(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7698573号
(P7698573)

(45)発行日　令和7年6月25日(2025.6.25)

(24)登録日　令和7年6月17日(2025.6.17)

(51)国際特許分類

Ｃ０８Ｊ	*9/12 (2006.01)*	Ｃ０８Ｊ	9/12
Ｂ３２Ｂ	*5/18 (2006.01)*	Ｂ３２Ｂ	5/18
Ｂ３２Ｂ	*5/32 (2006.01)*	Ｂ３２Ｂ	5/32

ＦＩ

請求項の数　26　（全35頁）

(21)出願番号　特願2021-506079(P2021-506079)
(86)(22)出願日　平成31年1月4日(2019.1.4)
(65)公表番号　特表2021-522400(P2021-522400A)
(43)公表日　令和3年8月30日(2021.8.30)
(86)国際出願番号　PCT/IB2019/050068
(87)国際公開番号　WO2019/202407
(87)国際公開日　令和1年10月24日(2019.10.24)
審査請求日　令和3年12月14日(2021.12.14)
審判番号　不服2023-18136(P2023-18136/J1)
審判請求日　令和5年10月26日(2023.10.26)
(31)優先権主張番号　102018000004727
(32)優先日　平成30年4月19日(2018.4.19)
(33)優先権主張国・地域又は機関
最終頁に続く

(73)特許権者　520404171
マテリアス・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミータータ
ＭＡＴＥＲＩＡＳ Ｓ．ｒ．ｌ．
イタリア８０１２２ナポリ、ピ．プリモ、ヴィア・ランペ・ディ・エス・アントニオ・ア・パジリポ１３
(74)代理人　100145403
弁理士　山尾 憲人
(74)代理人　100156122
弁理士　佐藤 剛
(72)発明者　エルネスト・ディ・マイオ
イタリア、イ－８０１２２ナポリ、ヴィアーレ・マリア・クリスティーナ・ディ・サヴォイア１８番
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　層状発泡ポリマー材料を調製するための方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

１種以上の発泡剤を使用する手段により層状発泡ポリマー材料を調製する方法であって、前記方法が、

・発泡性ポリマー材料を提供する工程；

・加圧及び２０℃を超える温度下で発泡性ポリマー材料に前記１種以上の発泡剤を可溶化する可溶化工程；及び

・圧力を瞬間的に解放することによって、前記１種以上の発泡剤を発泡させる発泡工程；

を含み、

前記可溶化工程が、経時的に変化し得る前記１種以上の発泡剤の圧力プロファイルを用いて行われて、圧力が開放される直前、前記発泡性ポリマー材料内部に、前記１種以上の発泡剤の不均一な濃度プロファイルを形成し、

前記発泡工程が、前記層状発泡ポリマー材料内部に、前記１種以上の発泡剤の不均一な濃度プロファイルに対応する密度および/またはモルフォロジーを形成することを特徴とする方法。

【請求項２】

前記圧力プロファイルが、周期的又は非周期的な様式において、経時的に変化することを特徴とする、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記圧力プロファイルが、正弦、三角、矩形、又はのこぎり型、又はこれらの組み合わせから成る群から選択される波形を伴う周期的な様式において、経時的に変化することを特徴とする、請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記圧力プロファイルが、線形、断片、曲線、放物線、指数、瞬間的プロファイル、又はそれらの組み合わせに従う非周期的な様式において経時的に変化することを特徴とする、請求項２に記載の方法。
【請求項５】
前記圧力プロファイルが、大気圧に等しい最小圧力から最大３００バールまで変化することを特徴とする、請求項１から４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】
前記圧力プロファイルが、経時的に増加する少なくとも１つの圧力プロファイルをもつ工程と、経時的に減少する少なくとも１つの圧力プロファイルをもつ工程と、を含むことを特徴とする、請求項１から５のいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
前記圧力プロファイルが、経時的に一定の少なくとも１つの圧力プロファイルをもつ工程を含むことを特徴とする、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
１種の発泡剤を使用することを特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項９】
２種以上の発泡剤の混合物を使用することを特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項１０】
前記混合物中の前記発泡剤の濃度が経時的に変化することを特徴とする、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
前記１種以上の発泡剤が、不活性気体、二酸化炭素、及び置換又は非置換の、３～８の炭素原子を有する脂肪族炭化水素（直鎖状、分岐鎖状、環状）から成る群から選択されることを特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項１２】
前記１種以上の発泡剤が、窒素、二酸化炭素、ｎ－ブタン、イソ－ブタン、ｎ－ペンタン、イソ－ペンタン、１，１，１，２－テトラフルオロエタン（フレオンＲ－１３４ａ）、１，１－ジフルオロエタン（フレオンＲ－１５２ａ）、ジフルオロメタン（フレオンＲ－３２）、及びペンタフルオロエタンを含む群から選択されることを特徴とする、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
前記ポリマー材料が熱可塑性及び熱硬化性ポリマー材料から成る群から選択されることを特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項１４】
前記熱可塑性ポリマー材料が、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル及びポリアミドを含む群から選択されることを特徴とする、請求項１３に記載の方法。
【請求項１５】
前記熱硬化性ポリマー材料が、ポリウレタン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリフェノール、及びポリイミドを含む群から選択されることを特徴とする、請求項１３に記載の方法。
【請求項１６】
請求項１から１５に定義された方法によって得られる多層構造をもつ発泡ポリマー材料。
【請求項１７】
前記少なくとも２つの層の間の界面において密度及び／又はモルフォロジーの段階的な変化を伴う異なる密度及び／又はモルフォロジーを有する少なくとも２つの層を含むことを特徴とする、請求項１６に記載の発泡ポリマー材料。

【請求項１８】
前記発泡ポリマー材料が多層の予備発泡ビーズ又は多層の発泡シートから成ることを特徴とする、請求項１６または１７に記載の発泡ポリマー材料。
【請求項１９】
前記多層の予備発泡ビーズが、少なくとも１つの非発泡層と、少なくとも１つの予備発泡層と、を含み、前記非発泡層が前記予備発泡層に対して半径方向外側の位置に配置されていることを特徴とする、請求項１８に記載の発泡ポリマー材料。
【請求項２０】
前記多層の発泡シートが、少なくとも第１の層および第２の層を含み、前記第２の層が、前記第１の層と比較して、（ｉ）より高い密度及びより粗いモルフォロジーをもち、又は（ｉｉ）より高い密度及びより微細なモルフォロジーをもち、又は（ｉｉｉ）均一なモルフォロジーを有し、より高い密度をもち、又は（ｉｖ）均一な密度を有し、より微細なモルフォロジーをもつことを特徴とする、請求項１８に記載の発泡ポリマー材料。
【請求項２１】
全体的又は部分的に多層構造及び均一な組成をもつ、請求項１６に記載の発泡ポリマー材料で作られた製品であって、前記多層構造が少なくとも２つの層を含み、前記少なくとも２つの層の各々が特定の異なるモルフォロジー及び／又は密度を有し、前記発泡材料中に存在する前記少なくとも２つの層の間の界面における密度及び／又はモルフォロジーにおいて段階的な変化を示すことを特徴とする製品。
【請求項２２】
前記多層構造が多勾配モルフォロジーを含む、請求項２１に記載の製造された製品。
【請求項２３】
前記多層構造が異方性モルフォロジーを含む、請求項２１に記載の製造された製品。
【請求項２４】
前記製造された製品が、保護システム（脛あて、バックブレース、肩及び肘パッド、膝パッド、シェル及びパッド、防弾ベスト）、ヘルメット、整形外科用プロテーゼ、歯科用プロテーゼ、外皮プロテーゼ、組織工学用足場、吸収及び防音スラブ及びシステム、断熱システム及びスラブ、スポーツシューズ用のソール及び構成要素、自動車用パネル、スポーツ機器、備品、包装、濾過膜及びシステム、セラミック材料及び多孔質金属用の犠牲発泡体、ディフューザー及び通気装置用発泡体、生体医療システム、制御された薬物送達のためのパッドとパッチ、プログレッシブ機械的応答システム、プログレッシブ機能応答システム、電磁遮蔽システム、触媒システム、航空及び航空宇宙用発泡体、オプトエレクトロニクス用発泡体、浮揚システム、フレーム及びシャシー及び眼鏡フレームから成る群から選択される、請求項２１に記載の製造された製品。
【請求項２５】
前記製造された製品が整形外科用プロテーゼから成る群から選択される、請求項２１に記載の製造された製品。
【請求項２６】
前記整形外科用プロテーゼが、下肢（足、足首、膝、大腿骨、腰）、上肢（手、手首、肘、上腕骨、肩）、及び脊柱の整形外科用内部プロテーゼから成る群から選択される、請求項２５に記載の製造された製品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、セルモルフォロジーの観点及び密度の観点の両方から、層状発泡ポリマー材料を調製するための方法に関する。
【０００２】
特に、上記方法は、その後発泡させるのに必要な物理的発泡剤を可溶化するための操作を使用し、経時的に変化し得る条件を特徴とする。より具体的には、可溶化工程の経時的に変化し得る条件は、ポリマー中の物理的発泡剤の濃度の不均一なプロファイルを発生さ

せ、これは、発泡の際に、それに応じて不均一なモルフォロジー及び密度を発生させる。
【背景技術】
【０００３】
最近、セル密度及び／又はモルフォロジーの観点における均一な構造によって特徴付けられる発泡材料に関して、その構造的及び機能的特性が改善された「勾配（ｇｒａｄｉｅｎｔ）」発泡材料に関心が集まっている。
【０００４】
これは最近の理論的数値的及び実験的の両方の科学研究により示されている。特許文献は、このような層状発泡構造又は勾配モルフォロジー及び／又は密度をもつものの使用及び利点を記載している。米国特許出願第２０１５１２５６６３号の公報は、ヘルメットにおける衝撃からのエネルギー吸収において、「勾配」様式で組み立てられたポリマー発泡体の異なる層の使用を記載している。
【０００５】
層状発泡体に関連のあるもう１つの分野は、（蒸気箱成形（ｓｔｅａｍ－ｃｈｅｓｔ ｍｏｌｄｉｎｇ）又はビーズ発泡としても知られる）焼結のための膨張の分野であり、これは、焼結発泡ポリスチレン製品の生産において非常に一般的であるが、より最近では、数ある中で、ポリプロピレン、熱可塑性ポリウレタン及びポリ乳酸にも使用している。この分野では、製品の製造において、型に挿入され、水蒸気又は高温気体で覆われて、ビーズの最終的な発泡及び焼結を達成する（形がほぼ球形で、寸法が１ミリメートルに近い）予備発泡ビーズが使用される。最終的な発泡は、主に、予備発泡ビーズ中になおも含有されていて、加熱とともに放出する発泡剤、例えばペンタンに起因する。
【０００６】
実際、予備発泡及び最終発泡の間の期間における拡散による発泡剤の損失を防ぐ可能性は、技術的に非常に重要である。この拡散現象による損失は、異なる保存期間（シーズニング）を経たビーズを用いて製品を生産しなければならない場合、予備発泡ビーズの保存及び方法標準化の問題における限界である。
【０００７】
半径方向に層状になったモルフォロジー、例えば、内側の層における発泡剤の損失を防止するための障壁として作用する密な中間層又は外側の層を利用することができる予備発泡ビーズを有することは、上記の問題を解決するであろう。
【０００８】
ゴルフボール又はスポーツ衝撃保護器具などのいくつかの市販製品は、１つ以上の発泡層をもつ積層製品である（例えば、サリバン（Ｓｕｌｌｉｖａｎ）らの米国特許出願第２０１５／０２８３４３２号及びドンジス（Ｄｏｎｚｉｓ）らの米国特許第４４８６９０１号を参照）。
【０００９】
しかしながら、このような層状構造を創出するように調節された技術は、おそらく人工的であり、工業化まで遠い及び／又は困難である。
【００１０】
例えば、ニクヒル・グプタ（Ｎｉｋｈｉｌ Ｇｕｐｔａ）らの「Ｃｏｍｐａｒｉｓｏｎ ｏｆ ｃｏｍｐｒｅｓｓｉｖｅ ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ ｏｆ ｌａｙｅｒｅｄ ｓｙｎｔａｃｔｉｃ ｆｏａｍｓ ｈａｖｉｎｇ ｇｒａｄｉｅｎｔ ｉｎ ｍｉｃｒｏｂａｌｌｏｏｎ ｖｏｌｕｍｅ ｆｒａｃｔｉｏｎ ａｎｄ ｗａｌｌ ｔｈｉｃｋｎｅｓｓ」Ｍａｔｅｒ．Ｓｃｉ．Ｅｎｇ Ａ ４２７（２００６）３３１－３４２頁は、ポリマー中に異なる寸法をもつ中空ガラス微小球を配置することを伴う実験室戦略を記載している。
【００１１】
欧州特許出願第１４５２１９１号及び欧州特許出願第１８７８４５０号において、複合材料の使用による積層構造の創出のための操作が記載されている。特に、欧州特許出願第１４５２１９１号においては、主に第１の材料によって構成される工程から主に第２の成分によって構成される工程まで変化する濃度勾配とともに２つのポリマー材料の混合物が

使用され、欧州特許出願第１８７８４５０号においては、発泡性ポリマー材料と一緒に鋳型内の充填剤及び／又は繊維の正確な配置を使用して、複合予備発泡体が作られる。これらの操作は、複合材料の使用と、これらの材料の成分の複雑な調製及び分配の両方を必要とする。

【００１２】

より頻繁に、国際公開第２０１６１０２２９１号、国際公開第２０１４０４１５１６号及びＴＷ２００９１８３１６Ａ、及びエルヘン・ワン（Ｅｒｈｅｎｇ Ｗａｎｇ）らの「Ｔｈｅ ｂｌａｓｔ ｒｅｓｉｓｔａｎｃｅ ｏｆ ｓａｎｄｗｉｃｈ ｃｏｍｐｏｓｉｔｅｓ ｗｉｔｈ ｓｔｅｐｗｉｓｅ ｇｒａｄｅｄ ｃｏｒｅｓ」、Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｓｏｌｉｄｓ ａｎｄ Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅｓ ４６（２００９） ３４９２－３５０２頁に記載されているように、結合又は融着の手段によって、異なるモルフォロジー及び／又は密度をもつ発泡体の数層のカップリング（ｃｏｕｐｌｉｎｇ）が記載され、使用される。カップリング操作の煩雑さとは別に、これらは、とりわけ結合又は熱融着の手段によって実行される場合、性能及び設計の観点から問題となる接合部における不連続性を有することに留意すべきである。もう１つのアプローチは、シュウ・シー（Ｚｈｏｕ Ｃ）らの「Ｆａｂｒｉｃａｔｉｏｎ ｏｆ ｆｕｎｃｔｉｏｎａｌｌｙ ｇｒａｄｅｄ ｐｏｒｏｕｓ ｐｏｌｙｍｅｒ ｖｉａ ｓｕｐｅｒｃｒｉｔｉｃａｌ CO_2 ｆｏａｍｉｎｇ」、Ｃｏｍｐｏｓｉｔｅｓ：Ｐａｒｔ Ｂ ４２（２０１１） ３１８－３２５頁によって導入され、「発泡剤濃度の非平衡プロファイル」の使用が検討されている。この方法において、発泡剤の均一な濃度を達成するために必要な時間よりも短い時間にわたって、一定の温度及び圧力において行われる可溶化工程によって、発泡される材料が発泡剤によって部分的に飽和されている。この場合、発泡される試料の最も離れた部分（圧力下で発泡剤と接触する自由表面、即ち最も内側の部分に関する）は、上記表面（より多くの外部部分）に隣接する部分に関して低い濃度の発泡剤を含有し、発泡剤の濃度は、発泡剤の外圧にあわせて容易に平衡状態に達する。その結果、試料の内部部分は発泡が少なくなるか、又は発泡が不足し、一方、外部部分は完全に発泡する。このような構造の設計は、多数のポリマー／発泡剤系に利用できる、ポリマー中の発泡剤の拡散係数の知識を前提とする。

【００１３】

記載された方法は、製造が簡便であるにもかかわらず、試料内部の発泡層がより少なく、外部の発泡層がより多いことを特徴とする、単一勾配発泡材料の構成のみを可能にするので、やや限定される。勾配の対称性は、試料形状及び発泡剤によって接近され得る試料表面に明らかに依存する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１４】

【文献】米国特許出願公開第２０１５１２５６６３号明細書
【文献】米国特許出願公開第２０１５／０２８３４３２号明細書
【文献】米国特許第４４８６９０１号明細書
【文献】欧州特許出願公開第１４５２１９１号明細書
【文献】欧州特許出願公開第１８７８４５０明細書
【文献】国際公開第２０１６１０２２９１号
【文献】国際公開第２０１４０４１５１６号
【文献】ＴＷ２００９１８３１６Ａ

【００１５】

【文献】Ｍａｔｅｒ．Ｓｃｉ．Ｅｎｇ Ａ，２００６，Ｖｏｌ．４２，ｐ．３３１－３４２
【文献】Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｓｏｌｉｄｓ ａｎｄ Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅｓ，２００９，Ｖｏｌ．４６，ｐ．３４９２－３５０２
【文献】Ｃｏｍｐｏｓｉｔｅｓ：Ｐａｒｔ Ｂ，２０１１，Ｖｏｌ．４２，ｐ．３１８－３２５

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１６】
本発明の方法は、当技術分野で既知の方法の欠点を克服することを目的とする。
【００１７】
特に、出願人は、本発明の方法を用いて、層状発泡構造が、簡便、低コストの方法で得られることを観測している。
【００１８】
さらに、出願人は、本発明の方法で得られた層状発泡構造は、層間の界面に不連続性を示さず、逆に、発泡材料中に存在する気泡の密度及びモルフォロジーの両方の段階的な変化を示すことを観測している。出願人はまた、本発明の方法により、層の数、及びそれらのモルフォロジー及び密度の観点の両方から、幅広い設計の選択をもつ層状発泡構造を得ることが可能になることを観測している。
【００１９】
出願人は、発泡前の可溶化工程において、経時的に変化し得る少なくとも１つの条件を使用して、ポリマー中の発泡剤の物質移動（ｍａｓｓ　ｔｒａｎｓｐｏｒｔ）における少なくとも１つの非平衡の工程を含む、層状発泡材料を調製する方法の手段によって、これら及び他の利点を得ることができることを観測している。
【００２０】
出願人は、ポリマー中の１種以上の発泡剤の可溶化工程における１つ以上の経時的にし得る条件の使用が、同じポリマー中の発泡剤の濃度の不均一なプロファイルを発生させ、これは、発泡の際に、それに応じて不均一なモルフォロジー及び密度を発生させることを観測している。
【００２１】
出願人は、（例えば正弦波の周期のような）一定の特性時間Ｔによって特徴付けられる物質移動における境界条件のいずれかの変化のポリマー中の浸透深さＬｐｅｎは、式（１）によって与えられると考えている。
【００２２】
【数１】

$$L_{pen} = \sqrt{DT} \qquad (1)$$

【００２３】
ここで、Ｄはポリマー中の発泡剤の拡散率である。
【００２４】
物質移動における境界条件の変化が瞬間的である場合、関係自体は、変化自体の賦課（ｉｍｐｏｓｉｔｉｏｎ）後の各時間Ｔにおける、変化の影響が関係する厚さを示す。
【００２５】
出願人は、物質移動における境界条件の変化は、以下の３つの変数によって実質的に影響され得ることを観測している。
・圧力変化
・膨張気体の組成における変化
・温度変化
【００２６】
出願人は、まず、一定の期間Ｔ及び、例えば、正弦、三角、矩形、のこぎりなど波形によって特徴付けられる周期的変化を生じさせることができる管理プログラムを使用することにより、圧力変化を適切に調整することができることを見出している。

【００２７】
出願人はまた、線形、放物線、指数、瞬間的（ｉｍｐｕｌｓｉｖｅ）プロファイル等に従って、非周期的変化を迅速又はゆっくりと操作することができる管理プログラムを使用することにより、圧力変化を適切に調整することができることを見出している。
【００２８】
同様に、本出願人は、異なる拡散係数Ｄによって特徴付けられる２種以上の発泡剤（窒素及び二酸化炭素など）の分圧を変化させることによって、膨張気体における組成の変化を、適切に調整することができることを見出している。
【００２９】
最後に、出願人は、その動力学がエネルギー輸送の動力学に従い、システムの他の特性（熱拡散率）によって特徴付けられる温度変化が、異なる層を得るために、圧力及び膨張気体の組成に依存する物質移動の動力学に、較正された様式において重ね合わせ／結合することができることを観測している。
【００３０】
したがって、本出願人は、１種以上の発泡剤の圧力における周期的変化の手段による可溶化工程を適切に設計することによって、また、温度変化を使用することによって、各層が特定の異なるモルフォロジー及び密度を有する、多層構造をもつ発泡ポリマーを得ることが可能であることを見出している。
【課題を解決するための手段】
【００３１】
したがって、本発明の第１の目的は、１種以上の発泡剤を使用する手段により層状発泡ポリマー材料を調製するための方法により表され、上記方法は、
・発泡性ポリマー材料を提供する工程；
・加圧及び２０℃を超える温度下で発泡性ポリマー材料中における上記１種以上の発泡剤を可溶化する工程；及び
・圧力を瞬間的に解放する工程；
を含み、
上記可溶化工程が、経時的に変化し得る上記１種以上の発泡剤の圧力プロファイルを用いて行われることを特徴とする。
【００３２】
本発明の第２の目的は、本発明の第１の目的に従った方法により得られる多層構造をもつ発泡ポリマー材料により表される。
【００３３】
本発明の第３の目的は、多層構造及び均一な組成をもつ発泡ポリマー材料であって、上記多層構造が少なくとも２つの層を含み、上記少なくとも２つの層の各々が特定の異なるモルフォロジー及び／又は密度を有し、上記発泡材料中に存在する上記少なくとも２つの層の間の界面における密度及び／又はモルフォロジーにおいて段階的な変化を示すことを特徴とする、発泡ポリマー材料によって表される。
【００３４】
特に、本発明の第３の目的に従う発泡ポリマー材料は、上記少なくとも２つの層の間の界面において、モルフォロジー及び／又は密度における不連続性を示さないことを特徴とする。
【００３５】
本発明の第４の目的は、全体的又は部分的に多層構造及び均一な組成をもつ発泡ポリマー材料で作られた、製造された製品であって、上記多層構造が少なくとも２つの層を含み、上記少なくとも２つの層の各々が特定の異なるモルフォロジー及び／又は密度を有し、上記発泡材料中に存在する上記少なくとも２つの層の間の界面における密度及び／又はモルフォロジーにおいて段階的な変化を示すことを特徴とする製造された製品によって表される。
【図面の簡単な説明】

【００３６】
【図１Ａ】図１Ａは、本発明で使用した不連続発泡装置の写真を示す。
【００３７】
【図１Ｂ】図１Ｂは、本発明で使用した不連続発泡装置の図を示す。
【００３８】
【図２Ａ】図２Ａは、実施例１～６で使用した試料の図であり、底面Σｅ Σ’及び側面Ωが強調されている。
【００３９】
【図２Ｂ】図２Ｂは、実施例１で使用した発泡を可能にするために圧力を解放する直前の、試料の全軸方向プロファイルに沿った発泡剤の軸方向濃度プロファイルを示す。
【００４０】
【図２Ｃ】図２Ｃは、実施例１の操作を経た試料から得られる発泡体部分の走査電子顕微鏡写真（スケールバーは５００μｍ）を示す。明確にするために、試料の半分のみを、図中に示す垂直線に対して対称に示す。
【００４１】
【図３Ａ】図３Ａは、実施例２で使用した発泡を可能にするために圧力解放の直前の、発泡剤の軸方向濃度プロファイルを示す。
【００４２】
【図３Ｂ】図３Ｂは、実施例２の操作を経た試料から得られる発泡体部分の走査電子顕微鏡写真（スケールバーは５００μｍ）を示す。試料の断面の全体が示され、５つの対称層を強調する。
【００４３】
【図３Ｃ】図３Ｃは、図３Ｂに示した画像と同じものを示しており、細孔サイズの定性的な傾向を示す重ね合わせたグラフをもつ。
【００４４】
【図４Ａ】図４Ａは、実施例３で使用した発泡を可能にするために圧力を解放する直前の、試料の全軸方向プロファイルに沿った発泡剤の軸方向濃度プロファイルを示す。
【００４５】
【図４Ｂ】図４Ｂは、実施例３の操作を経た試料から得られる発泡体部分の走査電子顕微鏡写真（スケールバーは５００μｍ）を示す。
【００４６】
【図５Ａ】図５Ａは、実施例４で使用した発泡を可能にするために圧力を解放する直前の、試料の全軸方向プロファイルに沿った発泡剤の軸方向濃度プロファイルを示す。
【００４７】
【図５Ｂ】図５Ｂは、実施例４の操作を経た試料から得られる発泡体部分の走査電子顕微鏡写真（スケールバーは５００μｍ）を示す。明確にするために、試料の半分のみを、図中に示す垂直線に対して対称に示す。
【００４８】
【図６Ａ】図６Ａは、実施例５で使用した発泡を可能にするために圧力を解放する直前の、発泡剤の軸方向濃度プロファイルを示す。
【００４９】
【図６Ｂ】図６Ｂは、実施例５の操作を経た試料から得られる発泡体部分の走査電子顕微鏡写真（スケールバーは５００μｍ）を示す。明確にするために、試料の半分のみを、図中に示す垂直線に対して対称に示す。
【００５０】
【図７Ａ】図７Ａは、実施例６で使用した発泡を可能にするために圧力を解放する直前の、発泡剤の軸方向濃度プロファイルを示す。
【００５１】
【図７Ｂ】図７Ｂは、実施例６の操作を経た試料から得られる発泡体部分の走査電子顕微鏡写真（スケールバーは５００μｍ）を示す。明確にするために、試料の半分のみを、図

中に示す垂直線に対して対称に示す。
【００５２】
【図８】図８は、半径ｒを強調した、実施例７～９で使用した試料のダイアグラムを示す。
【００５３】
【図８Ａ】図８Ａは、実施例７で使用した発泡を可能にするために圧力を解放する直前の、発泡剤の軸方向濃度プロファイルを示す。
【００５４】
【図８Ｂ】図８Ｂは、実施例７の操作を経た試料から得られる発泡体部分の走査電子顕微鏡写真（スケールバーは２００μｍ）を示す。
【００５５】
【図９Ａ】図９Ａは、実施例８で使用した発泡を可能にするために圧力を解放する直前の、発泡剤の軸方向濃度プロファイルを示す。
【００５６】
【図９Ｂ】図９Ｂは、実施例８の操作を経た試料から得られる発泡体部分の走査電子顕微鏡写真（スケールバーは２００μｍ）を示す。
【００５７】
【図１０Ａ】図１０Ａは、実施例９で使用した発泡を可能にするために圧力を解放する直前の、発泡剤の軸方向濃度プロファイルを示す。
【００５８】
【図１０Ｂ】図１０Ｂは、実施例９の操作を経た試料から得られる発泡体部分の走査電子顕微鏡写真（スケールバーは１００μｍ）を示す。
【００５９】
【図１１Ａ】図１１Ａは、実施例１０で使用した発泡を可能にするために圧力を解放する直前の、試料の全軸方向プロファイルに沿った発泡剤の軸方向濃度プロファイルを示す。
【００６０】
【図１１Ｂ】図１１Ｂは、実施例１０の操作を経た試料から得られる発泡体部分の走査電子顕微鏡写真（スケールバーは５００μｍ）を示す。試料の断面の全体が示され、４つの非対称層を強調する。
【００６１】
【図１１Ｃ】図１１Ｃは、図１１Ｂと同じ走査型電子顕微鏡写真に、ＳＥＭ顕微鏡写真の異なる領域における孔径の定性的な傾向を示す図解を挿入したものであり、縦の点線は相違する領域の輪郭を示している。
【００６２】
【図１２Ａ】図１２Ａは、実施例１１で使用した大腿骨の上端部の形状を有する多孔質金属容器を示す。
【００６３】
【図１２Ｂ】図１２Ｂは、実施例１１の操作を経た試料から得られる縦方向の発泡体部分の走査電子顕微鏡写真（スケールバーは１ｍｍ）を示す。
【００６４】
【図１２Ｃ】図１２Ｃは、実施例１１の操作を経た試料から得られる横方向の発泡体部分の走査電子顕微鏡写真（スケールバーは１ｍｍ）を示す。
【００６５】
【図１２Ｄ】図１２Ｄは、大腿骨頭（ｈｅａｄ　ｏｆ　ａ　ｆｅｍｕｒ）の横方向の断面を示す。
【００６６】
＜発明の詳細な説明＞
「ポリマー材料」という表現は、熱可塑性又は熱硬化性のホモポリマー又はコポリマー、又はそれらの混合物を含む、ポリマー材料を示す。
【００６７】
「発泡性ポリマー材料」という表現は、一定の温度及び圧力下において発泡剤を吸収す

ることができ、同圧力の解放時に気泡の核形成を可能にし、凝固までの気泡の成長中に矯正応力（ｔｈｅ　ｓｔｒａｉｇｈｔｅｎｉｎｇ　ｓｔｒｅｓｓｅｓ）に抵抗するポリマー材料を示す。

【００６８】

「発泡剤」という表現は、ポリマー材料の内部に気泡を形成することによりポリマー材料の膨張をもたらすことができる物質を示す。

【００６９】

「多層構造」という表現は、２つ以上の層、好ましくは３つ以上の層を含む、構造を示す。

【００７０】

「均一な組成」という表現は、そのすべて点において均一及び一定の組成のポリマー材料から成る組成物を示す。

【００７１】

「不連続」という用語は、熱間接合手段によって、又は別々に作られた異なる構造を有する２つの層の接着剤によって作られた複合材料に典型的な、２つの隣接する層の間の正味の明確な境界を示す。

【００７２】

「密度」という用語は、ポリマー材料の層の与えられた体積の重量とこの体積との間の比率を示す。

【００７３】

「モルフォロジー」という用語は、発泡ポリマー材料内に形成する気泡の形状、サイズ及び体積当たりの単位数を示す。

【００７４】

「発泡ポリマー材料」という用語は、内部に発泡剤の手段によって気泡が形成しているポリマー材料を示す。

【発明を実施するための形態】

【００７５】

本発明の第１の目的は、１種以上の発泡剤を使用する手段により積層発泡ポリマー材料を調製するための方法により表され、上記方法は、

・発泡性ポリマー材料を提供する工程；

・加圧及び２０℃を超える温度下で発泡性ポリマー材料中において上記１種以上の発泡剤を可溶化する工程；及び

・圧力を瞬間的に解放する工程；

を含み、

上記可溶化工程が、経時的に変化し得る上記１種以上の発泡剤の圧力プロファイルを用いて行われることを特徴とする。

【００７６】

本発明の第１の目的によれば、上記圧力プロファイルは、好ましくは経時的に周期的又は非周期的な様式において変化する。

【００７７】

本発明の第１の目的によれば、上記圧力プロファイルは、好ましくは、正弦、三角、矩形、のこぎり波形型又はこれらの組み合わせから成る群から選択される波形で周期的な様式において経時的に変化する。

【００７８】

本発明の第１の目的によれば、上記圧力プロファイルは、好ましくは、線形、断片、曲線、放物線、指数、瞬間的プロファイル、又はそれらの組み合わせに従う非周期的な様式において経時的に変化する。

【００７９】

本発明の第１の目的によれば、上記圧力プロファイルは、大気圧に等しい最小圧力から最大３００バールまで、より好ましくは大気圧から２５０バールまで、有利に大気圧から

２００バールまで変化する。
【００８０】
本発明の第１の目的によれば、上記圧力プロファイルは、好ましくは、経時的に増加する少なくとも１つの圧力プロファイルをもつ工程と、経時的に減少する少なくとも１つの圧力プロファイルをもつ工程と、を含む。
【００８１】
本発明の第１の目的によれば、上記圧力プロファイルは、有利に、経時的に一定の少なくとも１つの圧力プロファイルをもつ工程を含む。
【００８２】
本発明の第１の目的によれば、可溶化工程は、発泡剤又は２種以上の発泡剤の混合物、好ましくは２種の発泡剤の混合物を用いて行われる。有利に、可溶化工程は、経時的に発泡剤の濃度を変化させることによって行うことができる。特に、上記混合物の発泡剤の濃度は、経時的に変化することができる。
【００８３】
本発明の第１の目的によれば、可溶化工程は、好ましくは、２０℃と３５０℃の間、より好ましくは３０℃と２５０℃の間、及び有利に５０℃と２００℃の間、を含む温度において行われる。
【００８４】
本発明の第１の目的によれば、上記１種以上の発泡剤は、不活性気体、二酸化炭素、及び置換又は非置換の、３～８の炭素原子を有する脂肪族炭化水素（直鎖状、分岐鎖状、環状）から成る群から選択される。有利に、発泡剤は、窒素、二酸化炭素、ｎ－ブタン、イソ－ブタン、ｎ－ペンタン及びイソ－ペンタンから成る群から選択される。好ましくは、置換脂肪族炭化水素は、ハロゲン化炭化水素、特に、クロロフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン及びフルオロカーボン、例えば、１，１，１，２－テトラフルオロエタン（フレオンＲ－１３４ａ）、１，１－ジフルオロエタン（フレオンＲ－１５２ａ）、ジフルオロメタン（フレオンＲ－３２）、ペンタフルオロエタン（フレオンＲ－１２５）などを含む。
【００８５】
本発明の第１の目的によれば、上記ポリマー材料は、好ましくは、熱可塑性又は熱硬化性ポリマー材料から成る群から選択される。
【００８６】
有利に、上記熱可塑性ポリマー材料は、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル及びポリアミドを含む群から選択される。
【００８７】
好ましくは、上記熱硬化性ポリマー材料は、ポリウレタン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリフェノール、及びポリイミドを含む群から選択される。
【００８８】
好ましくは、上記ポリマー材料は、スチレン、エチレン、プロピレン、及びポリスチレン、ポリエチレン、及びポリプロピレンのような他のオレフィンのポリマー及びコポリマーである。要すれば、上記ポリマー材料は、１種以上のコモノマーを包含することができる。コモノマーは、例えば、アルキルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル、ジフェニルエーテル、α－メチルスチレン、又はこれらの組み合わせを含むことができる。例として、ポリマー材料は、約０％重量～約３０％重量、好ましくは約０．１％重量～約１５％重量、より好ましくは約１％重量～約１０％重量のコモノマーを含むことができる。
【００８９】
好ましくは、ポリマー材料は、約１０，０００ダルトンから約５００，０００ダルトン、より好ましくは約１５０，０００ダルトンから約４００，０００ダルトン、さらにより好ましくは約２００，０００ダルトンから約３５０，０００ダルトンの（ＧＰＣで測定された）分子量Ｍｗを有し得る。

【００９０】
有利に、ポリマー材料は、標準ＡＳＴＭ　Ｄ　１２３８に従って２００℃の温度及び１０ｋｇの荷重で測定された、１．０ｇ／１０分と２０ｇ／１０分の間を含んだスライディングインデックス（ｓｌｉｄｉｎｇ　ｉｎｄｅｘ）を有する。
【００９１】
好ましくは、本発明で使用されるポリマー材料は、その厚さ全体にとって均一な組成を有する、すなわち、その全ての点において均一で一定の組成を有する。
【００９２】
有利に、本発明の方法は、欧州特許出願第１４５２１９１号及び欧州特許出願第１８７８４５０号に記載されているような組成勾配を含む複合材料の使用を回避しながら、２つ以上の層をもつ多層製品を生産することを可能にする。
【００９３】
さらに、本発明の方法は、発泡剤（又は発泡剤の混合物）の可溶化操作の間に複数の勾配を創出することを有利に可能にし、したがって、異なるモルフォロジー及び／又は密度を有する３、４、５又はそれ以上の層をもつ多層材料を生産することを可能にする。
【００９４】
好ましくは、本発明の第１の目的によれば、圧力は１０バール／秒以上、より好ましくは１００バール／秒以上の速度で瞬間的に解放される。
【００９５】
本発明の第２の目的は、本発明の第１の目的に従った方法により得られる多層構造をもつ発泡ポリマー材料によって表される。
【００９６】
有利に、本発明の第２の目的によれば、上記発泡ポリマー材料は、上記少なくとも２つの層の間の界面においてモルフォロジー及び／又は密度における不連続性を有することなく、異なる密度及び／又はモルフォロジーを有する少なくとも２つの層を含む。好ましくは、上記発泡ポリマー材料は、異なる密度及び／又はモルフォロジーを有する少なくとも２つの層を含み、発泡材料中に存在する密度及び／又はモルフォロジーにおいて段階的な変化を有する。
【００９７】
本発明の第２の目的によれば、発泡ポリマー材料は、好ましくは、多層の予備発泡ビーズ又は多層の発泡シートから成る。
【００９８】
有利に、上記多層の発泡シートは、より低い密度及びより微細なモルフォロジーをもつ少なくとも１つの層と、より高い密度及びより粗いモルフォロジーをもつ少なくとも１つの層と、を含む。
【００９９】
好ましくは、上記多層の発泡シートは、より低い密度及びより粗いモルフォロジーをもつ少なくとも１つの層と、より高い密度及びより微細なモルフォロジーをもつ少なくとも１つの層と、を含む。
【０１００】
有利に、上記多層の発泡シートは、均一なモルフォロジーをもつ、より低い密度をもつ少なくとも１つの層と、より高い密度をもつ少なくとも１つの層と、を含む。有利に、上記多層の発泡シートは、均一な密度をもつ、より粗いモルフォロジーをもつ少なくとも１つの層と、より微細なモルフォロジーをもつ少なくとも１つの層と、を含む。
【０１０１】
有利に、上記多層の予備発泡ビーズは、少なくとも１つの非発泡層と、少なくとも１つの予備発泡層と、を含み、上記非発泡層は、予備発泡層に対して半径方向外側の位置に配置される。
【０１０２】
したがって、本発明の方法により、別々に得られた層を一緒に結合又は融着して得られ

る材料に典型的な不連続性を欠く多層構造を持ち、均一な組成をもつ発泡ポリマー材料を得ることが初めて可能になり、それにより複合材料の使用を回避することができる。

【０１０３】

したがって、本発明の第３の目的は、多層構造及び均一な組成をもつ発泡ポリマー材料であって、上記多層構造が少なくとも２つの層を含み、上記少なくとも２つの層の各々が特定の異なるモルフォロジー及び／又は密度を有し、上記発泡材料中に存在する上記少なくとも２つの層の間の界面において密度及び／又はモルフォロジーにおいて段階的な変化を示すことを特徴とする、発泡ポリマー材料によって表される。

【０１０４】

特に、本発明の第３の目的による発泡ポリマー材料は、上記少なくとも２つの層の間の界面において、モルフォロジー及び密度における不連続性を示さないことを特徴とする。有利に、本発明の第２及び第３の目的によれば、上記発泡ポリマー材料は、異なる密度及び／又はモルフォロジー、及び発泡材料中に存在する密度及び／又はモルフォロジーにおいて段階的な変化を有する少なくとも２つの層を含む。

【０１０５】

特に、多層構造は、少なくとも３つの層を含み、より具体的には、特定の異なるモルフォロジー及び／又は密度をもつ３、４、５又はそれ以上の層を含む。

【０１０６】

３層材料が特に好ましく、その実施形態は実施例１、４、５、及び６に記載され、図２Ｃ、５Ｂ、６Ｂ、及び７Ｂに図示され、並びに５層材料が特に好ましく、その実施形態は実施例２及び１０に記載され、図３Ｂ及び１１Ｂに図示される。

【０１０７】

本発明の第２及び第３の目的によるポリマー材料は、それ自体が、多勾配及び異方性モルフォロジーをもつ、すなわち、多孔性によって決定されるモルフォロジーをもつ、複雑な形状の製造された製品の創出のために使用される傾向がある。

【０１０８】

本発明の第４の目的は、全体的又は部分的に多層構造及び均一な組成をもつ発泡ポリマー材料で作られた、製造された製品であって、上記多層構造が少なくとも２つの層を含み、上記少なくとも２つの層の各々が特定の異なるモルフォロジー及び／又は密度を有し、上記発泡材料中に存在する上記少なくとも２つの層の間の界面における密度及び／又はモルフォロジーにおいて段階的な変化を示すことを特徴とする製造された製品によって表される。

【０１０９】

好ましくは、本発明の第４の目的によれば、上記多層構造は、多勾配モルフォロジーを含む。

【０１１０】

有利に、本発明の第４の目的によれば、上記多層構造は異方性モルフォロジーを含む。

【０１１１】

特に、本発明の第４の目的によれば、上記製造された製品は、例えば、保護システム（脛あて、バックブレース（ｂａｃｋ　ｂｒａｃｅｓ）、肩及び肘パッド、膝パッド、シェル（ｓｈｅｌｌｓ）及びパッド、防弾ベスト）、ヘルメット及びヘルム（ｈｅｌｍｓ）、整形外科用プロテーゼ、歯科用プロテーゼ、外皮プロテーゼ、組織工学用足場、吸収及び防音スラブ及びシステム、断熱システム及びスラブ、スポーツシューズ用のソール及び構成要素、自動車用パネル、スポーツ機器、備品、包装、濾過膜及びシステム、セラミック材料及び多孔質金属用の犠牲発泡体（ｓａｃｒｉｆｉｃｉａｌ　ｆｏａｍｓ）、ディフューザー及び通気装置用発泡体、生体医療システム、制御された薬物送達のためのパッドとパッチ、プログレッシブ（ｐｒｏｇｒｅｓｓｉｖｅ）機械的応答システム、プログレッシブ機能応答システム、電磁遮蔽システム、触媒システム、航空及び航空宇宙用発泡体、オプトエレクトロニクス用発泡体、浮揚システム、フレーム及びシャシー、及び眼鏡フレームによって表される。

【０１１２】
特に、本発明の第４の目的によれば、上記製造された製品は、例えば、整形外科用プロテーゼ、すなわち、ヒト又は動物の体の骨格セグメントの骨構造を同じ構造特性で複製することができる医療器具によって表される。
【０１１３】
特に、本発明の第４の目的による整形外科用プロテーゼは、下肢（足、足首、膝、大腿骨、腰）、上肢（手、手首、肘、上腕骨、肩）、及び脊柱の整形外科用内部プロテーゼを含む。
【０１１４】
ここで、本発明は、解釈のために記載された材料及び方法を参照して説明されるが、以下の実験部における目的に限定されない。
【実施例】
【０１１５】
＜実験部＞
発泡体試料の調製のために、図１に示されたバッチ発泡システムを使用したが、そのいくつかの詳細を以下に示す。図１は、本発明で使用された不連続発泡装置の写真（図１Ａ）及び図（図１Ｂ）を示す。
【０１１６】
反応器は円筒形で、熱調節及び加圧されており、容量は０．３Ｌ（ＨｉＰ、ＢＣ－１型）である。反応器は、関連する方法パラメータの測定及び制御を可能にするために改良された。
【０１１７】
温度制御には、加熱要素として電熱ヒータ（１１）を使用し、冷却要素としてオイルバスをもつ熱交換器（１２）を使用した。
【０１１８】
ヒータ（１１）及び熱交換器（１２）は、ＰＩＤサーモレギュレータ（アスコンＸ　１モデル）によって制御され、それは、Ｐｔ１００プローブ（４）を使用して反応器内の温度を読み取る。
【０１１９】
飽和工程中の圧力を測定し、発泡剤の放出中の圧力パターンを記録するために、シェービズ（Ｓｃｈａｅｖｉｔｚ）圧力変換器、モデルＰ９４３（３）を使用した。弁（１）を膨張気体供給源に接続し、一方、弁（２）を真空ポンプに接続した。
【０１２０】
圧力解放システムは、ＨｉＰボール排出弁、モデル１５－７１　ＮＦＢ（５）、ＨｉＰ電気機械アクチュエータ、モデル１５－７２　ＮＦＢ　ＴＳＲ８（６）、及び圧縮空気用配管（８）及び電磁弁作動信号（７）用ケーブル（９）に接続された電磁弁（７）から成る。このシステムにより、弁の開放を再現することができた。圧力解放中の経時的な圧力パターンＰ（ｔ）を、ＤＡＱ　ＰＣＩ６０３６Ｅデータ収集システム、ナショナルインスツルメンツ（Ｎａｔｉｏｎａｌ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ）社、オースティン、テキサス州、アメリカ合衆国、を使用して記録した。
【０１２１】
圧力プログラムは、テレダイン（Ｔｅｌｅｄｙｎｅ）　ＩＳＣＯ　５００　Ｄ体積ポンプ（リンカーン　ネブラスカ州、　アメリカ合衆国）によって管理された。ポンプ制御装置のシリアルインターフェースにより、コンピュータによりポンプを制御し、いずれかの圧力プログラムを行うことが可能であった。さらに、コントローラは異なる流体のために最大４つのポンプを処理できる。
【０１２２】
可溶化工程の変化し得る条件の創出は、以下の実施例に記載されるように、発泡剤の可溶化圧力の変化、周期的パターン（例えば、三角波又は正弦波）、又は非周期的パターン（直線や曲線のプロファイル）により生じ得る。

【０１２３】
＜実施例１－発明＞
この実施例において、使用されるポリマーは、ベルサリス社（Ｖｅｒｓａｌｉｓ Ｓｐ Ａ）（マントア（Ｍａｎｔｕａ）、イタリア）によって供給される、コードＮ２３８０のポリスチレン（ＰＳ）であり、それぞれ３００ｋＤａ、１．０５ｇ／ｃｍ^{3}及び、２００℃及び１０ｋｇにおいて２．０ｇ／１０ｍｉｎに等しい、平均分子量、密度及びメルトフローインデックスをもつ。
【０１２４】
試料は、直径２５ｍｍ、厚さ２．２ｍｍのＰＳの円筒ディスクから成る。それらの側面（図２Ａにおけるω）を（発泡剤を完全に通さない）金属バリアフィルムで保護し、曝されて発泡剤と接触する面は、上下２つの底（図２ＡのΣとΣ’）のみである。このように物質移動は、円筒軸方向において起こり、一次元の問題として研究できる。バリアフィルムの使用は、この場合、及び実施例２、３、４、５及び６に記載されたものにおいて、発泡される試料が円筒状である場合、材料移動の一次元の処理をより厳密にする必要性のみによって決定される。多層構造を得るために必須であるとは考えられていない。
【０１２５】
試料を、室温において、図１に示した及び先に記載されたバッチ発泡システムに収容した。次いで、反応器を閉じ、１００℃の温度にした。
【０１２６】
次いで、表１に記載された圧力プロファイルを使用し、システムに膨張するCO_2気体の可溶化工程を施した。
【０１２７】
【表１】
表１

	初期圧力（ｂａｒｓ）	最終圧力（ｂａｒｓ）	期間（分）
工程１	０	１５０	０．２
工程２	１５０	２００	２．６
工程３	２００	１００	５．２

【０１２８】
表１に示すように、圧力プロファイルは、次の３つの段階を含む：
・工程１において、膨張するCO_2気体の圧力を０．２分（１２秒）の線形傾斜（ｒａｍｐ）で大気圧から１５０バールにした。
・工程２において、膨張するCO_2気体の圧力を２．６分（１５６秒）の線形傾斜で１５０バールから２００バールまで上昇させた。
・工程３において、膨張するCO_2気体の圧力を５．２分（３１２秒）の線形傾斜で２００バールから１００バールまで減少させた。
【０１２９】
工程３の終了時に、発泡のために圧力を瞬間的に（１０００ｂａｒ／ｓの最高速度で）解放した。
【０１３０】
圧力が解放される直前、工程３の終了時において、サトウらによる「ポリ（酢酸ビニル）及びポリスチレン中の二酸化炭素の溶解度及び拡散係数」、Ｔｈｅ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｓｕｐｅｒｃｒｉｔｉｃａｌ Ｆｌｕｉｄｓ １９ （２００１） １８７－１９８頁に報告されている１００℃でのＰＳ中のCO_2拡散率に関するデータを使用して、コムソル・マルチフィジックス（Ｃｏｍｓｏｌ Ｍｕｌｔｉｐｈｙｓｉｃｓ）１０．０シミュレーションソフトウェアを使用して計算された濃度プロファイル及び上記の幾何学的配置は、図２Ｂに示される結果となった。

【０１３１】
特に、高濃度の発泡剤をもつ底面近くの２つ、及び低濃度の発泡剤をもつ中央領域の、３つの異なる発泡領域が発泡円筒ディスクにおいて認識され、識別された。この濃度プロファイルから、圧力の解放に際し、異なる領域の異なる発泡能が見出された。
【０１３２】
高濃度の発泡剤をもつ領域は発泡条件（ここで、特に１００℃の温度、約６重量％の濃度、１０００ｂａｒ／ｓの圧力解放速度）に依存しているモルフォロジー及び密度で発泡したが、発泡剤を欠く中央領域は、高濃度領域と同じ操作条件であっても発泡しなかった。
【０１３３】
特に、図２Ｃは、明らかな３つの層構造をもつ、生成した発泡体の断面の走査電子顕微鏡画像を示す。底面近くの２つの領域は、約０．１ｇ／ｃｍ^{3}の密度と約２０μｍの最小細孔サイズで発泡したが、中心領域は発泡しなかった。濃度プロファイルの段階的な変化を使用することにより、３つの領域の間に明確な分離は創出されなかった。逆に、密度及びモルフォロジーの両方の段階的な変化が検出された。特に、ディスクの中心に向かう発泡剤の濃度の減少は、気泡のサイズ（約２０μｍ～約３００μｍ）の増加と０．１から１ｇ／ｃｍ^{3}の密度の増加をもたらした。特定の可溶化プログラムを使用して、以下の実施例に記載されるように、異なる層の数、厚さ、モルフォロジー及び密度を設計することが可能である。
【０１３４】
＜実施例２－発明＞
バリアフィルムの組成、幾何学的形状及び配置について、実施例１に記載したものと類似のＰＳ試料を、室温において、図１に示され、先に記載されたバッチ発泡装置の反応器に収容した。次いで、反応器を閉じ、１００℃の温度にした。
【０１３５】
次いで、表２に記載された圧力プロファイルを使用して、システムに膨張するCO_2気体の可溶化工程を施した。
【０１３６】
【表２】
表２

	初期圧力（ｂａｒｓ）	最終圧力（ｂａｒｓ）	期間（分）
工程１	０	１３０	０．２
工程２	１３０	１３０	１２０
工程３	１３０	８０	９．６
工程４	８０	１３０	１５．６

【０１３７】
表２に示すように、圧力プロファイルは、次の４つの段階を含む：
・工程１において、膨張するCO_2気体の圧力を０．２分（１２秒）の線形傾斜で大気圧から１３０バールにした；
・工程２において、圧力を１２０分間、１３０バールに維持した；
・工程３において、膨張するCO_2気体の圧力を９．６分（５７６秒）の線形傾斜で１３０バールから８０バールまで減少させた；
・工程４において、膨張するCO_2気体の圧力を１５．６分（９３６秒）の線形傾斜で８０バールから１３０バールまで上昇させた。
【０１３８】
工程４の終了時に、発泡のために圧力を瞬間的に（１０００ｂａｒ／ｓの最高速度で）

解放した。

【０１３９】

圧力が解放される直前、工程４の終了時において、サトウらによる「ポリ（酢酸ビニル）及びポリスチレン中の二酸化炭素の溶解度及び拡散係数」、Ｔｈｅ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｓｕｐｅｒｃｒｉｔｉｃａｌ Ｆｌｕｉｄｓ １９ （２００１）１８７－１９８頁に報告されている１００℃でのＰＳ中のCO_2拡散率に関するデータを使用して、コムソル・マルチフィジックス（Ｃｏｍｓｏｌ Ｍｕｌｔｉｐｈｙｓｉｃｓ）１０．０シミュレーションソフトウェアを使用して計算された濃度プロファイル及び上記の幾何学的配置は、図３Ａに示される結果となった。

【０１４０】

特に、高濃度の発泡剤をもつ底面近くの２つ、低濃度をもつ中間領域の２つ、及び高濃度の発泡剤を再びもつ中央領域の、５つの異なる発泡領域が発泡円筒ディスクにおいて認識され、識別された。

【０１４１】

この濃度プロファイルから、圧力の解放に際し、異なる領域の異なる発泡能が見出された。

【０１４２】

高濃度の発泡剤（表面近くの２つと中央の１）をもつ領域は、発泡条件（ここで、特に１００℃温度、約５重量％の濃度、１０００ｂａｒ／ｓの圧力解放速度）に依存する（図３Ｂに「高発泡領域」で示した）モルフォロジー及び密度で発泡し、一方、より少ない発泡剤（約３％の濃度）をもつ２つの中間領域は、（図３Ｂに「低発泡領域」で示した）より低い発泡度を有した。

【０１４３】

特に、図３Ｂ～図３Ｄは、走査型電子顕微鏡で撮影された、明瞭な５つの層構造をもつ、異なる倍率で生成した発泡体の断面のいくつかの画像を示す。底面及び中心領域に近い２つの領域は、約０．１ｇ／ｃｍ^{3}の密度及び約２０μｍの細孔サイズで、発泡した。２つの中間領域は、０．３ｇ／ｃｍ^{3}の密度及び約８０μｍの細孔サイズで、あまり発泡していなかった。

【０１４４】

また、この例では、観測された濃度プロファイルの段階的な変化を使用することにより、異なる領域間の明確な分離は創出されなかった。逆に、密度及びモルフォロジーの両方の段階的な変化が検出された。画像３Ｃ及び３Ｄは、遷移帯のいくつかの拡大を示し、ここで、気泡のサイズの変化に注目することができる。

【０１４５】

本発明の方法は、シュウ・シーらの「Ｆａｂｒｉｃａｔｉｏｎ ｏｆ ｆｕｎｃｔｉｏｎａｌｌｙ ｇｒａｄｅｄ ｐｏｒｏｕｓ ｐｏｌｙｍｅｒ ｖｉａ ｓｕｐｅｒｃｒｉｔｉｃａｌ CO_2 ｆｏａｍｉｎｇ」、Ｃｏｍｐｏｓｉｔｅｓ：Ｐａｒｔ Ｂ ４２ （２０１１） ３１８－３２５頁に記載されている方法とは異なり、幅広い設計の自由度を可能にする。

【０１４６】

さらに、発泡試料において、図２Ｃ及び３Ｂに見られるように、当該技術分野で既知の方法で得られた製品に存在するカップリングによって積層された製品とは異なり、モルフォロジーにおける不連続性が形成されないことが観測された。

【０１４７】

＜実施例３－比較＞

バリアフィルムの組成、幾何学的形状及び配置について、実施例１に記載したものと類似のＰＳ試料を、室温において、図１に示され先に記載されたバッチ発泡装置の反応器に収容した。次いで、反応器を閉じ、１００℃の温度にした。

【０１４８】

次いで、表３に記載された圧力プロファイルを使用して、システムに膨張するCO_2気

体の可溶化工程を施した。

【０１４９】

【表３】

表３

	初期圧力（ｂａｒｓ）	最終圧力（ｂａｒｓ）	期間（分
工程１	０	１００	０．２
工程２	１００	１００	１８０

【０１５０】

表３に示すように、圧力プロファイルは次の２つの工程を含む：

・工程１において、膨張するCO_2気体の圧力を０．２分（１２秒）の線形傾斜で大気圧から１００バールにした；

・工程２において、膨張するCO_2気体圧を１８０分間、１００バールに保ち、発泡剤の完全な可溶化を可能にした。

【０１５１】

工程２の終了時に、発泡のために圧力を瞬間的に（１０００ｂａｒ／ｓの最高速度で）解放した。

【０１５２】

圧力が解放される直前、工程２の終了時における濃度プロファイルは一定であり、CO_2の約６重量％に等しい。

【０１５３】

この濃度プロファイルから、圧力の解放とともに、密度（約０．１ｇ／ｃｍ^3）の観点及びモルフォロジー（平均気泡サイズ５０μｍ）の観点の両方から均一な発泡があった。

【０１５４】

この種類の均一な構造は、技術水準の典型である。

【０１５５】

空間横座標「円柱軸」ｘの関数として、最大圧力での平衡濃度に対するパーセンテージとして表された、段階２の終了時（発泡直前）におけるCO_2濃度値を示すグラフが図４Ａに示されている。得られた発泡体の走査電子顕微鏡画像を図４Ｂに示す。

【０１５６】

＜実施例４－比較＞

バリアフィルムの組成、幾何学的形状及び配置について、実施例１に記載したものと類似のＰＳ試料を、室温において、図１に示され先に記載されたバッチ発泡装置の反応器に収容した。次いで、反応器を閉じ、１００℃の温度にした。

【０１５７】

次いで、表４に記載された圧力プロファイルを使用して、システムに膨張するCO_2気体の可溶化工程を施した。

【０１５８】

【表４】

表４

	初期圧力（ｂａｒｓ）	最終圧力（ｂａｒｓ）	期間（分）
工程１	０	１００	０．２
工程２	１００	１００	２０

【０１５９】

表４に示すように、圧力プロファイルは、次の２つの工程を含む：

・工程１において、膨張するCO_2気体の圧力を０．２分（１２秒）の線形傾斜で大気圧から１００バールにした；

・工程２において、圧力を２０分間、１００バールに維持した；

【０１６０】

工程２の終了時に、発泡のために圧力を瞬間的に（１０００ｂａｒ／ｓの最高速度で）解放した。

【０１６１】

圧力が解放される直前、工程２の終了時に、濃度プロファイルは、科学的及び技術的文献に広く記載されている誤差関数（ｅｒｆ）によって記述されるものである。

【０１６２】

特に、シュウ・シーらの「Ｆａｂｒｉｃａｔｉｏｎ ｏｆ ｆｕｎｃｔｉｏｎａｌｌｙ ｇｒａｄｅｄ ｐｏｒｏｕｓ ｐｏｌｙｍｅｒ ｖｉａ ｓｕｐｅｒｃｒｉｔｉｃａｌ CO_2 ｆｏａｍｉｎｇ」、Ｃｏｍｐｏｓｉｔｅｓ：Ｐａｒｔ Ｂ ４２ （２０１１） ３１８－３２５頁に記載されているように、円筒状ディスク内の発泡剤の濃度は、外側から内側へと段階的に変化する。外層において、外部表面近くの気体濃度は６％重量であり、一方、内側の層では、溶解時間（この場合２０分）が完全な溶解に必要な時間よりもはるかに低いため、ゼロである。

【０１６３】

空間横座標「円柱軸」ｘの関数として、最大圧力での平衡濃度に対するパーセンテージとして表された、段階２の終了時（発泡直前）におけるCO_2濃度値を示すグラフが図５Ａに示されている。得られた発泡体の走査電子顕微鏡画像を図５Ｂに示す。

【０１６４】

この発泡体において、約０．１ｇ／ｃｍ^{3}の密度及び微細なモルフォロジーで発泡した底面近くの２つ、及び非発泡の中心領域の、３つの異なる発泡領域が認識され、識別できた。特に、発泡領域は不均一なモルフォロジーを有しており、単位体積当たりの気泡数は、外表面から内表面に向かって段階的に減少し（それに対応して気泡のサイズも大きくなり）、外から内への気体濃度が低いことを示している。この種類の構造は、当業者には既知であり（シュウ・シーらの「Ｆａｂｒｉｃａｔｉｏｎ ｏｆ ｆｕｎｃｔｉｏｎａｌｌｙ ｇｒａｄｅｄ ｐｏｒｏｕｓ ｐｏｌｙｍｅｒ ｖｉａ ｓｕｐｅｒｃｒｉｔｉｃａｌ CO_2 ｆｏａｍｉｎｇ」、Ｃｏｍｐｏｓｉｔｅｓ：Ｐａｒｔ Ｂ ４２ （２０１１） ３１８－３２５頁）、一定の外部圧力における発泡剤の物質移動の問題に対する「誤差関数」解に由来する。したがって、例えば、発泡／非発泡層の厚さ及び／又は勾配領域の幅を変更するなど、構造を変える可能性はない。その上、なおさら、発泡剤の雰囲気に曝される外部表面に関して対称性の理由によって規定されたものでなければ、厚み濃度に非単調なパターンを有することは不可能である。

【０１６５】

＜実施例５－発明＞

バリアフィルムの組成、幾何学的形状及び配置について、実施例１に記載したものと類似のＰＳ試料を、室温において、図１に示され先に記載されたバッチ発泡装置の反応器に

収容した。次いで、反応器を閉じ、１００℃の温度にした。

【０１６６】

次いで、表５に記載された圧力プロファイルを使用して、システムに膨張するCO_2気体の可溶化工程を施した。

【０１６７】

【表５】

表５

	初期圧力（ｂａｒｓ）	最終圧力（ｂａｒｓ）	期間（分）
工程１	０	２００	０．２
工程２	２００	２００	９．６
工程３	２００	１００	０．２
工程４	１００	１００	５

【０１６８】

表５に示すように、圧力プロファイルは次の４つの段階を含む：

・工程１において、膨張するCO_2気体の圧力を０．２分（１２秒）の線形傾斜で大気圧から２００バールにした；

・工程２において、膨張するCO_2気体の圧力を９．６分間、２００バールに保った；

・工程３において、膨張するCO_2気体の圧力を２００バールから１００バールまで０．２分間（１２秒）で減少させた；

・工程４において、膨張するCO_2気体の圧力を５分間、１００バールに保った；

【０１６９】

工程４の終了時に、発泡のために圧力を瞬間的に（１０００ｂａｒ／ｓの最高速度で）解放した。

【０１７０】

圧力が解放される直前、工程４の終了時において、サトウらによる「ポリ（酢酸ビニル）及びポリスチレン中の二酸化炭素の溶解度及び拡散係数」、Ｔｈｅ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｓｕｐｅｒｃｒｉｔｉｃａｌ Ｆｌｕｉｄｓ １９ （２００１）１８７－１９８頁に報告されている１００℃でのＰＳ中のCO_2拡散率に関するデータを使用して、コムソル・マルチフィジックス（Ｃｏｍｓｏｌ Ｍｕｌｔｉｐｈｙｓｉｃｓ）１０．０シミュレーションソフトウェアを使用して計算された濃度プロファイル及び上記の幾何学的配置は、図６Ａに示される結果となった。

【０１７１】

特に、高濃度の発泡剤をもつ底面近くの２つ、及び低濃度の発泡剤をもつ中央領域の、３つの異なる発泡領域が発泡円筒ディスクにおいて認識され、識別された。図５Ａに示された濃度プロファイルとは異なり、この場合、プロファイルは高濃度の領域で最初は平坦であり、その後内側に向かって減少する。一方、図５Ａの場合、気体濃度が一定の領域は得られなかった。

【０１７２】

この濃度プロファイルから、圧力の解放に際し、異なる領域の異なる発泡能が見出された。

【０１７３】

高濃度の発泡剤をもつ領域は、発泡条件に依存しているモルフォロジー及び密度で発泡したが、発泡剤を欠く中央領域は、高濃度領域と同じ操作条件であっても発泡しなかった。

【０１７４】

特に、図６Ｂは、明らかな３つの層構造をもつ、生成した発泡体の断面の走査電子顕微

鏡画像を示す。底面近くの２つの領域は、約０．１ｇ／ｃｍ^{3}の密度と約２０μｍの最小細孔サイズで発泡したが、中心領域は発泡しなかった。しかしながら、図５Ｂに記載された場合とは異なり、この場合、一定の濃度をもつ最も外側の領域の結果として、発泡モルフォロジーはより均一であり、さらに内側のみが、より低い気体濃度の結果として、（平均サイズが増加し）気泡の数が減少する。

【０１７５】

＜実施例６－発明＞

バリアフィルムの組成、幾何学的形状及び配置について、実施例１に記載したものと類似のＰＳ試料を、室温において、図１に示され先に記載されたバッチ発泡装置の反応器に収容した。次いで、反応器を閉じ、１００℃の温度にした。

【０１７６】

次いで、表６に記載された圧力プロファイルを使用して、システムに膨張するCO_2及び１３４ａ（１，１，１，２－テトラフルオロエタン）気体の可溶化工程を施した。

【０１７７】

【表６】

表６

	初期圧力（ｂａｒｓ）	最終圧力（ｂａｒｓ）	期間（分）
工程１	０	１００（CO_2）	０．２
工程２	１００（CO_2）	１００（CO_2）	９．６
工程３	１００（CO_2）	１００（１３４ａ）	０．２
工程４	１００（１３４ａ）	１００（１３４ａ）	２

【０１７８】

表６に示すように、圧力プロファイルは、次の４つの段階を含む：

・工程１において、膨張するCO_2気体の圧力を０．２分（１２秒）の線形傾斜で大気圧から１００バールにした；

・工程２において、膨張するCO_2気体の圧力を９．６分間、１００バールに保った；

・工程３において、膨張するCO_2気体の圧力を１００バールから０バールまで０．２分（１２秒）で低下させた；同時に、同じ工程において、外部の圧力が平衡化した一方で、より大きい分子量の第２の気体１３４ａを使用して、合計外部圧力を１００バールに維持した；

・工程４において、１３４ａの気体圧を２分間、１００バールに保った；

【０１７９】

工程４の終了時に、発泡のために圧力を瞬間的に（１０００ｂａｒ／ｓの最高速度で）解放した。

【０１８０】

圧力が解放される直前、工程４の終了時において、サトウらによる「ポリ（酢酸ビニル）及びポリスチレン中の二酸化炭素の溶解度及び拡散係数」、Ｔｈｅ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｓｕｐｅｒｃｒｉｔｉｃａｌ Ｆｌｕｉｄｓ １９ （２００１）１８７－１９８頁に報告されている１００℃でのＰＳ中のCO_2拡散率に関するデータを使用して、コムソル・マルチフィジックス（Ｃｏｍｓｏｌ Ｍｕｌｔｉｐｈｙｓｉｃｓ）１０．０シミュレーションソフトウェアを使用して計算された濃度プロファイル及び上記の幾何学的配置は、図７Ａに示される結果となった。この計算を使用するために、気体１３４ａの拡散係数は、CO_2の拡散係数よりもはるかに高く設定され、全ての実際的な影響について、ポリマー中の１３４ａの吸収は無視された。

【０１８１】

特に、高濃度の発泡剤をもつ底面近くの２つ、及び低濃度（０付近）の発泡剤をもつ中央領域の、３つの異なる発泡領域が発泡円筒ディスクにおいて認識され、識別された。図５Ａに示した濃度プロファイルとは異なり、この場合、CO_2濃度は表面付近で低い。

【０１８２】

この濃度プロファイルから、圧力の解放に際し、異なる領域の異なる発泡能が見出された。

【０１８３】

高濃度の発泡剤をもつ領域は、発泡条件に依存しているモルフォロジー及び密度で発泡したが、発泡剤を欠く中央の領域は発泡しなかった。

【０１８４】

特に、図７Ｂは、明らかな３つの層構造をもつ、生成した発泡体の断面の走査電子顕微鏡画像を示す。底面近くの２つの領域は、発泡したが、中心領域は発泡していなかった。しかしながら、図５Ｂに記載された場合とは異なり、この場合、発泡モルフォロジーは、図７Ａに示された圧力プロファイルに対応して、気泡の密度が外側から内側に向かって移動し、最初に増加し、次に減少する２つの勾配によって記載することができる。

【０１８５】

＜実施例７－比較＞

この実施例において、使用されるポリマーは、ベルサリス社（マントア、イタリア）によって供給される、コードＮ２３８０のポリスチレン（ＰＳ）であり、それぞれ３００ｋＤａ、１．０５ｇ／ｃｍ^{3}及び、２００℃及び１０ｋｇにおいて２．０ｇ／１０ｍｉｎに等しい、平均分子量、密度及びメルトフローインデックスをもつ。

【０１８６】

試料は、図８に概略的に示す直径１ｍｍのＰＳ球から成る。これらの物体は、いわゆる予備発泡ビーズを、予備発泡ビーズの焼結方法の下流で最終製品を創出するために水蒸気を使用するシステムにおいて、焼結させるために使用される。このシステムでは、物質移動は半径方向に起こり、一次元の問題として研究できる。

【０１８７】

バリア層を全く含まない試料を、室温において、図１に示され先に記載されたバッチ発泡システムに収容した。次いで、反応器を閉じ、１００℃の温度にした。

【０１８８】

次いで、表７に記載された圧力プロファイルを使用して、システムに膨張するCO_2気体の可溶化工程を施した。

【０１８９】

【表７】

表７

	初期圧力（ｂａｒｓ）	最終圧力（ｂａｒｓ）	期間（分）
工程１	０	１００	０．２
工程２	１００	１００	１０

【０１９０】

表７に示すように、圧力プロファイルは、次の２つの工程を含む：

・工程１において、膨張するCO_2気体の圧力を０．２分（１２秒）の線形傾斜で大気圧から１００バールにした；

・工程２において、膨張するCO_2気体の圧力を１０分間、１００バールに保ち、発泡剤の完全な可溶化を可能にした。

【０１９１】

工程２の終了時に、発泡のために圧力を瞬間的に（１０００ｂａｒ／ｓの最高速度で）

解放した。

【０１９２】

圧力が解放される直前、工程２の終了時における濃度プロファイルは一定であり、CO_2の約６％重量に等しい。気体濃度プロファイルを図８Ａに示す。

【０１９３】

この濃度プロファイルから、圧力の解放とともに、密度（約０．１ｇ／ｃｍ^3）の観点及びモルフォロジー（平均気泡サイズ５０μｍ）の観点の両方から均一な発泡があった。

【０１９４】

この種類の均一な構造は、技術水準の典型である。

【０１９５】

得られた発泡体の走査電子顕微鏡画像を図８Ｂに示す。

【０１９６】

＜実施例８－発明＞

バリアフィルムの組成、幾何学的形状及び欠如について、実施例７に記載されたものと類似のＰＳの試料を、室温において、図１に示され先に記載されたバッチ発泡装置の反応器に収容した。次いで、反応器を閉じ、１００℃の温度にした。

【０１９７】

次いで、表８に記載された圧力プロファイルを使用して、システムに膨張するCO_2及びN_2気体の可溶化段階を施した。

【０１９８】

【表８】

表８

	初期圧力（ｂａｒｓ）	最終圧力（ｂａｒｓ）	期間（分）
工程１	０	１００（CO_2）	０．２
工程２	１００（CO_2）	１００（CO_2）	１０
工程３	１００（CO_2）	１００（N_2）	０．２
工程４	１００（N_2）	１００（N_2）	０．５

【０１９９】

表８に示すように、圧力プロファイルは、次の４つの段階を含む：

・工程１において、膨張するCO_2気体の圧力を０．２分（１２秒）の線形傾斜で大気圧から１００バールにした；

・工程２において、膨張するCO_2気体の圧力を１０分間、１００バールに保ち、発泡剤の完全な可溶化を可能にした；

・工程３においてCO_2をN_2と交換した

・工程４において、膨張するN_2気体の圧力を０．５分間、１００バールに保った。

【０２００】

工程４の終了時に、発泡のために圧力を瞬間的に（１０００ｂａｒ／ｓの最高速度で）解放した。

【０２０１】

圧力が解放される直前、工程２の終了時における２つの気体の濃度プロファイルを図９Ａに示す。

【０２０２】

この濃度プロファイルから、圧力の解放に伴い、密度の観点及びモルフォロジー観点の両方からバイモーダル（ｂｉｍｏｄａｌ）な発泡があった。

【０２０３】
得られた発泡体の走査電子顕微鏡画像を図９Ｂに示す。特に、外層では、発泡剤としてN_2を使用して発泡させたためモルフォロジーが非常に微細で、中央領域では、CO_2で発泡させたため気泡密度はより低くなったことに留意されたい。文献では、（同じ圧力で）低濃度にもかかわらず、N_2はCO_2よりも大きな核形成能を有することが広く証明されており、これはCO_2の使用の場合において低密度を決定する。
【０２０４】
＜実施例９－発明＞
バリアフィルムの組成、幾何学的形状及び欠如について、実施例７に記載されたものと類似のＰＳの試料を、室温において、図１に示され先に記載されたバッチ発泡装置の反応器に収容した。次いで、反応器を閉じ、１００℃の温度にした。
【０２０５】
次いで、表９に記載された圧力プロファイルを使用して、システムに膨張するCO_2及び１３４ａ（１，１，１，２－テトラフルオロエタン）気体の可溶化工程を施した。
【０２０６】
【表９】
表９

	初期圧力（ｂａｒｓ）	最終圧力（ｂａｒｓ）	期間（分）
工程１	０	１００（CO_2）	０．２
工程２	１００（CO_2）	１００（CO_2）	１０
工程３	１００（CO_2）	１００（１３４ａ）	０．２
工程４	１００（１３４ａ）	１００（１３４ａ）	２

表１に示すように、圧力プロファイルは次の４つの段階を含む：
・工程１において、膨張するCO_2気体の圧力を０．２分（１２秒）の線形傾斜で大気圧から１００バールにした；
・工程２において、膨張する気体圧を１０分間、１００バールに保ち、発泡剤の完全な可溶化を可能にした；
・工程３において、CO_2をもう１つの気体（１３４ａ）と交換した；
・工程４において、膨張する１３４ａの気体の圧力を２分間、１００バールに保った。
【０２０７】
工程４の終了時に、発泡のために圧力を瞬間的に（１０００ｂａｒ／ｓの最高速度で）解放した。
【０２０８】
圧力が解放される直前、工程２の終了時における２つの気体の濃度プロファイルを図１０Ａに示す。
【０２０９】
この濃度プロファイルから、圧力が解放される時には、発泡は中央の層においてのみ見られた。
【０２１０】
得られた発泡体の走査電子顕微鏡画像を図１０Ｂに示す。特に、約５０μｍの発泡していない外層が存在し、次いで発泡した内部コアどのように存在するかに留意されたい。このモルフォロジーは飽和条件を変化させなければ得ることができない。
【０２１１】
＜実施例１０－発明＞

バリアフィルムの組成、幾何学的配置及び配置について、実施例１に記載したものと類似のＰＳの試料を、２つの底面（図２Ａの表面Σ）の一方に、ポリ（ビニルアルコール）、ＰＶＡ、１００ミクロン厚の重合体フィルムで被覆した。このポリマーは、当該ポリスチレンのものよりも約２桁低い二酸化炭素拡散率を有し、円筒状試料の中心線の底面に平行な面に関して非対称な濃度プロファイルを得るために効果的に使用することができる。この試料を、室温において、図１に示され先に記載されたバッチ発泡システムの反応器に収容した。次いで、反応器を閉じ、１００℃の温度にした。

【０２１２】

次いで、表１０に記載された圧力プロファイルを使用して、システムに膨張するCO_2気体の可溶化工程を施した。

【０２１３】

【表１０】

表１０

	初期圧力（ｂａｒｓ）	最終圧力（ｂａｒｓ）	期間（分）
工程１	０	１３０（CO_2）	０．２
工程２	１３０（CO_2）	１３０（CO_2）	６００
工程３	１３０（CO_2）	８０（CO_2）	１０
工程４	８０（CO_2）	１３０（CO_2）	１０

【０２１４】

表１０に示すように、圧力プロファイルは次の４つの段階を含む：

・工程１において、膨張するCO_2気体の圧力を０．２分（１２秒）の線形傾斜で大気圧から１３０バールにした；

・工程２において、膨張するCO_2気体の圧力を１０時間（６００分）、１３０バールに保ち、発泡剤の完全な可溶化を可能にした；

・工程３において、膨張するCO_2気体の圧力を１０分の線形傾斜で８０バールまで減少させた；

・工程４において、膨張するCO_2気体の圧力を１０分の線形傾斜で１３０バールまで上昇させた。

【０２１５】

工程４の終了時に、発泡のために圧力を瞬間的に（１０００ｂａｒ／ｓの最高速度で）解放した。

【０２１６】

圧力が解放される直前、工程２の終了時における２つの気体の濃度プロファイルを図１１Ａに示す。

【０２１７】

この濃度プロファイルから、圧力の解放に際し、異なる領域の異なる発泡能が見出された。

【０２１８】

高濃度の発泡剤をもつ領域は、発泡条件に依存しているモルフォロジー及び密度でより発泡したが、低濃度の発泡剤をもつ領域は発泡が少なかった。

【０２１９】

特に、図１１Ｂは、（図１１Ｃの画像に「試料の中心線」として示されている）試料の中心に関して、明らかに非対称の４つの層構造をもつ、生成した発泡体の断面の走査電子顕微鏡画像を示す。視線を誘導するために、ＳＥＭ顕微鏡写真の異なる領域における細孔サイズの定性的傾向を示す図を挿入した。縦の点線は、異なる領域の輪郭を示している。

【０２２０】
＜実施例１１－発明＞
組織工学の分野で使用される生体適合性ポリエステルであるポリカプロラクトン、ＰＣＬの試料を、発泡材料を制限し成形するように、図１２Ａに示された大腿骨の上端部の形状を有する多孔性金属容器に導入し、容器を、室温において、図１に示され先に記載されたバッチ発泡装置の反応器内に収容した。次いで、反応器を閉じ、５分間、８０℃の温度に、次いで６０℃にした。
【０２２１】
次いで、表１１に記載された圧力プロファイルを使用して、システムに膨張するCO_2及びN_2気体の可溶化段階を施した。
【０２２２】
【表１１】
表１１

	初期圧力（ｂａｒｓ）	最終圧力（ｂａｒｓ）	期間（分）
工程１	０	１００（CO_2）	０．２
工程２	１００（CO_2）	１００（CO_2）	６００
工程３	１００（CO_2）	１００（N_2）	０．２
工程４	１００（N_2）	１００（N_2）	３

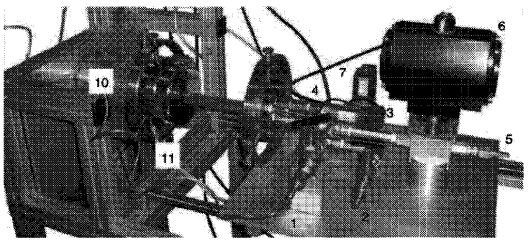
【０２２３】
表８に示すように、圧力プロファイルは次の４つの段階を含む：
・工程１において、膨張するCO_2気体の圧力を０．２分（１２秒）の線形傾斜で大気圧から１００バールにした；
・工程２において、膨張するCO_2気体圧を１０分間、１００バールに保ち、発泡剤の完全な可溶化を可能にした。
・工程３において、CO_2をN_2と交換した
・工程４において、膨張するN_2気体の圧力を３分間、１００バールに保った。
【０２２４】
工程４の間、温度を４０℃にし、工程４の終了時に、発泡のために圧力を瞬間的に（１０００ｂａｒ／ｓの最高速度で）解放した。
【０２２５】
圧力が解放される直前、工程４の終了時における２つの気体の濃度プロファイルは図９Ａに示されたものと類似していた。
【０２２６】
この濃度プロファイルから、圧力の解放に伴い、密度の観点及びモルフォロジーの観点の両方から二重の発泡があった。
【０２２７】
得られた発泡体の走査電子顕微鏡画像を図１２Ｂ及び１２Ｃに示す。図１２Ｂは縦方向の断面を示し、図１２Ｃは横方向の断面を示す。図１２Ｄに示されている大腿骨の骨構造との類似性は驚くべきものである。特に、図１２Ｄの直線点線は、発泡試料の図１２Ｂに示されるものと非常に類似する実際の大腿骨構造の領域を示し、一方、図１２Ｄの円形線は、発泡試料の図１２Ｃに示されるものと非常に類似する実際の大腿骨構造の領域を示す。鋳型の充填中に得られた、実際の大腿骨と同様の図１２Ｃの配向及び細長い孔の（発泡相の間、細孔はポリマーのフローラインに従う）形状に留意されたい。
【０２２８】
したがって、本発明の方法を用いることにより、容易かつ低コストで人工骨プロテーゼ

を創出することができる。一般に、鋳型、ポリマー充填のレベル、可溶化工程、及び発泡中のポリマーの鋳型充填の流体力学を適切に設計することによって、所望のセルモルフォロジー、密度及び配向をもつ多勾配多孔質構造を創出し、発泡材料の構造的及び機能的異方性特性を最適化することが可能である。

【図面】

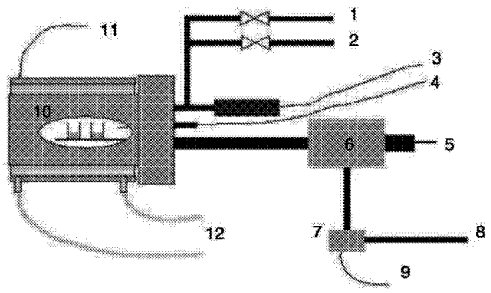
【図１Ａ】

Fig. 1A



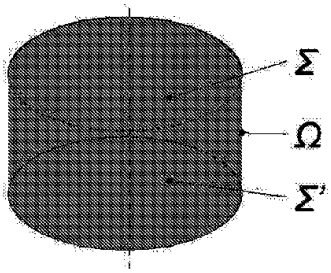
【図１Ｂ】

Fig. 1B

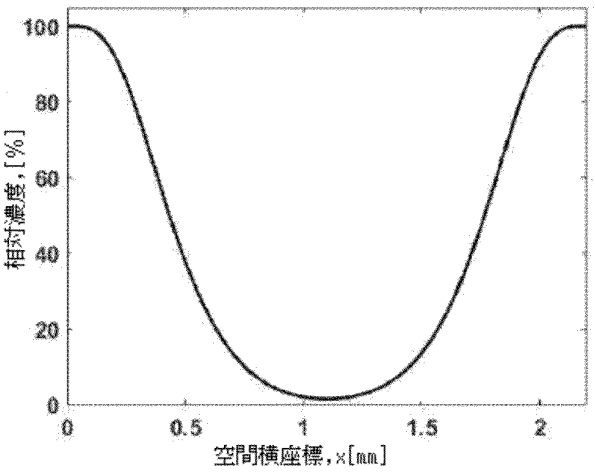


【図２Ａ】

Fig. 2A

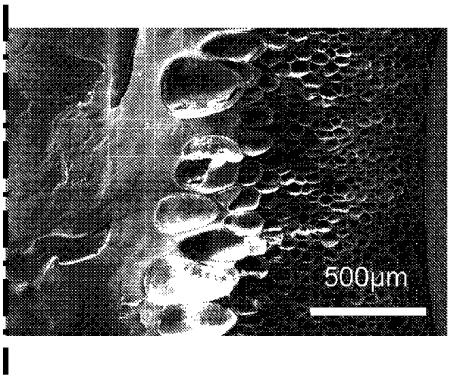


【図２Ｂ】

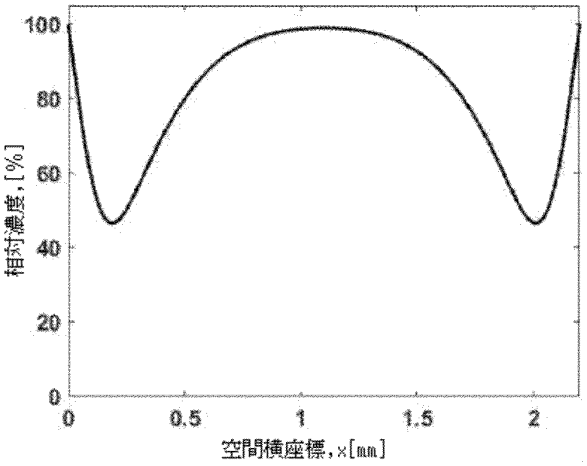


【図２Ｃ】

Fig. 2C



【図３Ａ】



【図３Ｂ】

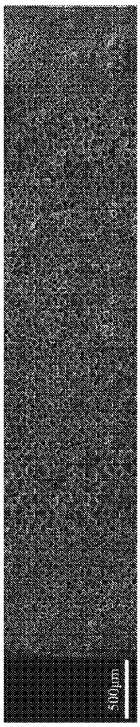
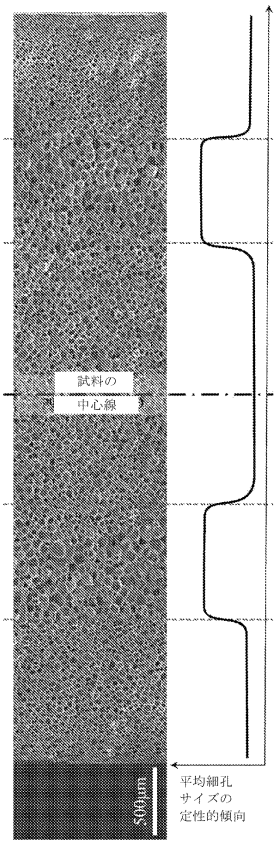
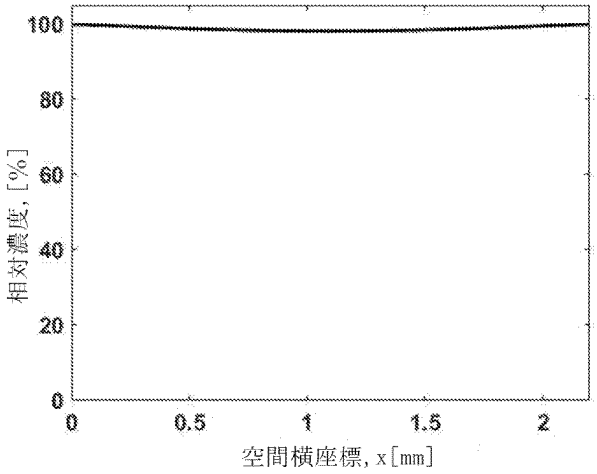


Fig. 3B

【図３Ｃ】

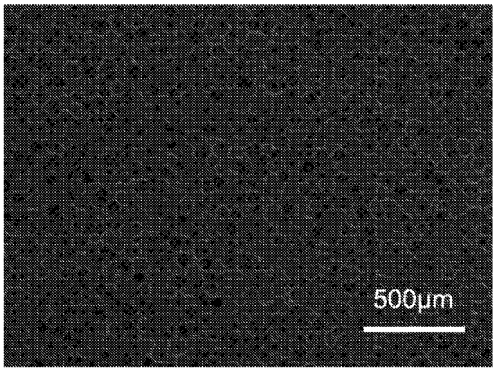


【図４Ａ】

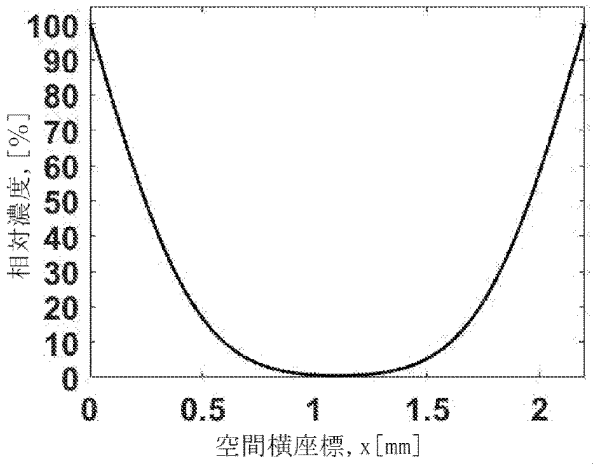


【図４Ｂ】

Fig. 4B

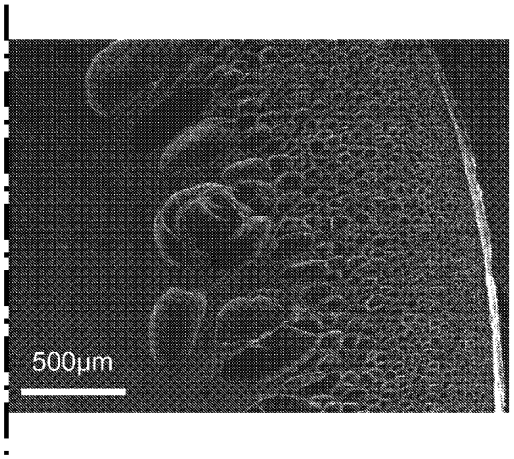


【図５Ａ】

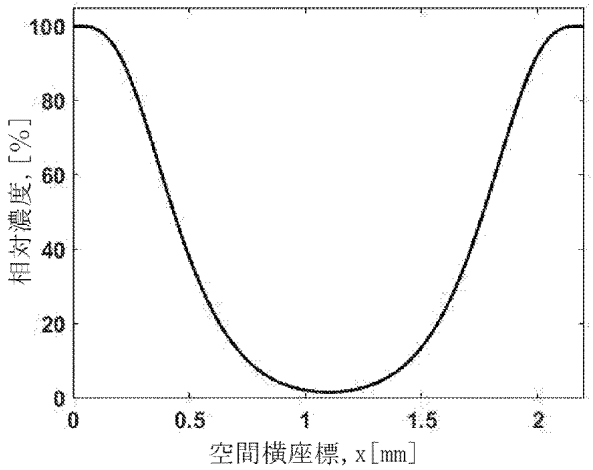


【図５Ｂ】

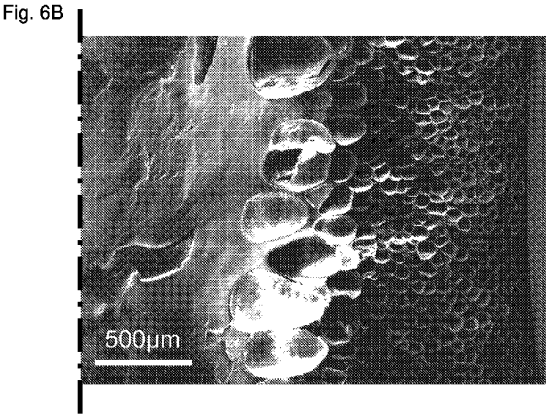
Fig. 5B



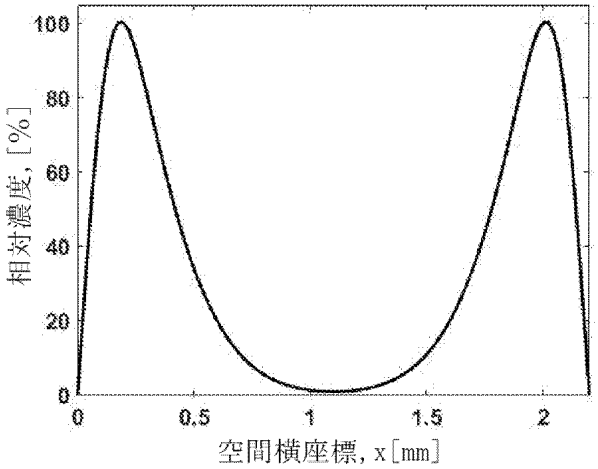
【図６Ａ】



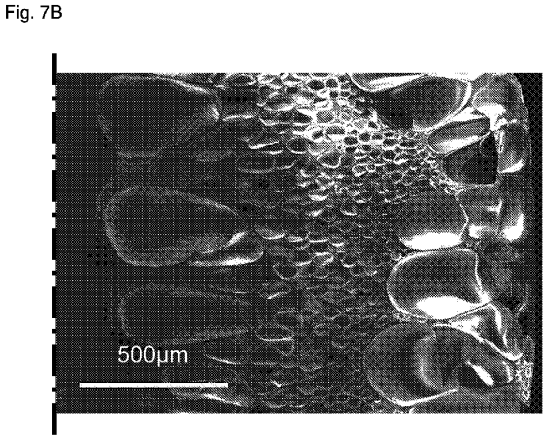
【図６Ｂ】



【図７Ａ】

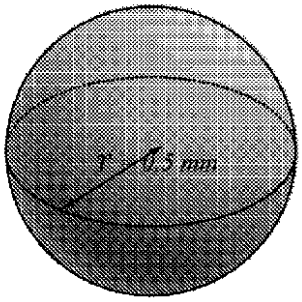


【図７Ｂ】

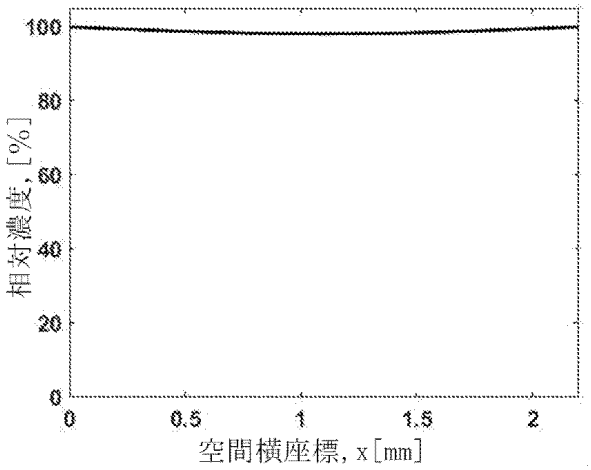


【図８】

Fig. 8



【図８Ａ】



【図８Ｂ】

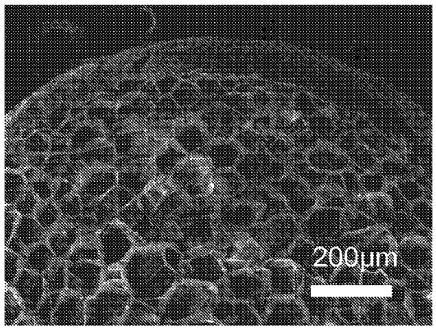
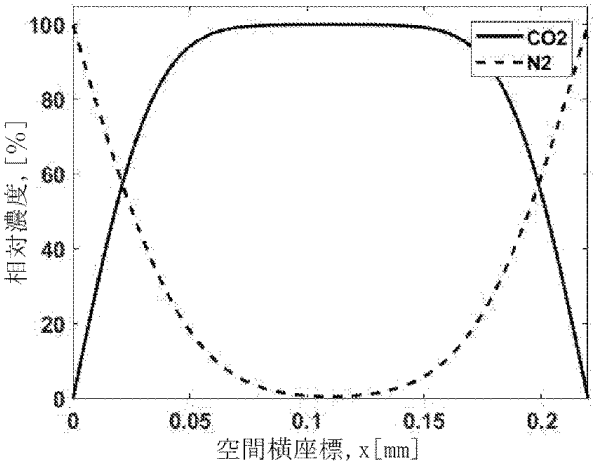


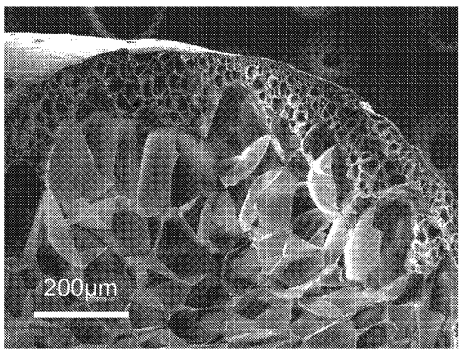
Fig. 8B

【図９Ａ】

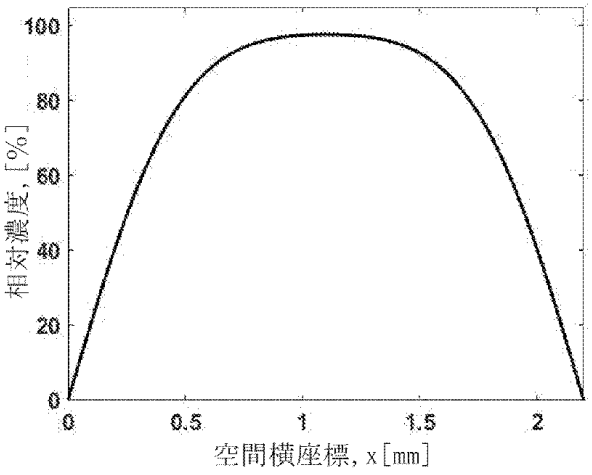


【図９Ｂ】

Fig. 9B

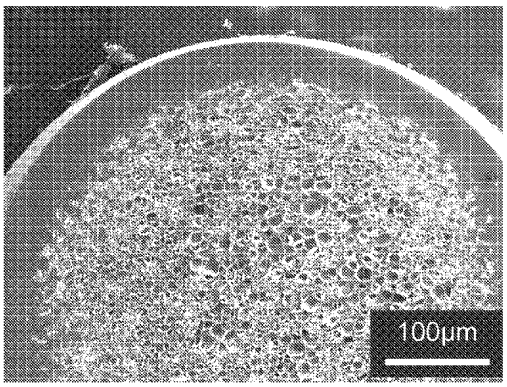


【図１０Ａ】

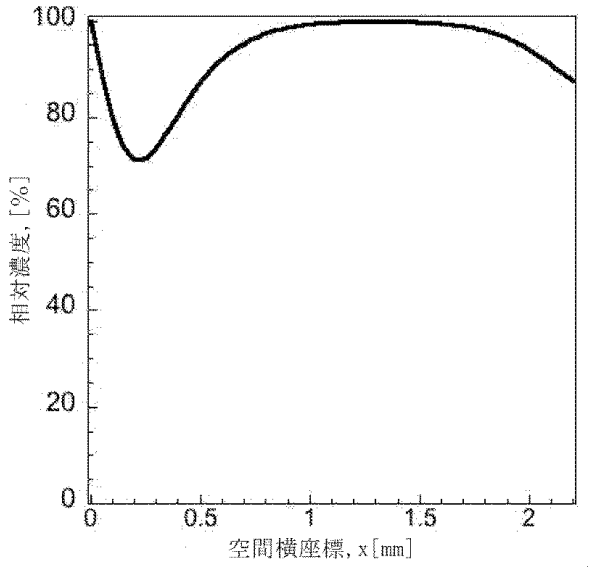


【図１０Ｂ】

Fig. 10B



【図１１Ａ】



【図１１Ｂ】

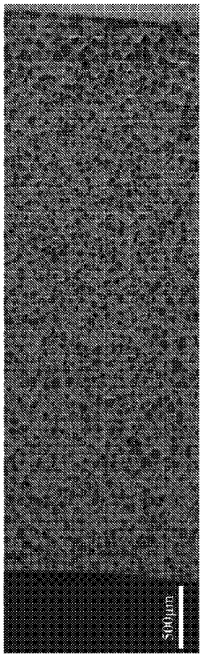
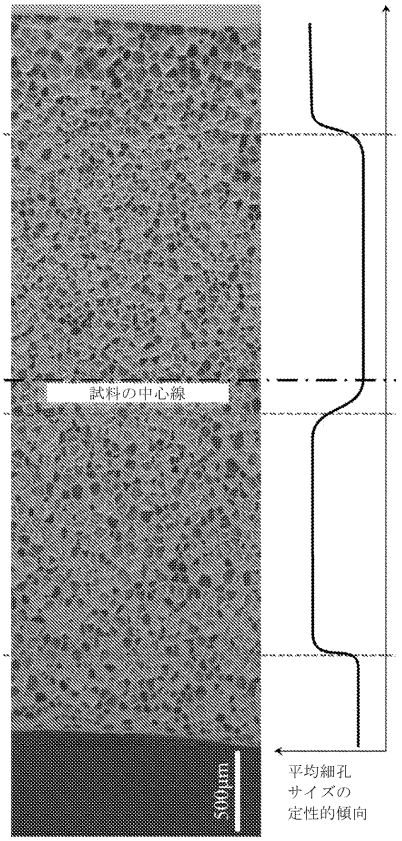


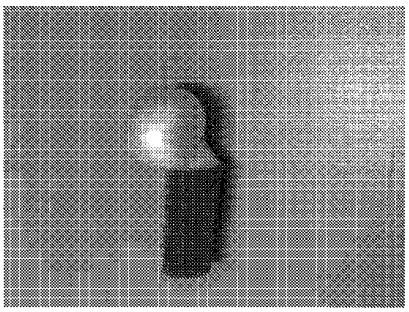
Fig. 11B

【図１１Ｃ】



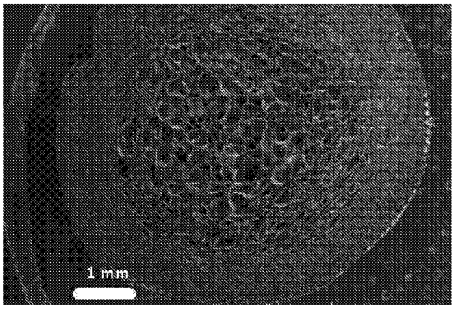
【図１２Ａ】

Fig. 12A



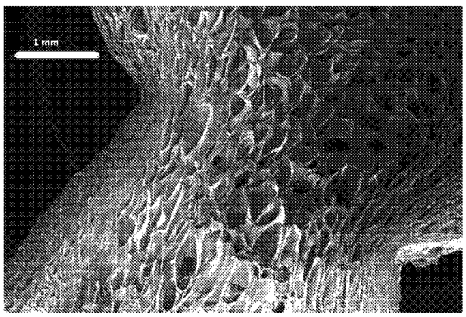
【図１２Ｂ】

Fig. 12B



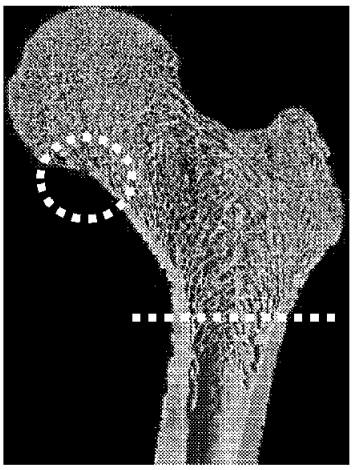
【図１２Ｃ】

Fig. 12C



【図１２Ｄ】

Fig. 12D



フロントページの続き

イタリア(IT)
(72)発明者　ルイージ・ニコライス
イタリア、イ－８００５６エルコラーノ（ナポリ）、ヴィア・ジュゼッペ・センモラ８３番

合議体
審判長　植前 充司
審判官　加藤 友也
審判官　淺野 美奈

(56)参考文献　特開平７－１０２１０３（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００８／０２８１０１１（ＵＳ，Ａ１）
特開２００３－４９０１８（ＪＰ，Ａ）
特表２０１０－５１６５０１（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００５／０２６１３８７（ＵＳ，Ａ１）
国際公開第２０１９／１５５７４７（WO，Ａ１）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08J9/00-9/42
B29C44/00-44/60
B29C67/20