10.

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

- ENTRADA EN FASE NACIONAL PCT -

21. **EXPEDIENTE No.** 05-48988

54. **TITULO** "PELICULA LAMINADA DE BARRERA DE GAS"

51. **CLASIFICACION INTERNACIONAL**

71. **SOLICITANTE** TOPPAN PRINTING CO., LTD.

DOMICILIO 5-1, Taito 1-Chome, Taito-ku, Tokyo 110-0016 - JAPON

74. **APODERADO** MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

22. **BOGOTA, D.C.,** 20 MAYO 2005

(FORMA P-10)

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 05040998 00000000 Folios: 107
Fecha (AMD): 2005-05-20 14:29:17
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NAC1 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

① [X] Patente de Invención. [ ] Patente de Modelo de Utilidad.

[ ] Capítulo I [X] Capítulo II

② **SOLICITANTE (71)**

Nombre: TOPPAN PRINTING CO., LTD.

Dirección: 5-1, Taito 1-chome, Taito-ku, Tokyo 110-0016 - JAPON
Nacionalidad o Domicilio: Tokyo - JAPON

Lugar de Constitución: JAPON

Teléfono: Fax:
E-mail:

IDENTIFICACIÓN
C.C. [ ] NIT [ ]
C.E. [ ] Otro [ ]
Cual ____
Número ____

③ **REPRESENTANTE O APODERADO (74)**

Nombre: MARGARITA CASTELLANOS A.
Dirección: CALLE 94A No. 7A-09
Teléfono: 610 7420 Fax: 610 0706
E-mail: acastell@impsat.net.co

IDENTIFICACIÓN
C.C. [X] NIT [ ]
C.E. [ ] Otro [ ]
Número 39'779.654 TPA 70,819

④ **INVENTOR (ES) (72)**

Nombre: TSUKASA TANAKA y NOBORU SASAKI
Dirección: 5-1, Taito 1-chome, Taito-ku, Tokyo 110-0016 - JAPON
Nacionalidad o Domicilio JAPONESES

⑤ **PCT (86)**

Solicitud Internacional No. PCT/JP03/14835 Fecha 21/11/2003
Publicación Internacional No. WO 2004/046081 Fecha 10/06/2004

⑥ **Título (54)** "PELÍCULA LAMINADA DE BARRERA DE GAS"

⑦ **Clasificación Internacional (51)** B32B 9/00

⑧ **Prioridad** SI [X] NO [ ]

(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
JP	22/11/2002	2002-339115

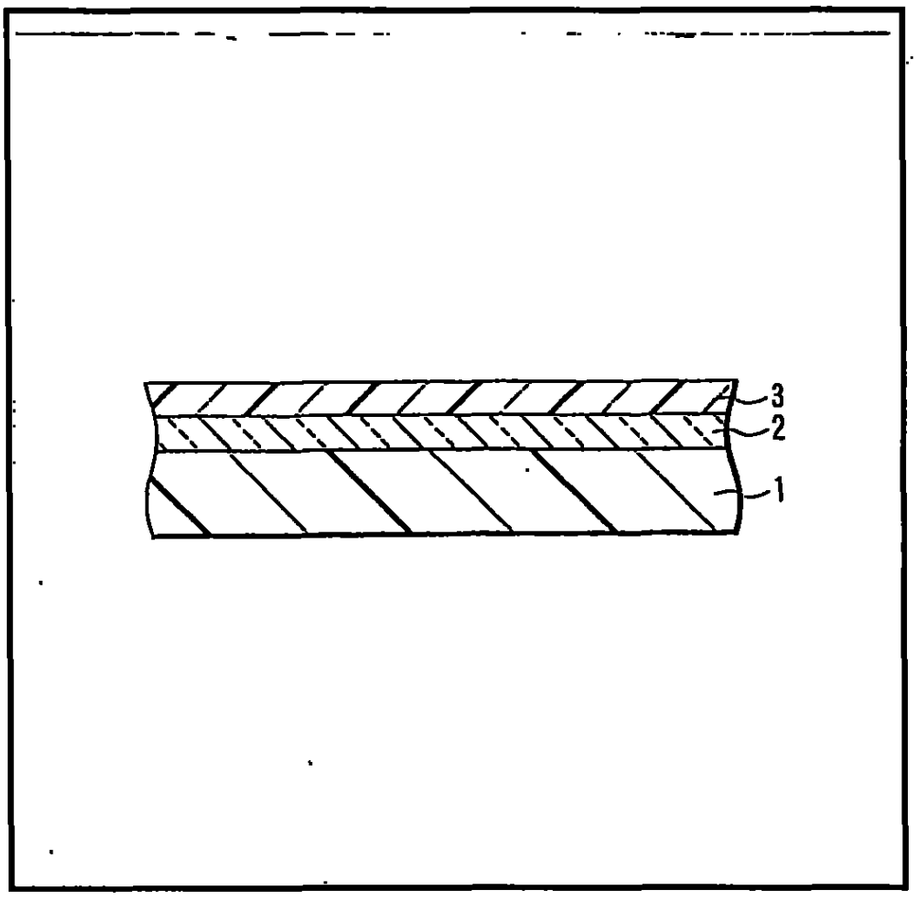
⑨ **Comprobante de pago No.** 05-34,129 **Fecha** Mayo 10 de 2005

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

(10) Anexos

- [X] Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- [X] Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- [X] Poderes, si fuere el caso, junto con la sustitución del mismo a mi favor
- [ ] Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- [ ] Declaraciones.
- [X] Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- [X] Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- [ ] Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- [ ] Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- [ ] De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- [ ] De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- [ ] De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- [X] Arte final 12x12
- [ ] De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- [ ] De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- [X] Otros : **TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS, TARJETA ARCHIVO TEMATICO, EXTRACTO PARA PUBLICACION**

(11) FIGURA CARACTERISTICA:



(12) Solicito la concesión de la patente,

20 MAYO 2005

NOMBRE: MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

FIRMA: Margarita Castellanos

C.C. No. 39.779.854 Usaquén - TPA 70.819 C.S.J.

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE NO._____

4990-FN
3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 05040988 00000000
Fecha (AMD): 2005-05-26 14:29:17 Folios: 107
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE ISACI 411 PRESENCIA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 34,129
FECHA : MAYO 10 DE 2005

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	41477826	10/05/2005	13,729,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL : $	443,000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.
A B O G A D O S
Calle 94 A No. 7 A-09
Apartado 6348
PBX: 6107420
Bogotá, D.C. – COLOMBIA

Señor

Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Superintendencia de Industria y Comercio

Ministerio de Comercio, Desarrollo, Industria y Turismo

E. S. D.

Ref.: **PODER** conferido por **TOPPAN PRINTING CO., LTD.**

Yo, **XIMENA CASTELLANOS ABONDANO**, mayor de edad, identificada y domiciliada como aparece al pié de mi firma, atentamente manifiesto a Uds. que sustituyo en la Dra. **MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**, el poder que me confirió **TOPPAN PRINTING CO., LTD.**, con domicilio en **5-1, Taito 1-chome, taito-ku, Tokio 110-0016 JAPON**, debidamente legalizado por Apostilla bajo el No. **011801**, el día **27 de Febrero de 2004**, con las mismas facultades que me fueron conferidas, para tramitar la solicitud de **PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL PARA:**

Del Señor Jefe,

Ximena Castellanos Abondano
C.C. No. **39.773.330** de Usaquén
T.P.A. No. **58.236** del C.S.J.
Calle 94 A No. 7 A-09 – Bogotá
PBX: 610 74 20

Acepto

Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. **39.779.654** de Usaquén
T.P.A. No. **70.819** del C.S.J.
Calle 94 A No. 7 A-09 – Bogotá
PBX: 610 74 20

Bogotá, D.C.
XCA/MCA/mad/4990

AUTENTICACION DE FIRMA
MEDIANTE COMPARECENCIA PERSONAL
(Art. 84 C.R.C. mod. Decr. 2282 de 1989, art. 1 mod. 38)
Ante el Notario Cuarenta y Uno (41) del círculo
de esta ciudad compareció personalmente:
identificado con C.C.
expedida en y tarjeta profesio-
nal de abogado(a) No. del Consejo
Superior de la Judicatura, con documento di-
rigido a
y declaró que la firma puesta en éste escrito es
suya.

Firma del declarante

En Bogotá D.C. a 12 MAYO 2005

AUTORIZÓ ESTA DILIGENCIA EL SUSCRITO NOTARIO

REPUBLICA DE COLOMBIA
Círculo de Santafé
de Bogotá, D.C.
OFIC. NU
Carrera 12 N 93-26
AGUSTIN MORALES RIVERA

AUTENTICACION DE FIRMA
MEDIANTE COMPARECENCIA PERSONAL
(Art. 84 C.R.C. mod. Decr. 2282 de 1989, art. 1 mod. 38)
Ante el Notario Cuarenta y Uno (41) del círculo
de esta ciudad compareció personalmente:
identificado con C.C.
expedida en y tarjeta profesio-
nal de abogado(a) No. del Consejo
Superior de la Judicatura, con documento di-
rigido a
y declaró que la firma puesta en éste escrito es
suya.

Firma del declarante

En Bogotá D.C. a 12 MAYO 2005

AUTORIZÓ ESTA DILIGENCIA EL SUSCRITO NOTARIO

REPUBLICA DE COLOMBIA
Círculo de Santafé
de Bogotá, D.C.
OFIC. NU
Carrera
AGUSTIN MC

PODER

El (los) suscrito (s) TOPPAN PRINTING CO., LTD.

domiciliado (s) en 5-1, Taito 1-chome, Taito-ku, Tokio 110-0016 JAPON

nombra(n) por el presente a XIMENA CASTELLANOS A. y/o MARGARITA CASTELLANOS A. abogadas con oficinas en la Carrera 9 No. 93-09, Bogotá - Colombia para

y para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y con este fin autorizamos a dichos apoderados para que nos representen ante cualesquiera autoridades o personas de los órdenes administrativo, contencioso-administrativo y judicial en todo lo relacionado con los siguientes actos y gestiones:

a) Obtención de patentes de invención , modelos y dibujos industriales; registro de marcas de fábrica, de servicio, colectivas o defensivas y de denominaciones de origen; depósito de nombres y enseñas comerciales; su renovación prórroga, inscripción de traspaso y cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Para la obtención de Registros Sanitarios; c) Acciones de oposición, observación, cancelación, nulidad, medidas cautelares y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos que promovamos o se nos promuevan, pudiendo en todos los actos y gestiones arriba determinados sustituir éste mandato, transigir, desistir, recibir, cancelar, renunciar, aceptar notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extrajudiciales.

Dado y firmado hoy Febrero 27, 2004

en Tokio, JAPON

Por TOPPAN PRINTING CO., LTD.
Masayasu Ishida - Director Administrativo

(Notary should execute on other side)
(Consular legalization necessary)

POWER OF ATTORNEY

X(we) the undersigned TOPPAN PRINTING CO., LTD.

of 5-1, Taito 1-chome, Taito-ku, Tokyo 110-0016 Japan

hereby grant(s) Power of Attorney to XIMENA CASTELLANOS A. and/or MARGARITA CASTELLANOS A. attorneys residing at Carrera 9 No. 93-09 Bogotá - COLOMBIA to

and to obtain the protection of my (our) industrial property, for which purpose, we authorize the said attorneys to represent us before any authorities or persons , specially those, administrative contentious and judicial, in all matters concerning the following :

a) Obtention of patents, models and designs; registration of trademarks, service, collective and defensive marks, and of designations of origin; the deposit of commercial names and ensigns; its renewal , extension, recordal of assignments, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rigths; b) For de obtention of Sanitary Registrations; c) Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement, granting of licenses; and in general the civil, criminal and administrative suits related to those rigths; actions and suits instituted by us or against us; and that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, desist, cancel, receive, renounce, accept notifications and appoint attorneys in fact, in or out of Court .

Given and signed this 27th day of February, 2004

in Tokyo, Japan

By TOPPAN PRINTING CO., LTD.

Masayasu Ishida

Masayasu Ishida, Managing Director

(Notary should execute on other side)
(Consular legalization necessary)

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.
ABOGADOS COLOMBIA
Carrera 9 No. 93-09 - P.O. Box 6349 - Bogotá, Colombia.
Tels.: (571) 610 7420 /60 / 80 - Fax. (571) 610 0706 - e-mail acastell@impsat

Esta copia coincide con el original que tuve a la vista.
Bogotá, D.C.
12 MAY 2005
AGUSTIN MORALES RIVEIRA
NOTARIO CUARENTA Y UNO

Registration No. 401 of 2004

NOTARIAL CERTIFICATE

I, the undersigned, Notary in and for Tokyo, Japan, do hereby certify that Mr. Masayasu ISHIDA who is Managing Director of TOPPAN PRINTING CO., LTD., a corporation duly organized and existing under the Laws of Japan, located at 5-1, Taito 1-chome, Taito-ku, Tokyo 110-0016 Japan and who is authorized to sign the attached document, has acknowledged himself that signature on the foregoing document is his own.

Tokyo, Japan on this 27th day of February, 2004.

Notary: MOTOHARU FURUKAWA

Tokyo Legal Affairs Bureau
NOTARY OFFICE
5-2-1 Kojimachi, Chiyoda-ku,
Tokyo, Japan

Esta copia coincide con el original que tuve a la vista.
Bogotá, D.C.
12 MAY 2005
AGUSTIN MORALES RIVEIRA
NOTARIO CUARENTA Y UNO

平成１６年登簿第　401　号

認　　証

嘱託人　凸版印刷株式会社（本店　東京都台東区台東１丁目５　１号）常務取締役　石田正泰　は、日本国法に基づいて設立された同会社から付与された権限に基づき添付証　に署名した旨、本公証人に対し自認した。

よって、これを認証する。

平成１６年　２　月　２７　日、本公証人役場において

東京都千代田区麹町５丁目２番地１

東京法務局所属

公証人
Notary

MOTOHARU FURUKAWA

証　　明

上記署名は、東京法務局所属公証人の署名に相違ないものであり、かつ、その押印は、真実のものであることを証明する。

平成１６年　２　月　２７　日

東京法務局長　石井政治

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: JAPAN
   This public document
2. has been signed by MOTOHARU FURUKAWA
3. acting in the capacity of Notary of the Tokyo Legal Affairs Bureau
4. bears the seal/stamp of
   Certified
5. at Tokyo
6. 27th February, 2004
7. by the Ministry of Foreign Affairs
8. 04- Nº 011801
9. Seal/stamp:
10. Signature

Shinichi HAGIWARA
For the Minister for Foreign Affairs

12 MAY 2004

——————TRADUCCION OFICIAL No. 04-0306——————

de un documento escrito en INGLES, el cual para su identificación lleva el sello de la Traductora e Intérprete Oficial, Res. 2755/88 y 01144/97 de Minjusticia, al igual que la presente.——————

Registro No. 401 de 2004

CERTIFICADO NOTARIAL

Yo, el suscrito, Notario en y para Tokio, Japón, certifico por medio del presente que el señor Masayasu ISHIDA quien es Director Administrativo de TOPPAN PRINTING CO., LTD. una sociedad debidamente constituida y existente bajo las leyes de Japón, domiciliada en 5-1, Taito 1-chome, Taito-ku, Tokio 110-0016 Japón quien está autorizado para firmar el documento adjunto, ha reconocido él mismo que la firma en el anterior documento es su propia firma.

Tokio, Japón, hoy dia 27 de Febrero de 2004.

(fdo) Motoharu Furukawa

Motoharu Furukawa

Oficina de Notario

Oficina de Asuntos Legales de Tokio

5-2-1 Kojimachi, Chiyoda-ku, Tokio, Japón

APOSTILLA

(Convención e La Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. País: JAPON

Este documento público

2. ha sido firmado por Motoharu Furukawa

3. actuando en su carácter de Notario de la Oficina de Asuntos legales de Tokyo

4. lleva el sello de

Certificado

5. en Tokyo 6. El 27 de febrero de 2004

7. por el Ministerio de Relaciones Exteriores

8. 04-No. 011801

9. Sello: 10: Firma

(fdo) S. Hagiwara

Shinichi HAGIWARA

Por el Ministro de Relaciones Exteriores.

Es traducción fiel y completa, a la cual me remito,

Bogotá, Marzo 5, 2004

DORA DUQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RES. 02795/68 Y 01141/97 - MINJUSTICIA
REP. DE COLOMBIA

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
417935
DORA Duque
LAS FIRMAS

NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
2004 MAR -5 P 12:20
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

Esta copia concuerda con el original que tuve a la vista.
Bogotá, D.C.
12 MAY 2005
AGUSTIN MORALES RIVERA
NOTARIO CUARENTA Y UNO

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004年6月10日 (10.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/048081 A1

(51) 国際特許分類[7]: B32B 9/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014935

(22) 国際出願日: 2003年11月21日 (21.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
願2002-339115
2002年11月22日 (22.11.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 凸版印刷株式会社 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒110-0016 東京都 台東区 台東一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 剛里 (TANAKA,Tsuknsu) [JP/JP]; 〒110-0016 東京都 台東区 台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 佐々木 昇 (SASAKI,Noboru) [JP/JP]; 〒110-0016 東京都 台東区 台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 鈴江 武彦, 外 (SUZUYE,Takehiko et al.); 〒100-0013 東京都 千代田区 霞が関3丁目7番2号 鈴榮特許綜合法律事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

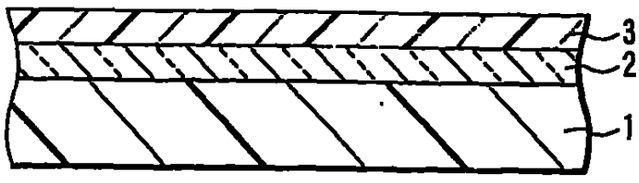
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GAS BARRIER MULTILAYER FILM

(54) 発明の名称: ガスバリア積層フィルム



(57) Abstract: An inorganic oxide deposition layer and a gas barrier coating layer are sequentially formed on a base. The gas barrier coating layer is formed by applying a coating liquid onto the inorganic oxide deposition layer and drying it. The coating liquid contains a substance expressed by the general formula (1): $Si(OR^1)_4$ or a hydrolysate thereof, a substance expressed by the general formula (2): $(R^2Si(OR^1)_3)_n$ or a hydrolysate thereof, (in the general formulae (1) and (2), R^1 and R^2 respectively represent CH_3, C_2H_5, or $C_2H_4OCH_3$, and R^2 represents an organic functional group), and a water-soluble polymer having a hydroxyl group.

(57) 要約: 基材上に、無機酸化物蒸着層と、Ｓｉ（ＯＲ[1]）[4]またはその加水分解物、（Ｒ[2]Ｓｉ（ＯＲ[1]）[3]）[n]またはその加水分解物（一般式（１）及び（２）中、Ｒ[1]，Ｒ[2]はＣＨ[3]，Ｃ[2]Ｈ[5]，またはＣ[2]Ｈ[4]ＯＣＨ[3]，Ｒ[2]は有機官能基を表す）、及び水酸基を有する水溶性高分子を含む塗布液を塗布、乾燥して得られたガスバリア被覆層とを積層する。

WO 2004/048081 A1

D E S C R I P T I O N

GAS BARRIER LAMINATE FILM

Technical Field

The present invention relates to a gas barrier laminate film which is useful as a material for a package to be employed in the fields of foodstuffs and such non-foodstuffs as medicine and electronic articles, and in particular, to a gas barrier laminate film which is excellent in gas barrier properties so that it is capable of preventing oxygen or water vapor in an air atmosphere from entering into the package, thereby making it possible to inhibit the deterioration or denaturing of the contents of the package.

Background Art

In order to inhibit the denaturing of the contents of the package and hence to retain the functions and properties of the contents, a packaging material to be employed for packaging foodstuffs and such non-foodstuffs as medicine and electronic articles is required to be such that it is capable of preventing the influence of gas such as oxygen, water vapor and other kinds of gases which permeate through the packaging material and cause the denaturing of the contents of the package. Thus, the packaging material is required to have a sufficient degree of gas barrier

properties to block the permeation of these gases.

For this reason, there have been conventionally mainly employed, as a gas barrier layer, a resinous film made of a polyvinyl alcohol/ethylene vinyl copolymer, polyvinylidene chloride, polyacrylonitrile, etc.; a coated plastic film having a resin coating; or a metal foil made of aluminum for instance or a metallized film formed of aluminum for instance.

As for specific examples of the resinous film, JP Patent No. 2556940 for example discloses a laminate film comprising a resin substrate and a covering layer which is obtained through the polycondensation, by means of sol-gel method, of a composition comprising alkoxy silane such as $Si(O\text{-}CH_3)_4$, silane coupling agent such as epoxy silane, and polyvinyl alcohol. Since this covering layer is formed through hydrogen bond, this covering layer can be easily swelled and dissolved as it is exposed to water. Therefore, under severe conditions such as boiling or retort-treatment, the gas barrier properties of this covering layer can easily deteriorat.

On the other hand, in the case of the metal foil and the metallized film, although they are excellent in gas barrier properties, they are accompanied with problems that it is impossible to visually recognize the contents of the package through a packaging material, that it is impossible to use a metal detector

on the occasion of examination of the contents of the package, and that they are required to be disposed as a noncombustible substance on the occasion of disposal. Further, in the case of the gas barrier resin film and the film having a gas barrier resin coating, they are largely dependent on temperature and humidity so that they are incapable of retaining sufficient gas barrier properties. Furthermore, in the case of vinylidene chloride and polyacrylonitrile which have been employed as a gas barrier resin, they may become a source of harmful substance on the occasion of disposal or incineration.

Because of the aforementioned problems, there is proposed, in JP Patent No. 2790054 for example, a gas barrier packaging material which is formed of a laminate comprising a first layer composed of a vapor deposition layer of an inorganic compound; and a second layer constituted by a gas barrier covering layer which can be obtained from a process wherein a coating agent comprising, as major components, (1) a water-soluble polymer, and (2) I) at least one kind of metal alkoxide or metal alkoxide hydrolyzate, or II) an aqueous solution or water/alcohol mixed solution containing tin chloride is coated and thermally dried to obtain the gas barrier covering layer. This gas barrier packaging material is excellent in gas barrier properties, in water resistance and in humidity resistance, and is

more or less heat resisant. However, since the second layer of the gas barrier packaging material is formed of a hydrogen bond between the metal alkoxide hydrolyzate and the water-soluble polymer having hydroxyl group, when the gas barrier packaging material is employed as a packaging material which is designed to be subjected to boiling treatment or retort sterilization treatment, the covering layer is caused to swell, raising the problem of deterioration of gas barrier properties. Even if the degree of deterioration of gas barrier properties is small, this kind of packaging material is not suited for use as a packaging material which is required to have very high gas barrier properties as in the case of the primary package for a transfusion liquid for instance.

Disclosure of Invention

The present invention is provided for solving the aforementioned problems of the prior art, and therefore, one of the objects of the present invention is to provide a film which is excellent in transparency enabling contents in a package to be visually recognized, is capable of withstanding the application of a metal detector, is excellent in gas barrier properties under high temperatures and high humidities, can be used as a packaging material for boiling or retort treatment, and is capable of exhibiting optimal gas barrier properties as a packaging material without

requiring the employment of a substance which is harmful to the environment.

A gas barrier laminate film of the invention comprises a resin substrate; a gas barrier vapor deposition layer formed on the resin substrate and mainly containing an inorganic compound; and a gas barrier covering layer formed on the gas barrier vapor deposition layer; wherein the gas barrier covering layer is formed through the coating, heating and drying of a coating liquid which comprises: one of materials selected from a silicon compound represented by a general formula of $Si(OR^1)_4$ ··· (1) and the hydrolyzates thereof; one of materials selected from a silicon compound represented by a general formula of $(R^2Si(OR^3)_3)_n$ ··· (2) and the hydrolyzates thereof (wherein R^1 and R^3 are individually CH_3, C_2H_5 or $C_2H_4OCH_3$; and R^2 is an organic functional group); and a water-soluble polymer having hydroxyl group.

Brief Description of Drawings

FIG. 1 is a cross-sectional view illustrating one example of a gas barrier laminate film according to the present invention;

FIG. 2 is a cross-sectional view illustrating another example of a gas barrier laminate film according to the present invention;

FIG. 3 is a cross-sectional view illustrating one example of a packaging material prepared by making use

of a gas barrier laminate film according to the present invention; and

FIG. 4 is a cross-sectional view illustrating another example of a packaging material prepared by making use of a gas barrier laminate film according to the present invention.

Best Mode for Carrying Out the Invention

A gas barrier laminate film according to the present invention comprises a resin substrate having a pair of major surfaces, at least one of the major surfaces is deposited with a laminate comprising a gas barrier vapor deposition layer containing an inorganic compound, and a gas barrier covering layer, wherein the gas barrier covering layer is formed through the coating, heating and drying of a coating liquid comprising:

i) at least one of materials selected from a silicon compound represented by a general formula of $Si(OR^1)_4$ ··· (1) and the hydrolyzates thereof;

ii) at least one of materials selected from a silicon compound represented by a general formula of $(R^2Si(OR^3)_3)_n$ ··· (2) and the hydrolyzates thereof (wherein R^1 and R^3 are individually CH_3, C_2H_5 or $C_2H_4OCH_3$; and R^2 is an organic functional group); and

iii) a water-soluble polymer having a hydroxyl group.

According to the present invention, since the gas

barrier covering layer is composed of these three kinds of components, it can be sufficiently insolubilized. Since the ($R^2Si(OR^3)_3$) of general formula (2) is capable, through the hydrolysis thereof, of forming a hydrogen bond with $Si(OR^1)_4$ of general formula (1) and also with the water-soluble polymer, it is possible to inhibit the generation of pores in the barrier layer. On the other hand, since the organic functional group is capable of creating a network, it is possible to prevent the swelling of the water-soluble polymer that may be generated due to the addition of water to the hydrogen bond, thereby making it possible to greatly enhance the water resistance of the film.

It shall be noted that "pores in the barrier layer" means portions where gas can easily pass through without forming a dense network in the film.

Further, since the gas barrier covering layer is formed on a substrate in combination with the gas barrier vapor deposition layer, it is possible to realize excellent gas barrier properties. Moreover, according to the present invention, even if an adhesive coating layer or so-called primer layer or a specially treated layer is not interposed between the substrate and the inorganic vapor deposition layer, it is possible to prevent deterioration in terms of oxygen permeability and laminate strength even after the boiling sterilization treatment or retort sterilization

treatment. Additionally, it is possible, according to the present invention, to provide a laminate film which is capable of substantially preventing the peeling of the vapor deposition layer from the substrate, which can be manufactured at low cost, and which is excellent in practicability.

FIG. 1 shows a cross-sectional view illustrating one example of a gas barrier laminate film of the present invention.

As shown in FIG. 1, this gas barrier laminate film is constructed such that it comprises a resin substrate, on which a transparent gas barrier vapor deposition layer 2 to be obtained from the deposition of aluminum oxide for instance and a gas barrier covering layer 3 are laminated, the gas barrier covering layer 3 being obtained through the coating and drying of a coating liquid comprising the aforementioned three components, i.e. i), ii) and iii).

Since the gas barrier vapor deposition layer 2 and the gas barrier covering layer 3 are laminated one upon another on the substrate 1, it is possible to realize excellent gas barrier properties.

Further, FIG. 2 shows a cross-sectional view illustrating one example of a gas barrier laminate film of the present invention. As shown in FIG. 2, this laminate film is formed with the same structure as that of the laminate film shown in FIG. 1 except that a

primer layer 4 comprising, for example, acrylic polyol, isocyanate and a silane coupling agent is interposed between the resin substrate 1 and the gas barrier vapor deposition layer 2.

It is possible, through the provision of this primer layer 4, to obtain a stable and high adhesion between the resin substrate 1 and the gas barrier vapor deposition layer 2.

Further, in the laminate film shown in FIGS. 1 and 2, a heat seal layer may be laminated on the surface of the gas barrier covering layer 3, thereby making it possible to obtain a laminate film having practical and excellent properties as a packaging material.

R^1 in the general formula (1) may be optionally selected from those represented by CH_3, C_2H_5 and $C_2H_4OCH_3$. Among them, it is more preferable to employ those which are relatively stable in an aqueous solvent after the hydrolysis of tetraethoxy silane.

Metal alkoxide is permitted to condense subsequent to the hydrolysis thereof, thereby forming a ceramic film. However, since metal oxide is hard and vulnerable to the generation of cracking due to the stress caused by volumetric contraction on the occasion of condensation, it would be very difficult to form a thin, transparent and uniform condensed film. Whereas, it is possible, through incorporation of a polymer, to form a film of flexible structure while preventing

the generation of cracks. However, even if it is possible, through the incorporation of a polymer, to form a uniform film as viewed visually, there will be often recognized microscopically the separation of silicon or metal oxide from the polymer portions, thus leading to the deterioration of gas barrier properties.

It is possible, through the addition of a polymer to metal alkoxide, to form a film of flexible structure while preventing the generation of cracks. However, even if it is possible, through the incorporation of a polymer, to form a uniform film when it is viewed visually, there will be often recognized, when it is viewed microscopically, the separation of metal oxide from the polymer portions, thus often giving rise to the generation of pores in the barrier layer when the film is employed as a gas barrier packaging material. Therefore, it is proposed to incorporate a polymer having hydroxyl group so as to make it possible to utilize a strong hydrogen bond between the hydroxyl group of the polymer and the hydroxyl group of the hydrolyzate of metal alkoxide in sufficiently dispersing the metal oxide among the polymer at the time of the condensation of the metal oxide, thus making it possible to realize a high degree of gas barrier properties which is close to that of ceramics. Further, when this film is superimposed on a vapor deposition layer of an inorganic compound, it is

possible to obtain a laminate exhibiting much higher gas barrier properties, water resistance and humidity resistance as compared with those to be derived from a monolayer consisting one of these layers. However, since a gas barrier covering layer comprising a mixture of metal alkoxide or the hydrolyzate thereof and a water-soluble polymer having hydroxyl group is formed through hydrogen bond, it can easily swell and be dissolved as it is exposed to water. Even if it is possible to expect synergistic effects from the laminate structure of this covering layer with a vapor deposition layer, the gas barrier properties would be easily deteriorated under severe conditions such as boiling or retort treatment.

Whereas, according to the present invention, it is possible to prevent the aforementioned swelling through the employment of a compound represented by the aforementioned general formula (2).

In the general formula (2), the organic functional group (R^2) should preferably be constituted by a nonaqueous functional group such as vinyl, epoxy, methacryloxy, ureido, isocyanate, etc. Since the functional group of this nonaqueous functional group is hydrophobic, the water resistance can be further enhanced.

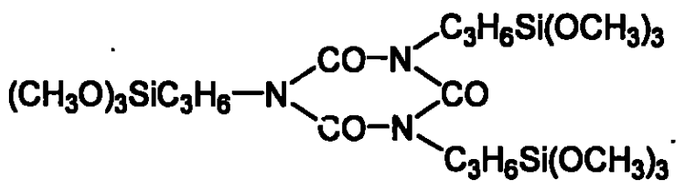
When the compound represented by the general formula (2) is a polymer, it should preferably be

a trimer. More preferably, it should be 1,3,5-tris(3-trialkoxysilylalkyl)isocyanurate which can be represented by the general formula: $(NCO-R^4Si(OR^3)_3)_3$ (wherein R^4 is $(CH_2)_n$, n is 1 or more). This compound is a condensation product of 3-isocyanate alkylalkoxy silane.

Although the isocyanurate moiety of this 1,3,5-tris(3-trialkoxysilylalkyl)isocyanurate is not chemically reactive, the isocyanurate moiety is known to exhibit a performance which is similar to reaction on account of the polarity of the nurate moiety. Generally, it is known that this 1,3,5-tris(3-trialkoxysilylalkyl)isocyanurate is incorporated, as an adhesion improver, in an adhesive in the same manner as in the case of 3-isocyanate alkylalkoxysilane. Therefore, when this 1,3,5-tris(3-trialkoxysilylalkyl)isocyanurate is incorporated in a water-soluble polymer having $Si(OR^1)_4$ and hydroxyl group, it is possible to prevent a gas barrier laminate film from being swelled by water due to hydrogen bond, thus making it possible to enhance the water resistance of the layer. While 3-isocyanate alkylalkoxysilane is highly reactive and low in liquid stability, the nurate moiety can be easily dispersed in an aqueous liquid even though the nurate moiety is not water-soluble due to the polarity thereof, thereby making it possible to stably retain the liquid

viscosity. Further, the water resistance of this 1,3,5-tris(3-trialkoxysilylalkyl)isocyanurate is almost the same as that of 3-isocyanate alkylalkoxysilane. Further, the nurate moiety is not only water-resistive but also useful, due to the polarity thereof, in inhibiting the water-soluble polymer having $Si(OR^1)_4$ and hydroxyl group from forming pores in the barrier layer.

This 1,3,5-tris(3-trialkoxysilylalkyl)isocyanurate can be manufactured through the thermal condensation of 3-isocyanate propylalkoxysilane, so that it may include 3-isocyanate alkylalkoxysilane employed as a raw material. The inclusion of this raw material however will not raise any problem. A more preferable example of the 1,3,5-tris(3-trialkoxysilylalkyl)isocyanurate is 1,3,5-tris(3-trialkoxysilylpropyl)isocyanurate and a most preferable example of the 1,3,5-tris(3-trialkoxysilylalkyl)isocyanurate is 1,3,5-tris(3-trimethoxysilylpropyl)isocyanurate having the following structural formula (3).



... structural formula (3)

This methoxy group is high in speed of hydrolysis and those containing propyl group are available at

relatively low cost, and, therefore, the compound having the aforementioned structural formula (3) is advantageous from a practical viewpoint.

Further, as for the organic functional group R^2 of the general formula (2), it is possible to preferably employ 3-glycidoxypropyl group or 2-(3,4-epoxycyclohexyl) group. Since these organic functional groups are capable, through hydrolysis, of forming hydrogen bond with the $Si(OR^1)_4$ of the general formula (1) and with a water-soluble polymer, it is possible to inhibit the generation of pores in the barrier layer and to enhance the water resistance without badly affecting the gas barrier properties of the gas barrier layer.

However, some of the aforementioned epoxy-based silane compounds may be a mutagenic compound. Further, when the organic functional group (R^2) is vinyl and methacryloxy, it may require the irradiation of ultraviolet rays or an electron beam, thus often leading to an increase in manufacturing cost due to the increase in scale of installation or in manufacturing steps. When the organic functional group (R^2) is ureido, the problem of specific smelling is raised. Further, when the organic functional group (R^2) is isocyanate, the reactivity will become so high that the pot life will be short. In view of these problems, it seems more preferable

to employ 1,3,5-tris(3-trialkoxysilylalkyl)isocyanurate as the aforementioned component ii) of the present invention.

The substrate to be employed in the present invention is formed of a resinous material, more preferably a transparent resinous material. Specific examples of such resinous material include, for example, a film of polyester such as polyethylene terephthalate (PET), polyethylene naphthalate (PEN), etc.; a film of polyolefin such as polyethylene, polypropylene, etc.; a film of polystyrene; a film of polyamide such as 66-nylon, etc.; a film of polycarbonate; a film of polyacrylonitrile; and a film of engineering plastics such as a film of polyimide, etc. These resinous materials may be either an orientated material or an unorientated material and should preferably be selected from those which are excellent in mechanical strength and in dimensional stability. These resinous materials are worked into a film-like configuration before they are employed as a substrate. Especially, it is more preferable to employ these resinous materials as an oriented film which has been optionally biaxially stretched. Further, when these materials are to be employed as a packaging material, it would be more preferable to employ polyamide film and polyester film, most preferably polyester film when the cost, moisture

resistance, filling properties, aesthetic property and disposability are taken into consideration.

With respect to the thickness of the substrate, although there is not any particular limitation, the thickness thereof should preferably be confined, in practical viewpoint, within the range of 3 to 200 μm, more preferably within the range of 6 to 30 μm when the suitability for use as a packaging material as well as the workability thereof are taken into consideration.

If necessary, various kinds of known additives or stabilizing agents such as an antistatic agent, a plasticizer, a lubricant and an antioxidant may be applied to the surface of the substrate.

For the purpose of improving the adhesion, the surface of the substrate may be subjected to pre-treatments such as corona treatment, a plasma treatment, an ozone treatment, etc. Further, the surface of the substrate may be subjected to a chemical treatment, a solvent treatment, etc. In particular, the plasma treatment is preferable for the purpose of enhancing the adhesion between the surface of the substrate and a vapor deposition layer of an inorganic compound to be superimposed thereon.

As for the inorganic compound to be employed for forming the vapor deposition layer, it is possible to employ, for example, the oxides, nitrides and fluorides of silicon, aluminum, titanium, zirconium, tin and

magnesium as well as the composites of these oxides, nitrides and fluorides.

This vapor deposition layer can be formed by means of a vacuum process such as a vacuum deposition method, a sputtering method, a plasma vapor-phase growth method, etc. In particular, since aluminum oxide is colorless and transparent, is excellent in water resistance in boiling/retort treatments, and is suited for use in various kinds of applications, the employment of aluminum oxide is more preferable.

In this aluminum oxide, the abundance between aluminum (Al) and oxygen (O) should preferably be confined within the range of Al:O = 1:1.5 - 1:2.0.

An aluminum oxide vapor deposition layer for example can be formed by means of reactive deposition, reactive sputtering or reactive ion plating where the formation of thin film is performed using aluminum as an evaporation source in the presence of a mixed gas comprising oxygen, carbon dioxide gas and an inert gas. On this occasion, when aluminum is to be reacted with oxygen, the ratio between aluminum and oxygen (Al:O) is expected to be 1:1.5 since the reaction product would be, stoichiometrically, Al_2O_3. However, depending on the kind of deposition method, aluminum may be partially permitted to exist as it is, or permitted to exist as aluminum peroxide. Thus, it will be recognized from the measurement of the abundance of

elements in the vapor deposition layer by making use of an X-ray photoelectron spectroscopic analyzer (ESCA) that the abundance between aluminum and oxygen may not necessarily be Al:O = 1:1.5. Generally speaking, when the ratio of oxygen is smaller and the ratio of aluminum is larger than Al:O = 1:1.5, it is possible to obtain a film of high density and hence excellent in gas barrier properties. However, the resultant deposition film may be colored black, thus the quantity of permeation of light tends to become smaller. On the contrary, when the ratio of oxygen is larger and the ratio of aluminum is smaller than Al:O = 1:1.5, a film of low density and hence poor in gas barrier properties but high in quantity of permeation of light as well as in transparency would be obtained.

Since the gas barrier laminate film according to the present invention, which is suited for boiling and retort sterilization treatments, is realized through a combination of the vapor deposition layer with the gas barrier covering layer 3 to be explained below, the abundance between aluminum and oxygen should preferably be Al:O = 1:1.5 - 2.0.

Although the thickness of the vapor deposition layer may differ more or less depending on the thickness of the gas barrier covering layer, it should preferably be confined within the range of several tens of angstroms to 5000 angstroms. However, if the

thickness of the vapor deposition layer is 50 angstroms or less, it will give rise to a problem of continuity of the resultant thin film. On the other hand, if the thickness of the vapor deposition layer exceeds over 3000 angstroms, cracks tend to be generated in the vapor deposition layer and the resultant vapor deposition layer would become low in flexibility. Therefore, the thickness of the vapor deposition layer should preferably be confined within the range of 50 to 3000 angstroms.

It is possible, through the provision of a primer layer between the substrate and the vapor deposition layer, to obtain a vapor deposition layer of an inorganic compound which is excellent in uniformity and in gas barrier properties. Further, the provision of this primer layer is preferable in order to constantly secure excellent adhesion without being influenced by the composition of the vapor deposition layer or by the abundance between aluminum and oxygen.

As for the material for the primer layer, it is possible to employ those which contain, as a major component, an organic polymer to be derived from a two-liquid reaction between polyols selected from the group consisting of acrylic polyol, polyvinyl acetal, polystil polyol, polyurethane polyol, etc. and an isocyanate compound; an urethane bond-containing organic compound to be derived from a reaction between

a polyisocyanate compound and water; polyethylene imine or derivatives thereof; a polyolefin-based emulsion; polyimide; melamine; phenol; or inorganic silica such as organic modified colloidal silica; and an organic silane compound such as silane coupling agent or hydrolyzate thereof. Especially, it is preferable to employ a combination of compounds consisting of acrylic polyol, an isocyanate compound and a silane coupling agent. When a primer layer composed of this combination is employed, it is possible to realize stable and more excellent adhesion between the substrate and the vapor deposition layer.

Generally, the coating of the primer layer should preferably be performed such that the thickness of the primer layer after being dried is confined within the range of 0.005 to 5 μm, more preferably 0.01 to 1 μm. If the thickness of the primer layer is less than 0.01 μm, it may become difficult to obtain a uniform film in view of the current coating technique. On the other hand, even if the thickness of the primer layer is increased to exceed over 1 μm, it would be uneconomical.

If $Si(OR^1)_4$ is calculated as SiO_2 and if $R^2Si(OR^3)_3$ is calculated as $R^2Si(OH)_3$, the solid matter of $R^2Si(OH)_3$ should preferably be confined within the range of 1-50 wt% based on the total weight of solid matters. If the solid matter of $R^2Si(OR^3)_3$ is confined

within the aforementioned range, it is possible to obtain a gas barrier covering layer which is excellent in water resistance which will not deteriorate even if the gas barrier covering layer is subjected to a severe treatment such as boiling and retort sterilizing treatments. If the ratio of the solid matter of $R^2Si(OR^3)_3$ is less than 1 wt%, the gas barrier covering layer tends to become poor in water resistance. If the ratio of the solid matter of $R^2Si(OR^3)_3$ exceeds 50 wt%, the functional group would be turned into pores in the gas barrier covering layer, thereby possibly degrading the gas barrier properties of the gas barrier covering layer. In order to secure a sufficient water resistance to withstand boiling and retort sterilizing treatments and to further improve the gas barrier properties of the gas barrier covering layer, the solid matter of $R^2Si(OR^3)_3$ should be confined within the range of 5-30 wt% based on the total weight of solid matters.

When $Si(OR^1)_4$ is calculated as SiO_2 and $R^2Si(OR^3)_3$ is calculated as $R^2Si(OH)_3$, as long as the mixing ratio, based on weight, of solid matters, i.e. SiO_2/($R^2Si(OH)_3$/water-soluble polymer), is confined within the range of 100/100 to 100/30, it is possible to provide the gas barrier covering layer with a sufficient water resistance to withstand boiling and retort sterilizing treatments and with excellent

gas barrier properties, and, at the same time, it is possible to preferably provide the gas barrier covering layer with a sufficiently high flexibility as it is employed as a packaging material.

As for the water-soluble polymer having hydroxyl group to be included in the gas barrier covering layer of the present invention, it would be preferable to employ polyvinyl alcohol, starch and cellulose. Especially, when polyvinyl alcohol (hereinafter referred to as PVA) is employed in a coating agent of the present invention, it would be possible to realize most preferable gas barrier properties. Because, since PVA is a polymer containing a largest number of hydroxyl groups in the monomer unit, it is capable of providing very strong hydrogen bond with the hydroxyl group of metal alkoxide which has been hydrolyzed. Herein, PVA is intended to mean those that can be obtained generally through the saponification of polyvinyl acetate, so that the scope of PVA includes not only so-called partially saponified PVA where several tens of % of acetate group is left remained but also completely saponified PVA where only several % of acetate group is left remained. With respect to the molecular weight of PVA, although there are known various degree of polymerization ranging from 300 to several thousands, it is possible to employ any of them. However, it is generally preferable to employ

PVA of high molecular weight which is relatively high in saponification and in degree of polymerization, because such a PVA is excellent in water resistance.

With respect to the method of hydrolyzing $Si(OR^1)_4$, it can be performed using an acidic or basic catalyst, alcohol and water as generally known. However, the hydrolysis by making use of an acid is more preferable, since it can be easily controlled. In this case, in order to further control the hydrolysis, it is possible to additionally employ catalysts which are generally known, such as tin chloride, acetyl acetonate, etc.

With respect to the mixing manner of the coating solution, the hydrolyzed $Si(OR^1)_4$, the water-soluble polymer having hydroxyl group, and $R^2Si(OR^3)_3$ can be mixed in any order without deteriorating the effects of the present invention. If $R^2Si(OR^3)_3$ is not dispersed in the coating solution even after the mixing thereof and permitted to exist in the form of oily particle, the $R^2Si(OR^3)_3$ should preferably be subjected to hydrolysis, thereby enabling the $R^2Si(OR^3)_3$ to finely disperse in the coating solution. It is preferable, in view of realizing fine dispersion of SiO_2 and enhancing the hydrolyzing efficiency of $Si(OR^1)_4$, to separately hydrolyze the $Si(OR^1)_4$ and the $R^2Si(OR^3)_3$ before they are incorporated into the water-soluble polymer.

As long as the gas barrier properties and water

resistance of the coating solution is not hindered, various kinds of additives such as an isocyanate compound, colloidal silica, clay mineral such as smectite, a stabilizer, a coloring agent, a viscosity modifier, etc., may be incorporated into the coating solution for forming the gas barrier covering layer. while taking into consideration the adhesion of the gas barrier covering layer to ink and adhesive agent, the wettability, and the prevention of cracking due to shrinkage.

Although there is not any particular limitation with respect to the thickness of the gas barrier covering layer after the drying thereof, the thickness of the gas barrier covering layer should preferably be confined within the range of 0.01 to 50 μm since if the thickness is increased exceeding over 50 μm, there would be much possibility of generating the cracks thereof.

As for the method of forming the gas barrier covering layer 3, it is possible to employ ordinary coating methods. For example, it is possible to employ a dipping method, roll coating, gravure coating, reverse coating, air knife coating, comma coating, die coating, a screen printing method, spray coating, gravure offset method, etc. By making use of any of these methods, the gas barrier covering layer 3 can be formed on the vapor deposition layer.

As for the method of drying the gas barrier covering layer, it is possible to employ any kind of method which is capable of applying heat to the gas barrier covering layer to remove water molecule such as hot air drying, hot roll drying, high-frequency irradiation, infrared irradiation, UV irradiation, etc., these methods may be used in any combination of two or more.

When a heat seal layer is formed on the gas barrier covering layer of the present invention, it is possible to provide a packaging material which is highly practical. The heat seal layer is usually utilized at the adhesion portion on the occasion of forming a pouch-like package and can be formed using, for example, polyethylene, polypropylene, ethylene-vinyl acetate copolymer, ethylene-methacrylic acid copolymer, ethylene-methacrylate copolymer, ethylene-acrylic acid copolymer, ethylene-acrylate copolymer, and a metal-crosslinked substance of these resins. Although the thickness of the heat seal layer may be optionally selected according to the object desired, it may generally range from 15 to 200 μm. Further, depending on the configuration of the package, the heat seal layer may be provided on the substrate side.

As for the method of forming the heat seal layer, it is possible to employ known laminating methods such as a dry laminate method wherein a film-like material

consisting of any one of the aforementioned resins is bonded together by making use of a two-liquid curing type urethane adhesive, non-solvent dry laminate method wherein a non-solvent adhesive is utilized, an extrusion laminate method wherein any one of the aforementioned resins is thermally melted and extruded in a form of sheet which is then bonded together, etc.

A relaxation layer consisting of oriented nylon, oriented polyester, oriented polypropylene, etc. can be interposed between the heat seal layer and the gas barrier covering layer. It is possible, through the provision of this relaxation layer, to further enhance the pin-hole resistance, shock resistance and heat resistance of the laminate film.

If required, a printing layer may be laminated on the gas barrier covering layer. Alternatively, plural kinds of resins may be laminated through adhesives. Further, these printing layer, heat seal layer, plural kinds of resins accompanying an adhesive may be applied also to the reverse surface of substrate which is opposite to the gas barrier covering layer.

Next, the gas barrier laminate of the present invention will be further explained with reference to specific examples.

Examples 1-8

A biaxially oriented PET (P60; Toray Co., Ltd.) having a thickness of 12 μm and a corona-treat surface

was employed as a substrate and aluminum was thermally deposited on the corona-treat surface by means of electron beam heating system using an aluminum evaporation source. In this case, the evaporation of aluminum was adjusted while introducing oxygen gas so as to obtain a prescribed film composition, thereby forming an aluminum oxide vapor deposition layer having a thickness of 150 angstroms.

The film composition of the aluminum oxide vapor deposition layer comprising aluminum and oxygen was measured by making use of an X-ray photoelectron spectroscopic analyzer (ESCA) (JPS-90SXV; Nippon Denshi Co., Ltd.) and according to Depth Profiling method using argon etching, thereby adjusting and obtaining the film composition as follows.

Examples 1-5, 8, Comparative Example; Al:O=1:1.8

Example 6; Al:O=1:1.0

Example 7; Al:O=1:2.2

Coating solutions (A)-(E) which were adjusted according to the following method were mixed at the following ratios to prepare coating solutions. Then, by making use of a bar coater, these coating solutions were respectively coated on the upper surface of one of the aforementioned aluminum oxide vapor deposition layers and dried for one minute at a temperature of 120℃ by means of drying apparatus to form a gas barrier covering layer having a thickness of about

0.3 μm, thereby obtaining a gas barrier laminate film having the same construction as shown in FIG. 1.

Solutions for gas barrier covering layer:

(A): A hydrolyzed solution containing 5% (weight ratio, calculated as SiO_2) of solid matters, which was obtained from a process wherein 17.9 g of tetraethoxy silane ($Si(OC_2H_5)_4$, hereinafter referred to as TEOS), 10g of methanol and 72.1 g of hydrochloric acid (0.1 N) were mixed together and stirred for 30 minutes to perform hydrolysis.

(B): 5% (weight ratio) of polyvinyl alcohol, and an aqueous solution of water/methyl alcohol=95/5 (weight ratio).

(C): A hydrolyzed solution containing 5% (weight ratio, calculated as $R^2Si(OH)_3$) of solid matters, which was obtained from a process wherein hydrochloric acid (0.1N) was gradually added to β-(3,4-epoxycyclohexyl)trimethoxy silane and isopropyl alcohol (IPA solution) and stirred for 30 minutes to perform hydrolysis, after which the hydrolysis using a water/IPA=1/1 solution was performed.

(D): A hydrolyzed solution containing 5% (weight ratio, calculated as $R^2Si(OH)_3$) of solid matters, which was obtained from a process wherein hydrochloric acid (0.1 N) was gradually added to γ-glycidoxypropyltrimethoxy silane and IPA solution and stirred for 30 minutes to perform hydrolysis, after

which the hydrolysis using a water/IPA=1/1 solution was performed.

(E): A solution containing 5% (weight ratio, calculated as $R^2Si(OH)_3$) of solid matters, which was obtained by diluting 1,3,5-tris(3-methoxysilylpropyl)isocyanurate with a water/IPA=1/1 solution.

(F): A hydrolyzed solution containing 5% (weight ratio, calculated as $R^2Si(OH)_3$) of solid matters, which was obtained from a process wherein hydrochloric acid (0.1 N) was gradually added to vinyltrimethoxy silane and IPA solution and stirred for 30 minutes to perform hydrolysis, after which the hydrolysis using a water/IPA=1/1 solution was performed.

The mixing ratio of components in a coating solution for the gas barrier covering layer:

A: SiO_2 solid matter of TEOS (reduced value)

B: PVA solid matter

C: $R^2Si(OH)_3$) solid matter (reduced value) of β-(3,4-epoxycyclohexyl)trimethoxy silane

D: $R^2Si(OH)_3$) solid matter (reduced value) of γ-glycidoxypropyltrimethoxy silane

E: $R^2Si(OH)_3$) solid matter (reduced value) of 1,3,5-tris(3-methoxysilylpropyl)isocyanurate

F: $R^2Si(OH)_3$) solid matter (reduced value) of vinyltrimethoxy silane

The mixing ratio is all based on weight ratio of

solid matter.

Examples 1, 6 and 7 --- A/B/C=70/20/10

Example 2 ---------- A/B/D=70/20/10

Example 3 ---------- A/B/F=70/20/10

Example 4 ---------- A/B/C=20/20/60

Example 5 ---------- A/B/C=90/5/5

Example 8 ---------- A/B/E=100/20/10

Comparative Example 1-- A/B/C=70/30/0

By making use of a laminator and a polyurethane-based adhesive (A515/A50; Takeda Yakuhin Industries Co., Ltd.), an oriented nylon having a thickness of 15 μm (ONMB-RT; Yunichika Co., Ltd.) was laminated on the gas barrier covering layer of the gas barrier laminate film thus obtained. Then, by making use of a polyurethane-based adhesive (A515/A50; Takeda Yakuhin Industries Co., Ltd.), unoriented polypropylene (heat sealing layer) having a thickness of 70 μm (RXC-18; Tocelo Co., Ltd.) was laminated on this oriented nylon to prepare a packaging film as shown in FIG. 3.

As shown in FIG. 3, the packaging film thus obtained was constituted by an aluminum oxide vapor deposition layer 2, a gas barrier covering layer 3, an oriented nylon layer 5 having an underlying adhesive layer (not shown), and a heat seal layer 6 having an underlying adhesive layer (not shown), which were laminated, in the mentioned order, on the surface of substrate 1.

By making use of this packaging film thus prepared, a pouch having sealed four sides was prepared. Then, the pouch was filled with water as a content. Thereafter, the pouch was subjected to retort sterilization treatment for 30 minutes at a temperature of 121℃ to measure oxygen transmittance before and after the retort treatment under an atmosphere of 30℃ in temperature and 70% in relative humidity by making use of an oxygen transmittance-measuring apparatus (OXTRAN-2/20; Modern Control Co., Ltd.). Further, this laminated packaging film was cut to obtain samples each having a width of 15 mm. Then, by making use of Tensiron (tension tester; Orientech Co., Ltd.), the 90° peeling was performed and the peeling strength of these samples before and after the retort sterilization treatment was determined at a peeling speed of 300 mm/min and under an atmosphere of 23℃ in temperature and 65% in relative humidity. Further, the sealed portion of the pouch was bent 180 degrees after the retort sterilization treatment to visually observe the state of delamination between the sealant layer and the vapor deposition layer 2.

Criterion of visual assessment:

○: Delamination was not recognized

×: Delamination was partially generated

The results are shown in Table 1.

Example 9

A packaging film was prepared in the same manner as in the case of Example 1 except that, instead of forming the aluminum oxide vapor deposition layer, a silicon oxide vapor deposition layer having a thickness of 400 angstroms was formed by using a silicon oxide evaporation source, and by thermally evaporating the silicon oxide by means of electron beam heating system while introducing oxygen gas so as to adjust the composition ratio of Si:O to 1:1.6, and that the mixing ratio of components, i.e. A/B/C, of the coating liquid for the gas barrier covering layer was set to 70/20/10.

In the same manner as described above, the packaging film thus obtained was then tested to measure the oxygen transmittance and the peeling strength before and after the retort sterilization treatment, and further, the packaging film was subjected to a 180-degree bending test.

The results obtained are shown in the following Table 1.

Table 1

Samples	Film composition		Mixing ratio						Before retort treatment		After retort treatment		External appearance
	Al	O	A	B	C	D	E	F	Transmittance	Laminate strength	Transmittance	Laminate strength	
Ex. 1	1	1.8	70	20	10	-	-	-	0.3	6.4	0.8	5.2	○
Ex. 2	1	1.8	70	20	-	10	-	-	0.3	6.2	0.7	5.0	○
Ex. 3	1	1.8	70	20	-	-	-	10	0.3	6.2	1.2	4.8	○
Ex. 4	1	1.8	20	20	60	-	-	-	0.3	6.5	1.8	3.2	○
Ex. 5	1	1.8	90	5	5	-	-	-	0.3	4.5	1.7	4.2	○
Ex. 6	1	1.0	70	20	10	-	-	-	0.3	4.0	0.7	3.1	○
Ex. 7	1	2.2	70	20	10	-	-	-	1.4	6.8	2.5	6.2	○
Ex. 8	1	1.8	100	20	-	-	10	-	0.3	6.5	1.5	4.8	○
Ex. 9	1	1.6	70	20	10	-	-	-	0.3	5.8	1.0	4.2	○
Comp. Ex. 1	1	1.8	70	30		-	-		0.3	6.2	5.8	1.2	×

Mixing ratio: Weight ratio of solid matters

Transmittance: Oxygen transmittance (cm^3/m^2 day·atm)

Laminate strength: Laminate strength N/15 mm width

It will be recognized from Table 1 that the packaging films obtained from the aforementioned Examples 1-9 and Comparative Example 1 were all satisfactory in oxygen barrier property and adhesion before the retort sterilization treatment. However, after the retort sterilization treatment, the packaging film of Comparative Example 1 was found poor in oxygen barrier property due to low water resistance of the gas barrier covering layer 3. Further, the packaging film of Comparative Example 1 was low in adhesion and the external appearance thereof was also poor since partial peeling of the packaging film was observed. Whereas, with respect to the samples of Examples 1-9, they were found excellent in oxygen barrier property and adhesion, and the external appearance thereof was also excellent.

Example 10

A biaxially oriented PET (P60; Toray Co., Ltd.) having a thickness of 12 μm and a corona-treat surface was employed as a substrate and aluminum was thermally deposited on the corona-treat surface by means of electron beam heating system using an aluminum evaporation source. In this case, the evaporation

of aluminum was adjusted while introducing oxygen gas so as to obtain a prescribed film composition of: Al:O=1:1.8, thereby forming an aluminum oxide vapor deposition layer having a thickness of 150 angstroms.

The same kind of coating liquid for the gas barrier covering layer as employed in Example 1 was coated, by means of gravure coating method, on the upper surface of the aforementioned deposition layer and dried to create a gas barrier covering layer having a dried film thickness of 0.3 μm, thereby obtaining a gas barrier laminate film of Example 10 as shown in FIG. 1.

Further, the same kind of coating liquid for the gas barrier covering layer which was prepared according to the same method as that of Comparative Example 1 was coated, by means of gravure coating method, on the surface of the vapor deposition layer and dried to create a gas barrier covering layer having a dried film thickness of 0.3 μm, thereby obtaining a gas barrier laminate film of Comparative Example 2 having the same structure as shown in FIG. 1.

In the same manner as in Example 1, an oriented nylon layer and a sealant layer were formed on the surface of the gas barrier covering layer of each of the gas barrier laminate films of Example 10 and Comparative Example 2, thereby manufacturing packaging films each having the same structure as

shown in FIG. 3.

The peeling strength of each of the packaging films of Example 10 and Comparative Example 2 prepared as described above was measured. These laminated packaging films were respectively cut to obtain samples each having a width of 15 mm. Then, in the same manner as described in Example 1, the 90° peeling test was performed. Further, while dropping a little quantity of city water onto a peeling interface between the vapor deposition layer 2 and the sealant layer, the peeling strength was measured in the same manner as described above, the results being illustrated in Table 2.

The 90° peeling test was also performed in the same manner as described above on the packaging film having the same structure as that of Example 8. The results obtained are also shown in the following Table 2.

Table 2

Samples	Laminate strength	
	Water was not dropped	Water was dropped
Ex. 8	6.5	3.5
Ex. 10	6.4	4.5
Comp. Ex. 1	1.2	0.2

Examples 11-15

A PET film having a thickness of 12 μm and a

corona-treat surface was employed as a substrate and the following coating liquid (G) for a primer layer was coated, by means of gravure coater, on the corona-treated surface so as to form a primer layer having a thickness of 0.1 μm.

(G): A solution prepared by mixing acrylic polyol and triidyl isocyanate in such a way that the OH group of the acrylic polyol became equivalent to NCO group to obtain a mixture which was diluted with ethyl acetate so as to include 5 wt% of solid matter in total and then, 5 wt% (based on the total solid matters) of β-(3,4-epoxycyclohexyl)trimethoxy silane was added to the mixture, thus obtaining the solution.

In the same manner as in Example 1, an aluminum oxide vapor deposition layer was formed on the primer layer. Further, the aforementioned coating solutions (A)-(E) were mixed according to the following compositions to prepare coating solutions. Then, by making use of a bar coater, these coating solutions were respectively coated on the upper surface of the aluminum oxide vapor deposition layer and dried for one minute at a temperature of 120℃ by means of drying apparatus to form a gas barrier covering layer having a thickness of about 0.3 μm, thereby obtaining a gas barrier laminate film having the same construction as shown in FIG. 2.

The mixing ratio of the components in a coating

liquid for the gas barrier covering layer:

The mixing ratio is all based on weight ratio of solid matter.

Example 11 ---------- A/B/C=70/20/10

Example 12 ---------- A/B/D=70/20/10

Example 13 ---------- A/B/E=70/20/10

Example 14 ---------- A/B/C=20/20/60

Example 15 ---------- A/B/C=90/5/5

Comparative Example 3--- A/B=70/30

By making use of an oil pen (black), a square of 3 cm × 3 cm was drawn on the surface of the gas barrier covering layer of the gas barrier laminate film and the interior of the square was entirely painted. Then, the surface of the covering layer 3 was turned upward and the four sides of the laminate was fixed by means of a mount, and then the gas barrier laminate film was subjected to a retort treatment for 30 minutes at a temperature of 121℃. After finishing this retort treatment, the state of the oil pen (black) on the surface of the gas barrier covering layer 3 was visually observed to evaluate the water resistance of the gas barrier covering layer. The results thus obtained are shown in the following Table 3.

Criterion of visual assessment:

1: The surface of the gas barrier covering layer was dissolved so that there was no residual ink on the surface of the gas barrier covering layer

2: Part of the ink was permitted to remain on the surface of the gas barrier covering layer

3: The ink was permitted to entirely remain on the surface of the gas barrier covering layer

Further, by making use of the gas barrier laminate film thus obtained, a packaging film was manufactured in the same manner as in Example 1.

The packaging film thus obtained is shown in FIG. 4.

As shown in FIG. 4, the packaging film thus obtained was constituted by a primer layer 4, an aluminum oxide vapor deposition layer 2, a gas barrier covering layer 3, an oriented nylon layer 5 having an underlying adhesive layer (not shown), and a heat seal layer 6 having an underlying adhesive layer (not shown), which were laminated, in the mentioned order, on the surface of substrate 1.

By making use of the packaging film thus obtained, a pouch was prepared in the same manner as in Example 1. Further, in the same manner as in Example 1, the oxygen transmittance before and after the retort treatment was determined and at the same time, the 90° peeling test was also performed to determine the peeling strength.

The results obtained are shown in the following Table 3.

The measurement of oxygen transmittance before and

after the retort treatment and 90° peeling test was also performed in the same manner as described above on the packaging film having the same structure as that of Example 8. The results obtained are also shown in the following Table 3.

Table 3

Samples	Mixing ratio						Before retort treatment	After retort treatment		
	A	B	C	D	E	F	O_2 transmittance	O_2 transmittance	Laminate strength	Water resistance
Ex. 8	100	20			10		0.3	0.6	6.5	3
Ex. 11	70	20	10	-		-	0.3	0.6	6.6	3
Ex. 12	70	20	-	10		-	0.3	0.5	6.4	3
Ex. 13	70	20	-	-		10	0.3	1.0	7.2	3
Ex. 14	20	20	60	-		-	0.3	2.0	4.8	3
Ex. 15	90	5	5	-		-	0.3	1.7	5.2	2
Comp. Ex. 3	70	30		-		-	0.3	3.1	6.8	1

It will be recognized from Table 3 that as compared with the gas barrier laminate films obtained in Examples 8, 11-15, the gas barrier laminate film obtained in Comparative Example 3 was easily dissolved in the retort treatment since the gas barrier covering layer was formed of a single film. Whereas, the gas barrier covering layers of the gas barrier laminate films of Examples 8, 11-15 were found indissoluble in the retort treatment since the gas barrier covering layers were improved in water resistance. Further, while the film of Comparative Example 3 was caused to deteriorate in oxygen transmittance after the retort treatment, the gas barrier laminate films of Examples 8, 11-15 were prevented from generating pores therein, thus indicating excellent gas barrier properties before the retort treatment, and, even after the retort treatment, the excellent gas barrier properties were kept retained without substantially indicating any deterioration. Further, it was found that the laminate strength of these gas barrier laminate films was not caused to deteriorate at all by the retort treatment.

Industrial Applicability

According to the present invention, it is possible to provide a packaging material which is excellent in gas barrier properties, is capable of retaining excellent gas barrier properties even after the boiling/retort sterilization treatments, is capable of

manufacturing a gas barrier film excellent in adhesion, and is capable of enabling to perform post workings such as printing, dry laminating, melt extrusion laminating and hot press laminating, thereby making the packaging material practically useful in a wide field of applications such as in the packaging of foodstuffs, and retort foodstuffs, as well as non-foodstuffs such as medicine and electronic articles.

C L A I M S

1. A gas barrier laminate film characterized by comprising:

a resin substrate;

a gas barrier vapor deposition layer formed on the resin substrate and mainly containing an inorganic compound; and

a gas barrier covering layer formed on the gas barrier vapor deposition layer;

wherein the gas barrier covering layer is formed through the coating, and drying of a coating liquid which comprises:

one of materials selected from a silicon compound represented by a general formula of $Si(OR^1)_4$ ··· (1) and the hydrolyzates thereof;

one of materials selected from a silicon compound represented by a general formula of $(R^2Si(OR^3)_3)_n$ ··· (2) and the hydrolyzates thereof (wherein R^1 and R^3 are individually CH_3, C_2H_5 or $C_2H_4OCH_3$; and R^2 is an organic functional group); and

a water-soluble polymer having hydroxyl group.

2. The gas barrier laminate film according to claim 1, characterized in that the inorganic compound is transparent.

3. The gas barrier laminate film according to claim 2, characterized in that the inorganic compound is aluminum oxide.

4. The gas barrier laminate film according to claim 3, characterized in that the aluminum oxide is selected from those where an abundance between aluminum and oxygen is confined within the range of: Al:O = 1:1.5 - 1:2.0.

5. The gas barrier laminate film according to any one of claims 1 to 4, characterized in that the hydrolyzable group (R^1) of the general formula $Si(OR^1)_4$ ... (1) is C_2H_5.

6. The gas barrier laminate film according to any one of claims 1 to 5, characterized in that the organic functional group (R^2) of the general formula $(R^2Si(OR^3)_3)_n$ ... (2) is selected from the group consisting of vinyl, epoxy, methacryloxy, ureido and isocyanate.

7. The gas barrier laminate film according to any one of claims 1 to 6, characterized in that when $Si(OR^1)_4$ is calculated as SiO_2 and when $R^2Si(OR^3)_3$ is calculated as $R^2Si(OH)_3$, the solid matter of $R^2Si(OH)_3$ is confined within the range of 1-50 wt% based on the total weight of solid matters.

8. The gas barrier laminate film according to claim 6, characterized in that the general formula $(R^2Si(OR^3)_3)_n$ ... (2) is a trimer 1,3,5-tris(3-trialkoxysilylalkyl)isocyanurate to be represented by the general formula: $(NCO-R^4Si(OR^3)_3)_3$ (wherein R^4 is $(CH_2)_n$, n is 1 or more).

9. The gas barrier laminate film according to claim 6, characterized in that the organic functional group (R^2) 3-glycidoxypropyl group or 2-(3,4-epoxycyclohexyl) group.

10. The gas barrier laminate film according to any one of claims 1 to 9, characterized in that when $Si(OR^1)_4$ is calculated as SiO_2 and $R^2Si(OR^3)_3$ is calculated as $R^2Si(OH)_3$, the mixing ratio, based on weight, of solid matters, i.e. SiO_2/($R^2Si(OH)_3$/water-soluble polymer), is confined within the range of 100/100 to 100/30.

11. The gas barrier laminate film according to any one of claims 1 to 10, characterized in that a primer layer comprising acrylic polyol, isocyanate and a silane coupling agent is interposed between the substrate and the inorganic vapor deposition layer.

12. The gas barrier laminate film according to any one of claims 1 to 11, characterized in that a heat seal layer is further disposed on the gas barrier covering layer.

A B S T R A C T

A gas barrier laminate film comprising a resin substrate on which a gas barrier vapor deposition layer, and a gas barrier covering layer are laminated, wherein the gas barrier covering layer is formed through the coating, and drying of a coating liquid comprising $Si(OR^1)_4$ or the hydrolyzates thereof, $(R^2Si(OR^3)_3)_n$ or the hydrolyzates thereof (wherein R^1 and R^3 are individually CH_3, C_2H_5 or $C_2H_4OCH_3$, and R^2 is an organic functional group) and a water-soluble polymer having a hydroxyl group.

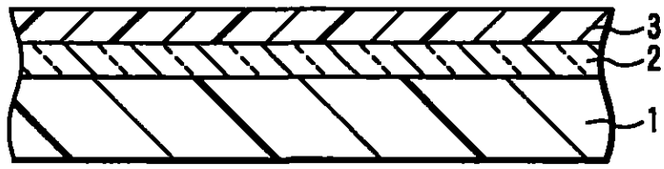


FIG. 1

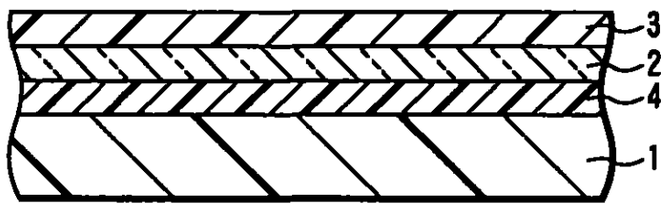


FIG. 2

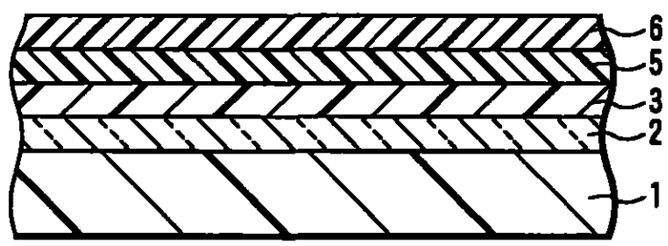


FIG. 3

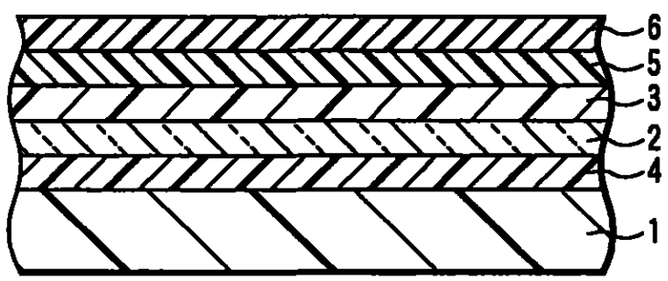


FIG. 4

DESCRIPCIÓN

PELÍCULA LAMINADA DE BARRERA DE GAS

Campo Técnico

La presente invención se refiere a una película laminada de barrera de gas, la cual es útil como un material para un empaque a ser empleado en los campos de materiales alimenticios y de materiales no alimenticios como artículos de medicina y electrónicos, y en particular, a una película laminada de barrera de gas que es excelente en propiedades de barrera de tal forma que es capaz de prevenir oxígeno o vapor de agua en una atmósfera de aire desde el comienzo dentro del empaque, de tal modo que hace posible inhibir el deterioro o desnaturalización del contenido del paquete.

Antecedentes

Con el propósito de inhibir la desnaturalización del contenido del empaque y por tanto conservar las funciones y propiedades del contenido, se requiere de un material de empaque que sea empleado para empacar materiales alimenticios y materiales no alimenticios como artículos de medicina y electrónicos, de tal forma que sea capaz de prevenir la influencia de gas tal como oxígeno, vapor de agua y otras clases de gases que se permean a través del material de empaque y que causan la desnaturalización del contenido del empaque. Por lo tanto, se requiere que el material de empaque tenga un grado suficiente de propiedades de barrera de gas para bloquear la permeación de estos gases.

Por esta razón, principalmente se han empleado de manera convencional, como capa de barrera de gas, una película resinosa hecha de un copolímero de alcohol polivinílico/etilen vinilo, cloruro de polivinilideno, poliacrilonitrilo, etc.; una película plástica recubierta que tiene un revestimiento de resina; o por ejemplo, una lámina metálica hecha de aluminio o por ejemplo, una película metalizada formada de aluminio.

En cuanto a ejemplos específicos de la película resinosa, la Patente JP No. 2556940 por ejemplo revela una película laminada que comprende un sustrato de resina y una capa recubridora que se obtiene a través de policondensación, por medio de método sol-gel, de una composición que comprende alcoxi silano tal como $Si(O\text{-}CH_3)_4$, agente acoplador de silano tal como epoxi silano, y alcohol polivinílico. Dado que esta capa recubridora es formada a través de enlace de hidrógeno, fácilmente dicha capa recubridora puede ser hinchada y disuelta cuando se expone al agua. En consecuencia, bajo condiciones severas tal como tratamiento de ebullición o en retorta, las propiedades de barrera de gas para esta capa recubridora pueden ser fácilmente deterioradas.

De otra parte, en el caso de la lámina metálica y la película metalizada, aunque son excelentes en propiedades de barrera de gas, llevan consigo problemas como ser imposible reconocer visualmente el contenido del empaque a través del material de empaque, es imposible usar un detector de metales al momento del examen del contenido del empaque, y se requieren para ser desechados como una sustancia no combustible en el momento de desecharse. Adicionalmente, en el caso de la película de resina de barrera de

gas y la película que tiene un recubrimiento de resina de barrera de gas, son en gran parte dependientes de la temperatura y la humedad, de tal manera que son incapaces de conservar suficientes propiedades de barrera de gas. Además, en el caso del cloruro de vinilideno y poliacrilonitrilo, los cuales se han empleado como resina de barrera de gas, pueden llegar a ser una fuente de sustancias perjudiciales en el momento de desecharse o de incinerarse.

Debido a los problemas anteriormente referidos, se propone en la Patente JP No. 2790054, por ejemplo, un material de empaque de barrera de gas, el cual es formado de un laminado que comprende una primera capa compuesta de una capa de deposición de vapor de un compuesto inorgánico; y una segunda capa constituida por una capa recubridora de barrera de gas, la cual puede ser obtenida a partir de un proceso en donde un agente recubridor que comprende como componentes principales, (1) un polímero soluble en agua, y (2) I) al menos una clase de alcóxido de metal o hidrolizado de alcóxido de metal, ó II) una solución acuosa o solución mezclada de agua/alcohol que contiene cloruro de estaño, se recubre y se seca térmicamente hasta obtener la capa recubridora de barrera de gas. Este material de empaque de barrera de gas es excelente en propiedades de barrera de gas, en resistencia al agua y en resistencia a la humedad, y es más o menos resistente al calor. Sin embargo, dado que la segunda capa del material de empaque de barrera de gas es formada de un enlace de hidrógeno entre el hidrolizado de alcóxido de metal y el polímero soluble en agua que tiene grupo hidroxilo, cuando el material de empaque de barrera de gas se emplea como material de empaque que está diseñado para ser sometido al tratamiento de ebullición o tratamiento de esterilización en retorta, causa que la capa recubridora se hinche,

presentándose el problema de deterioro de las propiedades de barrera de gas. Incluso si el grado de deterioro de las propiedades de barrera de gas es pequeño, esta clase de material de empaque no es adecuado para el uso como un material de empaque que requiera tener propiedades muy altas de barrera de gas como en el caso por ejemplo del empaque primario para un líquido de transfusión.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona la solución a los problemas de la técnica anterior antes mencionados, y por lo tanto, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar una película, la cual es excelente en transparencia que posibilita reconocer visualmente el contenido en un empaque, es capaz de resistir la aplicación de un detector de metales, es excelente en propiedades de barrera de gas bajo temperaturas altas y humedades altas, puede ser utilizada como un material de empaque para tratamiento de ebullición o en retorta, y es capaz de mostrar óptimas propiedades de barrera de gas como un material de empaque sin requerir el empleo de una sustancia que sea perjudicial para el ambiente.

La película laminada de barrera de gas de la invención comprende un sustrato de resina; una capa de deposición de vapor de barrera de gas formada sobre el sustrato de resina y que principalmente contiene un compuesto inorgánico; y una capa recubridora de barrera de gas formada sobre la capa de deposición de vapor de barrera de gas; en donde la capa recubridora de barrera de gas es formada a través de recubrimiento, calentamiento y secado de un líquido de recubrimiento el cual comprende: uno de los materiales

seleccionados a partir de compuesto de silicio representado por la fórmula general de $Si(OR^1)_4$ ··· (1) y los hidrolizados del mismo; uno de los materiales seleccionados a partir de un compuesto de silicio representado por la fórmula general de $(R^2Si(OR^3)_3)_n$ ··· (2) y los hidrolizados del mismo (en donde R^1 y R^3 son individualmente CH_3, C_2H_5 ó $C_2H_4OCH_3$; y R^2 es un grupo funcional orgánico); y un polímero soluble en agua que tiene grupo hidroxilo.

Breve Descripción de los Dibujos

La Figura 1 es una vista de sección transversal que muestra un ejemplo de una película laminada de barrera de gas de acuerdo con la presente invención;

La Figura 2 es una vista de sección transversal que muestra otro ejemplo de la película laminada de barrera de gas de acuerdo con la presente invención;

La Figura 3 es una vista de sección transversal que muestra un ejemplo de un material de empaque preparado mediante el uso de una película laminada de barrera de gas de acuerdo con la presente invención; y

La Figura 4 es una vista de sección transversal que muestra otro ejemplo de un material de empaque preparado mediante el uso de una película laminada de barrera de gas de acuerdo con la presente invención.

Mejor Forma de Llevar a Cabo la Invención

La película laminada de barrera de gas de acuerdo con la presente invención comprende un sustrato de resina que tiene un par de superficies principales, al menos uno de las superficies principales se deposita con una lámina que comprende una capa de deposición de vapor de barrera de gas que contiene un compuesto inorgánico, y una capa recubridora de barrera de gas, en donde la capa recubridora de barrera de gas es formada a través del revestimiento, calentamiento y secado de un líquido de recubrimiento que comprende:

i) al menos uno de los materiales seleccionado de un compuesto de silicio representado por la fórmula general de $Si(OR^1)_4$ ··· (1) y los hidrolizados del mismo;

ii) al menos uno de los materiales seleccionado de un compuesto de silicio representado por la fórmula general de $(R^2Si(OR^3)_3)_n$ ·· (2) y los hidrolizados del mismo (en donde R^1 y R^3 son individualmente CH_3, C_2H_5 ó $C_2H_4OCH_3$; y R^2 es un grupo funcional orgánico); y

iii) un polímero soluble en agua que tiene un grupo hidroxilo.

De acuerdo con la presente invención, dado que la capa recubridora de barrera de gas está compuesta de estas tres clases de componentes, puede ser suficientemente insolubilizada. Dado que $(R^2Si(OR^3)_3)$ de la fórmula general (2) es capaz, a través de hidrólisis del misma, formar un enlace de hidrógeno con $Si(OR^1)_4$ de la fórmula general (1) y también con el polímero soluble en agua, es posible inhibir la generación de poros en la capa de barrera. De otra parte, dado que el grupo funcional orgánico es capaz de crear una red, es posible prevenir el hinchamiento del polímero soluble en agua que puede ser

generado debido a la adición de agua al enlace de hidrógeno, de tal modo que hace posible aumentar en gran manera la resistencia de la película al agua.

Se señalará que los "poros en la capa de barrera" significa porciones donde el gas puede fácilmente pasar a través, sin la formación de una red densa en la película.

Adicionalmente, dado que la capa recubridora de barrera de gas es formada sobre un sustrato en combinación con la capa de deposición de vapor de barrera de gas, es posible obtener excelentes propiedades de barrera de gas. Más aún, de acuerdo con la presente invención, incluso si no se interpone una capa recubridora adhesiva o también llamada primera capa o una capa tratada especialmente entre el sustrato y la capa de deposición de vapor inorgánico, es posible prevenir el deterioro en términos de permeabilidad del oxígeno y la fuerza de laminado, incluso después del tratamiento de esterilización de ebullición o tratamiento de esterilización en retorta. Adicionalmente, de acuerdo con la presente invención es posible proporcionar una película laminada la cual es capaz de prevenir sustancialmente la exfoliación de la capa de deposición de vapor a partir del sustrato, que puede ser fabricada a bajo costo y que es excelente en viabilidad.

La Figura 1 muestra una vista de sección transversal que muestra un ejemplo de una película de barrera de gas de la presente invención.

Como se ilustra en la Figura 1, esta película laminada de barrera de gas es construida de tal manera que comprende un sustrato de resina, sobre el cual una capa de deposición de vapor de barrera de gas 2 por ejemplo se obtiene de la deposición de óxido de aluminio y una capa recubridora de barrera de gas 3 y que son laminadas, la capa recubridora de barrera de gas 3 que es obtenida a través del recubrimiento y secado de un líquido de recubrimiento que comprende los tres componentes anteriormente mencionados, esto es i), ii) y iii).

Dado que la capa de deposición de vapor de barrera de gas 2 y la capa recubridora de barrera de gas 3 son laminadas una sobre la otra en el sustrato 1, es posible obtener excelentes propiedades de barrera de gas.

Además, La Figura 2 muestra una vista de sección transversal que ilustra un ejemplo de una película laminada de barrera de gas de la presente invención. Así como se ilustra en la Figura 2, esta película laminada se forma con la misma estructura como la de la película laminada mostrada en la figura 1, excepto que la primera capa 4 comprende, por ejemplo poliol acrílico, isocianato y se interpone un agente acoplador de silano entre el sustrato de resina 1 y la capa de deposición de vapor de barrera de gas 2.

Es posible que a través del suministro de esta primera capa 4, se obtenga una adhesión alta y estable entre el sustrato de resina 1 y la capa de deposición de vapor de barrera de gas 2.

Adicionalmente, en la película laminada ilustrada en las Figuras 1 y 2, se puede laminar una capa de sèllado al calor sobre la superficie de la capa recubridora de gas 3, de tal modo que se hace posible obtener una película laminada que tiene propiedades prácticas y excelentes como un material de empaque.

R^1 en la fórmula general (1) opcionalmente puede ser seleccionado de aquellos representados por CH_3, C_2H_5 y $C_2H_4OCH_3$. Entre ellos, es más preferible emplear aquellos que son relativamente estables en un solvente acuoso después de la hidrólisis del tetraetoxi silano.

Se permite que el alcóxido de metal condense posteriormente a la hidrólisis del mismo, de tal modo que forme una película de cerámica. Sin embargo, dado que el ŏxido de metal es duro y vulnerable a la generación de agrietamiento debido al esfuerzo causado por la contracción volumétrica en el momento de la condensación, sería muy difícil formar una película condensada delgada, transparente y uniforme. Mientras que es posible a través de la incorporación de un polímero, formar una película de estructura flexible en tanto que se previene la generación de grietas. Sin embargo, incluso si es posible a través de la incorporación de un polímero formar una película uniforme así observada visualmente, a menudo se reconocerá de manera microscópica la separación del silicio u óxido de metal de las porciones del polímero, que así conducen al deterioro de las propiedades de barrera de gas.

Es posible a través de la adición de un polímero al alcóxido de metal, formar una película de estructura flexible mientras que se previene la

generación de grietas. Sin embargo, incluso si es posible, a través de la incorporación de un polímero, formar una película uniforme cuando ésta se observa visualmente, a menudo se reconocerá que cuando se mira de manera microscópica, la separación del óxido de metal de las porciones del polímero, así a menudo se ocasiona la generación de poros en la capa de barrera cuando se empela la película como un material de empaque de barrera de gas.

En consecuencia, es posible incorporar un polímero que tiene grupo hidroxilo para así hacerse posible utilizar un enlace de hidrógeno fuerte entre el grupo hidroxilo del polímero y el grupo hidroxilo del hidrolizado del alcóxido de metal en suficiente dispersión del óxido de metal entre el polímero al momento de la condensación del óxido de metal, haciendo así posible obtener un alto grado de propiedades de barrera de gas, el cual es cercano al de las cerámicas. Adicionalmènte, cuando esta película es sobrepuesta sobre una capa de deposición de vapor de un compuesto inorgánico, es posible obtener un laminado que muestre propiedades de barrera de gas mucho más altas, resistencia al agua y resistencia a la humedad, comparada con aquellas que son derivadas de una monocapa que consiste de una de estas capas. Sin embargo, dado que una capa recubridora de barrera de gas que comprende una mezcla de alcóxido de metal o de hidrolizado del mismo y un polímero soluble en agua que tiene grupo hidroxilo es formada a través de enlace de hidrógeno, puede ser fácilmente hinchada y disolverse cuando se expone al agua. Incluso, si es posible esperar efectos sinérgicos a partir de la estructura laminada de esta capa recubridora con una capa de deposición de vapor, las propiedades de barrera de gas serían fácilmente deterioradas bajo condiciones severas tal como tratamiento de ebullición o en retorta.

Mientras que, de acuerdo con la presente invención, es posible prevenir el hinchamiento anteriormente mencionado a través del empleo de un compuesto representado por la fórmula general (2) anteriormente referido.

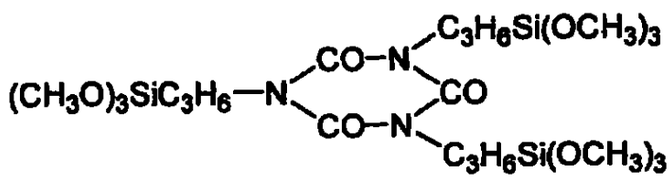
En la fórmula general (2), el grupo funcional orgánico (R^2) debe preferiblemente ser constituido por un grupo funcional no acuoso tal como vinilo, epoxilo, metacriloxilo, ureido, isocianato, etc. Dado que el grupo funcional de este grupo funcional no acuoso es hidrofóbico, la resistencia al agua puede ser además mejorada.

Cuando el compuesto representado por la fórmula general (2) es un polímero, debe preferiblemente ser un trímero. Más preferiblemente, debe ser 1,3,5-tris(3-trialcoxisililalquil)isocianurato, el cual puede ser representado por la fórmula general: $(NCO\text{-}R^4Si(OR^3)_3)_3$ (en donde R^4 es $(CH_2)_n$, n es 1 o más). Este compuesto es un producto de condensación del 3-isocianato alquilalcoxi silano.

Aunque la parte de isocianurato de este 1,3,5-tris(3-trialcoxisililalquil)isocianurato no es químicamente reactivo, la parte de isocianurato es conocida porque muestra un desempeño el cual es similar a la reacción debido a la polaridad de la parte de nurato. En general, se conoce que este 1,3,5-tris(3-trialcoxisililalquil)isocianurato se incorpora como un mejorador de adhesión en un adhesivo, en la misma manera como en el caso del 3-isocianato alquilalcoxi silano. Por lo tanto, cuanto este 1,3,5-tris(3-trialcoxisililalquil)isocianurato se incorpora en un polímero soluble en agua que tiene $Si(OR^1)_4$ y grupo hidroxilo, es posible prevenir que la película laminada

de barrera de gas se hinche por el agua debido al enlace de hidrógeno, de este modo haciendo posible mejorar la resistencia al agua de la capa. En tanto que el 3-isocianato alquilalcoxil silano es altamente reactivo y bajo en estabilidad líquida, la parte de nurato puede ser fácilmente dispersada en un líquido acuoso incluso a pesar de que la parte de nurato no sea soluble en agua dada la polaridad de la misma, haciendo de ese modo posible mantener establemente la viscosidad del líquido. Adicionalmente, la resistencia al agua de este 1,3,5-tris(3-trialcoxisililalquil)isocianurato es casi la misma que la del 3-isocianato alquilalcoxi silano. Además, la parte de nurato no es únicamente resistente al agua sino también útil, dada la polaridad de la misma en la inhibición de formación de poros en el polímero soluble en agua que tiene $Si(OR^1)_4$ y grupo hidroxilo en la capa de barrera.

Este 1,3,5-tris(3-trialcoxisililalquil)isocianurato puede ser fabricado a través de condensación térmica de 3-isocianato propilalcoxisilano, para que sea posible incluir el 3-isocianato alquilalcoxi silano empleado como una materia prima. Sin embargo, la inclusión de esta materia prima no presentará ningún problema. Un ejemplo preferible del 1,3,5-tris(3-trialcoxisililalquil)isocianurato es 1,3,5-tris(3-trialcoxisililpropil)isocianurato y un ejemplo más preferible del 1,3,5-tris(3-trialcoxisililalquil)isocianurato es 1,3,5-tris(3-trimetoxisililpropil) isocianurato que tiene la siguiente fórmula estructural (3).



Este grupo metoxilo es de gran velocidad de hidrólisis y aquellos que contienen grupo propilo son disponibles a costos relativamente bajos y por consiguiente, el compuesto que tiene la fórmula estructural (3) anteriormente mencionada es ventajoso desde un punto de vista práctico.

Adicionalmente, en cuanto al grupo funcional orgánico R^2 de la fórmula general (2), es posible emplear preferiblemente el grupo 3-glicidoxipropilo o el grupo 2-(3,4-epoxiciclohexil). Dado que estos grupos funcionales orgánicos son capaces a través de la hidrólisis, formar enlace de hidrógeno con el $Si(OR^1)_4$ de la fórmula general (1) y con un polímero soluble en agua, es posible inhibir la generación de poros en la capa de barrera y aumentar la resistencia al agua sin afectar de manera grave las propiedades de barrera de la capa de barrera de gas.

Sin embargo, algunos de los compuestos de silano a base de epoxilo anteriormente mencionados pueden ser compuestos mutagénicos. Adicionalmente, cuando el grupo funcional orgánico (R^2) es vinilo y metacriloxilo, se puede requerir la irradiación con rayos ultravioleta o un haz de electrones, así a menudo conllevando al incremento en el costo de fabricación dado al incremento en la escala de instalación o en las etapas de fabricación. Cuando el grupo funcional orgánico (R^2) es ureido, se presenta el problema de olor específico. Además, cuando el grupo funcional orgánico (R^2) es isocianato, la reactividad llega a ser tan alta que la vida del crisol será más corta. En vista de estos problemas, parece más preferible emplear 1,3,5-tris(3-trialcoxisililalquil)isocianurato como el componente ii) anteriormente mencionado de la presente invención.

El sustrato que se debe emplear en la presente invención está formado de un material resinoso, más preferiblemente un material resinoso transparente. Ejemplos específicos de tales materiales resinosos incluyen, por ejemplo, una película de poliéster tal como polietilen tereftalato (PET), polietilen naftalato (PEN), etc.; una película de poliolefina tal como polietileno, polipropileno, etc.; una película de poliestireno; una película de poliamida tal como nailon-66; una película de policarbonato; una película de poliacrilonitrilo; y una película de ingeniería de plásticos tal como una película de poliimida, etc. Estos materiales resinosos pueden ser un material orientado o un material no orientado y debe ser preferiblemente seleccionado de aquellos que son excelentes en fuerza mecánica y en estabilidad dimensional. Estos materiales resinosos se trabajan dentro de una configuración semejante a una película antes de que sean empleados como un sustrato. Especialmente, es más preferible utilizar estos materiales resinosos como una película orientada, la cual ha sido extendida opcionalmente de manera biaxial. Adicionalmente, cuando estos materiales se deben emplear como material de empaque, sería más preferible emplear película de poliamida y película de poliéster, más preferiblemente película de poliéster cuando se tienen en cuenta el costo, la resistencia a la humedad, las propiedades de relleno, la propiedad estética y la eliminación.

Respecto al grosor del sustrato, aunque no existe ninguna limitación particular, el grosor del mismo debe ser preferiblemente limitado, desde un punto de vista práctico, dentro del intervalo de 3 a 200 μm, más preferiblemente dentro del intervalo de 6 a 30 μm cuando se tienen en cuenta la adecuación

para el uso como un material de empaque así como la capacidad de trabajo del mismo.

Si es necesario, se puede aplicar a la superficie del sustrato varias clases de aditivos conocidos o agentes estabilizantes tal como agentes antiestáticos, o plastificante, un lubricante y un antioxidante.

Con el propósito de mejorar la adhesión, la superficie del sustrato puede ser sometida a pre-tratamientos tal como tratamiento de efecto corona, tratamiento en plasma, tratamiento en ozono, etc. Adicionalmente, la superficie del sustrato puede ser sometida a un tratamiento químico, un tratamiento con solvente, etc. En particular, el tratamiento en plasma es preferible para el propósito de mejorar la adhesión entre la superficie del sustrato y la capa de deposición de vapor de un compuesto inorgánico que se debe superponer encima de ella.

En cuanto el compuesto inorgánico que se debe emplear para formar la capa de deposición de vapor, es posible emplear, por ejemplo, los óxidos, nitridos, fluoruros de silicio, aluminio, titanio, zirconio, estaño y magnesio así como también composiciones de estos óxidos, nitridos y fluoruros.

Esta capa de deposición de vapor puede ser formada por medio de un proceso al vacío tal como un método de deposición al vacío, un método de sublimación metálica, un método de crecimiento en fase de vapor en plasma, etc. En particular, dado que el óxido de aluminio es incoloro y transparente, es excelente en cuanto a resistencia al agua en tratamientos de ebullición/retorta,

y es adecuado para el uso en varias clases de aplicaciones, el empleo de óxido aluminio es más preferido.

En este óxido de aluminio, la abundancia entre aluminio (Al) y oxígeno (O) debe ser preferiblemente limitado dentro del intervalo de Al:O = 1:1.5–1:2.0.

Una capa de deposición de vapor de óxido de aluminio, puede ser formada por medio de deposición reactiva, sublimación metálica reactiva o depósito de ión reactivo donde la formación de la capa delgada se realiza mediante el uso de aluminio como una fuente de evaporación en presencia de una mezcla de gas que comprende oxígeno, dióxido de carbono y un gas inerte. Al momento, cuando el aluminio se debe hacer reaccionar con el oxígeno, la proporción entre aluminio y oxígeno (Al:O) se espera que sea de 1:1.5, dado que el producto de reacción sería estequiométricamente Al_2O_3. Sin embargo, dependiendo de la clase de método de deposición, el aluminio puede ser parcialmente permitido para que exista como tal, o permitido para que exista como peróxido de aluminio. De ese modo, se reconocerá a partir de la medida de la abundancia de elementos en la capa de deposición de vapor mediante el uso de un analizador espectroscópico de rayos X fotoelectrónico (ESCA), que la abundancia entre aluminio y oxígeno no necesariamente puede ser Al:O = 1:1.5. Hablando de manera general, cuando la proporción de oxígeno es más pequeña y la proporción de aluminio es más grande que Al:O = 1:1.5, es posible obtener una película de alta densidad y por lo tanto de propiedades de barrera de gas excelentes. Sin embargo, la película de deposición resultante puede ser de color negro, de ese modo la cantidad de permeación de luz tiende a ser más pequeña. De lo contrario, cuando la

proporción de oxígeno es más grande y la proporción de aluminio es más pequeña que Al:O = 1:1.5, se obtiene una película de baja densidad y por lo tanto escasa en propiedades de barrera de gas pero alta en cantidad de permeación de luz, así como también en transparencia.

Dado que la película laminada de barrera de gas de acuerdo con la presente invención, la cual es adecuada para tratamientos de ebullición y esterilización en retorta, se realiza a través de una combinación de la capa de deposición de vapor con la capa recubridora de barrera de gas 3 que se explicará más adelante, la abundancia entre aluminio y oxígeno debe ser preferiblemente Al:O = 1:1.5-2.0.

Aunque el grosor de la capa de deposición de vapor puede más o menos diferente al depender del grosor de la capa recubridora de barrera de gas, debe ser preferiblemente limitado dentro del intervalo de varias decenas de angstroms hasta 5000 angstroms. Sin embargo, si el grosor de la capa de deposición de vapor es 50 angstroms o menos, se presentará un problema de continuidad de la película delgada resultante. De otra parte, si el grosor de la capa de deposición de vapor se excede de 3000 angtroms, las grietas tienden a ser generadas en la capa de deposición de vapor y la capa de deposición de vapor resultante llegaría a ser baja en flexibilidad. En consecuencia, el grosor de la capa de deposición de vapor debe ser preferiblemente limitado dentro del intervalo de 50 a 3000 angstroms.

Es posible, a través del suministro de una primera capa entre el sustrato y la capa de deposición de vapor, obtener una capa de deposición de vapor de

un compuesto inorgánico la cual, es excelente en uniformidad y en propiedades de barrera de gas. Adicionalmente, el suministro de esta primera capa es preferible a fin de asegurar continuamente adhesión excelente sin ser influenciada por la composición de la capa de deposición de vapor o por la abundancia entre aluminio y oxígeno.

En cuanto al material para la primera capa, es posible emplear aquellas que contienen, como componente principal, un polímero orgánico que se deriva a partir de una reacción de dos líquidos entre polioles seleccionados a partir del grupo que consiste de poliol acrílico, polivinil acetal, poliol poliestil, poliol poliuretano, etc., y un compuesto isocianato; un compuesto orgánico que contiene enlace de uretano que se deriva a partir de una reacción entre un compuesto poliisocianato y agua; polietilen imina o derivados de la mismoa; una emulsión a base de poliolefina; poliamida, melamina, fenol; ó sílica inorgánica tal como sílica coloidal orgánica modificada; y un compuesto de silano orgánico tal como agente acoplador de silano ó hidrolizado del mismo. En especial, es preferible emplear una combinación de compuestos que consisten de poliol acrílico, un compuesto isocianato y un agente acoplador de silano. Cuando se emplea una primera capa compuesta de esta combinación, es posible obtener adhesión estable y más excelente entre el sustrato y la capa de deposición de vapor.

En general, el recubrimiento de la primera capa debe ser preferiblemente realizado tal que el grosor de la primera capa luego de ser secada sea limitado dentro del intervalo de 0.005 a 5 μm, más preferiblemente 0.01 a 1 μm. Si el

obtener una película uniforme en vista de la actual técnica de recubrimiento. De otra parte, incluso si el grosor de la primera capa es incrementado hasta exceder 1 μm sería poco rentable.

Si el $Si(OR^1)_4$ es calculado como SiO_2 y si el $R^2Si(OR^3)_3$ es calculado como $R^2Si(OH)_3$, la materia sólida de $R^2Si(OH)_3$ debe ser preferiblemente limitado dentro del intervalo de 1 a 50 % en peso basado en el peso total de las materias sólidas. Si la materia sólida de $R^2Si(OR^3)_3$ es limitada dentro del intervalo anteriormente mencionado, es posible obtener una capa recubridora de barrera de gas la cual es excelente en resistencia al agua, que no se deteriorará incluso si la capa recubridora de barrera de gas se somete a un tratamiento severo tal como tratamientos de ebullición y esterilización en retorta. Si la proporción de la materia sólida de $R^2Si(OR^3)_3$ es menor que 1 % en peso, la capa recubridora de barrera de gas tiende a ser pobre en resistencia al agua. Si la proporción de la materia sólida de $R^2Si(OR^3)_3$ excede el 50% en peso, el grupo funcional se tornaría en poros en la capa recubridora de barrera de gas, de tal modo degradando posiblemente las propiedades de barrera de gas de la capa recubridora de barrera de gas. A fin de asegurar una resistencia al agua suficiente para resistir tratamientos de ebullición y esterilización en retorta y además mejorar las propiedades de la capa recubridora de barrera de gas, la materia sólida de $R^2Si(OR^3)_3$ debe ser limitada dentro del rango de 5 a 30 % en peso basado en el peso total de las materias sólidas.

Cuando $Si(OR^1)_4$ es calculado como SiO_2 y $R^2Si(OR^3)_3$ es calculado como $R^2Si(OH)_3$ ya que la proporción de mezcla, basada en peso, de las

materias sólidas, esto es, SiO_2/ ($R^2Si(OH)_3$/polímero soluble en agua) es limitada dentro del intervalo de 100/100 a 100/30, es posible proporcionar la capa recubridora de barrera de gas con una resistencia al agua suficiente para resistir tratamientos de ebullición y esterilización en retorta y con excelentes propiedades de barrera de gas, y, al mismo tiempo es posible proporcionar preferiblemente la capa recubridora de barrera de gas con una flexibilidad lo suficientemente alta para emplearse como un material de empaque.

En cuanto al polímero soluble en agua que tiene grupo hidroxilo que se debe incluir en la capa recubridora de barrera de gas de la presente invención, sería preferible emplear alcohol polivinílico, almidón y celulosa. En especial, cuando se emplea alcohol polivinílico (de aquí en adelante referido como PVA) en un agente de recubrimiento de la presente invención, sería posible obtener propiedades de barrera de gas más preferibles. Debido a que el PVA es un polímero que contiene un número más grande de grupos hidroxilo en la unidad monómero y es capaz de proporcionar enlace de hidrógeno muy fuerte con el grupo hidroxilo del alcóxido de metal que ha sido hidrolizado. En esto, se pretende que el PVA signifique aquellos que pueden ser obtenidos de manera general a través de saponificación del acetato de polivinilo, de modo que el alcance del PVA incluya no solo el PVA también llamado parcialmente saponificado donde varias decenas de porcentaje de grupo acetato de deja permanece sino también el PVA saponificado completamente donde únicamente el porcentaje de grupo acetato se deja permanecer. Respecto al peso molecular del PVA, aunque existen varios grados de polimerización que oscilan desde 300 hasta varios miles, es posible emplear cualquiera de ellos. Sin embargo, se emplea preferible en general PVA de alto peso molecular, el

cual es relativamente alto en saponificación y en grado de polimerización, debido a que tal PVA es excelente en resistencia al agua.

Respecto al método de hidrólisis de $Si(OR^1)_4$ se puede realizar mediante el uso de catálisis ácida o básica, alcohol y agua como generalmente se conoce. Sin embargo, la hidrólisis mediante el uso de un ácido es más preferible, dado que puede ser fácilmente controlada. En este caso, a fin de controlar adicionalmente la hidrólisis, es posible emplear además catalizadores que son conocidos en general, tal como cloruro de estaño, acetil acetonato, etc.

Respecto a la manera de mezclar la solución recubridora, el $Si(OR^1)_4$ hidrolizado, el polímero soluble en agua que tiene grupo hidroxilo, y el $R^2Si(OR^3)_3$ pueden ser mezclados en cualquier orden sin deteriorar los efectos de la presente invención. Si el $R^2Si(OR^3)_3$ no se dispersa en la solución recubridora incluso después de la mezcla del mismo y se permite existir en la forma de partículas oleosas, el $R^2Si(OR^3)_3$ debe ser preferiblemente sometido a hidrólisis, de tal modo que sea capaz el $R^2Si(OR^3)_3$ de dispersase finamente en la solución recubridora. Es preferible, en vista de obtener la dispersión fina del SiO_2 y mejorar la eficiencia de hidrólisis del $Si(OR^1)_4$, hidrolizar separadamente el $Si(OR^1)_4$ y el $R^2Si(OR^3)_3$ antes de que sean incorporados en el polímero soluble en agua.

Ya que las propiedades de barrera de gas y la resistencia al agua de la solución recubridora no son dificultosas, se pueden incorporar varias clases de aditivos en la solución recubridora tal como un compuesto isocianato, sílica coloidal, mineral de arcilla tal como esmectita, un estabilizador, un agente

colorante, un modificador de viscosidad, etc., a fin de formar la capa recubridora de barrera de gas, mientras que se tiene en cuenta la adhesión de la tinta en la capa recubridora de barrera de gas y el agente adhesivo, la humectabilidad y la prevención del agrietamiento debido a la disminución del volumen.

Aúnque no existe ninguna limitación particular respecto al grosor de la capa recubridora de barrera de gas después del secado de la misma, el grosor de la capa recubridora de barrera de gas debe ser preferiblemente limitado dentro del intervalo de 0.01 a 50 μm, si el grosor es incrementado hasta exceder 50 μm, habría más posibilidad de generar grietas de la misma.

En cuanto al método de formación de la capa recubridora de barrera de gas 3, es posible emplear métodos comunes de recubrimiento. Por ejemplo, es posible emplear un método de inmersión, un recubrimiento de rodillo, recubrimiento de fotograbado, recubrimiento en sentido inverso, recubrimiento de cuchillo de aire, recubrimiento de coma, recubrimiento de estampa, un método de estampar con estarcido, recubrimiento de rociada, método indirecto de fotograbado, etc.. Mediante el uso de cualquiera de estos métodos, se puede formar la capa recubridora de barrera de gas 3 sobre la capa de deposición de vapor.

En cuanto al método de secado de la capa recubridora de barrera de gas, es posible emplear cualquier clase de método, el cual sea capaz de aplicar calor a la capa recubridora de barrera de gas para retirar moléculas de agua tal

irradiación infrarroja, irradiación UV, etc., estos métodos pueden ser utilizados en cualquier combinación de dos o más.

Cuando se forma una capa de sellado al calor sobre la capa recubridora de barrera de gas de la presente invención, es posible proporcionar un material de empaque el cual, es muy practico. La capa se sellado al calor normalmente es utilizada en la porción de adhesión al momento de formar un empaque tipo bolsa y se puede formar mediante el uso, por ejemplo de polietileno, polipropileno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-ácido metacrílico, copolímero de etileno-metacrilato, copolímero de etileno-ácido acrílico; copolímero de etileno-acrilato, y una sustancia que entrecruza metal de estas resinas.

Aunque el grosor de la capa de sellado al calor puede ser opcionalmente seleccionada de acuerdo con el objeto deseado, puede generalmente oscilar desde 15 a 200 μm. Además, dependiendo de la configuración del empaque, la capa de sellado al calor puede ser proporcionada sobre el lado del sustrato.

En cuanto al método de formación de la capa de sellado al calor, es posible emplear métodos de laminación conocidos tal como un método de laminado en seco, en donde un material de tipo película que consiste de cualquiera de las resinas anteriormente mencionadas se enlazan juntos mediante el uso de un adhesivo de uretano del tipo de dos líquidos de curación, método de laminado en seco sin solvente en donde se utiliza un adhesivo sin solvente, un método de laminado por extrusión en donde cualquiera de las

resinas anteriormente mencionadas se funde térmicamente y se extruye en una forma de hoja que se unen juntas, etc.

Se puede interponer una capa de relajación que consiste de nailon orientado, poliéster orientado, polipropileno orientado, etc., entre la capa de sellado al calor y la capa recubridora de barrera de gas. Es posible, a través del suministro de esta capa de relajación mejorar adicionalmente la resistencia a los agujeros hechos con alfiler, resistencia al impacto y resistencia al calor de la película laminada.

Si se requiere, se puede laminar una capa de estampado sobre la capa recubridora de barrera de gas. Alternativamente, varias clases de resinas pueden ser laminadas a través de adhesivos. Adicionalmente, estas capas de estampado, de sellado al calor y varias clases de resinas que acompañan un adhesivo, también se pueden aplicar a la superficie inversa del sustrato que se encuentra opuesta a la capa recubridora de barrera de gas.

A continuación, el laminado de barrera de gas de la presente invención será explicado adicionalmente con referencia a ejemplos específicos.

Ejemplos 1 a 8

Se emplea como sustrato un PET orientado biaxialmente (P60; Toray Co., Ltd) que tiene un grosor de 12 µm y una superficie tratada con efecto corona y se deposita térmicamente aluminio sobre la superficie tratada con efecto corona, por medio del sistema de calentamiento de haz de electrones que usa una fuente de evaporación de aluminio. En este caso, la evaporación

de aluminio se ajustó mientras que se introdujo oxígeno gaseoso hasta obtener una composición de película prescrita, de tal modo que se formara una capa de deposición de vapor de óxido de aluminio que tenía un grosor de 150 angstroms.

La composición de película de la capa de deposición de vapor de óxido de aluminio que comprende aluminio y oxígeno, se midió utilizando un analizador espectroscópico de rayos X fotoelectrónico (ESCA) (JPS-90SXV; Nipón Denshi Co., Ltd) y de acuerdo con el método configuración en profundidad mediante el uso de argón para ataque químico, de tal manera que se ajustó y se obtuvo una composición de película como sigue.

Ejemplos 1-5, 8, ejemplo comparativo;	Al:O = 1: 1.8
Ejemplo 6;	Al:O = 1:1.0
Ejemplo 7;	Al:O = 1: 2.2

Las soluciones de recubrimiento (A) – (E) se ajustaron de acuerdo con el siguiente método, se mezclaron en las siguientes proporciones para preparar soluciones de recubrimiento. Luego, mediante el uso de un recubridor de varilla, estas soluciones de recubrimiento se revistieron respectivamente sobre la superficie superior de una de las capas de deposición de vapor de óxido de aluminio anteriormente mencionada y se secaron por un minuto a una temperatura de 120°C por medio de dispositivos de secado hasta formarse una capa recubridora de barrera de gas que tenía un grosor de aproximadamente 0.3 μm, de tal modo que se obtuvo una película de laminado de barrera de gas que tenía la misma construcción como la que se muestra en la Figura 1.

Soluciones para la capa recubridora de barrera de gas:

(A): Una solución hidrolizada que contenía 5% (proporción en peso, calculada como SiO_2) de materias sólidas, que se obtuvo a partir de un proceso en donde se mezclan juntos: 17.9 g de tetraetoxi silano ($Si(OC_2H_5)_4$, (de aquí en adelante referido como TEOS), 10 g de metanol y 72.1 g de ácido clorhídrico (0.1 N) y se agitó por 30 minutos hasta realizar la hidrólisis.

(B): 5% (proporción en peso) de alcohol polivinílico, y una solución acuosa de agua/alcohol metílico = 95/5 (proporción en peso).

(C): Una solución hidrolizada que contenía 5% (proporción en peso, calculada como $R^2Si(OH)_3$) de materias sólidas, que se obtuvo a partir de un proceso en donde se agregó gradualmente ácido clorhídrico (0.1 N) a β-(3,4-epoxiciclohexil)trimetoxi silano y alcohol isopropílico (solución de IPA) y se agitó por 30 minutos para realizarse la hidrólisis, después de lo cual, se llevó a cabo la hidrólisis mediante una solución de agua/IPA =1/1.

(D): Una solución hidrolizada que contenía 5% (proporción en peso, calculada como $R^2Si(OH)_3$) de materias sólidas, que se obtuvo a partir de un proceso en donde se agregó gradualmente ácido clorhídrico (0.1N) a γ-glicidoxipropiltrimetoxi silano y solución de IPA, se agitó por 30 minutos hasta realizarse la hidrólisis, después de lo cual se llevó a cabo la hidrólisis mediante el uso de solución de agua/IPA =1/1.

(E): Una solución que contenía 5% (proporción en peso, calculada como $R^2Si(OH)_3$) de materias sólidas, la cual se obtuvo por dilución de 1,3,5-tris(3-metoxisililpropil)isocianurato con una solución de agua/IPA =1/1.

(F): Una solución hidrolizada que contenía 5% (proporción en peso, calculada como $R^2Si(OH)_3$) de materias sólidas, que se obtuvo a partir de un proceso en donde se agregó gradualmente ácido clorhídrico (0.1 N) a viniltrimetoxi silano y solución de IPA y se agitó por 30 minutos hasta realizarse la hidrólisis, después de lo cual se llevó a cabo la hidrólisis mediante el uso de solución de agua/IPA =1/1.

La proporción de mezcla de componentes en una solución recubridora para la capa recubridora de barrera de gas:

A: Materia sólida de SiO_2 de TEOS (nombre reducido)

B: Materia sólida de PVA

C: Materia sólida de $R^2Si(OH)_3$) (nombre reducido) de β-(3,4-epoxiciclohexil)trimetoxi silano

D: Materia sólida de $R^2Si(OH)_3$) (nombre reducido) de γ-glicidoxipropiltrimetoxi silano

E: Materia sólida de $R^2Si(OH)_3$) (nombre reducido) de 1,3,5-tris(3-metoxisililpropil)isocianurato

F: Materia sólida de $R^2Si(OH)_3$) (nombre reducido) de viniltrimetoxi silano.

La proporción de mezcla es totalmente basada en proporción en peso de la materia sólida.

Ejemplo 1, 6 y 7 ——— A/B/C =70/20/10

Ejemplo 2 ——— A/B/D =70/20/10

Ejemplo 3 ——— A/B/F =70/20/10

Ejemplo 4 ——— A/B/C =20/20/60

Ejemplo 5 ——— A/B/C =90/5/5

Ejemplo 8 ——— A/B/E =100/20/10

Ejemplo comparativo 1——— A/B/C =70/30/0

Mediante el uso de un laminador y un adhesivo a base de poliuretano (A515/A50; Takeda Yakuhin Industries Co., Ltd.), se laminó un nailon orientado que tenía un grosor de 15 μm (ONMB-RT; Yunichika Co., Ltd) sobre la capa recubridora de barrera de gas de la película laminada de barrera de gas así obtenida. Luego, se laminó mediante el uso de un adhesivo a base de poliuretano (A515/A50; Takeda Yakuhin Industries Co., Ltd), polipropileno no orientado (capa se sellado al calor) que tenía un grosor de 70 μm (RXC-18; Tocelo Co., Ltd) sobre este nailon orientado para preparar una película de empaque como la que se muestra en la figura 3.

Como se ilustra en la Figura 3, la película de empaque así obtenida se constituyó por una capa de deposición de vapor de óxido de aluminio 2, una capa recubridora de barrera de gas 3, una capa de nailon orientado 5 que tiene una capa de adhesivo subyacente (no mostrada), y una capa de sellado al calor 6 que tiene una capa adhesiva subyacente (no mostrada), que fueron

Mediante el uso de esta película de empaque así preparada, se elaboró una bolsa que tenía cuatro lados sellados. Luego, la bolsa se rellenó con agua como contenido. Después, la bolsa se sometió a tratamiento de esterilización en retorta por 30 minutos a una temperatura de 121°C para medir la transmitancia del oxígeno antes y después del tratamiento en retorta bajo una atmósfera de 30°C de temperatura y 70% de humedad relativa mediante el uso de un dispositivo medidor de transmitancia de oxígeno (OXTRAN -2/20; Modern Control Co., Ltd). Adicionalmente, esta película de empaque laminada se cortó para obtener muestras, cada una de las cuales tenía un ancho de 15 mm. Entonces, por medio del uso del Tensiron (probador de tensión, Orientech Co., LTd), se realizó la exfoliación de 90° y se determinó la fuerza de exfoliación de estas muestras antes y después del tratamiento de esterilización en retorta a una velocidad de exfoliación de 300 mm/min y bajo una atmósfera de 23°C de temperatura y 65% de humedad relativa. Además, la porción sellada de la bolsa se dobló 180 grados después del tratamiento de esterilización en retorta hasta observar visualmente el estado de deslaminación entre la capa sellada y la capa de deposición de vapor 2.

Criterio de evaluación visual:

O: No se distinguió deslaminación

X: Se generó parcialmente la deslaminación

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 9

Se preparó una película de empaque de la misma forma como en el caso del Ejemplo 1 excepto que, en lugar de formar la capa de deposición de

vapor de óxido de aluminio, se formó una capa de deposición de vapor de óxido de silicio que tenía un grosor de 400 angstroms, mediante el uso de una fuente de evaporación de óxido de silicio, y por evaporación térmica del óxido de silicio por medio del sistema de calentamiento de haz de electrones, en tanto que se introducía oxígeno gaseoso hasta ajustarse la proporción de composición de Si:O a 1:1.6 y que la proporción de mezcla de los componentes, esto es, A/B/C, del líquido de recubrimiento para la capa recubridora de barrera de gas fuera de 70/20/10.

De la misma manera como se describió anteriormente, la película de empaque así obtenida, se probó luego para medir la transmitancia del oxígeno y la fuerza de exfoliación antes y después del tratamiento de esterilización en retorta, y adicionalmente, la película de empaque se sometió a una prueba de doblado de 180 grados.

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Muestras	Composición de la Película		Proporción de Mezcla						Antes del tratamiento en retorta		Después del tratamiento de retorta		Apariencia Externa
	AI	O	A	B	C	D	E	F	Transmitancia	Fuerza de Laminado	Transmitancia	Fuerza de Laminado	
Ej.1	1	1.8	70	20	10	-	-	-	0.3	6.4	0.8	5.2	O
Ej. 2	1	1.8	70	20	-	10	-	-	0.3	6.2	0.7	5.0	O
Ej. 3	1	1.8	70	20	-	-	-	10	0.3	6.2	1.2	4.8	O
Ej. 4	1	1.8	20	20	60	-	-	-	0.3	6.5	1.8	3.2	O
Ej. 5	1	1.8	90	5	5	-	-	-	0.3	4.5	1.7	4.2	O
Ej. 6	1	1.0	70	20	10	-	-	-	0.3	4.0	0.7	3.1	O
Ej. 7	1	2.2	70	20	10	-	-	-	1.4	6.8	2.5	6.2	O
Ej. 8	1	1.8	100	20	-	-	10	-	0.3	6.5	1.5	4.8	O
Ej. 9	1	1.6	70	20	10	-	-	-	0.3	5.8	1.0	4.2.	O
Ej. Comp. 1	1	1.8	70	30		-	-		0.3	6.2	5.8	1.2	×

Proporción de mezcla: proporción en peso de materias sólidas

Transmitancia: transmitancia de oxígeno (cm^3/m^2 día·atm)

Fuerza de laminado: fuerza de laminado N/15 mm de ancho

Se reconocerá a partir de la Tabla 1 que las películas de empaque obtenidas a partir de los ejemplos 1 a 9 anteriormente mencionados y del Ejemplo comparativo 1, fueron todas satisfactorias en propiedad de barrera de oxígeno y adhesión antes del tratamiento de esterilización en retorta. Sin embargo, después del tratamiento de esterilización en retorta, la película de empaque del ejemplo comparativo 1 se encontró escasa en propiedad de barrera de oxígeno debido a la baja resistencia al agua de la capa recubridora de barrera de gas 3. Además, la película de empaque del ejemplo comparativo 1 fue baja en adhesión y también fue escasa la apariencia externa de la misma dado a que se observó èxfoliación parcial de la película de empaque. Mientras que respecto a las muestras de los ejemplos 1 a 9, se encontró en estas, excelente propiedad de barrera de oxígeno y adhesión y fue también excelente la apariencia externa de las mismas.

Ejemplo 10

Un PET orientado biaxialmente (P60; Toray Co., Ltd) que tenía un grosor de 12 µm y una superficie tratada con efecto corona, se utilizó como un sustrato y se depositó térmicamente aluminio sobre la superficie tratada con efecto corona por medio del sistema de calentamiento de haz de electrones mediante el uso de una fuente de evaporación de aluminio. En este caso, la evaporación del aluminio se ajustó mientras que se introducía oxígeno gaseoso así hasta obtenerse una composición de película prescrita de: Al:O = 1 : 1.8, de

tal modo que se formara una capa de deposición de vapor de óxido de aluminio que tenía un grosor de 150 angstroms.

Se empleó la misma clase de líquido de recubrimiento para la capa de barrera de gas como en el Ejemplo 1, se recubrió, por medio del método de recubrimiento de fotograbado, sobre la superficie superior de la capa de deposición anteriormente mencionada y se secó hasta crearse una capa recubridora de barrera de gas que tenía un grosor de película seca de 0.3 μm, de esa manera se obtuvo la película laminada de barrera de gas del Ejemplo 10 como la que se muestra en la Figura 1.

Adicionalmente, la misma clase de líquido de recubrimiento para la capa recubridora de barrera de gas, la cual se preparó de acuerdo con el mismo método como el del ejemplo Comparativo 1, se recubrió, por medio del método de recubrimiento de fotograbado, sobre la superficies de la capa de deposición de vapor y se secó hasta crearse una capa recubridora de barrera de gas que tenía un grosor de película seca de 0.3 μm, de esa manera se obtuvo la película laminada de barrera de gas del Ejemplo Comparativo 2 que tenía la misma estructura como la que se muestra en la Figura 1.

De la misma forma como en el Ejemplo 1, se formaron una capa de nailon orientado y una capa sellante sobre la superficie de la capa recubridora de barrera de gas de cada una de las películas laminadas de barrera de gas del Ejemplo 10 y del Ejemplo Comparativo 2, de esa manera se fabricó las películas de empaque que tenía cada una la misma estructura como la que se

Se midió la fuerza de exfoliación de cada una de las peliculas de empaque del Ejemplo 10 y del Ejemplo Comparativo 2 preparadas como se describió anteriormente. Estas peliculas de empaque laminadas se cortaron respectivamente hasta obtenerse muestras que tenía cada una un ancho de 15 mm. Luego, de la misma manera como se describió en el Ejemplo 1, se realizó la prueba de exfoliación a 90°. Adicionalmente, en tanto que se dejaba caer una pequeña cantidad de agua urbana sobre la interfase de exfoliación entre la capa de deposición de vapor 2 y la capa sellante, se midió la fuerza de exfoliación de la misma manera como se describió más arriba, los resultados se ilustran en la Tabla 2.

La prueba de exfoliación a 90° también se realizó de la misma manera como de describió anteriormente sobre la película de empaque que tenía la misma estructura como la del Ejemplo 8. Los resultados obtenidos también se muestran en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2

Muestras	Fuerza de laminado	
	No se dejó caer agua	Se dejó caer agua
Ejemplo 8	6.5	3.5
Ejemplo 10	6.4	4.5
Ejemplo Comp. 1	1.2	0.2

Ejemplos 11 a 15

Se emplearon una película de PET que tenía un grosor de 12 μm y una superficie tratada con efecto corona como sustrato y se recubrió con el siguiente líquido de recubrimiento (G) para una primera capa, por medio de un recubridor de fotograbado, sobre la superficie tratada con efecto corona así hasta formarse una primera capa que tenía un grosor de 0.1 μm.

(G): Una solución preparada mediante la mezcla de poliol acrílico y triidil isocianato de tal manera que el grupo OH del poliol acrílico llegara a ser equivalente al grupo NCO hasta obtener una mezcla, la cual se diluyó con acetato de etilo así hasta incluirse 5% en peso de la materia sólida en total y luego, se agregó 5% en peso (basado en las materias sólidas totales) de β-(3,4-epoxiciclohexil)trimetoxi silano a la mezcla hasta obtener la solución.

De la misma manera como en el Ejemplo 1, se formó una capa de deposición de vapor de óxido de aluminio sobre la primera capa. Además, las soluciones de recubrimiento (A) – (E) anteriormente mencionadas se mezclaron de acuerdo con las siguientes composiciones para preparar soluciones de recubrimiento. Entonces, mediante el uso de un recubridor de varilla, estas soluciones de recubrimiento se revistieron respectivamente sobre la superficie superior de la capa de deposición de vapor de óxido de aluminio y se secó por un minuto a una temperatura de 120°C por medio de un dispositivo de secado hasta formarse una capa recubridora de barrera de gas que tenía un grosor de aproximadamente 0.3 μm, de esa manera se obtuvo una película laminada de barrera de gas que tenía la misma construcción como la que se muestra en la

La proporción de mezcla de los componentes en un líquido de recubrimiento para la capa recubridora de barrera de gas:

La proporción de mezcla es toda basada en la proporción en peso de la materia sólida.

Ejemplo 11 ——— A/B/C = 70/20/10

Ejemplo 12 ——— A/B/D = 70/20/10

Ejemplo 13 ——— A/B/E = 70/20/10

Ejemplo 14 ——— A/B/C = 20/20/60

Ejemplo 15 ——— A/B/C = 90/5/5

Ejemplo comparativo 3——— A/B = 70/30

Mediante el uso de un bolígrafo de aceite (negro) se dibujó un cuadrado de 3 cm x 3 cm sobre la superficie de la capa recubridora de barrera de gas de la película laminada de barrera de gas y se pintó completamente el interior del cuadrado. Luego, la superficie de la capa recubridora 3 se volteó hacia arriba y los cuatro lados del laminado se fijaron por medio de un soporte, y entonces la película laminada de barrera de gas se sometió a un tratamiento en retorta por 30 minutos a una temperatura de 121°C. Luego de finalizar este tratamiento de retorta, el estado del bolígrafo de aceite (negro) sobre la superficie de la capa recubridora de barrera de gas 3, se observó visualmente para evaluar la resistencia al agua de la capa recubridora de barrera de gas. Los resultados así obtenidos se muestran en la siguiente Tabla 3.

Criterio de la Evaluación Visual

1: La superficie de la capa recubridora de barrera de gas se disolvió de modo que no había ningún residuo de tinta sobre la superficie de la capa recubridora de barrera de gas.

2: Parte de la tinta se quedó permanente sobre la superficie de la capa recubridora de barrera de gas.

3: La tinta se quedó permanente en su totalidad sobre la superficie de la capa recubridora de barrera de gas.

Adicionalmente, mediante el uso de la película laminada de barrera de gas así obtenida, se fabricó una película de empaque de la misma manera como en el Ejemplo 1.

La película de empaque así obtenida se muestra en la Figura 4. Como se muestra en la Figura 4, la película de empaque así obtenida, se constituyó por una primera capa 4, una capa de deposición de vapor de óxido de aluminio 2, una capa recubridora de barrera de gas 3, una capa de nailon orientado 5 que tiene una capa subyacente adhesiva (no mostrada); y una capa de sellado al calor 6 que tenía una capa subyacente adhesiva (no mostrada) que se laminaron, en el orden anterior sobre la superficie del sustrato 1.

Mediante el uso de la película de empaque así obtenida, se elaboró una bolsa de la misma forma como en el Ejemplo 1. Adicionalmente, de la misma manera como en el Ejemplo 1, se determinó la transmitancia de oxígeno antes

y después del tratamiento en retorta y al mismo tiempo, también se realizó la prueba de exfoliación a 90° para determinar la fuerza de exfoliación.

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente Tabla 3.

La medida de transmitancia de oxígeno antes y después del tratamiento en retorta y la prueba de exfoliación a 90° también se realizó de la misma forma como se describió más arriba sobre la película de empaque que tenía la misma estructura como la del Ejemplo 8. Los resultados obtenidos también se muestran en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3

Muestras	Proporción de Mezcla						Antes del tratamiento en retorta	Después del tratamiento en retorta		
	A	B	C	D	E	F	Transmitancia de O_2	Transmitancia de O_2	Fuerza de Laminado	Resistencia al Agua
Ej. 8	100	20			10		0.3	0.6	6.5	3
Ej. 11	70	20	10	-		-	0.3	0.6	6.6	3
Ej.12	70	20	-	10		-	0.3	0.5	6.4	3
Ej. 13	70	20	-	-		10	0.3	1.0	7.2	3
Ej. 14	20	20	60	-		-	0.3	2.0	4.8	3
Ej. 15	90	5	5	-		-	0.3	1.7	5.2	1
Comp. Ej.3	70	30		-		-	0.3	3.1	6.8	2

Se reconocerá a partir de la Tabla 3 que al comparar las películas laminadas de barrera de gas obtenidas en los Ejemplos 8 y 11 a 15, con la película laminada de barrera de gas obtenida en el Ejemplo Comparativo 3, ésta fue fácilmente disuelta en el tratamiento en retorta debido a que la capa recubridora de barrera de gas se formó de una película sencilla. Mientras que las capas recubridoras de barrera de gas de las películas laminadas de barrera de gas de los Ejemplos 8 y 11 a 15, fueron indisolubles en el tratamiento en retorta dado que las capas recubridoras de barrera de gas fueron mejoradas en su resistencia al agua. Adicionalmente, mientras que a la película del Ejemplo Comparativo 3 se le ocasionó deterioro en la transmitancia de oxígeno después del tratamiento en retorta, a las películas laminadas de barrera de gas de los Ejemplos 8 y 11 a 15 se les previno de la generación de poros en ellas, de este modo indicando propiedades excelentes de barrera de gas antes del tratamiento en retorta e incluso después del tratamiento en retorta, se mantuvieron conservadas las excelentes propiedades de barrera de gas sin ninguna indicación sustancial de deterioro. Además, se encontró que la fuerza de laminado de estas películas laminadas de barrera de gas no causó para nada deterioro por el tratamiento en retorta.

Aplicación Industrial

De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar un material de empaque, el cual es excelente en propiedades de barrera de gas, es capaz de conservar excelentes propiedades de barrera de gas, incluso luego de tratamientos de esterilización en ebullición/retorta, es capaz de fabricar una película de barrera de gas excelente en adhesión y es capaz de hacer posible realizar trabajos posteriores tal como estampado, laminación en

seco, laminación de extrusión fundida y laminación a presión en caliente, de tal modo que hace que el material de empaque sea prácticamente útil en un campo amplio de aplicaciones tal como en el empacado de materiales alimenticios, materiales alimenticios en retorta, como también de materiales no alimenticios tal como medicinas y artículos eléctricos.

REIVINDICACIONES

1. Una película laminada de barrera de gas caracterizada porque comprende:

un sustrato de resina;

una capa de deposición de vapor de barrera de gas formada sobre el sustrato de resina y que principalmente contiene un compuesto inorgánico; y

una capa recubridora de barrera de gas formada sobre la capa de deposición de vapor de barrera de gas;

en donde la capa recubridora de barrera de gas es formada a través de recubrimiento y secado de un líquido de recubrimiento que comprende:

uno de los materiales seleccionados de un compuesto de silicio representado por la fórmula general de $Si(OR^1)_4$ ··· (1) y los hidrolizados del mismo;

uno de los materiales seleccionados de un compuesto de silicio representado por la fórmula general de $(R^2Si(OR^3)_3)_n$ ··· (2) y los hidrolizados del mismo (en donde R^1 y R^3 son individualmente CH_3, C_2H_5 ó $C_2H_4OCH_3$; y R^2 es un grupo funcional orgánico); y

un polímero soluble en agua que tiene grupo hidroxilo.

2. La película laminada de barrera de gas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el compuesto inorgánico es transparente.

3. La película laminada de barrera de gas de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizada porque el compuesto inorgánico es óxido de aluminio.

4. La película laminada de barrera de gas de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada porque el óxido de aluminio es seleccionado de aquellos donde la abundancia entre aluminio y oxígeno es limitada dentro del intervalo de: Al:O = 1: 1.5–1: 2.0.

5. La película laminada de barrera de gas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el grupo hidrolizable (R^1) de la fórmula general $Si(OR^1)_4$ ··· (1) es C_2H_5.

6. La película laminada de barrera de gas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el grupo funcional orgánico (R^2) de la fórmula general $(R^2Si(OR^3)_3)_n$ ··· (2) es seleccionado del grupo que consiste de vinilo, epoxilo, metacriloxilo, ureido e isocianato.

7. La película laminada de barrera de gas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque cuando el $Si(OR^1)_4$ es calculado como SiO_2 y cuando el $R^2Si(OR^3)_3$ es calculado como $R^2Si(OH)_3$, la materia sólida de $R^2Si(OH)_3$ es limitada dentro del intervalo de 1 a 50% en peso basada en el peso total de las materias sólidas.

8. La película laminada de barrera de gas de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada porque la fórmula general $(R^2Si(OR^3)_3)_n$ ··· (2)

es un trímero 1,3,5-tris(3-trialcoxisililalquil)isocianurato que es representado por la fórmula $(NCO\text{-}R^4Si(OR^3)_3)_3$ en donde R4 es $(CH_2)_n$, n es 1 o más.

9. La película laminada de barrera de gas de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada porque el grupo funcional orgánico (R^2) es el grupo 3-glicidoxipropil ó grupo 2-(3,4-epoxiciclohexil).

10. La película laminada de barrera de gas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque cuando el $Si(OR^1)_4$ es calculado como SiO_2 y el $R^2Si(OR^3)_3$ es calculado como $R^2Si(OH)_3$, la proporción de mezcla, basada en peso, de las materias sólidas, esto es, SiO_2/ ($R^2Si(OH)_3$/polímero soluble en agua), es limitada dentro del intervalo de 100/100 a 100/30.

11. La película laminada de barrera de gas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque una primera capa que comprende poliol acrílico, isocianato y un agente acoplador de silano es interpuesta entre el sustrato y la capa de deposición de vapor inorgánica.

12. La película laminada de barrera de gas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque una capa de sellado al calor es dispuesta adicionalmente sobre la capa recubridora de barrera de gas.

RESUMEN

Una película laminada de barrera de gas que comprende un sustrato de resina sobre la cual, se laminan una capa de deposición de vapor de barrera de gas y una capa recubridora de barrera de gas, en donde la capa recubridora de barrera de gas es formada a través de recubrimiento y secado de un líquido de recubrimiento que comprende $Si(OR^1)_4$ o los hidrolizados del mismo, $(R^2Si(OR^3)_3)_n$ o los hidrolizados del mismo (en donde R^1 y R^3 son individualmente CH_3, C_2H_5 ó $C_2H_4OCH_3$ y R^2 es un grupo funcional orgánico) y un polímero soluble en agua que tiene un grupo hidroxilo.

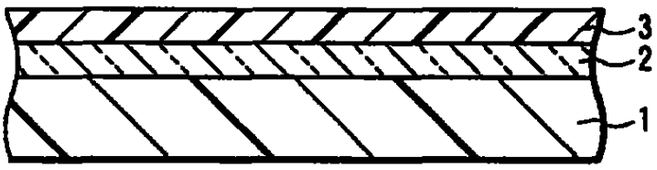


FIG. 1

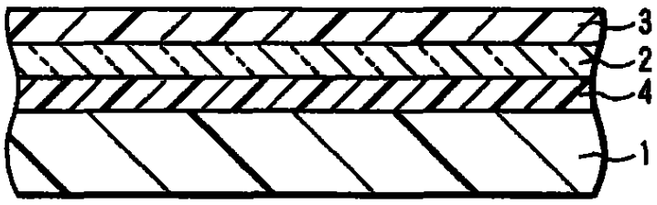


FIG. 2

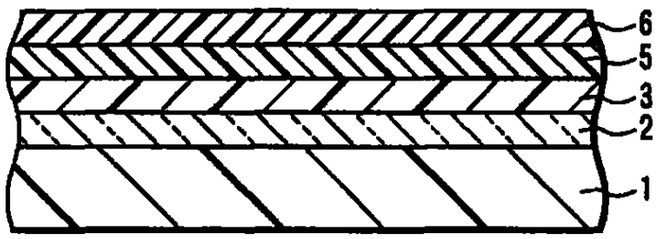


FIG. 3

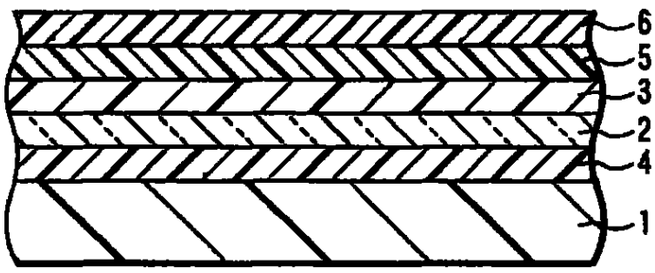


FIG. 4

105 114

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación 05045986 C0030060 Folios 107
Fecha (AMD) 2005-05-20 14 29 1
Tipo de Dependencia 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTA
2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCIÓN ✓ MODELO DE UTILIDAD	( )	(✓)
Indicacion de que se solicita la concesion de una patente	( )	(✓)
Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solic tud	( )	(✓)
Descripcion de la invencion	( )	(✓)
Dibujos de se o tos pertinentes. ✕	( )	(✓)
Comprobante de Pago de las tasas establec das		
COMPLETA ( ) INCOMPLETA	( )	( )
DISEÑO INDUSTRIAL ( )		
- Indicacion de que se solicita el registro de Diseño Industrial	( )	( )
- Datos de ident ficación del solicitante o de la persona que presenta	( )	( )
- la solicitud		
Rep esentación graf ca o fotog af ca del Diseño Induet al o muestra del Material que incorpora el diseño	( )	( )
Comprobante de pago de las tasas establecidas	( )	( )
COMPLETA ( ) INCOMPLETA	( )	( )
ESQUEMA DE TRAZADO ( )		
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado	( )	( )
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta		
La solicitud	( )	( )
Representacion grafica del esquema de trazado	( )	( )
Comprobante de pago de las tasas establecidas	( )	( )
COMPLETA ( ) INCOMPLETA	( )	( )

Firma Responsable Claudia M Nova

106 45

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

2020
Bogotá, D.C.,

Doctora:
MARGARITA CASTELLANOS A.
Apoderado
TOPPAN PRINTING CO., LTD.

Oficio Nº 13162

ASUNTO:	Radicación Nº	05-48988
	Solicitud internacional	PCT/JP03/14935
	Fecha inicio fase nacional	22/06/2005
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- Si fuere el caso, el solicitante debe adjuntar la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar internacional (Art. 36.2.b) del tratado PCT).

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única Nº 10 de 2001.

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha, 07 JUL. 2005

202030

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 25 e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia