de barrera frente a gases que se disponen con la capa de adhesivo (T) que se interpone entre ellos. El contenido (relación en peso) de humedad que está presente en el disolvente orgánico es preferentemente de 3000 ppm o menos, más preferentemente de 2000 ppm o menos y aún más preferentemente de 1000 ppm o menos. Con el fin de reducir la cantidad de humedad que está presente en el disolvente orgánico, es preferible usar un disolvente orgánico cuyo contenido inicial de humedad sea menor y además, se llevan a cabo operaciones de manera tal que se evite que el disolvente, la solución, y la capa de barrera frente a gases entren en contacto con el aire en la medida de lo posible. Por ejemplo, es preferible emplear métodos que, por ejemplo, usen un dispositivo que sea de tipo cerrado y que se pueda operar desde el exterior, minimizando el número de veces y el período de tiempo de contacto con el aire, o sellando una abertura con nitrógeno.

40

45

50

55

Cuando la humedad presente en el disolvente orgánico supera 3000 ppm, la capa adhesiva (T) tiende a volverse inhomogénea. Con el fin de unir un material de base y una capa de barrera frente a gases firmemente una a la otra con la capa adhesiva (T) que se interpone entre ellos, es importante que la capa adhesiva (T) sea homogénea. Los inventores han encontrado que la homogeneidad de la capa adhesiva (T) se podría evaluar en términos de variaciones del valor de turbidez del producto en forma de capas de barrera frente a gases. El valor de turbidez se mide por medio del método descrito en los Ejemplos, y después se determina la desviación típica. Cuando el valor que es tres veces la desviación típica está dentro del intervalo de 0, a 2,0, la adhesividad anteriormente mencionada es elevada. Este valor está más preferentemente dentro del intervalo de 0 a 1,5, más preferentemente dentro del intervalo de 0 a 1,0.

60

65

La resistencia del producto en forma de capas de barrera frente a gases se puede mejorar aumentando el espesor de la capa de adhesivo (T). No obstante, cuando el espesor aumenta de forma excesiva, el aspecto se deteriora. Preferentemente, el espesor de la capa de adhesivo (T) está dentro del intervalo de 0,04 μm a 0,18 μm . Esta configuración puede evitar el deterioro de la propiedad de barrera frente a gases y el aspecto cuando el producto en

El producto en forma de capas de la presente invención puede incluir una sustancia inorgánica (en lo sucesivo también denominada "capa inorgánica") entre el material de base y la capa de barrera frente a gases. La capa orgánica puede estar formada por una sustancia inorgánica tal como un óxido inorgánico. La capa inorgánica puede estar formada por un método de formación de película en fase de vapor tal como un método de deposición de vapor.

La sustancia inorgánica que forma la capa inorgánica debería ser una que tenga una propiedad de barrera frente a gases con respecto a oxígeno, vapor de agua, etc. Preferentemente, tiene transparencia. La capa inorgánica se puede formar usando un óxido inorgánico tal como óxido de aluminio, óxido de silicio, oxinitruro de silicio, óxido de magnesio, óxido de estaño o una de sus mezclas, por ejemplo. Entre ellos, se puede usar preferentemente óxido de aluminio, óxido de silicio y óxido de magnesio, ya que tienen una excelente propiedad de barrera con respecto a gases tales como oxígeno, vapor de agua, etc.

El espesor preferido de la capa inorgánica varía dependiendo del tipo de óxido inorgánico que forma la capa inorgánica pero generalmente está dentro del intervalo de 2 nm a 500 nm. Se escoge el espesor que permite que el producto en forma de capas de barrera frente a gases tenga excelente propiedad de barrera frente a gases y propiedad mecánica en este intervalo. Cuando el espesor de la capa inorgánica es menor de 2 nm, la capa inorgánica no tiene reproducibilidad a la hora de exhibir la propiedad de barrera con respecto a los gases tales como oxígeno y vapor de agua, y no exhibe una propiedad de barrera frente a gases satisfactoria en algunos casos. En el caso donde el espesor de la capa inorgánica supere 500 nm, la propiedad de barrera frente a gases tiende a deteriorarse cuando el producto en forma de capas de barrera frente a gases se estira o se pliega. Por consiguiente, el espesor de la capa inorgánica está preferentemente dentro del intervalo de 5 a 200 nm, más preferentemente dentro del intervalo de 10 a 100 nm.

Se puede formar una capa inorgánica por medio de deposición del óxido inorgánico sobre un material de base. Los ejemplos del método de formación incluyen un método de deposición de vapor a vacío, un método de metalizado por bombardeo, un método de metalizado iónico, un método de deposición química de vapor (CVD), etc. Entre ellos, el método de deposición química de vapor se puede usar de forma preferida, a la vista de la productividad. Un método preferido de calentamiento que se emplea para llevar a cabo la deposición de vapor a vacío es uno de un método de calentamiento por rayos de electrones, un método de calentamiento por resistencia y un método de calentamiento por inducción. Con el fin de mejorar la adhesividad entre la capa inorgánica y el material de base así como también la densidad de la capa inorgánica, se puede llevar a cabo la deposición de vapor usando un método asistido por plasma o el método asistido por haz de iones. Con el fin de mejorar la transparencia de la capa inorgánica, se puede emplear el método de deposición de vapor reactivo donde, por ejemplo, se insufla gas de oxígeno para provocar la reacción para la deposición de la capa.

La estructura fina de la capa de barrera frente a gases no está particularmente limitada. No obstante, es preferible que la capa de barrera frente a gases tenga la estructura fina que se describe a continuación, porque en ese caso, se puede obtener una excelente propiedad de barrera frente a gases y se puede evitar que la propiedad de barrera frente a gases se deteriore cuando se estira el producto en forma de capas de barrera frente a gases. Una estructura fina preferida es una estructura de mar-isla que consiste en una fase de mar (P) y una fase isla (Q). La fase de isla (Q) es una región donde la proporción del producto condensado e hidrolizado del compuesto (L) es más elevada en comparación con la fase de mar (P).

Preferentemente, la fase de mar (P) y la fase de isla (Q) tienen cada una de ellas una estructura fina. Por ejemplo, la fase de mar (P) puede tener además una estructura de mar-isla que consiste en una fase de mar (P1) que está formada principalmente por un producto neutralizado de un polímero que contiene ácido carboxílico, y una fase de isla (P2) que está formada principalmente por un producto condensado e hidrolizado del compuesto (L). Además, la fase de isla (Q) además puede tener una estructura de mar-isla que consiste en una fase de mar (Q1) que está formada principalmente por un producto neutralizado de un polímero que contiene ácido carboxílico, y una fase de isla (Q2) que está formado principalmente por un producto condensado e hidrolizado del compuesto (L). Preferentemente, la relación (relación en volumen) de [la fase de isla (Q2) / la fase de mar (Q1)] en la fase de isla (Q) es mayor que la de [la fase de isla (P2) / la fase de mar (P1)] en la fase de mar (P). El diámetro de la fase de isla (Q) está preferentemente dentro del intervalo de 30 nm a 1200 nm, más preferentemente dentro del intervalo de 50 a 500 nm, y más preferentemente dentro del intervalo de 50 nm a 400 nm. Los diámetros de la fase de isla (P2) y la fase de isla (Q2) son preferentemente de 50 nm o más cortos, más preferentemente de 30 nm o más cortos, y más preferentemente de 20 nm o más cortos.

Con el fin de obtener una estructura tal como la mencionada anteriormente, es necesario que la condensación por hidrólisis apropiada del compuesto (L) tenga lugar antes de la reacción de reticulación entre el compuesto (L) y un polímero que contiene ácido carboxílico. Por tanto, es posible emplear los siguientes métodos: usar un compuesto específico (L) junto con el polímero que contiene ácido carboxílico en una relación apropiada: permitir que el compuesto (L) se someta a condensación por hidrólisis antes de la mezcla con el polímero que contiene ácido carboxílico; y usar un catalizador de condensación-hidrólisis apropiado, por ejemplo.

Además del material de base y la capa de barrera frente a gases, el producto en forma de capas de barrera frente a gases de la presente invención también puede incluir otra capa (por ejemplo, una película de resina termoplástica o papel). Con la adición de dicha capa, se puede proporcionar al producto en forma de capas de barrera frente a gases una propiedad de termo-sellado o se le puede dotar de propiedades dinámicas.

Los ejemplos específicos del producto en forma de capas de barrera frente a gases de la presente invención en el caso de usar una película de resina termoplástica o papel (una capa) para el material de base se indican en la continuación. En los siguientes ejemplos específicos, con el fin de simplificar la descripción, el término "película (capa)" se puede omitir y únicamente se indican sus materiales en algunos casos.

Los ejemplos de estructura del producto en forma de capas de barrera frente a gases de acuerdo con la presente invención incluyen: capa de barrera frente a gases / poliéster / poliamida / poliolefina, capa de barrera frente a gases / poliéster / capa de barrera frente a gases / poliamida / poliolefina, poliéster / capa de barrera frente a gases / poliamida / poliolefina, capa de barrera frente a gases / poliamida / poliéster / poliolefina, capa de barrera frente a gases / poliamida / capa de barrera frente a gases / poliéster / poliolefina, poliamida / capa de barrera frente a gases / poliolefina, capa de barrera frente a gases / poliolefina / poliamida / poliolefina, capa de barrera frente a gases / poliolefina / capa de barrera frente a gases / poliamida / poliolefina, poliolefina / capa de barrera frente a gases / poliamida / poliolefina, capa de barrera frente a gases / poliolefina / poliolefina, capa de barrera frente a gases / poliolefina / capa de barrera frente a gases / poliéster / poliolefina, capa de barrera frente a gases / poliéster / capa de barrera frente a gases / poliolefina, poliéster / capa de barrera frente a gases / poliolefina, capa de barrera frente a gases / poliolefina, capa de barrera frente a gases / poliamida / capa de barrera frente a gases / poliolefina, poliamida / capa de barrera frente a gases / poliolefina, poliamida / capa de barrera frente a gases / poliéster / papel, capa de barrera frente a gases / poliamida / papel, capa de barrera frente a gases / poliolefina, papel, capa de polietileno (PE) / capa de papel / capa de PE / capa de barrera frente a gases / capa de poli(tereftalato de etileno) (PET), capa de polietileno (PE) / capa de papel / capa de PE / capa de barrera frente a gases / capa de poliamida / capa de PE, capa de PE / capa de papel / capa de PE / capa de barrera frente a gases / PE, capa de papel / capa de PE / capa de barrera frente a gases / capa de PET / capa de PE, capa de PE / capa de papel / capa de barrera frente a gases / capa de PE, capa de papel / capa de barrera frente a gases / capa de PET / capa de PE, capa de PE / capa de papel / capa de PE / capa de barrera frente a gases / capa de PE / capa polimérica que contiene grupo hidroxilo, capa de PE / capa de papel, / capa de PE / capa de barrera frente a gases / capa de papel / capa de poliamida, capa de PE / capa de papel / capa de PE / capa de barrera frente a gases / capa de PE / capa de poliéster, etc. Desde el punto de vista de propiedad de termo-sellado y propiedad dinámica del producto en forma de capas de barrera frente a gases, es preferido polipropileno o polietileno como poliolefina, se prefiere poli(tereftalato de olefina (PET) como poliéster, y se prefiere nailon 6 como poliamida. Además, se prefiere un copolímero de etileno-alcohol vinílico como polímero que contiene el grupo hidroxilo. Se puede proporcionar otra capa, por ejemplo, una capa de un adhesivo o una capa de revestimiento de fijación entre las respectivas capas, según se requiera.

El medio de envase de la presente invención se produce usando el producto en forma de capas de barrera frente a gases de la presente invención anterior. Este medio de envasado es aplicable a diversos usos. Este medio de envasado se usa preferentemente para el uso donde se requiere una barrera frente a gas tal como gas de oxígeno. Por ejemplo, el medio de envasado de la presente invención se usa preferentemente como medio de envasado para un alimento sometido a retorta. Además, cuando se usa el material de base que contiene una capa de papel, se puede obtener un recipiente de papel.

Método de Producción del Producto en Forma de Capas de Barrera Frente a Gases

Posteriormente, se describe el método para producir un producto en forma de capas de barrera frente a gases de la presente invención. De acuerdo con este método, se puede fabricar fácilmente el producto en forma de capas de barrera frente a gases. Los materiales a usar en el método de producción de la presente invención y la estructura del producto en forma de capas son los mismos que los descritos con anterioridad. Además, las mismas descripciones pueden no repetirse en algunos casos.

En el método de producción de la presente invención, en primer lugar, se forma una capa formada por una composición sobre el material de base (el primer proceso). La composición contiene: un producto condensado e hidrolizado de al menos un compuesto (L) que contiene un átomo metálico al cual se ha unido al menos un grupo característicos seleccionado entre un átomo de halógeno y un grupo alcoxi; y un polímero (un polímero que contiene

un ácido carboxílico) que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo de anhídrido carboxílico. El primer proceso se puede llevar a cabo, por ejemplo, a través de: un proceso de preparación de una solución (S) que incluye un polímero que contiene un ácido carboxílico y al menos un compuesto que contiene un elemento metálico seleccionado entre el compuesto (L), un hidrolizado parcial del compuesto (L), un hidrolizado total del compuesto (L), un producto condensado e hidrolizado del compuesto (L) y un producto obtenido a través de la condensación de una parte de un hidrolizado total del compuesto (L); y un proceso de formación de la capa que contiene los componentes anteriormente mencionados por medio de aplicación de la solución (S) al material de base y después secado. La solución (S) se puede secar por medio de retirada del disolvente presente en la solución (S).

Cuando el polímero que contiene ácido carboxílico y el compuesto (L) que no se ha sometido a condensación de hidrólisis se mezclan juntos, pueden reaccionar uno con el otro, lo cual dificulta la aplicación de la solución (S). Además, es preferible que el primer proceso incluya: un proceso de formación de un producto condensado e hidrolizado del compuesto (L); un proceso de preparación de la solución (S) que contiene el producto condensado e hidrolizado y un polímero que contiene ácido carboxílico; y un proceso de formación de una capa de barrera frente a gases por medio de aplicación de la solución (S) al material de base y después secado.

Un grupo orgánico que tiene al menos un grupo característico seleccionado entre un átomo de halógeno, un grupo mercapto y un grupo hidroxilo se puede unir al átomo metálico del compuesto (L). Es decir, el compuesto (L) puede contener el compuesto (L') descrito con anterioridad. El uso del compuesto (L') posibilita la obtención de un producto en forma de capas que tiene un aspecto superficial particularmente bueno.

En el polímero que contiene ácido carboxílico que está presente en la solución (S), como se ha descrito anteriormente, una parte (por ejemplo, de un 0,1 a un 10 % en moles) de los grupos -COO- del grupo funcional (F) se ha neutralizado con iones univalentes.

A continuación, la capa formada sobre el material de base se pone en contacto con una solución que contiene iones metálicos con una valencia de dos o más (el segundo proceso; en lo sucesivo este proceso también se puede denominar como "proceso de ionización" en algunos casos). Al menos una parte de los grupos funcionales (F) (ácido carboxílico y/o anhídrido carboxílico) presentes en el polímero que contiene ácido carboxílico en la capa se neutraliza con iones metálicos divalentes a través del segundo proceso. En este caso, la proporción (grado de ionización) de los grupos funcionales que se neutralizan con los iones metálicos divalentes se puede ajustar modificando las condiciones tales como temperatura de la solución que contiene los iones metálicos, la concentración del ión metálico y el período de tiempo de inmersión de la capa en la solución que contiene los iones metálicos.

El segundo proceso se puede llevar a cabo por medio de pulverización de la solución que contiene los iones metálicos con una valencia de dos o más sobre la capa que se ha formado, o inmersión tanto del material de base como de la capa formada sobre el material de base en la solución que contiene los iones metálicos con una valencia de dos o más, por ejemplo.

A continuación, el producto en forma de capas obtenido antes del proceso de ionización se puede denominar como "producto en forma de capas (A)" mientras que el producto en forma de capas obtenido tras el proceso de ionización se puede denominar como "producto en forma de capas (B)" en algunos casos.

A continuación, al menos un compuesto que contiene un elemento metálico seleccionado entre el compuesto (L), un hidrolizado parcial del compuesto (L), un hidrolizado total del compuesto (L), un producto condensado e hidrolizado parcial del compuesto (L), y un producto obtenido a través de condensación de una parte del hidrolizado total del compuesto (L) pueden denominarse como "componente (L) de compuesto". La solución (S) se puede preparar usando el componente de compuesto (L), un polímero que contiene un ácido carboxílico, y un disolvente. Por ejemplo, se puede emplear un método (1) donde el componente de compuesto (L) se añade a un disolvente donde se ha disuelto el polímero que contiene un ácido carboxílico, que después se mezcla de manera conjunta. Además, también se puede emplear un método (2) donde el compuesto (A) que es un componente de compuesto (L) se añade a un disolvente donde se ha disuelto un polímero que contiene un ácido carboxílico, y posteriormente se añade al mismo el componente de compuesto (L), que después se mezcla de forma conjunta. Además, también se emplea un método (3) donde se prepara un oligómero (un tipo de producto condensado e hidrolizado) a partir del componente de compuesto (L) en la presencia de un disolvente o en ausencia de disolvente, y después se mezcla una solución en la cual se ha disuelto un polímero que contiene un ácido carboxílico con el oligómero. El componente de compuesto (L) y su oligómero se pueden añadir al disolvente de forma individual o se pueden añadir a un disolvente en forma de una solución donde se hayan disuelto.

Por medio del uso del método de preparación (3) anteriormente mencionado como método de preparación de la solución (S), se obtienen un producto en forma de capas de barrera frente a gases que tiene una propiedad de barrera frente a gases particularmente elevada. A continuación, el método de preparación (3) se describe de forma adicional con detalle.

El método de preparación (3) incluye: un proceso (St1) de preparación de una solución por medio de disolución de un polímero que contiene ácido carboxílico en un disolvente; un proceso (St2) de preparación de un oligómero por medio de hidrólisis y condensación del componente de compuesto (L) en condiciones específicas; y un proceso (St3) de mezcla de la solución obtenida en el proceso (St1) y el oligómero obtenido en el proceso (St2) juntos.

5 El disolvente que se usa para disolver el polímero que contiene ácido carboxílico en el proceso (St1) puede seleccionarse de acuerdo con el tipo de polímero que contiene ácido carboxílico. Por ejemplo, en el caso del polímero soluble en agua tal como poli(ácido acrílico) y poli(ácido metacrílico), se prefiere agua. En el caso de polímeros tal como un copolímero de isobutileno-anhídrido maleico y copolímero de estireno-anhídrido maleico, es
10 preferible agua que contenga un material alcalino tal como amoníaco, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Además, en el proceso (St1), es posible usar el siguiente material de forma conjunta, con tal de que no impida la disolución del polímero que contiene ácido carboxílico: alcoholes tales como metanol, etanol, etc.; éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano, trioxano, etc.; cetonas tales como acetona, etil metil cetona, etc.; glicoles tales como etilen glicoles, propilen glicol, etc.; derivados de glicol tales como metil celosolve, etil celosolve, n-butil celosolve, etc.;
15 glicerina, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetoxietano, etc.

En el proceso (St2), es preferible que el oligómero se obtenga por medio de hidrólisis y condensación del componente de compuesto (L) en un sistema de reacción que incluye el componente de compuesto (L), un catalizado ácido, agua, y, si fuese necesario, un disolvente orgánico. Específicamente, la técnica que se usa en un
20 método de sol-gel bien conocido resulta aplicable. Cuando se usa el compuesto (L) como componente de compuesto (L), se puede obtener un producto en forma de capas de barrera frente a gases con una propiedad de barrera frente a gases más mejorada.

El catalizador ácido que se usa en el proceso (St2) puede ser un catalizador ácido bien conocido. Sus ejemplos incluyen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido p-toluensulfónico, ácido benzoico, ácido acético, ácido láctico, ácido butanoico, ácido carbónico, ácido oxálico, ácido maleico, etc. Entre ellos, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido láctico y ácido butanoico son particularmente preferidos. Una cantidad preferida del catalizador ácido a usar varía dependiendo del tipo de catalizador a usar. No obstante, con respecto a 1 mol de átomos metálicos del componente de compuesto (L), la cantidad de catalizador ácido está preferentemente
30 dentro del intervalo de 1×10^{-5} a 10 moles, más preferentemente dentro del intervalo de 1×10^{-4} a 5 moles, y más preferentemente dentro del intervalo de 5×10^{-4} a 1 mol. Cuando la cantidad del catalizador ácido a usar está dentro de este intervalo, se obtiene un producto en forma de capas de barrera frente a gases con excelente propiedad de barrera frente a gases.

La cantidad preferida de agua a usar en el proceso (St2) varía dependiendo del tipo de componente de compuesto (L). No obstante, con respecto a 1 mol del grupo alcoxi o los átomos de halógeno (cuando ambos están presentes de forma conjunta, 1 mol en total) del componente de compuesto (L), la cantidad de agua a usar está preferentemente dentro del intervalo de 0,05 a 10 moles, más preferentemente dentro del intervalo de 0,1 a 4 moles, y más preferentemente dentro del intervalo de 0,2 a 3 moles. Cuando la cantidad de agua a usar está dentro de este
40 intervalo, el producto en forma de capas de barrera frente a gases a obtener tiene una propiedad de barrera frente a gases particularmente excelente. En el proceso (St2), cuando se usa un componente que contiene agua como ácido clorhídrico, es preferible que la cantidad de agua a usar esté determinada en consideración de la cantidad de agua a introducir por el componente.

Además, en el sistema de reacción del proceso (St2), se puede usar un disolvente orgánico si fuese necesario. El disolvente orgánico a usar no está particularmente limitado, con tal de que el componente de compuesto (L) se disuelva en el mismo. Por ejemplo, se pueden usar de manera apropiada alcoholes, tales como metanol, etanol, isopropanol, propanol normal, etc., como disolvente orgánico. Se usa de manera más apropiada un alcohol que tiene una estructura molecular (un componente alcoxi) del mismo tipo que el grupo alcoxi que está presente en el
50 componente de compuesto (L). Específicamente, es preferible metanol con respecto al tetraetoxisilano, mientras que se prefiere etanol con respecto a tetraetoxisilano. La cantidad de disolvente a usar no está particularmente limitada. Preferentemente, no obstante, se permite que la concentración del componente de compuesto (L) sea de un 1 a un 90 % en peso, más preferentemente de un 10 a un 80 % en peso y más preferentemente de un 10 a un 60 % en peso.

En el proceso (St2), la temperatura del sistema de reacción que se emplea cuando se hidroliza y condensa el componente de compuesto (L) en el sistema de reacción no necesariamente se encuentra limitada. No obstante, la temperatura del sistema de reacción está generalmente dentro del intervalo de 2 a 100 °C, preferentemente dentro del intervalo de 4 a 60 °C, y más preferentemente dentro del intervalo de 6 a 50 °C. El tiempo de reacción varía dependiendo de las condiciones de reacción tal como la cantidad y el tipo de catalizador. No obstante, está generalmente dentro del intervalo de 0,01 a 60 horas, preferentemente dentro del intervalo de 0,1 a 12 horas, y más preferentemente dentro del intervalo de 0,1 a 6 horas. La atmósfera del sistema de reacción tampoco se encuentra necesariamente limitada. La atmósfera a emplear en la presente memoria puede ser una atmósfera de aire, una atmósfera de dióxido de carbono, una atmósfera de argón, o una atmósfera de corriente de gas.
65

En el proceso (St2), toda la cantidad del componente de compuesto (L) se puede añadir al sistema de reacción de una vez, o el componente de compuesto (L) se puede añadir al sistema de reacción poco a poco con el tiempo. En ambos casos, es preferible que la cantidad total del componente de compuesto (L) a usar satisfaga el intervalo apropiado anteriormente mencionado. Cuando se prepara el oligómero en el proceso (St2) que se indica en términos del grado de condensación P anteriormente mencionado, es preferible que tenga un grado de condensación de aproximadamente un 25 a un 60 %.

En el proceso (St3), la solución (S) se prepara mezclando el oligómero que procede del componente de compuesto (L) y una solución que incluye un polímero que contiene ácido carboxílico de manera conjunta. Desde el punto de vista de conservación de la estabilidad de la solución (S) y la propiedad de barrera frente a gases del producto en forma de capas de barrera frente a gases a obtener, el pH de la solución (S) está preferentemente dentro del intervalo de 1,0 a 7,0, más preferentemente dentro del intervalo de 1,0 a 6,0, y más preferentemente dentro del intervalo de 1,5 a 4,0.

El pH de la solución (S) se puede ajustar por medio de un método bien conocido. Por ejemplo, se puede ajustar por medio de adición: un compuesto ácido tal como ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido acético, ácido butanoico, sulfato de amonio, etc.; y un compuesto básico tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, trimetilamina, piridina, carbonato de sodio, acetato de sodio, etc. En este caso, cuando se usa un compuesto básico que introduce iones positivos univalentes en la solución, se puede obtener un efecto de que una parte del grupo carboxilo y/o grupo de anhídrido carboxílico del polímero que contiene ácido carboxílico se pueda neutralización por medio de los iones univalentes.

El estado de la solución (S) que se prepara en el proceso (St3) cambia con el paso del tiempo y finalmente la solución (S) se vuelve una composición de gel. El período de tiempo requerido para que la solución (S) adquiera un estado de gel depende de la composición de la solución (S). Con el fin de aplicar la solución (S) de forma estacionaria al material de base, es preferible que la solución (S) sea una cuya viscosidad sea estable durante un período de tiempo y después aumente de forma gradual. Preferentemente, la composición de la solución (S) se ajusta de forma que su viscosidad medida con un viscosímetro de Brookfield (un viscosímetro de tipo-B: 60 rpm) sea de $1 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o menos (más preferentemente, $0,5 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o menos, y de forma particularmente preferida de $0,2 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o menos) incluso una vez que se dejado la solución (S) en reposo a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durante dos días, tomando como punto de referencia el momento donde se ha añadido toda la cantidad de componente de compuesto (L). Además, es más preferible que la composición de la solución (S) se ajuste de forma que su viscosidad sea de $1 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o menos (más preferentemente de $0,1 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o menos, y de forma particularmente preferida de $0,05 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o menos) incluso una vez que se ha dejado la solución (S) en reposo a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durante diez días. Más preferentemente, la composición de la solución (S) se ajusta de forma que su viscosidad sea de $1 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o menos (más preferentemente, $0,1 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o menos, y de forma particularmente preferida $0,05 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o menos) incluso una vez que se ha dejado la solución (S) en reposo a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ durante diez días. Cuando la viscosidad de la solución (S) está dentro de los intervalos anteriormente mencionados, la solución (S) es excelente en cuanto a estabilidad de almacenamiento y el producto en forma de capas de barrera frente a gases a obtener tiene una propiedad de barrera frente a gases mejorada en muchos casos.

Con el fin de ajustar la composición de forma que la viscosidad de la solución (S) esté en los intervalos anteriormente mencionados, los métodos que se pueden emplear en este caso son, por ejemplo, ajustar la concentración del contenido de sólidos, ajustar el pH y añadir un modificador de viscosidad tal como carboximetil celulosa, almidón, bentonita, goma de tragacanto, estearato, alginato, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, etc.

Con el fin de facilitar la aplicación de la solución (S) al material de base, se puede añadir uniformemente un disolvente orgánico que se puede mezclar con la solución (S), dentro del intervalo donde la estabilidad de la solución (S) no se vea impedida. Los ejemplos de disolvente orgánico que se puede añadir incluyen: alcoholes inferiores tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, etc.; éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano, trioxano, etc.; cetonas tales como acetona, etil metil cetona, metil vinil cetona, isopropil metil cetona, etc.; glicoles tales como etilen glicol, propilen glicol, etc.; derivados de glicol tales como metil celosolve, etil celosolve, n-butil celosolve, etc.; glicerina; acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetoxietano, etc.

Dentro del intervalo en el cual los efectos de la presente invención no se vean impedidos, la solución (S) también puede incluir, si se desea: una sal metálica-ácido inorgánico tal como carbonato, hidrocloreuro, nitrato, hidrogeno carbonato, sulfato, hidrogeno sulfato, fosfato, borato, aluminato, etc.; una sal metálica-ácido orgánico tal como oxalato, acetato, tartrato, estearato, etc.; un complejo metálico tal como un complejo metálico de acetilacetato como acetilacetato de aluminio, un complejo metálico de ciclopentadienilo como titanoceno, un complejo metálico ciano, etc.; un compuesto de arcilla en forma de capas, un agente de reticulación, los polioalcoholes anteriormente mencionados, compuestos de elevado peso molecular diferentes de esos, un plastificante, un antioxidantes, un absorbedor de luz ultravioleta, un retardador de llama, etc. La solución (S) también puede incluir un polvo fino del óxido metálico producido por medio de hidrólisis y condensación del alcóxido metálico anteriormente mencionado por medio de un proceso en húmedo; un polvo fino del óxido metálico producido por medio de hidrólisis, condensación o combustión del alcóxido metálico por medio de un proceso en seco; o polvo de sílice fino preparado a partir de vidrio de agua, por ejemplo.

Con respecto a la cantidad de polialcoholes a añadir a la solución (S), la relación en peso del polímero que contiene ácido carboxílico / los polialcoholes está preferentemente dentro del intervalo de 10 / 90 a 99,5 / 0,5. La relación en peso está más preferentemente dentro del intervalo de 30 / 70 a 99 / 1, más preferentemente 50 / 50 a 99 / 1, y del modo más preferido de 70 / 30 a 98 / 2.

5 La solución (S) preparada en el proceso (St3) se aplica a al menos una superficie del material de base. Antes de la aplicación de la solución (S), la superficie del material de base se puede tratar con un agente de revestimiento de fijación bien conocido, o se puede aplicar un adhesivo bien conocido a la superficie del material de base. El método de aplicación de la solución (S) al material de base no está particularmente limitado y se puede emplear un método bien conocido. Los ejemplos preferidos del método incluyen un método de colada, un método de inmersión, un método de revestimiento con rodillos, un método de revestimiento por fotograbado, un método de impresión por serigrafía, un método de revestimiento inverso, un método de revestimiento por pulverización, un método de revestimiento con estuche, un método de revestimiento por boquilla, un método de revestimiento con barra de dosificación, un método de revestimiento con reparación en cámara, un método de revestimiento con cortina, etc.

15 Tras la aplicación de la solución (S) al material de base, se retira el disolvente presente en la solución (S) y, de este modo, se obtiene un producto en forma de capas (un producto en forma de capas (A)) en estado antes de experimentar el proceso de ionización. El método de retirada de los disolventes no está particularmente limitado y por tanto se puede usar un método bien conocido. Específicamente, los métodos tal como método de secado al aire caliente, método de contacto con rodillo caliente, método de calentamiento infrarrojo, método de calentamiento con microondas, etc. se pueden usar de forma individual o en combinación. La temperatura de secado no está particularmente limitada con tal de que sea menor que la temperatura de comienzo de flujo del material de base en al menos 15 a 20 °C y también es menor que la temperatura de comienzo de la descomposición térmica del polímero que contiene ácido carboxílico en al menos 15 a 20 °C. La temperatura de secado está preferentemente dentro del intervalo de 80 °C a 200 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 100 a 180 °C, y más preferentemente dentro del intervalo de 110 a 180 °C. El disolvente se puede retirar bajo presión normal o a presión reducida.

20 El producto en forma de capas (A) obtenidos a través del proceso anteriormente mencionado se pone en contacto con una solución (en lo sucesivo también denominada como "solución (MI) en algunos casos) que contiene iones metálicos con una valencia de dos o más (proceso de ionización). De este modo, se obtiene el producto en forma de capas de barrera frente a gases de la presente invención. El proceso de ionización se puede llevar a cabo en cualquier etapa, con tal de que los efectos de la presente invención no se vean impedidos. El proceso de ionización se puede llevar a cabo antes o después de procesar el producto en forma de capas para dar lugar a una forma de material envasado, o después de llenar el material de envasado con los contenidos y después se sella, por ejemplo.

30 Se puede preparar la solución (MI) por medio de disolución, en un disolvente, un compuesto (un compuesto de metal polivalente) que libera iones metálicos con una valencia de dos o más tras la disolución. El disolvente a usar para preparar la solución (MI) es agua de manera deseable, pero puede ser una mezcla de agua y un disolvente orgánico que se puede mezclar con agua. Los ejemplos de dicho disolvente incluyen disolventes orgánicos de: alcoholes inferiores tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, etc.; éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano, trioxano, etc.; cetonas tales como acetona, etil metil cetona, metil vinil cetona, isopropil metil cetona, etc.; glicoles tales como etilen glicol, propilen glicol, etc.; derivados de glicol tales como metil celosolve, etil celosolve, n-butil celosolve, etc.; glicerina; acetonitrilo; dimetilformamida; dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetoxietano, etc.

45 El compuesto de metal polivalente a usar en la presente memoria puede ser un compuesto que libera iones metálicos (es decir, iones metálicos con una valencia de dos o más) descritos como ejemplos con respecto a un producto en forma de capas de barrera frente a gases de la presente invención. Sus ejemplos incluyen: acetato de calcio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, cloruro de calcio, nitrato de calcio, carbonato de calcio, acetato de magnesio, hidróxido de magnesio, cloruro de magnesio, carbonato de magnesio, acetato de hierro (II), cloruro de hierro (II), acetato de hierro (III), cloruro de hierro (III), acetato de cinc, cloruro de cinc, acetato de cobre (II), acetato de cobre (III), acetato de plomo, acetato de mercurio (II), acetato de bario, acetato de circonio, cloruro de bario, sulfato de bario, sulfato de níquel, sulfato de plomo, cloruro de circonio, nitrato de circonio, sulfato de aluminio, alum de potasio (KA1 (SO₄)₂), sulfato de titanio (IV), etc. Solo uno de los compuestos de metal polivalentes se puede usar o se pueden usar dos o más de ellos en combinación. Los ejemplos preferidos del compuesto de metal polivalente incluyen acetato de calcio, hidróxido de calcio, acetato de magnesio, acetato de cinc y acetato de bario. Estos compuestos de metal polivalente se pueden usar en forma de un hidrato.

50 La concentración del compuesto de metal polivalente en la solución (MI) no está particularmente limitada. No obstante, está preferentemente dentro del intervalo de 5 z 10⁻⁴ % en peso a 50 % en peso, más preferentemente dentro del intervalo de 1 x 10⁻² % en peso a 30 % en peso, y más preferentemente dentro del intervalo de 1 % en peso a 20 % en peso.

65 Cuando se pone en contacto el producto en forma de capas (A) con la solución (MI), la temperatura de la solución (MI) no está particularmente limitada. No obstante, cuanto más elevada es la temperatura, más elevada es la velocidad de ionización del polímero que contiene un grupo carboxilo. La temperatura preferida está, por ejemplo,

dentro del intervalo de 30 a 140 °C. La temperatura está preferentemente dentro del intervalo de 40 °C a 120 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 50 °C a 100 °C.

De manera deseable, el producto en forma de capas (A) se pone en contacto con la solución (MI), y el disolvente que ha quedado sobre el producto en forma de capas se retira. El método de retirada del disolvente no está particularmente limitado. Se puede usar un método bien conocido. Específicamente, se puede usar técnicas de secado tales como un método de secado por aire caliente, un método de contacto con rodillo caliente, un método de calentamiento por infrarrojos, un método de calentamiento por microondas, etc, de forma individual o se pueden usar dos o más de ellos en combinación. La temperatura a la cual se retira el disolvente no está particularmente limitada con tal de que sea menor que la temperatura de comienzo de flujo del material de base en al menos 15 a 20 °C y también sea menor que la temperatura de comienzo de la descomposición térmica del polímero que contiene ácido carboxílico en al menos 15 a 20 °C. La temperatura de secado está preferentemente dentro del intervalo de 40 °C a 200 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 40 a 150 °C, y más preferentemente dentro del intervalo de 40 a 100 °C. El disolvente se puede retirar bajo presión normal o a presión reducida.

Con el fin de no impedir el aspecto de la superficie del producto en forma de capas de barrera frente a gases, es preferible que el compuesto de metal polivalente superfluo que se ha adherido a la superficie del producto en forma de capas se retire antes o después de retirar el disolvente. Un método preferido de retirada del compuesto de metal polivalente es lavado usando un disolvente donde el compuesto de metal polivalente se disuelve. Un disolvente que se puede usar para la solución (MI) se puede emplear como el disolvente donde se disuelve el compuesto de metal polivalente. Es preferible usar el mismo disolvente que la solución (MI).

El método de producción de la presente invención además puede incluir un proceso de tratamiento térmico de la capa formada en el primer proceso a una temperatura de 120 a 140 °C, tras un primer proceso y antes y/o después del segundo proceso. En otras palabras, el producto en forma de capas (A) y (B) se puede tratar térmicamente. El tratamiento térmico se puede llevar a cabo en cualquier etapa una vez que se ha retirado sustancialmente la solución (S) que se ha aplicado. No obstante, cuando el producto en forma de capas (es decir, el producto en forma de capas (A)) se trata térmicamente antes de ser sometido al proceso de ionización, se obtiene un producto en forma de capas de barrera frente a gases con buen aspecto superficial. La temperatura que se emplea para el tratamiento térmico está preferentemente dentro del intervalo de 120 °C a 140 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 130 °C a 230 °C, y más preferentemente dentro del intervalo de 150 °C a 210 °C. El tratamiento térmico se puede llevar a cabo al aire, en una atmósfera de nitrógeno, atmósfera de argón, etc.

En el método de producción de la presente invención, el producto en forma de capas (A) o (B) se puede irradiar con rayos ultravioletas. La radiación ultravioleta se puede llevar a cabo en cualquier momento después de haber retirado sustancialmente el disolvente de la solución (S) que se ha aplicado. El método de la irradiación ultravioleta no está particularmente limitado. Se puede usar en este caso un método bien conocido. Las longitudes de onda de los rayos ultravioletas que se usa para la irradiación están preferentemente dentro del intervalo de 170 a 250 nm, más preferentemente dentro del intervalo de 170 a 190 nm y/o dentro del intervalo de 230 a 250 nm. Además, en lugar de la radiación ultravioleta, la irradiación se puede llevar a cabo con rayos radiales tales como rayos de electrones, rayos gamma, etc.

Se puede llevar a cabo solo cualquiera de tratamiento térmico e irradiación ultravioleta, o se pueden emplear ambos juntos. Cuando se lleva/n a cabo el tratamiento térmico y/o la irradiación ultravioleta, el producto en forma de capas puede exhibir una propiedad mejorada de barrera frente a gases en algunos casos.

Cuando se somete la superficie del material de base a un tratamiento (un tratamiento a llevar a cabo usando un agente de revestimiento de fijación, o la aplicación de un adhesivo) antes de la aplicación de la solución (S) con el fin de disponer la capa adhesiva (T) entre el material de base y la capa de barrera frente a gases, es preferible llevar a cabo el proceso de maduración donde el material al cual se ha aplicado la solución (S) se deja en reposo a temperatura relativamente baja durante un período de tiempo largo, antes del primer proceso (la aplicación de la solución (S)) pero después del tratamiento térmico anteriormente mencionado y el segundo proceso (el proceso de ionización). La temperatura que se emplea para el proceso de maduración es preferentemente de 30 a 200 °C, más preferentemente de 30 a 150 °C, y más preferentemente de 30 a 120 °C. El período de tiempo para el cual se lleva a cabo el proceso de maduración está preferentemente dentro del intervalo de 0,5 a 10 días, más preferentemente dentro del intervalo de 1 a 7 días, y más preferentemente de 1 a 5 días. Cuando se lleva a cabo dicho proceso de maduración, la adhesividad entre el material de base y la capa de barrera frente a gases mejora más. Es preferible que el tratamiento térmico anteriormente mencionado (el tratamiento térmico a 120 °C y 240 °C) se lleve a cabo de forma adicional después de este proceso de maduración.

El producto en forma de capas de barrera frente a gases de la presente invención tiene una propiedad de barrera excelente con respecto a gases tales como oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono, nitrógeno, etc. Puede mantener una excelente propiedad de barrera hasta cierto alcance bajo una condición de humedad elevada o una vez que se ha sometido a una condición de plegado. Además, incluso después de someter a proceso de retorta, exhibe una propiedad de barrera frente a gases excelente. De esta forma, el producto en forma de capas de barrera frente a gases de la presente invención tiene una buena propiedad de barrera frente a gases que no depende de las

condiciones ambientales tales como humedad, y exhiba una excelente propiedad de barrera frente a gases incluso después de someter a condiciones de plegado. Por tanto, resulta aplicable para diversos usos. Por ejemplo, el producto en forma de capas de barrera frente a gases de la presente invención es particularmente útil como material de envasado para alimentos (en particular un material de envasado para alimentos sometidos a retorta). El producto en forma de capas de barrera frente a gases de la presente invención también se puede usar como material para el envasado de sustancias químicas tales como sustancias químicas agrícolas y medicinas, materiales industriales tales como materiales de precisión, prendas de ropa, etc.

Ejemplos

El Ejemplo 6 no es un ejemplo de acuerdo con la presente invención

A continuación, la presente invención se describe de forma adicional con detalle usando los ejemplos. La presente invención, no obstante, no está limitada por los ejemplos.

Las mediciones y evaluaciones que se llevaron a cabo en los siguientes ejemplos se realizaron por medio de los métodos siguientes (1) a (8). Algunas de las abreviaturas que se usan en la siguiente memoria descriptiva sobre métodos de medición y métodos de evaluación se pueden describir a continuación. Los resultados de las mediciones y los resultados de la evaluación se indican en las tablas que aparecen tras las descripciones de los ejemplos y ejemplos comparativos.

(1) Estabilidad de Almacenamiento (Ejemplos 1 a 21 y Ejemplos Comparativos 1 a 3)

Tras preparar una solución (S) a usar para la formación de una capa de barrera frente a gases (en los ejemplos de la presente invención, tras haber completado la adición del componente de compuesto (L) a una solución acuosa de poli(ácido acrílico), se permitió el reposo a 25 °C durante dos días. Se midió la viscosidad de la solución usando el viscosímetro de Brookfield (un viscosímetro de tipo-B, la velocidad de revolución: 60 rpm) antes y después se permitió el reposo. La velocidad de aumento de la viscosidad se calculó a partir de la viscosidad inicial y la obtenida tras dos días. El método para determinar la estabilidad de almacenamiento de la solución (S) de los Ejemplos 23 a 28 se describe en el Ejemplo 23.

(2) Propiedad de Barrera frente a Oxígeno

Con respecto al producto en forma de capas que tiene una estructura especificada, se midió la velocidad de transmisión de oxígeno usando una sistema de ensayo de velocidad de transmisión de oxígeno ("MOCON OX-TRAN 10/50", fabricado por Modern Controls, Inc.). Específicamente, el producto en forma de capas se ajustó de manera tal que la capa de barrera frente a gases mirase hacia el lado de suministro de oxígeno y OPET (en el ejemplo 11, la otra capa de barrera frente a gases) mirase hacia el lado de gas portador. Entonces, se midió la velocidad de transmisión de oxígeno (unidad: $\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$) en condiciones que incluyeron una temperatura de 20 °C, una presión de oxígeno de 1 atm, y una presión de gas portador de 1 atm. Para la medición, se emplearon tres condiciones de humedad, específicamente, 65 % de HR, 85 % de HR y 95 % de HR. El lado de suministro de oxígeno y el lado de gas portador tuvieron la misma humedad. En los Ejemplos 23 a 28, la medición se llevó a cabo con la humedad ajustada en un 85 % de HR.

(3) Propiedad de Barrera Frente a Gases Después del Procesado de Retorta

Se produjeron productos de dos capas (con un tamaño de 12 cm x 12 cm) que tenían una estructura especificada. Después, se apilaron los dos productos en forma de capas juntos de manera que sus capas de barrera frente a gases mirasen hacia fuera. Posteriormente, se sellaron térmicamente tres lados de los productos en forma de capas a 5 mm de sus bordes. Se vertió agua destilada 80 g entre los dos productos en forma de capas que se habían sellado térmicamente y después se selló térmicamente el cuarto lado restante de la siguiente manera. De este modo, se produjo una bolsa que contenía agua destilada en su interior.

Posteriormente, se sumergió la bolsa en agua corriente o agua sometida a intercambio iónico que llenaba un autoclave, y se llevó a cabo el procesado en retorta de este modo a 120 °C durante 30 minutos. Después del proceso de retorta, se detuvo el calentamiento. En el momento donde la temperatura disminuyó hasta 60 °C, se retiró la bolsa del autoclave. Posteriormente, se permitió el reposo de la bolsa durante una hora en un entorno que tenía una temperatura de 20 °C y una humedad ajustada a un 85 de HR. Después, se cortó la parte que se hubo sellado térmicamente con unas tijeras, y se absorbió el agua que se había adherido a las superficies de los productos en forma de capas de barrera frente a gases presionando ligeramente un papel contra las superficies. Posteriormente, se permitió el reposo de la bolsa durante una semana en un entorno que tenía una temperatura de 20 °C y una humedad ajustada a un 85 % de HR. Después, se midió la velocidad de transmisión de oxígeno del producto en forma de capas y, de este modo, se evaluó la propiedad de barrera frente a oxígeno tras el procesado en retorta.

Se midió la velocidad de transmisión de oxígeno usando el sistema de ensayo de velocidad de transmisión de oxígeno ("MOCON OX-TRAN 10/50, fabricado por Modern Controls, Inc.). Específicamente, se ajustó el producto en forma de capas de manera tal que la capa de barrera frente a gases mirase al lado de suministro de oxígeno y PP mirase hacia el lado de gas portador. Después, se midió la velocidad de transmisión de oxígeno (unidad: $\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$) en condiciones que incluían una temperatura de 20 °C, una humedad relativa sobre el lado de suministro de oxígeno de un 85 %, una humedad relativa sobre el lado de gas portador de un 100 %, una presión de oxígeno de 1 atm, y una presión de gas portador de 1 atm. La concentración del metal de calcio presente en el agua corriente usada para el procesado en retorta fue de 15 ppm. Además, se confirmó la ausencia de los átomos metálicos en el agua sometida a intercambio iónico. En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, se llevó a cabo el procesado en retorta usando agua corriente a menos que se especifique lo contrario. La concentración de calcio obtenida en el agua corriente usada en el procesado en retorta fue de 15 ppm.

(4) Resistencia frente a la Tracción y Estiramiento

Se cortó una muestra con un tamaño de 1,5 cm x 1,5 cm del producto en forma de capas producido por medio de evaluación del punto (2) anteriormente mencionado, (2) Propiedad de Barrera Frente a Gases. Con respecto a la muestra, se midieron su resistencia frente a la tracción y el estiramiento por medio de un método que estuvo en conformidad con JIS K7127.

(5) Resistencia de Ruptura de la Bolsa por Caída

Usando la bolsa que se produjo para evaluar el punto anteriormente mencionado, (3) Propiedad de Barrera frente a Oxígeno tras el Procesado de Retorta, se determinó la resistencia de ruptura de la bolsa por caída. Es decir, se sometió una bolsa al mismo procesado en retorta que se llevó a cabo para la evaluación del punto (3) anteriormente mencionado. Posteriormente, se retiró la bolsa del autoclave y se permitió el reposo durante una hora en un entorno que tenía una temperatura de 20 °C y una humedad ajustada a un 85 % de HR. Esta bolsa se elevó a una altura de 1,5 m de manera tal que estuviese en paralelo con la superficie del suelo y después se dejó caer. La bolsa se dejó caer repetidamente hasta que se rompió para permitir la fuga de agua desde el interior. De este modo, se determinó el número de veces que se dejó caer antes de tuviese lugar la fuga de agua. Con respecto a un tipo de producto en forma de capas, se prepararon diez bolsas. La media del número de veces que se dejaron caer las diez bolsas adoptó el valor de resistencia de ruptura de la bolsa por caída.

(6) Aspecto Superficial (Ejemplos 1 a 22 y Ejemplos Comparativos 1 a 3)

Con respecto al producto en forma de capas producido para la evaluación del punto anteriormente mencionado, (2) Propiedad de Barrera Frente a Oxígeno, su transparencia y se condición superficial tal como irregularidades de la capa de barrera frente a gases se observaron de forma visual. Después, se juzgó el caso donde fue transparente y la superficie fue suave como "excelente (AA)", el caso donde fue ligeramente turbio pero prácticamente no tuvo problema y buena condición superficial como "bueno (A)" y el caso donde no fue transparente o la condición superficial no fue buena debido a, por ejemplo, irregularidades provocadas en la superficie se consideró como "pobre (B)".

(7) Grado de Neutralización (Grado de Ionización) del Grupo Carboxilo con Iones Metálicos

Con respecto al producto en forma de capas producido para la evaluación del punto anteriormente mencionado, (2) Propiedad de Barrera Frente a Gases y el producto en forma de capas obtenido tras el procesado en retorta se produjo para la evaluación del punto, (3) Propiedad de Barrera Frente a Gases tras el Procesado de Retorta, el pico de vibración por estiramiento de C=O que estuvo presente en la capa de barrera frente a gases se observó en modo de ATR (reflexión total atenuada) usando un Espectrofotómetro de Infrarrojos de Transformada de Fourier (fabricado por Shimadzu Corporation: 8200 PC). El pico que procedía de la vibración de estiramiento de C=O del grupo carboxilo presente en el polímero que contenía ácido carboxílico antes de la ionización se observó dentro del intervalo de 1600 cm^{-1} a 1850 cm^{-1} . La vibración de estiramiento de C=O del grupo carboxilo tras la ionización se observó dentro del intervalo de 1500 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} . Después, su relación se calculó a partir de las absorbancias máximas en los respectivos intervalos. Posteriormente, se determinó el grado de ionización usando la relación y la curva analítica que se preparó de antemano por medio del método siguiente.

[Preparación de la Curva Analítica]

Se disolvió el poli(ácido acrílico) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 en agua destilada, y se neutralizaron los grupos carboxilo con una cantidad predeterminada de hidróxido de sodio. Se revistió un material de base con una solución acuosa del producto neutralizado de poli(ácido acrílico) obtenido de este modo, de manera tal que la solución acuosa tuviera el mismo espesor que la capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas a someter a medición del grado de ionización. Éste se seco después. El material de base usado en este caso fue una película de PET estirada (fabricada por Toray Industries, Inc.; Lumirror (Nombre Comercial); Espesor: 12 μm ; en lo sucesivo abreviada como "OPET" en algunos casos), cuya superficie se revistió con un agente de revestimiento de fijación de dos componentes (fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.; Takelac 3210

(Nombre Comercial) y Takenate A3072 (Nombre Comercial); en lo sucesivo abreviado como "AC" en algunos casos). De este modo, se produjeron 11 muestras convencionales de los productos en forma de capas (cada uno de los cuales tuvo una estructura de capa formada por un producto neutralizado de poli(ácido acrílico)/AC/OPET). Las 11 muestra convencionales fueron diferentes unas de otras en cuando a grado de neutralización de los grupos carboxilo, variando el grado de neutralización entre 0 y 100 % en moles, en incrementos de 10 % en moles. Con respecto a estas muestras, se midió el espectro de absorción de infrarrojos en el modo de ATR (reflexión total atenuada) usando un Espectrofotómetro de Infrarrojos de Transformada de Fourier (fabricado por Shimadzu Corporation; 8200 PC). Con respecto a los dos picos que correspondían a la vibración por estiramiento de C=O que estuvo presente en la capa formada por el producto neutralizado de poli(ácido acrílico), es decir, el pico observado dentro del intervalo de 1600 cm^{-1} a 1850 cm^{-1} y el pico observado dentro del intervalo de 1500 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , se calculó la relación entre las absorbancias máximas. Después, usando las relaciones calculadas de este modo y los grados de ionización de las respectivas muestras convencionales, se preparó la curva analítica.

15 (8) Contenido de Componente Inorgánico

El contenido de los componentes inorgánicos de la capa de barrera frente a gases obtenida antes del tratamiento de ionización se calcularon por medio del método descrito anteriormente, es decir, el método de cálculo a partir del peso de las materias primas.

20 (9) Evaluación del Cambio de Aspecto a través de Calentamiento (Ejemplos 14 a 21 y Ejemplo Comparativo 3)

Se generó un producto en forma de capas con un tamaño de 10 cm x 10 cm. Después, se fijaron los cuatro lados del producto en forma de capas a un bastidor de madera usando una cinta termo-resistente. El producto en forma de capas fijado al bastidor de madera estuvo en un estado estirado y no suelto. El producto en forma de capas adherido al bastidor de madera se dejó en reposo en un secado de aire caliente cuya temperatura interna fue de 120 °C, durante cinco minutos. Posteriormente, el producto en forma de capas adherido sobre el bastidor de madera se sacó fuera del secador y se dejó en reposo para enfriar a temperatura ambiente durante diez minutos. Posteriormente, se observó el aspecto del producto en forma de capas. Se evaluó el aspecto de acuerdo con las siguientes referencias:

- 30 AA: sin cambio de aspecto en comparación con el observado antes de colocar el producto en forma de capas en el secador de aire caliente;
 A: aspecto pobre que resultó evidente en pocas partes; y
 B: aspecto pobre que resultó evidente de forma parcial o completa.

35 (10) Medición de la Resistencia al Despegado

Se generó el producto en forma de capas que tenía una estructura de capa de PET / capa de AC / capa de barrera / capa adhesiva (1) / capa de nailon / capa adhesiva (2) / capa de polipropileno. Este producto en forma de capas se cortó para tener una anchura de 15 mm. Se midió la resistencia al despegado de tipo T a una velocidad de tracción de 250 mm/min, estando el plano de separación entre la capa de barrera y la capa de adhesivo (1).

(11) Medición del Valor de Turbidez (Ejemplos 14 a 21 y Ejemplo Comparativo 3)

45 Se generó un producto en forma de capas con un tamaño de 10 cm x 10 cm. Con respecto al producto en forma de capas, se escogieron nueve puntos de manera uniforme y se midieron sus valores de turbidez. El equipo usado para medir los valores de turbidez fue HR-100 fabricado por Murakami Color Research Laboratory Co., Ltd. Se midieron los valores de turbidez de acuerdo con el método de medición específico (ASTM D1003-61). Después se calculó la desviación típica a partir de los valores medidos obtenidos en los nueve puntos.

50 (12) Observación de la Estructura Fina de la Capa de Barrera Frente a Gases

Se revistió una sección del producto en forma de capas con una resina epoxi y se produjo una sección muy fina usando un dispositivo (Reichert ULTRACUT-S) fabricado por Leica. Entonces, se observó la sección usando un microscopio electrónico de transmisión (H-800NA) fabricado por Hitachi, Ltd.

55 (13) Estabilidad de Almacenamiento (Ejemplos 23 a 28)

60 Tras preparar la solución (S) a usar para la preparación de la capa de barrera frente a gases, específicamente, tras completar la adición del componente de compuesto (L) a la solución acuosa de poli(ácido acrílico), se permitió el reposo a 25 °C. Entonces, se contó el número de días que habían transcurrido hasta que se detuvo por completo el flujo en la solución.

(14) Aspecto Superficial (Ejemplos 23 a 28)

65 Con respecto al producto en forma de capas generado para evaluar el punto anteriormente mencionado, (2) Propiedad de Barrera frente a Oxígeno, se midió su valor de turbidez de acuerdo con el método JIS K7105 usando

un medidor de turbidez (HR-100; Murakami Color Research Laboratory, Inc.).

El valor de turbidez [(transmitancia de luz difusa/transmitancia de luz total)] x 100] se usa como índice normal para evaluar la transparencia del material. Generalmente, se puede decir que cuanto menor es el valor de turbidez, mayor es la transparencia del material. El nivel del valor de turbidez por debajo del cual se considera que el material es satisfactoriamente transparente no se puede decidir simplemente debido a que el criterio usado para su evaluación varía según los usos. No obstante, cuando el valor de turbidez es de un 3 % o menos, el material se puede usar de manera apropiada incluso para usos en los cuales se requiere considerablemente transparencia elevada.

10 Ejemplo 1

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 en agua destilada. Posteriormente, se añadió agua con amoníaco al mismo y, de este modo, se neutralizaron 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo, se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico), donde la concentración del contenido de sólidos fue de un 10 % en peso.

A continuación, se disolvieron 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) en 82,0 partes en peso de metanol. Posteriormente, se disolvieron 13,6 partes en peso de gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano. A continuación, se añadieron 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N (0,1 normal). De este modo, se preparó un sol. Se permitió que experimentase reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante una hora al tiempo que se agitaba. El sol obtenido de este modo se diluyó con 185 partes en peso de agua destilada, después se añadieron seguidamente a 634 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso anteriormente mencionada que estaba en agitación. De este modo, se obtuvo una solución (S1). Con respecto a esta solución (S1), se evaluó la estabilidad de almacenamiento por medio del método descrito con anterioridad.

Por otra parte, se revistió una película de PET estirada (OPET; Lumirror (Nombre Comercial), fabricada por Toray Industries, Inc.) con un agente de revestimiento de fijación de dos componentes (AC; Takelac 3210 (Nombre Comercial) y Takenate A3072 (Nombre comercial), fabricados por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.) que posteriormente se secó. De este modo, se produjo un material de base (AC/OPET) que tenía un capa de revestimiento de fijación. La capa de revestimiento de fijación del material de base se revistió con la solución (S1) usando un mecanismo de revestimiento de barra de manera tal que la solución (S1) formó una capa con un espesor de 2 µm tras el secado. Esto se secó a 80 °C durante cinco minutos y después se sometió a un proceso de maduración a 50 °C durante tres días (72 horas). Además, este se trató térmicamente después en aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (la capa de barrera frente a gases (2 µm)/AC/OPET (12 µm)) con una capa de barrera frente a gases que fue transparente e incolora y tuvo un buen aspecto (posteriormente, este producto en forma de capas puede denominarse "producto en forma de capas (1)").

A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de forma que tuviera una concentración de un 10 % en peso. Se mantuvo en calentamiento esta solución acuosa a 80 °C. Después, se sumergió el producto en forma de capas (1) obtenido anteriormente en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente 20 segundos. Posteriormente, se retiró este producto en forma de capas. Después, se lavaron las superficies del producto en forma de capas con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de eso, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-1) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-1), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 60 % en moles de los grupos carboxilo se habían neutralizado por medio de los iones calcio. Con respecto al producto en forma de capas (B-1) obtenido de la manera anteriormente mencionada, la propiedad de barrera frente a oxígeno, aspecto superficial, resistencia de tracción y estiramiento, y contenido de los componentes inorgánicos se evaluaron por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Se cortó una muestra con un tamaño de 10 cm x 10 cm a partir del producto en forma de capas (B-1), y se midió su valor de turbidez por medio del método anteriormente mencionado. El valor que fue tres veces la desviación típica del valor de turbidez fue 0,20, que se consideró un valor excelente. Además, la estructura fina de la capa de barrera frente a gases se observó con un microscopio electrónico de transmisión. La capa de barrera frente a gases tuvo una estructura de mar-isla que consistió en una fase de mar (P) y una fase de isla (Q). La fase de isla (Q) tuvo forma elíptica, y el diámetro de la elipse fue de 50 a 500 nm en la dirección del eje principal.

La fase de mar (P) tuvo una estructura de mar-isla que consistió en una fase de mar (P1) y una fase de isla (P2). La fase de mar (P1) estuvo formada principalmente por el producto neutralizado de poli(ácido acrílico), mientras que la fase de isla (P2) estuvo formada principalmente por el producto condensado e hidrolizado de tetrametoxisilano. El diámetro de la fase de isla (P2) fue de aproximadamente 20 nm o más corto.

La fase de isla (Q) tuvo una estructura de mar-isla que consistió en una fase de mar (Q1) y una fase de isla (Q2). La fase de mar (Q1) estaba formada principalmente por un producto neutralizado de poli(ácido acrílico), al tiempo que la

fase de isla (Q2) estaba formada principalmente por un producto condensado e hidrolizado de tetrametoxisilano. El diámetro de la fase de isla (Q2) fue de aproximadamente 20 nm o más corto. Evaluando la imagen obtenida con el microscopio electrónico, la fase de mar (P) y la fase de isla (Q) estaban formadas por los mismos componentes, pero la fase de isla (Q) tuvo una concentración más elevada de producto condensado e hidrolizado de tetrametoxisilano.

Además, se revistieron una película de nailon estirada (Emblem (Nombre Comercial, fabricada por Unitika, Ltd.; con un espesor de 15 μm ; a continuación abreviada como "ONy" en algunos casos) y una película de polipropileno (RXC-18 (Nombre Comercial), fabricada por Tohcello Co., Ltd.; con un espesor de 50 μm ; en lo sucesivo se puede abreviar como "PP" en algunos casos) cada una con un adhesivo de dos componentes (A-385 (Nombre Comercial) y A-50 (Nombre Comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), que posteriormente se sometieron a secado. Después, las películas obtenidas se laminaron con el producto en forma de capas anteriormente mencionado (B-1; capa de barrera frente a gases/AC/OPET). De este modo, se obtuvo el producto en forma de capas (B-1-1) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia a la ruptura de la bolsa por caída, el grado de ionización tras el procesado en retorta, y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización tras el procesado en retorta fue de un 92 % en moles, mientras que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de 0,2 $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 2

En primer lugar, se generó el producto en forma de capas (1) descrito en el Ejemplo 1. Por otra parte, se disolvió acetato de magnesio en agua destilada de forma tal que tuviera una concentración de un 10 % en peso. De este modo, se preparó una solución acuosa y se mantuvo caliente a 80 °C. Se sumergió el producto en forma de capas (1) en esta solución acuosa (80 °C; MI-2) durante aproximadamente 20 segundos. Posteriormente, se retiró este producto en forma de capas. Entonces, se lavaron las superficies del producto en forma de capas con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de eso, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-2) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-2), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 64 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de magnesio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-2), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, el aspecto superficial, la resistencia frente a la tracción y el estiramiento, y el contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usando el producto en forma de capas (B-2), se generó un producto en forma de capas (B-2-1) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia a la ruptura de la bolsa por caída, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización tras el procesado en retorta fue de un 88 % en moles, al tiempo que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de 0,2 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 3

En primer lugar, se generó el producto en forma de capas (1) descrito en el Ejemplo 1. Por otra parte, se disolvió acetato de cinc en agua destilada de forma tal que tuviera una concentración de un 10 % en peso. De este modo, se preparó una solución acuosa y se mantuvo caliente a 80 °C. Se sumergió el producto en forma de capas (1) en esta solución acuosa (80 °C; MI-3) durante aproximadamente 20 segundos. Posteriormente, se retiró este producto en forma de capas. Entonces, se lavaron las superficies del producto en forma de capas con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de eso, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-3) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-3), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 60 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de cinc. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-3), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, el aspecto superficial, la resistencia frente a la tracción y el estiramiento, y el contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usando el producto en forma de capas (B-3), se generó un producto en forma de capas (B-3-1) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia a la ruptura de la bolsa por caída, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización tras el procesado en retorta fue de un 90 % en moles, al tiempo que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de 0,2 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. De este

modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 4

- 5 Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 en agua destilada, y de este modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico), donde la concentración de contenido de sólidos fue de un 10 % en peso.

10 A continuación, se disolvieron 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) en 82,0 partes en peso de metanol. Posteriormente, se disolvieron 13,6 partes en peso de gamma-glicidoxipropiltrimetoxilano en el mismo. A continuación, se añadieron 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N. De este modo, se preparó un sol. Este se dejó que experimentara reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante una hora al tiempo que se agitaba. El sol obtenido de este modo se diluyó con 185 partes en peso de agua destilada, que se añadió seguidamente a 634 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso anteriormente mencionada que se mantuvo en agitación. De este modo, se obtuvo una solución (S4). Con respecto a esta solución (S4), se evaluó la estabilidad de almacenamiento por medio del método descrito con anterioridad.

20 A continuación, se generó un producto en forma de capas (4) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases (2 µm)/AC/OPET (12 µm) por medio del mismo método que en el Ejemplo 1 exceptuando que la solución (S4) se usó en lugar de la solución (S1). La capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas (4) fue transparente e incolora y tuvo buen aspecto superficial.

25 A continuación se sometió el producto en forma de capas (4) a tratamiento de ionización usando una solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 1. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-4) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-4), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 63 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de calcio. Con respecto al producto en forma de capas (B-4) se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, el aspecto superficial, la resistencia frente a la tracción y el estiramiento, y el contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

35 Además, usando el producto en forma de capas (B-4), se generó un producto en forma de capas (B-4-1) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia a la ruptura de la bolsa por caída, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización tras el procesado en retorta fue de un 92 % en moles, al tiempo que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de 0,2 cm³/m²·día·atm. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 5

- 45 Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 en agua destilada, y de este modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico), donde la concentración de contenido de sólidos fue de un 10 % en peso.

50 A continuación, se disolvieron 60,8 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) en 88,0 partes en peso de metanol. Posteriormente, se disolvieron 27,2 partes en peso de gamma-glicidoxipropiltrimetoxilano en el mismo. A continuación, se añadieron 5,20 partes en peso de agua destilada y 12,9 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N. De este modo, se preparó un sol. Este se dejó que experimentara reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante una hora al tiempo que se agitaba. El sol obtenido de este modo se diluyó con 239 partes en peso de agua destilada, que se añadió seguidamente a 567 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso anteriormente mencionada que se mantuvo en agitación. De este modo, se obtuvo una solución (S5). Con respecto a esta solución (S5), se evaluó la estabilidad de almacenamiento por medio del método descrito con anterioridad.

60 A continuación, se generó un producto en forma de capas (5) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases (2 µm)/AC/OPET (12 µm) por medio del mismo método que en el Ejemplo 1 exceptuando que la solución (S5) se usó en lugar de la solución (S1). La capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas (5) fue transparente e incolora y tuvo buen aspecto superficial.

65 A continuación se sometió el producto en forma de capas (5) a tratamiento de ionización usando una solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 1. Posteriormente,

se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-5) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-5), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 55 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de calcio. Con respecto al producto en forma de capas (B-5) se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, el aspecto superficial, la resistencia frente a la tracción y el estiramiento, y el contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usando el producto en forma de capas (B-5), se generó un producto en forma de capas (B-5-1) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia a la ruptura de la bolsa por caída, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización tras el procesado en retorta fue de un 87 % en moles, al tiempo que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de $0,2 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 6

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 en agua destilada, y de este modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico), donde la concentración de contenido de sólidos fue de un 10 % en peso.

A continuación, se disolvieron 36,3 partes en peso de gamma-glicidoxipropiltrimetoxilano en 36,3 partes en peso de metanol. A continuación, se añadieron 1,55 partes en peso de agua destilada y 3,84 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N. De este modo, se preparó un sol. Este se dejó que experimentara reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante una hora al tiempo que se agitaba. El sol obtenido de este modo se diluyó con 179 partes en peso de agua destilada, que se añadió seguidamente a 743 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso anteriormente mencionada que se mantuvo en agitación. De este modo, se obtuvo una solución (S6). Con respecto a esta solución (S6), se evaluó la estabilidad de almacenamiento por medio del método descrito con anterioridad.

A continuación, se generó un producto en forma de capas (6) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases ($2 \mu\text{m}$)/AC/OPET ($12 \mu\text{m}$) por medio del mismo método que en el Ejemplo 1 exceptuando que la solución (S6) se usó en lugar de la solución (S1). La capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas (6) fue transparente e incolora y tuvo buen aspecto superficial.

A continuación se sometió el producto en forma de capas (6) a tratamiento de ionización usando una solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 1. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-6) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-6), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 70 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de calcio. Con respecto al producto en forma de capas (B-6) se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, el aspecto superficial, la resistencia frente a la tracción y el estiramiento, y el contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usando el producto en forma de capas (B-6), se generó un producto en forma de capas (B-6-1) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia a la ruptura de la bolsa por caída, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización tras el procesado en retorta fue de un 95 % en moles, al tiempo que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de $0,2 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 7

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 en agua destilada, y de este modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico), donde la concentración de contenido de sólidos fue de un 10 % en peso.

A continuación, se disolvieron 45,6 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) en 56,4 partes en peso de metanol. A continuación, se añadieron 9,07 partes en peso de gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano. Posteriormente, se

añadieron 3,42 partes de agua destilada y 8,44 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N. De este modo, se preparó un sol. Este se dejó que experimentara reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante una hora al tiempo que se agitaba. El sol obtenido de este modo se diluyó con 123 partes en peso de agua destilada, que se añadió seguidamente a 756 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso anteriormente mencionada que se mantuvo en agitación. De este modo, se obtuvo una solución (S7). Con respecto a esta solución (S7), se evaluó la estabilidad de almacenamiento por medio del método descrito con anterioridad.

A continuación, se generó un producto en forma de capas (7) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases (2 µm)/AC/OPET (12 µm) por medio del mismo método que en el Ejemplo 1 exceptuando que la solución (S7) se usó en lugar de la solución (S1). La capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas (7) fue transparente e incolora y tuvo buen aspecto superficial.

A continuación se sometió el producto en forma de capas (7) a tratamiento de ionización usando una solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 1. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-7) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-7), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 67 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de calcio. Con respecto al producto en forma de capas (B-7) se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, el aspecto superficial, la resistencia frente a la tracción y el estiramiento, y el contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usando el producto en forma de capas (B-7), se generó un producto en forma de capas (B-7-1) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia a la ruptura de la bolsa por caída, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización tras el procesado en retorta fue de un 93 % en moles, al tiempo que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de 0,2 cm³/m²·día·atm. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 8

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 en agua destilada, y de este modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico), donde la concentración de contenido de sólidos fue de un 10 % en peso.

A continuación, se disolvieron 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) en 78,7 partes en peso de metanol. A continuación, se añadieron 10,3 partes en peso de gamma-aminopropiltrimetoxisilano. Posteriormente, se añadieron 5,13 partes de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N. De este modo, se preparó un sol. Este se dejó que experimentara reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante una hora al tiempo que se agitaba. El sol obtenido de este modo se diluyó con 158 partes en peso de agua destilada, que se añadió seguidamente a 667 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso anteriormente mencionada que se mantuvo en agitación. De este modo, se obtuvo una solución (S8). Con respecto a esta solución (S8), se evaluó la estabilidad de almacenamiento por medio del método descrito con anterioridad.

A continuación, se generó un producto en forma de capas (8) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases (2 µm)/AC/OPET (12 µm) por medio del mismo método que en el Ejemplo 1 exceptuando que la solución (S8) se usó en lugar de la solución (S1). La capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas (8) fue transparente e incolora y tuvo buen aspecto superficial.

A continuación se sometió el producto en forma de capas (8) a tratamiento de ionización usando una solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 1. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-8) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-8), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 62 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de calcio. Con respecto al producto en forma de capas (B-8) se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, el aspecto superficial, la resistencia frente a la tracción y el estiramiento, y el contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usando el producto en forma de capas (B-8), se generó un producto en forma de capas (B-8-1) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo

método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia a la ruptura de la bolsa por caída, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización tras el procesado en retorta fue de un 88 % en moles, al tiempo que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de $0,2 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 9

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 y poli(alcohol vinílico) (PAA-105 (Nombre Comercial), fabricado por KURARAY CO., LTD.; con un grado medio de viscosidad de polimerización de 500) en agua destilada de forma que la relación en peso entre ellos fuese de 97:3. Posteriormente, se añadió agua con amoníaco para neutralizar un 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo, se obtuvo una solución polimérica acuosa que contenía poli(ácido acrílico) y poli(alcohol vinílico), donde la concentración del contenido de sólidos fue de un 10 % en peso.

A continuación, se disolvieron 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) en 82,0 partes en peso de metanol. A continuación, se añadieron 13,6 partes en peso de gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano. Posteriormente, se añadieron 5,13 partes de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N. De este modo, se preparó un sol. Este se dejó que experimentara reacciones de hidrólisis y condensación a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora al tiempo que se agitaba. El sol obtenido de este modo se diluyó con 185 partes en peso de agua destilada, que se añadió seguidamente a 634 partes en peso de la solución polimérica acuosa anteriormente mencionada que se mantuvo en agitación. De este modo, se obtuvo una solución (S9). Con respecto a esta solución (S9), se evaluó la estabilidad de almacenamiento por medio del método descrito con anterioridad.

A continuación, se generó un producto en forma de capas (9) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases ($2 \mu\text{m}$)/AC/OPET ($12 \mu\text{m}$) por medio del mismo método que en el Ejemplo 1 exceptuando que la solución (S9) se usó en lugar de la solución (S1). La capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas (9) fue transparente e incolora y tuvo buen aspecto superficial.

A continuación se sometió el producto en forma de capas (9) a tratamiento de ionización usando una solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 1. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, se secó a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-9) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-9), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 58 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de calcio. Con respecto al producto en forma de capas (B-9) se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, el aspecto superficial, la resistencia frente a la tracción y el estiramiento, y el contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usando el producto en forma de capas (B-9), se generó un producto en forma de capas (B-9-1) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia a la ruptura de la bolsa por caída, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización tras el procesado en retorta fue de un 91 % en moles, al tiempo que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de $0,2 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 10

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 y almidón (almidón soluble fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en agua destilada de forma que la relación en peso entre ellos fuese de 97:3. Posteriormente, se añadió agua con amoníaco para neutralizar un 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo, se obtuvo una solución polimérica acuosa que contenía poli(ácido acrílico) y almidón, donde la concentración del contenido de sólidos fue de un 10 % en peso.

A continuación, se disolvieron 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) en 82,0 partes en peso de metanol. A continuación, se añadieron 13,6 partes en peso de gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano. Posteriormente, se añadieron 5,13 partes de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N. De este modo, se preparó un sol. Este se dejó que experimentara reacciones de hidrólisis y condensación a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora al tiempo que se agitaba. El sol obtenido de este modo se diluyó con 185 partes en peso de agua destilada, que se añadió seguidamente a 634 partes en peso de la solución polimérica acuosa anteriormente mencionada que se mantuvo en agitación. De este modo, se obtuvo una solución (S10). Con respecto a esta solución (S10), se evaluó la estabilidad de almacenamiento por medio del método descrito con anterioridad.

A continuación, se generó un producto en forma de capas (10) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases (2 μm)/AC/OPET (12 μm) por medio del mismo método que en el Ejemplo 1 exceptuando que la solución (S10) se usó en lugar de la solución (S1). La capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas (9) fue transparente e incolora y tuvo buen aspecto superficial.

5 A continuación se sometió el producto en forma de capas (10) a tratamiento de ionización usando una solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 1. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-10) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-10), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 57 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-10) se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, el aspecto superficial, la resistencia frente a la tracción y el estiramiento, y el contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usando el producto en forma de capas (B-10), se generó un producto en forma de capas (B-10-1) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia a la ruptura de la bolsa por caída, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización tras el procesado en retorta fue de un 92 % en moles, al tiempo que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de 0,2 $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

25 Ejemplo 11

En primer lugar, se preparó la solución (S1) por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Usando esta solución (S1), se formó una capa de barrera frente a gases sobre el material de base (OPET) por medio del método siguiente.

30 En primer lugar, se aplicó un agente de fijación de dos componentes (AC; Takelac 3210 (Nombre Comercial) y Takenate A3072 (Nombre Comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.) a una superficie de una película de PET estirada (OPET; Lumirror (Nombre Comercial), fabricada por Toray Industries, Inc.) que después se secó. La solución (S1) se aplicó sobre esta capa de revestimiento de fijación usando un dispositivo de revestimiento de barra de tal forma que se formó una capa con un espesor de 1 μm después de secar. Esta se secó a 80 °C durante cinco minutos. Posteriormente, se aplicó el mismo agente de revestimiento de fijación de dos componentes que se ha descrito anteriormente a la otra superficie de la película de PET estirada, que después se secó. Esta capa de revestimiento de fijación se revistió con la solución (S1) usando un dispositivo de revestimiento de barra de tal forma que la solución (S1) formó una capa con un espesor de 1 μm después de secar. Esta se secó a 80 °C durante cinco minutos. Posteriormente, esto se trató térmicamente con aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (11) que tuvo la estructura de un capa de barrera frente a gases (1 μm)/AC/OPET (12 μm)/AC/capa de barrera frente a gases (1 μm). Las capas de barrera frente a gases fueron transparentes e incoloras y tuvieron buen aspecto superficial.

45 A continuación, se sometió el producto en forma de capas (11) a tratamiento de ionización usando la solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 1. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto (B-11) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-11), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 61 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-11) se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, el aspecto superficial, la resistencia frente a la tracción y el estiramiento, y el contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

55 Además, usando el producto en forma de capas (B-11), se generó un producto en forma de capas (B-11-1) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/AC/capa de barrera frente a gases/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia a la ruptura de la bolsa por caída, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización tras el procesado en retorta fue de un 90 % en moles, al tiempo que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de 0,2 $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

65

Ejemplo 12

En primer lugar, se generó el producto en forma de capas (1) descrito en el Ejemplo 1. A continuación, se sometió el producto en forma de capas (1) a tratamiento de ionización usando las mismas condiciones empleadas en el Ejemplo 1 exceptuando que el período de inmersión del producto en forma de capas (1) en la solución acuosa de acetato de calcio se modificó a aproximadamente un segundo. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto (B-12) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-12), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 5 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-12) se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, el aspecto superficial, la resistencia frente a la tracción y el estiramiento, y el contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usando el producto en forma de capas (B-12), se generó un producto en forma de capas (B-12-1) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia a la ruptura de la bolsa por caída, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización tras el procesado en retorta fue de un 5 % en moles, al tiempo que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue de 60 cm³/m²·día·atm. En este ejemplo, el procesado en retorta se llevó a cabo usando agua sometida a intercambio iónico.

Ejemplo 13

En primer lugar, se generó el producto en forma de capas (1) descrito en el Ejemplo 1. A continuación, se sometió el producto en forma de capas (1) a tratamiento de ionización usando las mismas condiciones empleadas en el Ejemplo 1 exceptuando que el período de inmersión del producto en forma de capas (1) en la solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) se modificó de 20 segundos a tres segundos. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto (B-13) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-13), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 15 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-13) obtenido de este modo se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, el aspecto superficial, la resistencia frente a la tracción y el estiramiento, y el contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usando el producto en forma de capas (B-13), se generó un producto en forma de capas (B-13-1) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia a la ruptura de la bolsa por caída, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización tras el procesado en retorta fue de un 15 % en moles, al tiempo que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue buena, específicamente de 12 cm³/m²·día·atm. En este ejemplo, el procesado en retorta se llevó a cabo usando agua sometida a intercambio iónico.

Ejemplo Comparativo 1

Usando el producto en forma de capas (4) producido en el Ejemplo 4 que no se sometió a tratamiento de ionización, se generó un producto en forma de capas que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia a la ruptura de la bolsa por caída, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización tras el procesado en retorta fue de un 0 %. La velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue de 87 cm³/m²·día·atm. Las características de este producto en forma de capas fueron pobres en comparación con las de los productos en forma de capas de los Ejemplos. En este ejemplo comparativo, se llevó a cabo el procesado en retorta usando agua sometida a intercambio iónico. La Tabla 2 siguiente muestra los resultados de las evaluaciones de la propiedad de barrera frente a gases, el aspecto superficial, la resistencia frente a la tracción y el contenido de componentes inorgánicos del producto en forma de capas (4).

Ejemplo Comparativo 2

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 en agua destilada, y de este modo se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico), en la cual la concentración de

contenido de sólidos fue de un 10 % en peso.

5 A continuación, se generó un producto en forma de capas (poli(ácido acrílico) (2 μm)/AC/OPET (12 μm)) por medio del mismo método que en el Ejemplo 1 excepto que se usó una solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso anteriormente mencionada en vez de la solución (S1). La capa de poli(ácido acrílico) fue transparente e incolora y tuvo buen aspecto superficial.

10 Posteriormente, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de tal forma que tuviera una concentración de un 10 % en peso. Se mantuvo esta solución acuosa caliente a 80 °C. Posteriormente, se sumergió el producto en forma de capas en esta solución acuosa (80 °C) y se disolvió una parte de la capa de poli(ácido acrílico). Además, no se realizaron evaluaciones adicionales.

15 La Tabla 1 muestra las condiciones de producción que se emplearon en los ejemplos y los ejemplos comparativos anteriormente mencionados. Por otra parte, la Tabla 2 muestra los resultados de evaluación y los resultados de la medición.

Tabla 1

Ejemplos	Polímero que contiene ácido carboxílico	Polímero Añadido		Contenido de Componentes Inorgánicos [% en peso]	Ión Univalente		Compuesto (B)	Compuesto (A)		Ión Polivalente	
		Polímero Añadido	Cantidad Añadida [% en peso]		Tipo de Ión	Cantidad Añadida [% en moles]		Tipo	Cantidad Añadida [% en moles (*)]	Tipo de Ión	Grado de Neutralización
Ejemplo 1	PAA	-	-	30	NH ₄ ⁺	1,5	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	60
Ejemplo 2	PAA	-	-	30	NH ₄ ⁺	1,5	TMOS	a-1	10	Mg ²⁺	64
Ejemplo 3	PAA	-	-	30	NH ₄ ⁺	1,5	TMOS	a-1	10	Zn ²⁺	60
Ejemplo 4	PAA	-	-	30	-	-	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	63
Ejemplo 5	PAA	-	-	30	-	-	TMOS	a-1	20	Ca ²⁺	55
Ejemplo 6	PAA	-	-	8	-	-	-	a-1	100	Ca ²⁺	70
Ejemplo 7	PAA	-	-	20	-	-	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	67
Ejemplo 8	PAA	-	-	30	-	-	TMOS	a-2	10	Ca ²⁺	62
Ejemplo 9	PAA	PVA	3	30	NH ₄ ⁺	1,5	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	58
Ejemplo 10	PAA	Almidón	3	30	NH ₄ ⁺	1,5	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	57
Ejemplo 11	PAA	-	-	30	NH ₄ ⁺	1,5	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	61
Ejemplo 12	PAA	-	-	30	-	-	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	5
Ejemplo 13	PAA	-	-	30	-	-	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	15
Ejemplo Comparativo 1	PAA	-	-	30	-	-	TMOS	a-1	10	-	-
Ejemplo Comparativo 2	PAA	-	-	0	-	-	-	-	-	Ca ²⁺	-

a-1: gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano
a-2: gamma-aminopropiltrimetoxisilano
(*) La relación del Compuesto (A) con respecto al total de Compuesto (A) y Compuesto (B) [(Compuesto (A))/ Compuesto (A) + Compuesto (B)]

Tabla 2

Ejemplos	Velocidad de Aumento de la Viscosidad en Solución (S)	Velocidad de Transmisión de Oxígeno (cm ³ /cm ² ·día·atm)			Velocidad de Transmisión de Oxígeno Procesado de Retorta (cm ³ /cm ² ·día·atm)	Aspecto Superficial	Resistencia a la Rótura de la Bolsa tras Caída (veces)	Resistencia frente a la tracción y estiramiento	
		65 % de HR	85 % de HR	95 % de HR				Resistencia (MPa)	Estiramiento (%)
Ejemplo 1	2	0,4	0,4	0,5	0,2 >	AA	115	140	220
Ejemplo 2	2	0,4	0,4	0,5	0,2 >	AA	117	140	200
Ejemplo 3	2	0,4	0,4	0,5	0,2 >	AA	110	130	220
Ejemplo 4	0	0,2	0,2	0,2	0,2 >	A	101	140	220
Ejemplo 5	0	0,5	0,5	0,6	0,2 >	AA	94	120	180
Ejemplo 6	0	0,2	0,2	0,2	0,2 >	AA	82	100	160
Ejemplo 7	0	0,4	0,4	0,5	0,2 >	AA	96	120	170
Ejemplo 8	1	0,8	0,8	1,0	0,2 >	A	98	140	200
Ejemplo 9	1	0,2	0,2	0,2	0,2 >	AA	134	160	240
Ejemplo 10	1	0,2	0,2	0,2	0,2 >	A	137	160	230
Ejemplo 11	2	0,7	0,7	0,8	0,2 >	A	98	130	190
Ejemplo 12	2	35	45	68	60	A	121	140	200
Ejemplo 13	2	11	13	25	12	A	110	160	210
Ejemplo Comparativo 1	1	38	52	83	87	A	112	140	200
Ejemplo Comparativo 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Como se muestra en la Tabla 2, los productos en forma de capas (B-1) a (B-3) de los Ejemplos 1 a 13 exhibieron cada uno una propiedad de barrera frente a oxígeno más elevada que el producto en forma de capas (4) del Ejemplo Comparativo 1 que no se sometió al tratamiento de ionización, bajo todas las condiciones de humedad. Entre ellos, los productos en forma de capas (B-1) a (B-11) y el producto en forma de capas (B-13) de los Ejemplos 1 a 11 y 13, en particular, los productos en forma de capas (B-1) a (B-11) de los Ejemplos 1 a 11 exhibieron cada uno una propiedad de barrera frente a oxígeno bajo todas las condiciones sin depender de la humedad. Estos productos en forma de capas también fueron transparentes y tuvieron buen aspecto superficial. Además, en comparación con la película de capa individual de OPET sin capa de barrera frente a gases formada sobre la misma, estos productos en forma de capas no fueron inferiores en cuanto a resistencia de tracción y estiramiento y exhibieron buenas características.

Como se muestra en la Tabla 2, los productos en forma de capas (B-1-1) a (B-13-1) de los Ejemplos 1 a 13 tuvieron cada uno una propiedad de barrera frente a gases más elevada tras el procesado en retorta en comparación con el producto en forma de capas del Ejemplo Comparativo 1. Particularmente, los productos en forma de capas de los Ejemplos 1 a 11 y 13 (especialmente los Ejemplos 1 a 11) tuvieron cada uno una propiedad de barrera frente a oxígeno muy elevada tras el procesado en retorta.

Además, los productos en forma de capas (B-1-1) a (B-13-1) que tienen una estructura de multicapa que se produjeron en los Ejemplos 1 a 13 tuvieron cada uno una resistencia de rotura de la bolsa por caída elevada y elevada resistencia de pliegado.

Además, como se muestra en la Tabla 2, apenas se encontró el cambio de viscosidad en las respectivas soluciones (S1) a (S10) incluso tras un lapso de dos días.

Ejemplo 14

En primer lugar, se preparó la solución (S1) por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Usando esta solución (S1), se formó una capa de barrera frente a gases sobre el material de base (OPET) por medio del siguiente método.

En un agente de revestimiento de fijación de dos componentes usado en la presente memoria, se usó Takelac A3210 (Nombre Comercial) fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc. como agente de curado de isocianato aromático. Esta resina de base y agente de curado así como también acetato de etilo (la humedad presente en acetato de etilo fue de 340 ppm) se mezclaron juntos de tal manera que la relación en peso de la resina de base/el agente de curado fue de 1/1. Posteriormente, se revistió una película de PET estirada (OPET; Lumirror (Nombre Comercial), fabricada por Toray Industries, Inc.) con la mezcla, que después se secó. De este modo, se produjo un material de base (AC/OPET) que tenía una capa de revestimiento de fijación (una capa adhesiva) con un espesor de 0,1 μm . La capa de revestimiento de fijación de este material de base se revistió con la solución (S1) usando un dispositivo de revestimiento de barra de tal manera que la solución (S1) formó una capa con un espesor de 1 μm tras el secado. Esta se secó a 80 °C durante cinco minutos. Posteriormente, se aplicó el mismo agente de revestimiento de fijación de dos componentes como se ha descrito anteriormente a la otra superficie de la película de PET estirada para tener el mismo espesor que se ha descrito anteriormente, que después se secó. Esta capa de revestimiento de fijación se revistió con la solución (S1) usando un dispositivo de revestimiento de barra de tal manera que la solución (S1) formó una capa con un espesor de 1 μm tras el secado. Esta se secó a 80 °C durante cinco minutos. Después de eso, esto se trató térmicamente con aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo el producto en forma de capas (4) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases (1 μm)/AC (0,1 μm)/OPET (12 μm)/AC (0,1 μm)/capa de barrera frente a gases (1 μm). Las capas de barrera frente a gases fueron transparentes e incoloras y tuvieron buen aspecto superficial.

A continuación, se sometió el producto en forma de capas (14) al tratamiento de ionización usando la solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 1. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-14) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-14), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en las capas de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 61 % en moles de los grupos carboxilo se habían neutralizado por medio del iones calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-14), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, aspecto superficial, cambio de aspecto provocado por el calentamiento, resistencia frente a la tracción y estiramiento, turbidez y contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usado el producto en forma de capas (B-14), se produjo un producto en forma de capas (B-14-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/AC/capa de barrera frente a gases/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia de rotura de la bolsa por caída, la resistencia al despegado, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización de la capa más externa tras el procesado en retorta fue de un 93 % en moles, mientras que la

velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de $0,2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 15

Se obtuvo un producto en forma de capas (15) que tenía la estructura de capa de barrera frente a gases ($1 \mu\text{m}$)/AC ($0,2 \mu\text{m}$)/OPET ($12 \mu\text{m}$)/AC ($0,2 \mu\text{m}$)/capa de barrera frente a gases ($1 \mu\text{m}$) por medio del mismo método que en el Ejemplo 14 excepto que se modificó el espesor de la capa de revestimiento de fijación hasta $0,2 \mu\text{m}$. Las capas de barrera frente a gases fueron transparentes e incoloras y tuvieron buen aspecto superficial.

A continuación, se sometió el producto en forma de capas (15) al tratamiento de ionización usando la solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, se secó a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-15) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-15), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en las capas de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 61 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-15), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, aspecto superficial, cambio de aspecto provocado por el calentamiento, resistencia frente a la tracción y estiramiento, turbidez y contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usado el producto en forma de capas (B-15), se produjo un producto en forma de capas (B-15-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/AC/capa de barrera frente a gases/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia de rotura de la bolsa por caída, la resistencia al despegado, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización de la capa más externa tras el procesado en retorta fue de un 90 % en moles, mientras que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de $0,2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 16

Se obtuvo un producto en forma de capas (16) que tenía la estructura de capa de barrera frente a gases ($1 \mu\text{m}$)/AC ($0,1 \mu\text{m}$)/capa de barrera frente a gases ($1 \mu\text{m}$) por medio del mismo método que en el Ejemplo 14 excepto que con respecto a la resina de base y el agente de curado del agente de revestimiento de fijación de dos componentes y acetato de etilo (la humedad presente en acetato de etilo fue de 320 ppm), la relación en peso entre la resina de base y el agente de curado se modificó hasta 3/1 (la resina de base/el agente de curado). Las capas de barrera frente a gases fueron transparentes e incoloras y tuvieron buen aspecto superficial.

A continuación, se sometió el producto en forma de capas (16) al tratamiento de ionización usando la solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, se secó a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-16) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-16), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en las capas de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 61 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-16), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, aspecto superficial, cambio de aspecto provocado por el calentamiento, resistencia frente a la tracción y estiramiento, turbidez y contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usado el producto en forma de capas (B-16), se produjo un producto en forma de capas (B-16-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/AC/capa de barrera frente a gases/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia de rotura de la bolsa por caída, la resistencia al despegado, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización de la capa más externa tras el procesado en retorta fue de un 90 % en moles, mientras que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de $0,2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 17

Se obtuvo un producto en forma de capas (17) que tenía la estructura de capa de barrera frente a gases ($1 \mu\text{m}$)/AC ($0,1 \mu\text{m}$)/OPET ($12 \mu\text{m}$)/AC ($0,1 \mu\text{m}$)/capa de barrera frente a gases ($1 \mu\text{m}$) por medio del mismo método que en el Ejemplo 14 excepto que la resina de base y el agente de curado del agente de revestimiento de fijación de dos

componentes y acetato de etilo (la humedad presente en acetato de etilo fue de 5000 ppm) se mezclaron juntos de tal forma que la relación en peso entre la resina de base y el agente de curado fue de 1/1 (la resina de base/el agente de curado). Las capas de barrera frente a gases fueron transparentes e incoloras y tuvieron buen aspecto superficial.

5 A continuación, se sometió el producto en forma de capas (17) al tratamiento de ionización usando la solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-17) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-17), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en las capas de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 61 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-17), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, aspecto superficial, cambio de aspecto provocado por el calentamiento, resistencia frente a la tracción y estiramiento, turbidez y contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usado el producto en forma de capas (B-17), se produjo un producto en forma de capas (B-17-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/AC/capa de barrera frente a gases/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia de rotura de la bolsa por caída, la resistencia al despegado, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización de la capa más externa tras el procesado en retorta fue de un 90 % en moles, mientras que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de 0,2 cm³/cm²·día·atm. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 18

Se obtuvo un producto en forma de capas (18) que tenía la estructura de capa de barrera frente a gases (1 μm)/AC (0,1 μm)/OPET (12 μm)/AC (0,1 μm)/capa de barrera frente a gases (1 μm) por medio del mismo método que el agente de revestimiento de fijación usado en este ejemplo fue diferente del usado en el Ejemplo 14. Las capas de barrera frente a gases fueron transparentes e incoloras y tuvieron buen aspecto superficial. El agente de revestimiento de fijación empleado en el Ejemplo 18 fue un agente de revestimiento de fijación de dos componentes donde se usaron una resina de base de polioliol y un agente de curado de isocianato alifático que fue menos susceptible al efecto de la humedad presente en un disolvente orgánico. Se usó Takelac A626 (Nombre Comercial) fabricada por Mitsui Takeda Chemicals, Inc. como resina de base, mientras que se usó Takenate A50 (Nombre Comercial) fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc. como agente de curado. La resina de base, el agente de curado y acetato de etilo (la humedad presente en acetato de etilo fue de 1200 ppm) se mezclaron juntos de tal forma que la relación en peso entre la resina de base y el agente de curado fue de 4/3 (la resina de base/el agente de curado).

A continuación, se sometió el producto en forma de capas (18) al tratamiento de ionización usando la solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-18) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-18), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en las capas de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 61 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-18), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, aspecto superficial, cambio de aspecto provocado por el calentamiento, resistencia frente a la tracción y estiramiento, turbidez y contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usado el producto en forma de capas (B-18), se produjo un producto en forma de capas (B-18-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/AC/capa de barrera frente a gases/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia de rotura de la bolsa por caída, la resistencia al despegado, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización de la capa más externa tras el procesado en retorta fue de un 90 % en moles, mientras que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de 0,2 cm³/cm²·día·atm. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 19

65 En primer lugar, se preparó la solución (S1) por medio del mismo método que en el Ejemplo 1.

El agente de revestimiento de fijación empleado en el presente ejemplo fue un agente de revestimiento de fijación de dos componentes donde se usaron una resina de base de polioliol y un agente de curado de isocianato alifático que fue menos susceptible al efecto de la humedad presente en un disolvente orgánico. Takelac A626 (Nombre Comercial) fabricado por Mitsui Takeda Chemicals Inc. se usó como resina de base, mientras que Takenate A50 (Nombre Comercial) fabricado por Mitsui Takeda Chemicals Inc. se usó como agente de curado. La resina de base, el agente de curado y acetato de etilo (la humedad presente en acetato de etilo fue de 560 ppm) se mezclaron juntos de tal manera que la relación en peso entre la resina de base y el agente de curado fue de 4/3 (la resina de base/el agente de curado). Posteriormente, se revistió una película de PET estirada (OPET; Lumirror (Nombre Comercial), fabricada por Toray Industries, Inc.) con la mezcla, que posteriormente se secó. De este modo, se produjo un material de base (AC/OPET) que tenía una capa de revestimiento de fijación (una capa adhesiva) con un espesor de 0,1 µm.

A continuación, se depositó por vapor una capa de óxido de aluminio (con un espesor de 30 nm) sobre la capa de revestimiento de fijación en un aparato de deposición de vapor a vacío que empleó un sistema de calentamiento por haz de electrones. Posteriormente, se revistió la capa de óxido de aluminio con la solución (S1) usando un dispositivo de revestimiento de barra de manera tal que la solución (S1) formó una capa con un espesor de 1 µm tras el secado. Esta se secó a 80 °C durante cinco minutos. Después de eso, esta se trató térmicamente en aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo se obtuvo un producto en forma de capas (19) que tuvo la estructura de una capa de barrera frente a gases (1 µm)/capa de óxido de aluminio/AC/OPET (12 µm). La capa de barrera frente a gases fue transparente e incolora y tuvo un buen aspecto superficial.

A continuación, se sometió el producto en forma de capas (19) al tratamiento de ionización usando la solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-19) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-19), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en las capas de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 61 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-19), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, aspecto superficial, cambio de aspecto provocado por el calentamiento, resistencia frente a la tracción y estiramiento, turbidez y contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usado el producto en forma de capas (B-19), se produjo un producto en forma de capas (B-19-1) que tenía una estructura de OPET/AC/capa de película fina depositada por vapor/capa de barrera frente a gases/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia de rotura de la bolsa por caída, la resistencia al despegado, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización de la capa más externa tras el procesado en retorta fue de un 90 % en moles, mientras que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de 0,2 cm³/cm²·día·atm. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 20

En primer lugar, se preparó la solución (S1) por medio del mismo método que en el Ejemplo 1.

El agente de revestimiento de fijación empleado en el presente ejemplo fue un agente de revestimiento de fijación de dos componentes donde se usaron una resina de base de polioliol y un agente de curado de isocianato alifático. Takelac A626 (Nombre Comercial) fabricado por Mitsui Takeda Chemicals Inc. se usó como resina de base, mientras que Takenate A50 (Nombre Comercial) fabricado por Mitsui Takeda Chemicals Inc. se usó como agente de curado. La resina de base, el agente de curado y acetato de etilo (la humedad presente en acetato de etilo fue de 620 ppm) se mezclaron juntos de tal manera que la relación en peso entre la resina de base y el agente de curado fue de 4/3 (la resina de base/el agente de curado). Posteriormente, se revistió una película de PET estirada (OPET; Lumirror (Nombre Comercial), fabricada por Toray Industries, Inc.) con la mezcla, que posteriormente se secó. De este modo, se produjo un material de base (AC/OPET) que tenía una capa de revestimiento de fijación (una capa adhesiva) con un espesor de 0,1 µm.

A continuación, se depositó por vapor una capa de óxido de silicio (con un espesor de 25 nm) sobre la capa de revestimiento de fijación en un aparato de deposición de vapor a vacío que empleó un sistema de calentamiento por haz de electrones. Posteriormente, se revistió la capa de óxido de silicio con la solución (S1) usando un dispositivo de revestimiento de barra de manera tal que la solución (S1) formó una capa con un espesor de 1 µm tras el secado. Esta se secó a 80 °C durante cinco minutos. Después de eso, ésta se trató térmicamente en aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo se obtuvo un producto en forma de capas (20) que tuvo la estructura de una capa de barrera frente a gases (1 µm)/capa de óxido de silicio/AC/OPET (12 µm). La capa de barrera frente a gases fue transparente e incolora y tuvo un buen aspecto superficial.

A continuación, se sometió el producto en forma de capas (20) al tratamiento de ionización usando la solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-20) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-20), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en las capas de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 60 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-20), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, aspecto superficial, cambio de aspecto provocado por el calentamiento, resistencia frente a la tracción y estiramiento, turbidez y contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usado el producto en forma de capas (B-20), se produjo un producto en forma de capas (B-) que tenía una estructura de OPET/AC/capa de película fina depositada por vapor/capa de barrera frente a gases/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia de rotura de la bolsa por caída, la resistencia al despegado, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización de la capa más externa tras el procesado en retorta fue de un 88 % en moles, mientras que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de 0,2 cm³/cm²·día·atm. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 21

Se obtuvo un producto en forma de capas (21) que tenía la estructura de capa de barrera frente a gases (1 μm)/AC (0,1 μm)/OPET (12 μm)/AC (0,1 μm)/capa de barrera frente a gases (1 μm) por medio del mismo método que el Ejemplo 14, excepto que no se llevó a cabo el tratamiento térmico a desarrollar a 200 °C durante cinco minutos. Las capas de barrera frente a gases fueron transparentes e incoloras y tuvieron buen aspecto superficial.

A continuación, se sometió el producto en forma de capas (21) al tratamiento de ionización usando la solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-21) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-21), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en las capas de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 94 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-21), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, aspecto superficial, cambio de aspecto provocado por el calentamiento, resistencia frente a la tracción y estiramiento, turbidez y contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usado el producto en forma de capas (B-21), se produjo un producto en forma de capas (B-21-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/AC/capa de barrera frente a gases/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia de rotura de la bolsa por caída, la resistencia al despegado, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización de la capa más externa tras el procesado en retorta fue de un 96 % en moles, mientras que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de 0,3 cm³/cm²·día·atm. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes. Además, la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta que se llevó a cabo usando un agua sometida a intercambio iónico fue de 0,3 cm³/cm²·día·atm.

Ejemplo 22

Se obtuvo un producto en forma de capas (22) que tenía la estructura de capa de barrera frente a gases (1 μm)/AC (0,1 μm)/OPET (12 μm)/AC (0,1 μm)/capa de barrera frente a gases (1 μm) por medio del mismo método que el Ejemplo 14. Las capas de barrera frente a gases fueron transparentes e incoloras y tuvieron buen aspecto superficial.

A continuación, se sometió el producto en forma de capas (22) al tratamiento de ionización en las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 1, excepto que el período de tiempo durante el cual se llevó a cabo el tratamiento de ionización fue de 300 segundos. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-22) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-22), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en las capas de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 97 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones

calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-22), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, aspecto superficial, cambio de aspecto provocado por el calentamiento, resistencia frente a la tracción y estiramiento, turbidez y contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

5 Además, usado el producto en forma de capas (B-22), se produjo un producto en forma de capas (B-22-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/AC/capa de barrera frente a gases/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia de rotura de la bolsa por caída, la resistencia al despegado, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización de la capa más externa tras el procesado en retorta fue de un 93 % en moles, mientras que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de $0,2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes. En este ejemplo, el procesado en retorta se llevó a cabo usando agua sometida a intercambio iónico.

15 Ejemplo Comparativo 23

20 Se obtuvo un producto en forma de capas que tenía la estructura de capa de barrera frente a gases ($1 \mu\text{m}$)/AC ($0,1 \mu\text{m}$)/OPET ($12 \mu\text{m}$)/AC ($0,1 \mu\text{m}$)/capa de barrera frente a gases ($1 \mu\text{m}$) por medio del mismo método que el Ejemplo 14. Las capas de barrera frente a gases fueron transparentes e incoloras y tuvieron buen aspecto superficial.

25 Se sometió el producto en forma de capas obtenido de este modo a tratamiento de ionización usando la solución acuosa de acetato de sodio como se ha descrito con anterioridad. En primer lugar, se disolvió acetato de sodio en agua destilada de tal manera que tuviera una concentración de un 10 % en peso. La solución acuosa se mantuvo caliente a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Después, se sumergió el producto en forma de capas anteriormente mencionado en esta solución acuosa durante aproximadamente 20 segundos. Posteriormente, se retiró este producto en forma de capas. Después, se lavaron las superficies del producto en forma de capas con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, se secó a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (C-3). Con respecto al producto en forma de capas (C-3), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en las capas de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 63 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (C-3) obtenido de este modo, se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, aspecto superficial, resistencia frente a la tracción y estiramiento y contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

40 Además, usado el producto en forma de capas (C-3), se produjo un producto en forma de capas (C-3-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/AC/capa de barrera frente a gases/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia de rotura de la bolsa por caída, la resistencia al despegado, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización de la capa más externa tras el procesado en retorta fue de un 63 % en moles, mientras que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de $84 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. En este ejemplo comparativo, el procesado en retorta se llevó a cabo usando agua sometida a intercambio de iones.

50 La Tabla 3 indica las condiciones de producción de los Ejemplos 14 a 21 y Ejemplo Comparativo 3. Además, la Tabla 4 indica los resultados de las evaluaciones y los resultados de las mediciones. El contenido de nitrógeno en el agente de revestimiento de fijación se determinó a partir del análisis final.

Tabla 3

Ejemplos	Polímero que contiene ácido carboxílico	Capa de AC		Estructura de Capa	Contenido de Componentes Inorgánicos [% en peso]	Ión Univalente		Compuesto (B)		Compuesto (A)		Ión Polivalente	
		Contenido de Nitrógeno (% en peso)	Espesor [µm]			Tipo de Ión	Cantidad Añadida [% en moles]	Tipo	Cantidad Añadida [% en moles (*)]	Tipo de Ión	Grado de Neutralización		
Ejemplo 14	PAA	7,9	0,1	Ambos lados	30	NH ⁺	1,5	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	61	
Ejemplo 15	PAA	7,9	0,2	Ambos lados	30	NH ⁺	1,5	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	61	
Ejemplo 16	PAA	4,4	0,1	Ambos lados	30	NH ⁺	1,5	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	61	
Ejemplo 17	PAA	7,2	0,1	Ambos lados	30	NH ⁺	1,5	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	61	
Ejemplo 18	PAA	4,9	0,1	Ambos lados	30	NH ⁺	1,5	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	61	
Ejemplo 19	PAA	4,9	0,1	Un lado	30	NH ⁺	1,5	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	61	
Ejemplo 20	PAA	4,9	0,1	Un lado	30	NH ⁺	1,5	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	60	
Ejemplo 21	PAA	7,2	0,1	Ambos lados	30	NH ⁺	1,5	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	94	
Ejemplo 22	PAA	7,2	0,1	Ambos lados	30	NH ⁺	1,5	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	97	
Ejemplo Comparativo 3	PAA	7,2	0,1	Ambos lados	30	NH ⁺	1,5	TMOS	a-1	10	(Na ⁺)	(63)	

a-1: gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano

(*) La relación del Componente (A) con respecto al Componente (A) y Compuesto (B) [(Compuesto A)/(Compuesto A + Compuesto B)]

Tabla 4

Ejemplos	Velocidad de Aumento de la Viscosidad en Solución (S) (%)	Velocidad de Transmisión de Oxígeno (cm ³ /cm ² ·día·atm)			Velocidad de Transmisión de Oxígeno tras el Procesado de Reforta (cm ³ /cm ² ·día·atm)	3 σ de la Turbidez	Aspecto Superficial	Aspecto Superficial tras el Calentamiento	Resistencia al Despegado [g/15 mm]	Resistencia a la Rótura de la Bolsa por Calda (veces)	Resistencia de Tracción y Estiramiento	
		65 % de HR	85 % de HR	95 % de HR							Resistencia (MPa)	Estiramiento (%)
Ejemplo 14	2	0,4	0,4	0,5	0,2 >	0,63	AA	AA	570	120	140	210
Ejemplo 15	2	0,4	0,4	0,5	0,2 >	0,60	AA	B	630	130	130	180
Ejemplo 16	2	0,4	0,4	0,5	0,2 >	0,60	AA	A	550	110	130	220
Ejemplo 17	2	0,4	0,4	0,5	0,2 >	2,40	A	A	250	78	140	220
Ejemplo 18	2	0,4	0,4	0,5	0,2 >	0,30	AA	AA	560	125	120	190
Ejemplo 19	2	0,2 >	0,2 >	0,2 >	0,2 >	0,30	AA	AA	380	73	120	200
Ejemplo 20	2	0,2 >	0,2 >	0,2 >	0,2 >	0,30	AA	AA	360	81	110	200
Ejemplo 21	2	0,2 >	0,2 >	0,2 >	0,2 >	0,60	AA	B	570	52	120	220
Ejemplo 22	2	0,2 >	0,2 >	0,2 >	0,2 >	0,62	AA	AA	600	118	140	200
Ejemplo Comparativo 3	2	84	87	89	87	0,59	AA	AA	590	110	140	190

Ejemplo 23

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 en agua destilada. Posteriormente, se añadió agua con amoníaco al mismo y, de este modo, se neutralizaron 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo, se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico), donde la concentración del contenido de sólidos fue de un 10 % en peso.

A continuación, se disolvieron 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) en 79,8 partes en peso de metanol. Posteriormente, se disolvieron 11,4 partes en peso de 3-cloropropiltrimetoxisilano (fabricado por Chisso Corporation) en el mismo. A continuación, se añadieron 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N. De este modo, se preparó un sol. Se permitió que experimentase reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante una hora al tiempo que se agitaba. El sol obtenido de este modo se diluyó con 189 partes en peso de agua destilada, después se añadieron seguidamente a 657 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso anteriormente mencionada que estaba en agitación. De este modo, se obtuvo una solución (S23).

Por otra parte, se revistió una película de PET estirada (OPET) con un agente de revestimiento de fijación de dos componentes (Takelac 3210 (Nombre Comercial) y Takenate A3072 (Nombre comercial), fabricados por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.) que posteriormente se secó. De este modo, se produjo un material de base (AC/OPET) que tenía un capa de revestimiento de fijación. La capa de revestimiento de fijación del material de base se revistió con la solución (S23) usando un dispositivo de revestimiento de barra de manera tal que la solución (S23) formó una capa con un espesor de 2 µm tras el secado. Esto se secó a 80 °C durante cinco minutos y después se trató térmicamente en aire seco a 200 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (23) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases (2 µm)/AC/OPET (12 µm). La capa de barrera frente a gases fue transparente e incolora y tuvo un aspecto excelente.

A continuación, se disolvió acetato de calcio en agua destilada de forma que tuviera una concentración de un 10 % en peso. Se mantuvo en calentamiento esta solución acuosa a 80 °C. Después, se sumergió el producto en forma de capas (23) en esta solución acuosa (80 °C; MI-1) durante aproximadamente cinco segundos. Posteriormente, se retiró este producto en forma de capas. Después, se lavaron las superficies del producto en forma de capas con agua destilada cuya temperatura se había ajustado a 80 °C. Después de eso, se secó a 80 °C durante cinco segundos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-23) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-23), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 69 % en moles de los grupos carboxilo se habían neutralizado por medio de los iones calcio. Con respecto al producto en forma de capas (B-23) obtenido de este modo, se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, turbidez y el contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, se revistieron una película de nailon estirada (Emblem (Nombre Comercial), fabricado por Unitika, Ltd.; con un espesor de 15 µm, en lo sucesivo abreviado como "ONy" en algunos casos) y una película de polipropileno (RXC-18 (Nombre Comercial), fabricado por Tohcello Co., Ltd: con un espesor de 50 µm; en lo sucesivo abreviado como "PP" en algunos casos), cada uno con un adhesivo de dos componentes (A-385 (Nombre Comercial) y A-50 (Nombre Comercial), fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), que posteriormente se secaron. Las películas obtenidas de este modo se laminaron después con el producto en forma de capas anteriormente mencionado (B-22; capa de barrera frente a gases/AC/OPET). De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-23-1) que tuvo una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP. Usando este producto en forma de capas, se midió el grado de neutralización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno. El grado de neutralización tras el procesado en retorta fue de un 92 % en moles, al tiempo que la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta fue menor de 0,2 cm³/cm²·día·atm. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 24

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 en agua destilada. Posteriormente, se añadió agua con amoníaco al mismo y, de este modo, se neutralizaron 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo, se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico), donde la concentración del contenido de sólidos fue de un 10 % en peso.

A continuación, se disolvieron 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano en 79,7 partes en peso de metanol. Posteriormente, se disolvieron 11,3 partes en peso de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (fabricado por Chisso Corporation) en el mismo. A continuación, se añadieron 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N. De este modo, se preparó un sol. Se permitió que experimentase reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante una hora al tiempo que se agitaba. El sol obtenido de este modo se diluyó con 189 partes en peso de agua destilada, después se añadieron seguidamente a 658 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso anteriormente mencionada que estaba en agitación. De este modo, se obtuvo

una solución (S24). Con respecto a esta solución (S24), se evaluó la estabilidad de almacenamiento por medio del método descrito con anterioridad.

5 A continuación, se generó un producto en forma de capas (24) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases (2 μm)/AC/OPET (12 μm) por medio del mismo método que en el Ejemplo 23 excepto que se usó la solución (S24) en lugar de la solución (S23). La capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas (24) fue transparente e incolora y tuvo un aspecto superficial excelente.

10 A continuación, se sometió el producto en forma de capas (24) a tratamiento de ionización usando la solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 23. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura de había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-24) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-24), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 86 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-24), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, turbidez y contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

20 Además, usando el producto en forma de capas (B-24), se generó un producto en forma de capas (B-24-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 23. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron el grado de neutralización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de neutralización tras el procesado en retorta fue de un 95 % en moles, mientras que la velocidad de transmisión tras el procesado en retorta fue menor de 0,2 $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 25

30 Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 en agua destilada. Posteriormente, se añadió agua con amoníaco al mismo y, de este modo, se neutralizaron 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo, se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico), donde la concentración del contenido de sólidos fue de un 10 % en peso.

35 A continuación, se disolvieron 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano en 68,4 partes en peso de metanol. Posteriormente, se disolvieron 23,0 partes en peso de una solución de N-(3-trietoxisililpropil)gluconamida al 50 % (comercializada por Chisso Corporation). A continuación, se añadieron 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N. De este modo, se preparó un sol. Se permitió que experimentase reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante una hora al tiempo que se agitaba. El sol obtenido de este modo se diluyó con 189 partes en peso de agua destilada, después se añadieron seguidamente a 541 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso anteriormente mencionada que estaba en agitación. De este modo, se obtuvo una solución (S25). Con respecto a esta solución (S25), se evaluó la estabilidad de almacenamiento por medio del método descrito con anterioridad.

45 A continuación, se generó un producto en forma de capas (25) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases (2 μm)/AC/OPET (12 μm) por medio del mismo método que en el Ejemplo 23 excepto que se usó la solución (25) en vez de la solución (S23). La capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas (25) fue transparente e incolora y tuvo un aspecto superficial excelente.

50 A continuación, se sometió el producto en forma de capas (25) a tratamiento de ionización usando la solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 23. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura de había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-25) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-25), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 50 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-25), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, turbidez y contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

60 Además, usando el producto en forma de capas (B-25), se generó un producto en forma de capas (B-25-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 23. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron el grado de neutralización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de neutralización tras el procesado en retorta fue de un 89 % en moles, mientras que la velocidad de transmisión tras el procesado en retorta fue menor de 0,2 $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el

producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 26

5 Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 en agua destilada. Posteriormente, se añadió agua con amoníaco al mismo y, de este modo, se neutralizaron 1,5 % en moles de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo, se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico), donde la concentración del contenido de sólidos fue de un 10 % en peso.

10 A continuación, se disolvieron 60,8 partes en peso de tetrametoxisilano en 83,6 partes en peso de metanol. Posteriormente, se disolvieron 22,9 partes en peso de una solución de 3-cloropropiltrimetoxisilano. A continuación, se añadieron 5,20 partes en peso de agua destilada y 12,9 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N. De este modo, se preparó un sol. Se permitió que experimentase reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante una hora al tiempo que se agitaba. El sol obtenido de este modo se diluyó con 247 partes en peso de agua destilada, después se añadieron seguidamente a 567 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso anteriormente mencionada que estaba en agitación. De este modo, se obtuvo una solución (S26). Con respecto a esta solución (S26), se evaluó la estabilidad de almacenamiento por medio del método descrito con anterioridad.

20 A continuación, se generó un producto en forma de capas (26) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases (2 µm)/AC/OPET (12 µm) por medio del mismo método que en el Ejemplo 23 excepto que se usó la solución (26) en vez de la solución (S23). La capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas (26) fue transparente e incolora y tuvo un aspecto superficial excelente.

25 A continuación, se sometió el producto en forma de capas (26) a tratamiento de ionización usando la solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 23. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura de había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-26) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-26), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 55 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-26), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, turbidez y contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

35 Además, usando el producto en forma de capas (B-26), se generó un producto en forma de capas (B-26-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 23. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron el grado de neutralización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de neutralización tras el procesado en retorta fue de un 74 % en moles, mientras que la velocidad de transmisión tras el procesado en retorta fue menor de 0,2 cm³/cm²·día·atm. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 27

45 Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 en agua destilada. De este modo, se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico), donde la concentración del contenido de sólidos fue de un 10 % en peso.

50 A continuación, se disolvieron 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano en 79,8 partes en peso de metanol. Posteriormente, se disolvieron 11,4 partes en peso de 3-cloropropiltrimetoxisilano. A continuación, se añadieron 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N. De este modo, se preparó un sol. Se permitió que experimentase reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante una hora al tiempo que se agitaba. El sol obtenido de este modo se diluyó con 189 partes en peso de agua destilada, después se añadieron seguidamente a 657 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso anteriormente mencionada que estaba en agitación. De este modo, se obtuvo una solución (S27). Con respecto a esta solución (S27), se evaluó la estabilidad de almacenamiento por medio del método descrito con anterioridad.

60 A continuación, se generó un producto en forma de capas (27) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases (2 µm)/AC/OPET (12 µm) por medio del mismo método que en el Ejemplo 23 excepto que se usó la solución (27) en vez de la solución (S23). La capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas (27) fue transparente e incolora y tuvo un aspecto superficial excelente.

65 A continuación, se sometió el producto en forma de capas (27) a tratamiento de ionización usando la solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 23. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura de había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-

27) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-27), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 69 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-27), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, turbidez y contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usando el producto en forma de capas (B-27), se generó un producto en forma de capas (B-27-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 23. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron el grado de neutralización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de neutralización tras el procesado en retorta fue de un 91 % en moles, mientras que la velocidad de transmisión tras el procesado en retorta fue menor de $0,2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 28

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 en agua destilada. De este modo, se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico), donde la concentración del contenido de sólidos fue de un 10 % en peso.

A continuación, se disolvieron 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano en 79,7 partes en peso de metanol. Posteriormente, se disolvieron 11,3 partes en peso de una solución de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. A continuación, se añadieron 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N. De este modo, se preparó un sol. Se permitió que experimentase reacciones de hidrólisis y condensación a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora al tiempo que se agitaba. El sol obtenido de este modo se diluyó con 189 partes en peso de agua destilada, después se añadieron seguidamente a 658 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso anteriormente mencionada que estaba en agitación. De este modo, se obtuvo una solución (S28). Con respecto a esta solución (S28), se evaluó la estabilidad de almacenamiento por medio del método descrito con anterioridad.

A continuación, se generó un producto en forma de capas (28) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases ($2 \mu\text{m}$)/AC/OPET ($12 \mu\text{m}$) por medio del mismo método que en el Ejemplo 23 excepto que se usó la solución (28) en vez de la solución (S23). La capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas (28) fue transparente e incolora y tuvo un aspecto superficial excelente.

A continuación, se sometió el producto en forma de capas (28) a tratamiento de ionización usando la solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 23. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura de había ajustado a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, se secó a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-6) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-28), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 85 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-28), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, turbidez y contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usando el producto en forma de capas (B-28), se generó un producto en forma de capas (B-28-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 23. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron el grado de neutralización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de neutralización tras el procesado en retorta fue de un 90 % en moles, mientras que la velocidad de transmisión tras el procesado en retorta fue menor de $0,2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 29

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 en agua destilada. De este modo, se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico), donde la concentración del contenido de sólidos fue de un 10 % en peso.

A continuación, se disolvieron 68,4 partes en peso de tetrametoxisilano en 82,0 partes en peso de metanol. Posteriormente, se disolvieron 13,6 partes en peso de una solución de gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano (fabricado por Chisso Corporation). A continuación, se añadieron 5,13 partes en peso de agua destilada y 12,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N. De este modo, se preparó un sol. Se permitió que experimentase reacciones de hidrólisis y condensación a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora al tiempo que se agitaba. El sol obtenido de este

modo se diluyó con 185 partes en peso de agua destilada, después se añadieron seguidamente a 634 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso anteriormente mencionada que estaba en agitación. De este modo, se obtuvo una solución (S29). Con respecto a esta solución (S29), se evaluó la estabilidad de almacenamiento por medio del método descrito con anterioridad.

5 A continuación, se generó un producto en forma de capas (29) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases (2 μm)/AC/OPET (12 μm) por medio del mismo método que en el Ejemplo 23 excepto que se usó la solución (29) en vez de la solución (S23). La capa de barrera frente a gases del producto en forma de capas (29) fue transparente e incolora y tuvo un aspecto superficial excelente.

10 A continuación, se sometió el producto en forma de capas (29) a tratamiento de ionización usando la solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 23. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura de había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-29) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-29), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 63 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-29), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, turbidez y contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

25 Además, usando el producto en forma de capas (B-29), se generó un producto en forma de capas (B-29-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 23. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia de rotura de la bolsa tras caída, el grado de neutralización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de neutralización tras el procesado en retorta fue de un 92 % en moles, mientras que la velocidad de transmisión tras el procesado en retorta fue menor de 0,2 $\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{-día-atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

30 Ejemplo 30

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 en agua destilada. Posteriormente, se añadió agua con amoníaco y de este modo se neutralizó un 1,5 % en peso de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo, se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico), donde la concentración del contenido de sólidos fue de un 10 % en peso.

40 A continuación, se disolvieron 84,2 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) en 90,8 partes en peso de metanol. Posteriormente, se disolvieron 6,60 partes en peso de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. A continuación, se añadieron 5,93 partes en peso de agua destilada y 14,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N. De este modo, se preparó un sol. Se permitió que experimentase reacciones de hidrólisis y condensación a 10 °C durante una hora al tiempo que se agitaba. El sol obtenido de este modo se diluyó con 173 partes en peso de agua destilada, después se añadieron seguidamente a 625 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso anteriormente mencionada que estaba en agitación. De este modo, se obtuvo una solución (S30). Con respecto a esta solución (S30), se evaluó la estabilidad de almacenamiento por medio del método descrito con anterioridad.

45 A continuación, se generó un producto en forma de capas (30) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases (1 μm)/AC (0,1 μm)/OPET (12 μm)/AC (0,1 μm)/capa de barrera frente a gases (1 μm) por medio del mismo método que en el Ejemplo 14 excepto que se usó un agente de revestimiento de fijación diferente en este ejemplo. Las capas de barrera frente a gases fueron transparentes e incoloras y tuvieron un buen aspecto superficial. El agente de revestimiento de fijación útil en el Ejemplo 30 fue un agente de revestimiento de fijación de dos componentes donde se usaron una resina de base y un agente de curado de isocianato alifático. Se usó Takelac A626 (Nombre Comercial) fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc. como resina de base, mientras que se usó Takenate A50 (Nombre Comercial) fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc. como agente de curado. La resina de base, el agente de curado y acetato de etilo (la humedad presente en acetato de etilo fue de 520 ppm) se mezclaron juntos de forma tal que la relación en peso entre la resina de base y el agente de curado fue de 4/3 (resina de base/agente de curado).

60 A continuación, se sometió el producto en forma de capas (30) a tratamiento de ionización usando la solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 1. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura de había ajustado a 80 °C. Posteriormente, se secó a 80 °C durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-30) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-30), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en la capa de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 97 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-30), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, aspecto superficial, cambio de aspecto por

medio de calentamiento, resistencia de tracción y estiramiento, turbidez y contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usando el producto en forma de capas (B-30), se generó un producto en forma de capas (B-30-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/capa de barrera frente a gases/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia de rotura de la bolsa tras caída, la resistencia al despegado, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización tras el procesado en retorta fue de un 98 % en moles, mientras que la velocidad de transmisión tras el procesado en retorta fue menor de $0,2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Ejemplo 31

Se disolvió poli(ácido acrílico) (PAA) con un peso molecular medio expresado en número de 150.000 en agua destilada. Posteriormente, se añadió agua con amoníaco y de este modo se neutralizó un 1,5 % en peso de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico). De este modo, se obtuvo una solución acuosa de poli(ácido acrílico), donde la concentración del contenido de sólidos fue de un 10 % en peso.

A continuación, se disolvieron 84,2 partes en peso de tetrametoxisilano (TMOS) en 91,1 partes en peso de metanol. Posteriormente, se disolvieron 6,90 partes en peso de gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano. A continuación, se añadieron 5,93 partes en peso de agua destilada y 14,7 partes en peso de ácido clorhídrico 0,1 N. De este modo, se preparó un sol. Se permitió que experimentase reacciones de hidrólisis y condensación a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora al tiempo que se agitaba. El sol obtenido de este modo se diluyó con 176 partes en peso de agua destilada, después se añadieron seguidamente a 622 partes en peso de la solución acuosa de poli(ácido acrílico) al 10 % en peso anteriormente mencionada que estaba en agitación. De este modo, se obtuvo una solución (S31). Con respecto a esta solución (S31), se evaluó la estabilidad de almacenamiento por medio del método descrito con anterioridad.

A continuación, se generó un producto en forma de capas (31) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases ($1 \mu\text{m}$)/AC ($0,1 \mu\text{m}$)/OPET ($12 \mu\text{m}$)/AC ($0,1 \mu\text{m}$)/capa de barrera frente a gases ($1 \mu\text{m}$) por medio del mismo método que en el Ejemplo 14 excepto que se usó un agente de revestimiento de fijación diferente en este ejemplo. Las capas de barrera frente a gases fueron transparentes e incoloras y tuvieron un buen aspecto superficial. El agente de revestimiento de fijación útil en el Ejemplo 31 fue un agente de revestimiento de fijación de dos componentes donde se usaron una resina de base de polioli y un agente de curado de isocianato alifático. Se usó Takelac A626 (Nombre Comercial) fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc. como resina de base, mientras que se usó Takenate A50 (Nombre Comercial) fabricado por Mitsui Takeda Chemicals, Inc. como agente de curado. La resina de base, el agente de curado y acetato de etilo (la humedad presente en acetato de etilo fue de 520 ppm) se mezclaron juntos de forma tal que la relación en peso entre la resina de base y el agente de curado fue de 4/3 (resina de base/agente de curado).

A continuación, se sometió el producto en forma de capas (31) a tratamiento de ionización usando la solución acuosa de acetato de calcio (MI-1) en las mismas condiciones que las empleadas en el Ejemplo 1. Posteriormente, se lavó el acetato de calcio superfluo con agua destilada cuya temperatura de había ajustado a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, se secó a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante cinco minutos. De este modo, se obtuvo un producto en forma de capas (B-31) de la presente invención. Con respecto al producto en forma de capas (B-31), se determinó el grado de neutralización de los grupos carboxilo del poli(ácido acrílico) presente en las capas de barrera frente a gases por medio del método anteriormente mencionado. Como resultado de ello, se comprobó que un 82 % en moles de los grupos carboxilo se había neutralizado por medio de los iones de calcio. Además, con respecto al producto en forma de capas (B-31), se evaluaron la propiedad de barrera frente a oxígeno, aspecto superficial, cambio de aspecto por medio de calentamiento, resistencia de tracción y estiramiento, turbidez y contenido de componentes inorgánicos por medio de los métodos anteriormente mencionados.

Además, usando el producto en forma de capas (B-31), se generó un producto en forma de capas (B-30-1) que tenía una estructura de capa de barrera frente a gases/AC/OPET/capa de barrera frente a gases/adhesivo/ONy/adhesivo/PP por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Con respecto a este producto en forma de capas, se midieron la resistencia de rotura de la bolsa tras caída, la resistencia al despegado, el grado de ionización tras el procesado en retorta y la velocidad de transmisión de oxígeno tras el procesado en retorta. El grado de ionización tras el procesado en retorta fue de un 97 % en moles, mientras que la velocidad de transmisión tras el procesado en retorta fue menor de $0,2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. De este modo, con respecto a ambos, el producto en forma de capas exhibió valores excelentes.

Las Tablas 5 y 6 indican las condiciones de producción y los resultados de evaluación de los ejemplos descritos con anterioridad.

Tabla 5

Ejemplos	Polímero que contiene ácido carboxílico	Contenido de Componentes Inorgánicos [% en peso]	Ión Univalente		Compuesto (B)	Compuesto (A o A')		Ión Polivalente	
			Tipo de Ión	Cantidad Añadida [% en moles]		Tipo	Cantidad Añadida [% en moles (*)]	Tipo de Ión	Grado de Neutralización
Ejemplo 23	PAA	30	NH ₄ ⁺	1,5	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	69
Ejemplo 24	PAA	30	NH ₄ ⁺	1,5	TMOS	a-2	10	Ca ²⁺	86
Ejemplo 25	PAA	30	NH ₄ ⁺	1,5	TMOS	a-3	10	Ca ²⁺	50
Ejemplo 26	PAA	30	NH ₄ ⁺	1,5	TMOS	a-1	20	Ca ²⁺	55
Ejemplo 27	PAA	30	-	-	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	69
Ejemplo 28	PAA	30	-	-	TMOS	a-2	10	Ca ²⁺	85
Ejemplo 29	PAA	30	-	-	TMOS	b-1	10	Ca ²⁺	63
Ejemplo 30	PAA	35	NH ₄ ⁺	1,5	TMOS	a-2	5	Ca ²⁺	97
Ejemplo 31	PAA	35	NH ₄ ⁺	1,5	TMOS	b-2	5	Ca ²⁺	82

a-1: 3-cloropropiltrimetoxisilano
a-2: 3-mercaptopropiltrimetoxisilano
a-3: N-(3-trietoxisilpropil)gluconamida
b-1: gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano
b-2: gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano
(*) La relación del Compuesto (A o A') con respecto al total del Compuesto (A o A') y Compuesto (B)
[[Compuesto (A o A') / (Compuesto A o A') + Compuesto (B)]]

Tabla 6

Ejemplos	Estabilidad de la Solución (S)	Turbidez (%)	Velocidad de Transmisión de Oxígeno (cm ³ /cm ² ·día·atm)	
			Antes de Procesado de Retorta	Después de Procesado de Retorta
Ejemplo 23	4 días	1,5	0,2	0,2 >
Ejemplo 24	4 días	1,8	0,3	0,2 >
Ejemplo 25	4 días	2,0	0,5	0,2 >
Ejemplo 26	4 días	1,2	0,5	0,2 >
Ejemplo 27	Al menos 7 días	2,0	0,2	0,2 >
Ejemplo 28	Al menos 7 días	2,4	0,3	0,2 >
Ejemplo 29	Al menos 7 días	4,8	0,2	0,2 >
Ejemplo 30	4 días	2,2	0,2	0,2 >
Ejemplo 31	4 días	4,7	0,2	0,2 >

5 Como se muestra en la Tabla 6, los productos en forma de capas (B-23) a (B-31) de los Ejemplos 23 a 31 exhibieron cada uno una elevada propiedad de barrera frente a oxígeno en condiciones de humedad elevada. Los productos en forma de capas (B-23) a (B-28) y (B-30) tuvieron cada uno un valor de turbidez pequeño, que fue de un 3 % o menos. Por consiguiente, fueron transparentes y tuvieron un buen aspecto superficial.

10 Además, como se muestra en la Tabla 6, los productos en forma de capas (B-23-1) a (B-31-1) de los Ejemplos 23 a 31 tuvieron cada uno una propiedad de barrera frente a oxígeno elevada incluso tras el procesado en retorta.

Además, como se muestra en la Tabla 6, las soluciones (S23) a (S29) no formaron gel ninguna de ellas incluso tras 2 días y también tuvieron una propiedad excelente de revestimiento.

15 En lo anterior, se describieron las realizaciones de la presente invención usando los ejemplos. La presente invención no obstante, no está limitada a las realizaciones anteriormente mencionadas pero puede aplicarse a otras realizaciones de acuerdo con la idea técnica de la presente invención.

20 **Aplicabilidad industrial**

20 La presente invención se puede aplicar a productos en forma de capas que se requiere que tengan una propiedad de barrera frente a gases y métodos para la producción de los mismos. Particularmente, el producto en forma de capas de barrera frente a gases de la presente invención exhibe una propiedad de barrera frente a oxígeno elevada independientemente de la humedad. También exhibe una propiedad de barrera frente a oxígeno elevada incluso tras haber sido sometido a procesado en retorta. Por consiguiente, el producto en forma de capas de barrera frente a gases de la presente invención se usa de manera eficaz como material de envasado para alimentos, equipos médicos, partes de máquinas, prendas de ropa, etc. Se usa de forma particularmente eficaz para un uso de envasado de alimentos donde la propiedad de barrera frente a gases se requiere en una condición de humedad elevada.

30

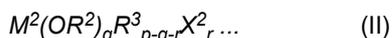
REIVINDICACIONES

1. Un producto en forma de capas de barrera frente a gases que comprende un material de base y una capa apilada sobre al menos una superficie del material de base,

- 5 donde la capa está formada por una composición que incluye: un producto condensado e hidrolizado de al menos un compuesto (L) que contiene un átomo metálico al cual se ha unido al menos un grupo característico seleccionado entre un átomo de halógeno y un grupo alcoxi; y un producto neutralizado de un polímero que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo de anhídrido carboxílico, y
- 10 al menos un grupo -COO- presente en al menos un grupo funcional que se ha neutralizado con un ión metálico que tiene valencia de dos o más,
- donde el compuesto (L) está formado por al menos un compuesto (A) expresado por medio de la fórmula química (I) y al menos un compuesto (B) expresado por medio de la siguiente fórmula química (II):



- 15 donde M^1 indica Si; R^1 indica un grupo alquilo; X^1 indica un átomo de halógeno; Z^1 indica un grupo alquilo sustituido por un grupo funcional que tiene una reactividad con respecto a un grupo carboxilo; m es igual a una valencia de M^1 ; n indica un número entero de 0 a (m-1); k indica un número entero de 0 a (m-1); y $1 \leq n + k \leq (m-1)$,



- 20 donde M^2 indica Si; R^2 indica un grupo alquilo; R^3 indica un grupo alquilo, un grupo aralquilo, un grupo arilo, o un grupo alqueno; X^2 indica un átomo de halógeno; p es igual a una valencia de M^2 ; q indica un número entero de 0 a p; r indica un número entero de 0 a p; y $1 \leq q+r \leq p$, y
- 25 la relación en moles del compuesto (A) / compuesto (B) está dentro del intervalo de 0,5/99,5 a 40/60.

2. El producto en forma de capas de barrera frente a gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde al menos un 10 % en moles del grupo -COO- presente en al menos un grupo funcional se ha neutralizado con un ión metálico.

- 30 3. El producto en forma de capas de barrera frente a gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde de un 0,1 a un 10 % en moles del grupo -COO- presente en al menos un grupo funcional se ha neutralizado con un ión univalente.

4. El producto en forma de capas de barrera frente a gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde en la fórmula química (I), el grupo funcional que tiene reactividad con respecto al grupo carboxilo es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo epoxi, un grupo amino y un grupo isocianato.

5. El producto en forma de capas de barrera frente a gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde un grupo orgánico que tiene al menos un grupo característico seleccionado entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo mercapto y un grupo hidroxilo se ha unido además al átomo metálico del compuesto (L).

6. El producto en forma de capas de barrera frente a gases de acuerdo con la reivindicación 5, donde el producto en forma de capas de barrera frente a gases tiene una velocidad de transmisión de oxígeno de $1,0 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ o menos en una atmósfera de 20 °C y un 85 % de HR.

7. El producto en forma de capas de barrera frente a gases de acuerdo con la reivindicación 5, donde el producto en forma de capas de barrera frente a gases tiene un valor de turbidez de un 3 % o menos.

8. El producto en forma de capas de barrera frente a gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde el contenido de un componente inorgánico presente en la composición es de un 5 a un 50 % en peso.

9. El producto en forma de capas de barrera frente a gases de acuerdo con la reivindicación 1 donde el polímero es al menos un polímero seleccionado entre poli(ácido acrílico) y poli(ácido metacrílico).

10. El producto en forma de capas de barrera frente a gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde el ión metálico es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un ión de calcio, un ión de magnesio, un ión de bario y un ión de cinc.

11. El producto en forma de capas de barrera frente a gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde la composición además comprende polialcoholes.

12. El producto en forma de capas de barrera frente a gases de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende una capa de adhesivo dispuesta entre el material de base y la capa.

13. El producto en forma de capas de barrera frente a gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde el material de base comprende una capa de papel.

5 14. Un medio de envasado que comprende un producto en forma de capas de barrera frente a gases de acuerdo con la reivindicación 1.

15. El medio de envasado de acuerdo con la reivindicación 14, donde un material de base incluido en el producto en forma de capas de barrera frente a gases comprende una capa de papel.

10 16. Un método para generar un producto en forma de capas de barrera frente a gases, que comprende:

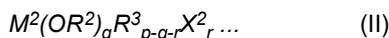
un primer proceso de formación, sobre un material de base, de una capa formada por una composición que incluye: un producto condensado e hidrolizado de al menos un compuesto (L) que contiene un átomo metálico al cual se ha unido un grupo característico seleccionado entre un átomo de halógeno y un grupo alcoxi; y un polímero que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo y un grupo de anhídrido carboxílico; y

15 un segundo proceso que pone en contacto la capa con una solución que contiene un ión metálico con una valencia de dos o más,

donde el compuesto (L) está formado por al menos un compuesto (A) expresado por medio de la siguiente fórmula química (I) y al menos un compuesto (B) expresado por medio de la siguiente fórmula química (II):



25 donde M^1 indica Si; R^1 indica un grupo alquilo; X^1 indica un átomo de halógeno; Z^1 indica un grupo alquilo sustituido por un grupo funcional que tiene una reactividad con respecto a un grupo carboxilo; m es igual a una valencia de M^1 ; n indica un número entero de 0 a (m-1); k indica un número entero de 0 a (m-1); y $1 \leq n + k \leq (m-1)$,



30 donde M^2 indica Si; R^2 indica un grupo alquilo; R^3 indica un grupo alquilo, un grupo aralquilo, un grupo arilo, o un grupo alqueno; X^2 indica un átomo de halógeno; p es igual a una valencia de M^2 ; q indica un número entero de 0 a p; r indica un número entero de 0 a p; y $1 \leq q+r \leq p$, y

35 la relación en moles del compuesto (A) / compuesto (B) está dentro del intervalo de 0,5/99,5 a 40/60.

17. El método de producción de acuerdo con la reivindicación 16, donde al menos un 10 % en moles del grupo -COO- presente en al menos un grupo funcional se neutraliza con un ión metálico con una valencia de dos o más en el segundo proceso.

40 18. El método de producción de acuerdo con la reivindicación 16, que además comprende:

un proceso de preparación de una solución (S) que incluye el polímero y al menos un compuesto que contiene un elemento metálico seleccionado entre el grupo que consiste en el compuesto (L), un hidrolizado parcial del compuesto (L), un hidrolizado total del compuesto (L), un producto condensado e hidrolizado del compuesto (L) y un producto obtenido a través de condensación de una parte de un hidrolizado total del compuesto (L); y un proceso de formación de la capa por medio de aplicación de la solución (S) al material de base y después secado.

45

19. El método de producción de acuerdo con la reivindicación 16, donde el primer proceso comprende:

un proceso de formación del producto condensado e hidrolizado;
un proceso de preparación de una solución (S) que incluye el producto condensado e hidrolizado y el polímero; y un proceso de formación de la capa por medio de aplicación de la solución (S) al material de base y después secado.

50

20. El método de producción de acuerdo con la reivindicación 16, donde en el polímero presente en la solución (S), de un 0,1 a un 10 % en moles de un grupo -COO- presente en al menos un grupo funcional se ha neutralizado con un ión univalente.

55

21. El método de producción de acuerdo con la reivindicación 16, que además comprende un proceso de tratamiento térmico de la capa a una temperatura de 120 a 240 °C, después del primer proceso y antes y/o después del segundo proceso.

60