



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103384693 B

(45) 授权公告日 2015.06.10

(21) 申请号 201180067400.9

(22) 申请日 2011.12.29

(30) 优先权数据

MI2010A002460 2010.12.30 IT

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.08.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/074227 2011.12.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/089805 EN 2012.07.05

(73) 专利权人 纳米活跃薄膜有限责任公司

地址 意大利萨莱诺

(72) 发明人 A·R·阿尔布尼亚 R·比安基

L·迪马约 M·加林贝蒂 G·圭拉

R·潘塔尼 S·塞纳托雷

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈季壮

(51) Int. Cl.

C08J 7/02(2006.01)

C08J 9/36(2006.01)

C09D 125/06(2006.01)

B65D 81/34(2006.01)

(56) 对比文件

W0 2005/012402 A1, 2005.02.10,

W0 2008/023331 A2, 2008.02.28,

Paola Rizzo et al.. Thermal Transitions of ϵ Crystalline Phases of Syndiotactic Polystyrene. 《Macromolecules》. 2007, 第40卷(第26期), 9470-9474.

Paola Rizzo et al.. Thermal Transitions of ϵ Crystalline Phases of Syndiotactic Polystyrene. 《Macromolecules》. 2007, 第40卷(第26期), 9470-9474.

Paola Rizzo et al.. Thermal Transitions of ϵ Crystalline Phases of Syndiotactic Polystyrene. 《Macromolecules》. 2007, 第40卷(第26期), 9470-9474.

Weiming Ma et al.. Direct Formation of γ Form Crystal of Syndiotactic Polystyrene from Amorphous State in Supercritical CO₂. 《Macromolecules》. 2004, 第37卷(第18期), 6912-6917.

Weiming Ma et al.. Direct Formation of γ Form Crystal of Syndiotactic Polystyrene from Amorphous State in Supercritical CO₂. 《Macromolecules》. 2004, 第37卷(第18期), 6912-6917.

I. J. CHIANG et al.. The mass transport of ethyl acetate in syndiotactic polystyrene. 《Polymer Engineering & Science》. 2002, 第42卷(第4期), 724-732.

审查员 关跃

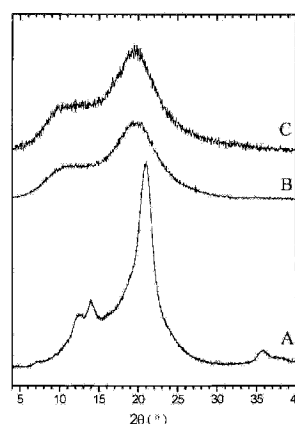
权利要求书2页 说明书16页 附图10页

(54) 发明名称

间同立构聚苯乙烯的无序纳米多孔结晶形式, 其制备方法和包含它的制品

(57) 摘要

描述了一种通过具体的X-射线衍射图表征的间同立构聚苯乙烯的新的无序纳米多孔结晶形式, 其制备方法和包含这一s-PS形式的各种制品。这一无序的纳米多孔结晶形式显示出纳米尺寸的结晶空腔, 和在这一情况下, 行使吸收具有低分子质量的分子的功能且尤其可用作植物产品的功能活性包装。



1. 一种无序纳米多孔结晶形式的间同立构聚苯乙烯 s-PS, 其特征在于通过自动粉末衍射仪测 X-射线衍射光谱, 其中在 2θ (CuK α) $< 15^\circ$ 处, 在间隔 $8.7^\circ < 2\theta$ (CuK α) $< 9.8^\circ$ 和 $13.0^\circ < 2\theta$ (CuK α) $< 13.8^\circ$ 内存在具有最大值、且半高宽为至少 2° 的仅仅两个峰。

2. 制备权利要求 1 中定义的无序纳米多孔结晶形式的 s-PS 的方法, 其特征在于包括下述步骤:

- a) 将来自市售的 α 型间同立构聚苯乙烯转化成无定形 s-PS;
- b) 用共结晶剂处理所述无定形 s-PS, 和获得具有所述共结晶剂的 s-PS 的共晶形式;
- c) 除去所述共结晶剂和获得无序纳米多孔结晶形式的 s-PS。

3. 权利要求 2 的方法, 其特征在于所述步骤 a) 获得无定形 s-PS 包括在大于 250°C 的温度下熔融该聚合物, 接着采用超过 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度骤冷熔融相。

4. 权利要求 2 的方法, 其特征在于所述步骤 a) 获得无定形 s-PS 包括研磨 α 型 s-PS 颗粒, 获得粒度 $\leq 500\ \mu\text{m}$ 的粉末。

5. 权利要求 2 的方法, 其特征在于在所述步骤 b) 处理无定形 s-PS 中所使用的所述共结晶剂是必须满足下述特征的化合物:

A) 在低于 100°C 的温度下, 它一定不是间同立构聚苯乙烯的溶剂;

B) 它必须具有小于 0.4nm^3 的分子体积, 其中基于下式 $V_{\text{osp}} = M/(\rho N_a)$ 定义分子体积, 其中 M 和 ρ 分别是它们的分子质量和密度, N_a 是阿伏伽德罗常数;

C) 它必须具有 $\text{pK}_a > 16$ 的酸常数;

D) 它必须具有 $\text{pK}_b < 10$ 的碱常数。

6. 权利要求 5 的方法, 其特征在于所述共结晶剂选自乙酸乙酯, 乙酸甲酯和甲乙酮。

7. 权利要求 5 的方法, 其特征在于用所述共结晶剂处理的所述步骤包括通过在液体形式的共结晶剂中浸渍无定形 s-PS、或者通过将无定形 s-PS 暴露于共结晶剂的蒸气下, 而使共结晶剂和无定形 s-PS 之间接触, 以便无定形 s-PS 吸收共结晶剂。

8. 权利要求 7 的方法, 其特征在于通过浸渍或者暴露的所述接触进行 2 秒至 60 分钟的时间。

9. 权利要求 7 的方法, 其特征在于通过浸渍或者暴露的所述接触进行 30 秒至 10 分钟的时间。

10. 权利要求 2 的方法, 其特征在于所述步骤 c) 除去共结晶剂并形成无序的纳米多孔结晶形式通过解吸共结晶剂而进行。

11. 权利要求 10 的方法, 其特征在于所述解吸通过暴露于有或无加热的环境下进行。

12. 权利要求 10 的方法, 其特征在于所述除去通过用超临界二氧化碳处理, 除去有机化合物而进行。

13. 权利要求 2 或 3 的方法, 其特征在于所述无序纳米多孔结晶形式的 s-PS 形成为功能活性制品, 且所述步骤 a) 通过熔融获得无定形 s-PS 通过在大于 250°C 的温度下注塑聚合物, 接着快速骤冷熔融相而进行。

14. 权利要求 2 或 3 的方法, 其特征在于所述无序纳米多孔结晶形式的 s-PS 形成为功能活性制品, 且所述步骤 a) 通过熔融获得无定形 s-PS 通过在大于 250°C 的温度下共挤出聚合物, 接着快速骤冷熔融相而进行。

15. 粒度 $\leq 500\ \mu\text{m}$ 的粉末形式的无定形间同立构聚苯乙烯, 其 X-射线衍射光谱不含清

晰的峰,而是仅仅两个宽的光晕且最大衍射位于衍射角 2θ CuK α 为 10° 和 19.5° 处。

16. 成形制品,它包括权利要求 1 的无序纳米多孔结晶形式的间同立构聚苯乙烯。

17. 权利要求 16 的成形制品,其特征在于它由熔融 s-PS 获得。

18. 权利要求 17 的成形制品,其特征在于它是单层或多层挠性膜。

19. 权利要求 16 的成形制品,其特征在于包括一部分无序纳米多孔结晶形式的 s-PS。

20. 权利要求 19 的成形制品,其特征在于通过在所述制品上沉积 s-PS 的分散体,获得所述无序纳米多孔结晶形式的 s-PS 部分。

21. 生产功能活性制品的方法,其特征在于它包括在至少一部分所述制品上沉积包含平均粒度小于 $300\ \mu\text{m}$ 的无定形形式的间同立构聚苯乙烯颗粒的涂层,所述沉积在下述情况下进行:

a) 在共结晶剂存在下,随后除去所述共结晶剂;或

b) 在结晶剂不存在下,和在所述沉积之后,包含无定形形式的间同立构聚苯乙烯颗粒的所述涂层与所述共结晶剂接触地放置;

在两种情况 a) 和 b) 中随后除去所述共结晶剂,就地形成无序纳米多孔结晶形式的间同立构聚苯乙烯,所述共结晶剂是必须满足下述特征的化合物:

A) 在低于 100°C 的温度下,它一定不是间同立构聚苯乙烯的溶剂;

B) 它必须具有小于 0.4nm^3 的分子体积,其中基于下式 $V_{\text{osp}} = M/(\rho N_a)$ 定义分子体积,其中 M 和 ρ 分别是他们的分子质量和密度, N_a 是阿伏伽德罗常数;

C) 它必须具有 $\text{pK}_a > 16$ 的酸常数;

D) 它必须具有 $\text{pK}_b > 10$ 的碱常数。

22. 权利要求 21 的方法,其特征在于结晶形式或者无定形形式的所述 s-PS 颗粒具有小于 $200\ \mu\text{m}$ 的平均尺寸。

23. 权利要求 21 或 22 的方法,其特征在于结晶形式或者无定形形式的所述 s-PS 颗粒分散在分散介质内。

24. 权利要求 21 的方法,其特征在于所述 s-PS 包括平均粒度小于 $150\ \mu\text{m}$ 的颗粒。

25. 权利要求 21 的方法,其特征在于所述 s-PS 包括平均粒度小于 $50\ \mu\text{m}$ 的颗粒。

26. 权利要求 21 的方法,其特征在于所述 s-PS 包括平均粒度小于 $10\ \mu\text{m}$ 的颗粒。

27. 权利要求 23 的方法,其特征在于所述分散介质选自乙酸乙酯,乙酸甲酯或甲乙酮。

28. 涂料组合物,它包括在分散的和非溶剂的液体介质内分散的权利要求 1 的无序结晶形式的纳米多孔间同立构聚苯乙烯颗粒、或者权利要求 15 的无定形形式的间同立构聚苯乙烯颗粒,所述间同立构聚苯乙烯颗粒的尺寸小于 $300\ \mu\text{m}$ 。

29. 权利要求 28 的组合物,其特征在于所述 s-PS 颗粒的尺寸小于 $200\ \mu\text{m}$ 。

30. 权利要求 28 的组合物,其特征在于所述 s-PS 颗粒的尺寸小于 $150\ \mu\text{m}$ 。

31. 权利要求 28 的组合物,其特征在于所述 s-PS 颗粒的尺寸小于 $50\ \mu\text{m}$ 。

32. 权利要求 28 的组合物,其特征在于所述 s-PS 颗粒的尺寸小于 $10\ \mu\text{m}$ 。

33. 权利要求 28 的组合物,其特征在于它包括粘合剂和分散剂。

间同立构聚苯乙烯的无序纳米多孔结晶形式,其制备方法和包含它的制品

[0001] 本发明涉及间同立构聚苯乙烯的无序纳米多孔结晶形式,其制备方法和包含它的制品。

[0002] 间同立构聚苯乙烯 (s-PS) 是一种半晶热塑性聚合物,它显示出非常复杂的多形性,正例如在 G.Milano, G. Guerra Progress in Materials Science 2009, 54, 第 68 页中报道的。特别地,通常可通过熔体制造方法,获得特征在于平面锯齿链构造的两种结晶形式 (α 和 β),同时由溶液制造方法,获得特征在于 s(2/1)2 螺旋链构造的三种其他结晶形式 (γ , δ 和 ϵ)。

[0003] 间同立构聚苯乙烯的一些结晶形式是纳米多孔的,正如 C. DeRosa, G. Guerra, V. Petraccone, B. Pirozzi, Macromolecules, 1997, 30, p. 4147-4152, and in V. Petraccone, O. Ruiz de Ballesteros, O. Tarallo, P. Rizzo, G. Guerra Chemistry of Materials, 2008, 20, 第 3663 页中报道的。这些纳米多孔结晶形式是 δ -或 ϵ -形式。特别地, δ -形式的特征在于在约等于 8.4° , 10.6° , 13.4° , 16.8° , 20.7° 和 23.5° 的 2θ (CuK α) 下,呈现较高强度反射的 X-射线衍射光谱。相反, ϵ -形式的特征在于在约等于 6.9° , 8.2° , 13.8° , 16.4° , 20.5° , 23° 的 2θ (CuK α) 下,呈现较高强度反射的 X-射线衍射光谱。

[0004] δ -和 / 或 ϵ -形式的 s-PS 能在结晶相内吸收 (即,形成共晶相) 从液体或气体混合物中吸收的挥发性有机化合物,当这些化合物也以低浓度存在时。s-PS 的这些纳米多孔结晶形式因此例如可用于分子分离工艺。而且 s-PS 的纳米多孔形式有效地吸收乙烯 (A. Albunia, T. Minucci, G. Guerra, J. Mater. Chem 2008, 181046) 和二氧化碳 (L. Annunziata, A. R. Albunia, V. Venditto, G. Mensitieri, G. Guerra Macromolecules 2006, 39, 9166)。因此,提出了由纳米多孔的间同立构聚苯乙烯构成的薄膜可用作水果和植物的功能活性包装材料,因为它们适合于除去这些产品释放的乙烯和二氧化碳分子。

[0005] 功能活性包装定义为例如除了行使含一种产品的主要功能以外,它还携带定义为“活性”的其他功能,主要地改进产品保存的功能。在生物活性产品,即食品,例如水果和蔬菜或园艺产品的情况下,活性包装行使延长产品保持新鲜的寿命的功能。活性包装因此是能积极地与生物活性产品,通常它与之接触或者暴露于其下的食品或植物相互作用的体系,以便获得采用常规包装不可能获得的性能。

[0006] 还已知在吸收合适活性的客体分子之后,由纳米多孔形式 δ 和 / 或 ϵ 为起始,可形成共晶相,从而产生具有值得注意性能的材料 (尤其薄膜)。关于在无定形聚合物相内分散活性分子的常规方法,这些共晶相具有大大地降低聚合物内客体分子的扩散性,和视需要,还在宏观水平下控制这些分子取向的双重优点。特别地,描述了显示出通过掺入活性客体分子到共晶相内产生的特殊功能 (光学、电学、磁性和化学) 的 s-PS 薄膜。

[0007] 由于市售的间同立构聚苯乙烯是 α -形式,为了获得纳米多孔 δ 和 / 或 ϵ 形式,必须通过用特定的有机化合物处理,或者通过在有机溶剂内溶解 s-PS (α -形式),将它转

变为 δ 形式或 ϵ 形式。

[0008] 然而,将间同立构聚苯乙烯由 α -形式转变为共晶形式(可由所述共晶形式又获得纳米多孔的 δ 或 ϵ 形式)采用的溶剂具有负面的环境影响,即它们是有毒和/或有害的溶剂,例如芳族溶剂或氯化溶剂。这些物质因此根据欧盟法规的效力拟从与食品接触的物质中排除,其中所述物质是在制造由塑料材料制得的材料和物体中可使用的。

[0009] W02005/012402, W02008/023331 和 EP1190767A1 是阐述以上所述的技术的专利文献。

[0010] W02005/012402 描述了通过在氯仿中溶解 s-PS,形成凝胶,和随后使用超临界二氧化碳处理工序提取氯仿,制备 s-PS δ 形式的微孔产品。

[0011] W02008/023331 公开了通过在氯仿中溶解 s-PS,获得 γ 形式,再次用氯仿处理它,和随后使用超临界二氧化碳处理工序提取氯仿,从而制备 s-PS ϵ 形式的聚合物材料。

[0012] EP1190767A1 公开了制备能吸收有机化合物,例如烃的 s-PS 形式。通过在芳族溶剂内流延 s-PS 的溶液,和随后除去溶剂,获得这些薄膜(流延膜)。

[0013] 在以上所述的生产技术中使用有毒和/或有害的溶剂使得所得材料绝对不适合于生产拟用于食品部门的包装。

[0014] RIZZO Paola 等人:“Thermal transitions of epsilon crystalline phases of syndiotactic polystyrene”, MACROMOLECULES, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 第 40 卷,第 26 期,2007 年 11 月 22 日,第 9470-9474 页公开了纳米多孔的 s-PS 材料,其中图 1,曲线 B 示出了对于 $2\theta < 15^\circ$ 说,在 $2\theta = 8.4^\circ$ 下的主衍射峰。在曲线 a 和 b 之间明确地表示了这一数值,和图 1 的放大部分清楚地表明对于图 1a 和 1b 的这两个图谱来说,在最低衍射角下的峰位于 $2\theta = 8.4^\circ$ 处。这一数值显然在表征本发明 s-PS 的 $8.7^\circ - 9.8^\circ$ 的 2θ 范围以外。

[0015] RIZZO Paola 等人:“Crystalline orientation in syndiotactic cast films”, MACROMOLECULES, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 第 35 卷,第 15 期,2002 年 7 月 16 日,第 5854-5860 页公开了一种纳米多孔 s-PS 材料,其中图 1,曲线 B 示出了对于 $2\theta < 15^\circ$ 来说,在 $2\theta = 8.37^\circ$ 下的主衍射峰,这清楚地报道于第 5856 页表 2 的第 2 栏第 1 行中。这一数值远远地在表征本发明 s-PS 的 $8.7^\circ - 9.8^\circ$ 的范围以外。

[0016] DANIEL C. 等人:“Crystallization from the amorphous form of the nanoporous epsilon form of syndiotactic polystyrene”, POLYMER, Elsevier Science Publishers B. V., GB, 第 51 卷,第 20 期,2010 年 9 月 17 日,第 4599-4605 页公开了一种纳米多孔 s-PS 材料,它具有在第 4601 页的第三段中提及的结构特征,亦即“氯仿处理过的 α 型式样品(图 1B)呈现出与氯仿处理过的无定形样品类似的结晶度(几乎 30%),但明显地显示出在低 2θ 范围内,在 $d \approx 1.06\text{nm}$ ($2\theta \text{ CuK}\alpha \approx 8.4^\circ$) 下,具有典型强度 (010) 峰的 δ 结晶形式(图 1B),而不是 ϵ 结晶形式”。因此,对于图 1B 的样品来说,对于 $2\theta < 15^\circ$ 来说,主衍射峰位于 $2\theta = 8.4^\circ$ 处,即远远地在表征本发明 s-PS 的范围 $8.7^\circ - 9.8^\circ$ 以外。

[0017] s-PS 的无序结晶形式也是已知的,这在 C. Manfredi, C. De Rosa, G. Guerra, M. Rapacciuolo, F. Auremma, P. Corradini, Macromol. Chem. Phys., 1995, 196, 第 2795 页中定义为介晶(mesomorphous)。这一介晶形式的特征在于 X-射线衍射光谱显示出在 2θ (CuK α) 约等于 10° 和 19.5° 处为中心的仅仅两个宽峰。采用热法,由 δ 形式获得的

这一介晶形式没有吸收显著量的乙烯和二氧化碳。

[0018] 还已知,典型地采用超过 50 °C /min 的骤冷速度,快速骤冷 s-PS 的熔融相导致形成完全无定形的 s-PS (G. Guerra, V. M. Vitagliano, C. De Rosa, V. Petraccone, P. Corradini; Polymorphism in melt crystallized syndiotactic polystyrene samples; *Macromolecules*, 1990, 23, 1539)。然而,该文献没有描述如何采用骤冷熔融相以外的方法来获得无定形 s-PS。

[0019] 本发明的一个目的是提供在功能活性产品领域、尤其在食品部门用功能活性包装领域中适用的材料。

[0020] 另一目的是提供制备这一材料的方法,该方法不牵涉使用具有负面环境影响的化合物,例如有毒和 / 或有害的溶剂。

[0021] 本发明进一步的目的是提供含这一材料的功能活性制品。

[0022] 因此,本发明的一个方面涉及间同立构聚苯乙烯的新的无序的纳米多孔结晶形式,通过自动粉末衍射仪测量的其 X- 射线衍射光谱的特征在于在 2θ (CuK α) < 15° 下存在仅仅两个宽峰且最大间隔为 8.7° < 2θ (CuK α) < 9.8° 和 13.0° < 2θ (CuK α) < 13.8° 以及半高宽度为至少 2°。

[0023] 本发明另一方面涉及制备以上定义的无序纳米多孔结晶形式的 s-PS 的方法,其特征在于包括下述步骤:a) 将市售 α 型间同立构聚苯乙烯转化成无定形 s-PS;b) 用共结晶剂处理所述无定形 s-PS,和采用所述共结晶剂获得 s-PS 的共结晶形式;c) 除去所述共结晶剂并获得无序的纳米多孔结晶形式的 s-PS。

[0024] 本发明进一步的方面涉及功能活性制品,它包括无序的纳米多孔结晶形式的 s-PS。更特别地,这些制品是通过完全或部分由无序的纳米多孔结晶形式的 s-PS 构成的功能活性包装。

[0025] 术语间同立构聚苯乙烯 (s-PS) 拟作为其中至少对于链中长的部分来说存在间同立构结构的聚合物,以便能结晶。

[0026] 根据 EP0271875 中描述的方法,通过有机金属化合物催化的苯乙烯聚合,获得这一聚合物。间同立构聚苯乙烯也可例如由 Idemitsu 以 "XAREC" SPS 命名的等级商购。在本发明的范围内,间同立构聚苯乙烯的定义除了包括均聚物以外,还包括与 CH₂=CH-R 烯烃的苯乙烯共聚物,其中 R 是含有 6-20 个碳原子的烷基-芳基或取代芳基,或者与其他可共聚烯键式不饱和单体的苯乙烯共聚物,所述共聚物提供有占主要的间同立构微结构,且苯乙烯的摩尔含量大于 60%。这些共聚物的实例是苯乙烯 / 对甲基苯乙烯共聚物。

[0027] 通过以上定义的 X- 射线光谱表征的由发明人以 "无序纳米多孔" 命名的新的纳米多孔结晶形式的间同立构聚苯乙烯的特征还在于通过红外吸收光谱显示的螺旋链构象,它显示出特征性吸收峰,例如位于 572cm⁻¹ 和 502cm⁻¹ 的那些 (正如在 Torres, F. Javier; Civalieri, Bartolomeo; Meyer, Alessio; Musto, Pellegrino; Albunia, Alexandra R.; Rizzo, Paola; Guerra, Gaetano. Normal Vibrational Analysis of the Syndiotactic Polystyrene s(2/1)2Helix. *Journal of Physical Chemistry B* (2009), 113(15), 5059-5071 中详细地描述的)。由这些光谱为起始,还可评价规则螺旋构象内的聚合物量,它通常用于评价螺旋结晶形式的结晶度。例如采用论文 A. R. Albunia, P. Musto, G. Guerra, FTIR spectra of pure helical crystalline phases of syndiotactic

polystyrene, Polymer 2006, 47, 234-242 中描述的方法进行的这些评价能获得介于 5 至 50% 的结晶度, 这类似于针对已知结晶形式 (γ , δ 和 ϵ) 获得的那些。由红外光谱推导的信息 (它表明类似于在其他结晶形式内存在的螺旋链量) 与由 X-射线衍射光谱推导的信息 (即, 存在很少变宽的衍射峰) 的组合得出下述结论: 新的结晶形式的特征在于非常小的无序晶体。制备无序的纳米多孔结晶形式的 s-PS 的方法使得第一步 a) 成为必要: 获得无定形 s-PS, 它可采用两种不同的方法获得, 一种是本领域已知的方法 (a1) 和另一种新的方法 (a2), 因此这形成了本发明的进一步的方面。

[0028] 形成无定形 s-PS 的已知方法 (a1) 由快速骤冷熔融相的 s-PS 组成, 这事先引证且描述于 G. Guerra, V. M. Vitagliano, C. De Rosa, V. Petraccone, P. Corradini; Polymorphism in melt crystallized syndiotactic polystyrene samples; Macromolecules, 1990, 23, 1539 中。

[0029] 新的方法 (a2) 由研磨商业 s-PS 颗粒, 例如 (图 1A) 中的形式, 获得微米尺寸的粉末组成, 所述微米尺寸的粉末显示出不含清楚峰的 X-射线衍射光谱, 而是仅仅在衍射角 2θ CuK α 约等于 10° 和 19.5° (图 1B) 下具有衍射最大值的两个宽的光晕。

[0030] 这些无定形 s-PS 粉末构成了所需的最终纳米多孔 s-PS 的前体, 它们在文献中没有描述过, 因此形成了本发明的主题, 以下所述的它们的相关制备方法也形成了本发明的主题。

[0031] 可由 α 结晶形式的间同立构聚苯乙烯颗粒为起始, 通过研磨和随后任选的筛分, 获得微米尺寸的无定形间同立构聚苯乙烯粉末。

[0032] 可在基本上不存在所有液体组分的情况下, 或者在存在至少一种液体分散介质, 例如水或环境友好的溶剂, 例如乙酸乙酯或甲乙酮下, 进行研磨。

[0033] 在优选的模式中, 在 -100°C 至 60°C , 优选 -50°C 至 40°C 的温度下进行研磨 10 分钟 - 7 小时, 优选 1 小时 - 3 小时的时间。

[0034] 可使用任何常规的粉碎机或研磨机, 它们在干燥和湿润以及在连续和不连续的模式下均可操作, 且能提供充足的能量, 将间同立构聚苯乙烯颗粒减少成粒度 $\leq 500\ \mu\text{m}$, 优选 $\leq 300\ \mu\text{m}$ 的粉末, 其中可通过能评价粒度分布的任何技术和 / 或设备, 例如筛分 (例如, ASTM C136-06), 测定所产生的粒度评价。

[0035] 优选地使用下述类型的研磨机: 研钵, 圆盘, 球磨机或刀磨机。这些类型的研磨机也可在随后的阶段中单独和彼此结合使用。可使用能筛分粉末且能分离微米部分的任何仪器。可使用具有或者钢或者尼龙网的人工或自动类型的筛子。对于自动筛分来说, 移动可以是或者三维或者旋转的。

[0036] 可或者干燥或者湿润地进行筛分操作。可使用的筛子例如是 Fritsch 的 Retsch 系列 AS400, ANALYSETTE 3PRO 和本领域技术人员选择使用的其他类。

[0037] 制备无序纳米多孔结晶形式的 s-PS 的方法使得第二步 b) 成为必要: 用共结晶剂处理无定形 s-PS, 这得到 s-PS 与结晶剂的共晶形式。

[0038] 在本说明书中定义了能在间同立构聚苯乙烯的无定形样品内引起共晶相形成的化合物为“共结晶剂”。共结晶剂选自无毒和 / 或无害的化合物组, 得到欧洲法规允许以供生产拟与食品接触的制品。

[0039] 该化合物必须满足下述特征:

[0040] A) 它一定不是间同立构聚苯乙烯的溶剂,即不能在低于 100℃ 的温度下热解这一聚合物;

[0041] B) 它必须具有小于 0.4nm 的分子体积,其中基于下式 $V_{\text{osp}}=M/(\rho N_a)$ 定义分子体积,其中 M 和 ρ 是它们的分子质量和密度,和 N_a 是阿伏伽德罗常数;

[0042] C) 它必须具有低酸度,和尤其酸常数 $\text{pK}_a > 16$;

[0043] D) 它必须具有低碱度,和尤其碱常数 $\text{pK}_b > 10$ 。

[0044] 本发明的共结晶剂的实例是乙酸乙酯,乙酸甲酯,乙酸正丙酯,乙酸异丙酯,乙酸丁酯,甲乙酮,2-戊酮,3-戊酮,苯甲酸甲酯,N-甲基吡咯烷酮。尤其优选的共结晶剂的实例是乙酸乙酯,乙酸甲酯和甲乙酮。共结晶剂和无定形 s-PS 之间接触可使得无定形 s-PS 必需浸渍在液体形式的共结晶剂内或者暴露该制品于共结晶剂的蒸汽下,以便无定形 s-PS 吸收共结晶剂。

[0045] 浸渍或接触时间定义为在无定形样品内完成共晶现象,即在聚合物和共结晶剂之间形成共晶相的最小时间,其特征在于结晶度为 5 至 50%。

[0046] 浸渍或接触时间还取决于待处理的无定形 s-PS 的物理形式。诸如微米尺寸的粉末或者根据塑料材料的加工技术,例如挤出,模塑,成膜和类似技术,由熔体获得的制品之类的物理形式要求不同的接触时间。

[0047] 在其中由熔融 s-PS 获得无定形 s-PS 的制品的情况下,根据制品的厚度,可通过这一制品的仅仅一层表面层,构成无定形 s-PS,其中就温度,压力和变形速度历史来说的硬化条件例如将形成无定形 s-PS。因此,通过随后用共结晶剂处理获得的无序的纳米多孔结晶形式也构成了相同制品的一层表面层。

[0048] 第三步 c) 除去共结晶剂和形成无序的纳米多孔结晶形式采用形成纳米多孔的 δ 或 ϵ 形式所使用的方法进行。

[0049] 特别地,在微细粉末和非常薄的薄膜情况下,可在特征在于低共结晶剂浓度的环境内,在有或无加热的情况下,进行之前吸附的共结晶剂的解吸。或者,可通过与形成纳米多孔 δ 或 ϵ 形式所使用的方法类似的超临界二氧化碳处理,进行共结晶剂的除去,正例如在 W02005/012402 和 W02008/023331 中描述的。也可通过用挥发性有机溶剂处理,进行共结晶剂的除去,所述挥发性有机溶剂能作为具有 s-PS 的共结晶相的临时客体,例如丙酮或甲乙酮,正例如在专利 EP387608 中描述的。

[0050] 正如所描述的,无序的纳米多孔结晶形式的间同立构聚苯乙烯显示出纳米尺寸的结晶空腔,和在这一情况下,起到吸收具有低分子量的分子(来自气相和液相二者)的功能,或者显示出含活性客体分子的结晶空腔,和在这一情况下,起到固定或缓慢地释放这些客体分子的功能。

[0051] 本发明还涉及硬质和挠性制品或产品,它包括本发明的无序纳米多孔结晶形式的间同立构聚苯乙烯。

[0052] 在本说明书中,术语“制品”和“产品”以基本上可互换的方式使用,且表示半成品或可直接由使用者使用的最终制品二者。

[0053] 这些制品或产品可完全或部分由无序纳米多孔结晶形式的间同立构聚苯乙烯构成,即它们可包括甚至仅仅部分的无序纳米多孔结晶形式的间同立构聚苯乙烯或者层,这使得在以上所述的意义上是活性的。

[0054] 根据一个实施方案,制品是由无序纳米多孔结晶形式的间同立构聚苯乙烯构成的单层膜。

[0055] 根据另一实施方案,制品是多层膜,其中一层或更多层由无序纳米多孔结晶形式的间同立构聚苯乙烯构成,和一层或更多层由另一聚合物材料,例如聚丙烯构成。多层膜可以是例如两层或三层膜,在此情况下,无序纳米多孔结晶形式的间同立构聚苯乙烯的薄膜置于另一聚合物材料的两层薄膜,例如两层聚丙烯之间。

[0056] 根据另一实施方案,制品包括由 α 型结晶 s-PS 构成的结构部分,和由无序纳米多孔结晶形式的 s-PS 构成的相同制品的表面层。如上所述,通过从熔融态中快速骤冷,获得这一形式,并且形成具有无定形 s-PS 表面层的 α 型产品。然后用能生成共结晶形式的 s-PS 的共结晶剂处理该表面层,其中通过除去共结晶剂,由所述共结晶形式的 s-PS 将获得无序纳米多孔的结晶形式。这导致获得含由 α 结晶形式的 s-PS 构成的内部结构部分和由无序纳米多孔结晶形式的 s-PS 构成的表面层的制品,于是获得前面定义的功能活性制品。

[0057] 根据进一步的实施方案,功能活性制品包括由通过在使得具有活性的产品部分上沉积 s-PS 粉末获得的无序纳米多孔结晶形式的间同立构聚苯乙烯制成的部分。

[0058] 本发明的另一方面因此由涂料组合物构成,所述涂料组合物包括在含前面定义的共结晶剂的介质内分散的无定形 s-PS 粉末,这一涂料组合物可用于生产沉积工艺。

[0059] 这一涂料组合物包括粒度小于 300 μm 的无定形形式的 s-PS 颗粒和由以上定义的共结晶剂构成的分散介质。在这一情况下,通过使无定形形式与结晶剂接触,获得无序的结晶形式。

[0060] 或者,涂料组合物包括粒度小于 300 μm 的无定形形式的 s-PS 颗粒和不是由共结晶剂构成的分散介质,例如醇或二元醇或水。在这一情况下,通过使在除去分散介质之后的产品上沉积的无定形形式之间接触和通过与以上定义的共结晶剂接触,获得无序的结晶形式。

[0061] 本发明的特别方面因此由涂料组合物构成,所述涂料组合物包括在选自乙酸乙酯,乙酸甲酯,甲乙酮中的分散介质内分散的平均粒度小于 150 μm 的无定形形式的 s-PS 颗粒。

[0062] 在基底上施加这一涂料组合物,随后除去分散介质 / 共结晶剂导致就地形成无序纳米多孔结晶形式的 s-PS。

[0063] 本发明进一步的方面是,部分由无序纳米多孔结晶形式的 s-PS 构成和部分由具有良好的水阻挡性能的常规聚合物,例如聚乙烯,和尤其全同立构聚丙烯,聚对苯二甲酸乙二酯,尼龙 6 和尼龙 6,6 构成的制品预料不到地显示出大得多地延长设备寿命的能力,不仅与由常规聚合物构成的制品相比,而且与由仅仅无序纳米多孔结晶形式的 s-PS 构成的制品相比。

[0064] 使用用于步骤 b) 的合适配方,获得 s-PS 的无序纳米多孔结晶相所使用的以上所述的三步法也可用于制备具有芳烃、抗菌剂,抗氧化剂的产品和 / 或药物产品。

[0065] 为了赋予产品芳烃、抗氧化剂、抗菌剂和 / 或药学性能,事实上对于共结晶剂来说,足够的是具有这些性能,和对于共结晶剂来说,仅仅在步骤 c) 中部分除去,从而维持基于 s-PS 的产品 0.1% 至 40wt% 的浓度。或者,具有芳烃、抗氧化剂、抗菌剂和 / 或药物性能的这些分子可以以 1%-50% 的浓度溶解在步骤 b) 所使用的 s-PS 的共结晶剂内。这些芳烃、

抗氧化剂、抗菌剂或药物化合物的特征在于分子体积小于 0.4nm^3 ，且必须能共结晶，即基于间同立构聚苯乙烯，以 5% 至 50wt% 的用量掺入到共结晶结构内。

[0066] 具有这些要求的化合物例如是香兰素和茴香脑（芳烃），丁基羟基茴香醚（抗氧化剂），乙醇和对羟基苯甲酸甲酯（抗微生物剂），麝香草酚和香芹酚（抗氧化剂和抗微生物剂），乙酰水杨酸（药物）。例如，在基底上沉积之前，具有至少一种这些活性的至少一种化合物可加入到含间同立构聚苯乙烯的分散体中。添加活性分子到基底上，通过操作，沉积涂层，从而防止其在该材料本体内分散可使得不需要将这些分子暴露于高的加工温度下，其中在所述高的加工温度下，它们也可遭受降解和 / 或失活的现象。

[0067] 根据本发明的另一方面，微米间同立构聚苯乙烯粉末的分散介质以 30-90wt%，优选 40-80wt%，甚至更优选 50-70wt% 的用量存在于涂料组合物内。

[0068] 本发明的涂料组合物除了包括在分散介质内分散的间同立构聚苯乙烯以外，还优选包括能粘附到待涂布的基底上的至少一种聚合物粘合剂。或者，不具有粘合剂的组合物可沉积在基底上，随后用含粘合剂的组合物涂布，以便形成能粘附到基底上的新涂层。

[0069] 可使用的聚合物粘合剂的类型是丙烯酸类聚合物，聚氨酯聚合物，聚氨酯-丙烯酸类聚合物，聚乙烯醇，聚乙烯吡咯烷酮，聚丙烯酰胺，聚乙烯基乙酰胺，纤维素聚合物，瓜尔胶。

[0070] 根据本发明的一个方面，聚合物粘合剂的存在量为 10-50wt%，优选 15-35wt%。

[0071] 对于下述发明来说，可使用的分散剂的类型是阴离子，阳离子和非离子表面活性剂。

[0072] 对于本发明来说，可使用的增稠剂的类型是纤维素衍生物（例如，羧甲基纤维素钠或羟甲基纤维素），改性纤维素衍生物，聚丙烯酸酯类，丙烯酸类聚合物，多元醇，聚氨酯聚合物，黄胶木属胶（xanthorrhoea gum）和瓜尔胶，有机粘土，蓖麻油衍生物，基于聚氧丙烯的蜡分散体，聚酰胺，聚硅氧烷等。

[0073] 为了获得功能活性制品，本发明的涂料组合物可施加到其上的基底可以是挠性基底或者硬质基底。

[0074] 可使用的基底的类型是纸张，木材，玻璃，合成聚合物，例如聚乙烯和乙烯的共聚物，全同立构聚丙烯和全同立构丙烯的共聚物，例如聚对苯二甲酸乙二酯和聚（乳酸），聚酰胺。所述基底可实现进行等离子处理或电晕处理。

[0075] 关于在本发明的方法和涂料组合物中 s-PS 颗粒的大小，可作为实例，定义下述类型的功能活性颗粒：

[0076] - 具有 $150-50\text{ }\mu\text{m}$ 的 s-PS 颗粒的不透明涂层：用于水果和花卉运输车辆的防水油布，过滤介质和膜；

[0077] - 具有 $50-10\text{ }\mu\text{m}$ 的 s-PS 颗粒的半-不透明或不透明涂层：用于包装水果和花卉的纸张与薄膜，水果袋，水果和植物生长用温室的覆盖物；

[0078] - 具有小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的 s-PS 颗粒的不透明或透明涂层：粘合剂胶带，水果和植物用标签。

[0079] 本发明的涂料组合物在工业实践中使用的配方的正常储存条件下稳定。

[0080] 根据本发明进一步的方面，涂料组合物除了包括微米 s-PS 粉末以外，还包括环境友好的分散剂，间同立构聚苯乙烯的非溶剂，和聚合物粘合剂，以及选自下述中的一种或更

多种：属于表面活性剂，乳化剂，消泡剂，分散剂，增稠剂和具有抗氧化剂或抗微生物剂活性的化合物组中的添加剂。

[0081] 如前所述，事实上，对于容器或包装配件来说，功能活性的包装要求使用相对于包装所行使的容纳和保护功能以外，还能行使额外的活性功能的至少一种材料。这些活性包装可行使其功能，例如通过除去非所需的挥发性物质或加速食品成熟和腐败的物质，或者通过固定或释放具有抗微生物和 / 或抗氧化剂性能的物质。

[0082] 关于加速降解的物质，已知乙烯和二氧化碳分子对水果和植物具有负面影响，从而减少其寿命。事实上，乙烯是通过植物和水果产生的或多或少量的一种植物荷尔蒙，以便加速并促进成熟工艺，这一方面使得产品可食用和美味，但另一方面会引起其熟化 (aging)。为了从含食品和花卉的包装中除去乙烯，使用本领域已知的试剂；设计这些，以吸收在包装内部的氛围中存在的乙烯，和因此能保持食品与花卉的新鲜度。已知通过吸收乙烯来保持这些产品新鲜所使用的大量的试剂。这些包括在氧化铝载体，金属氧化物，沸石，海泡石，方石英形式的粉化氧化硅、高锰酸盐，例如高锰酸钾上的活性炭，溴化碳，氯化银和氯化铝。

[0083] 具有抗氧化剂和 / 或抗微生物剂性能的物质通常以 10 倍加入到食品，其包装或其包装所使用的材料中。特别地，广泛使用的抗氧化剂物质例如是抗坏血酸和相关的盐，生育酚，没食子酸酯丁基羟基茴香醚 (BHA)，丁基羟基甲苯 (BHT)，乳酸，柠檬酸和酒石酸和相关的盐。广泛使用的抗微生物物质例如是抗坏血酸，苯甲酸，乙酸，丙酸和相关的盐，对羟基苯甲酸乙酯，对羟基苯甲酸丙酯和对羟基苯甲酸甲酯和相关的盐，二氧化硫，联苯，o- 苯基苯酚，亚硝酸钠，亚硝酸钾，硝酸钠和硝酸钾。还已知使用能除去非所需的挥发性化合物的抗微生物物质或抗氧化剂物质，例如不是由在包装食品，和更一般地有机物质中或者在生物医疗应用的包装产品和装置中使用的 s-PS 制成的聚合物薄膜内的添加剂。

[0084] 这些薄膜也市售。例如，为了从水果和植物中除去乙烯，由 Peakfresh Products Ltd 生产的薄膜 Peakfresh™，由 Grofit Plastics 生产的薄膜 Bio-Fresh 和由 Evert-Fresh Co. 生产的薄膜 Evert-Fresh 市售，所有这些在掺入粘土和沸石的聚乙烯内，或者由 Inpack Co. 生产的薄膜 Primavera，在掺入了 Oya- 石头的聚丙烯 (PP) 内。具有抗微生物活性的薄膜也市售，例如由 International Laminating Corporation 生产的薄膜 ILC Biolam™ (它掺入了 AgION™)，由 BASF Catalysts LLC 生产的薄膜 Aseptrol® (它掺入了二氧化氯) 和其他。

[0085] 附图简述

[0086] 本发明附带 11 幅附图，这些附图示出了：

[0087] - 图 1：s-PS 样品的 X- 射线衍射光谱 (CuK α)：(A) 工业生产的颗粒；(B) 通过研磨工业生产的颗粒获得的粉末；(C) 通过熔融工业生产的颗粒，接着快速骤冷获得的薄膜；

[0088] - 图 2：在基于 s-PS 的薄膜的 700-450 cm^{-1} 区域内的傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱：A- 无定形；B- 通过用乙酸乙酯处理无定形薄膜获得的共结晶；C- 具有无序纳米多孔结晶相的薄膜；D- 在吸收通过苹果产生的二氧化碳之后，具有无序纳米多孔结晶相的薄膜；

[0089] - 图 3：具有无序纳米多孔结晶相的 s-PS 样品的 X- 射线衍射光谱：A- 挤出膜；B- 来自挤塑的薄膜；C- 粉末；

[0090] - 图 4：实施例 10 中描述的表面涂层的衰减全反射比 (ATR) 红外光谱，所述表面涂

层含有麝香草酚作为间同立构聚苯乙烯的无序纳米多孔结晶相的客体分子。该光谱表明存在 3620 至 3325 cm^{-1} 的区域,其中存在麝香草酚的典型峰,和在 600 至 480 cm^{-1} 的区域,其中存在间同立构聚苯乙烯的共晶相的螺旋典型的峰;

[0091] - 图 5:实施例 13 的厚壁容器的 X- 射线衍射光谱 ($\text{CuK}\alpha$),它示出了 s-PS 的结晶相的典型反射;

[0092] - 图 6:实施例 13 中描述的厚壁容器表面在 650 至 500 cm^{-1} 的区域内的衰减全反射比 (ATR) 红外光谱:A- 用乙酸甲酯处理之前(无定形表面层);B- 在用乙酸甲酯处理之后;C- 在除去乙酸甲酯之后(无序的纳米多孔结晶相);

[0093] - 图 7:共挤出的 PE/s-PS 薄膜的 X- 射线衍射光谱 ($\text{CuK}\alpha$):(A) 用乙酸乙酯处理之前;(B) 在吸收并除去乙酸乙酯之后。在 $2\theta \approx 9.3^\circ$ 和 13.70° 处存在具有最大值的宽峰表明形成了无序的纳米多孔结晶相;

[0094] - 图 8:实施例 14 的共挤出的 PE/s-PS 薄膜在 2400 至 2200 cm^{-1} 和 650 至 450 cm^{-1} 的区域内的傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱:(A) 在吸收苹果释放的二氧化碳之前和 (B) 在吸收苹果释放的二氧化碳之后。在 2235 cm^{-1} 处出现的峰不仅表明吸收二氧化碳,而且表明二氧化碳分子以结晶相的“客体”形式掺入;

[0095] - 图 9:三层共挤出的 iPP/s-PS/iPP 薄膜的 X- 射线衍射光谱 ($\text{CuK}\alpha$):(A) 用乙酸乙酯处理之前;(B) 在吸收并除去乙酸乙酯之后。在 $2\theta \approx 9.5^\circ$ 处次出现具有最大值的宽峰表明形成了无序的纳米多孔结晶相;

[0096] - 图 10:在 (A) 由具有无序纳米多孔结晶相的 s-PS 制造的包装, (B) 三层 iPP/sPS/iPP 的包装, (C) i-PP 的包装中在 22 $^\circ\text{C}$ 下储存的菠菜叶的重量变化百分数,其中 s-PS 处于无序纳米多孔结晶相;

[0097] - 图 11:实施例 17 的三层共挤出的 iPP/sPS/iPP 薄膜,其中 s-PS 在具有茴香脑的共晶相内:在 1700 至 400 cm^{-1} 区域内的 FTIR(茴香脑峰用星号表示);B- 在 4° 至 35° 的 2θ 下的间距内的 X- 射线衍射光谱(在 $2\theta \approx 10^\circ$ 处为中心的共晶相峰)。

[0098] 以下描述了本发明的一些非限定性的阐明实施例。

实施例

[0099] A. 制备无定形 s-PS

[0100] 实施例 1

[0101] 使用颗粒形式的由 Dow Chemical Company 供应的商品名为 QUESTRA101 的间同立构聚苯乙烯,在图 1A 中示出了 X- 射线衍射图案。使用 Fritsch Pulverisette2 研钵粉碎研磨机,研磨聚合物 3 小时,将其降低为微粉,筛分所述微粉,回收低于 10 μm 的部分。所得粉末是无定形的,这通过图 1B 所示的 X- 射线衍射图案显示。为了比较,在图 1C 中示出了使用常规熔融工序,接着从熔融态中快速骤冷获得的无定形薄膜的衍射图案。

[0102] 实施例 2

[0103] 在三步研磨法中获得无定形 s-PS 粉末

[0104] 使用三步研磨法,将 10kg 根部对径 (base diameter) 为 3mm 和高度为 4mm 的 α 结晶形貌且粒料形式的间同立构聚苯乙烯降低为无定形粉末:第一步,导致粒料低温粉碎处理;第二步,导致由第一步获得的粉末通过低温粉碎体系;第三步,在环境温度下,在由

第二粉碎步骤获得的粉末上进行。

[0105] 在连续低温粉碎体系中,将 s-PS 粒料喂入到通过液氮冷却的螺旋输送机中。

[0106] 通过该螺旋输送机,冷却到液氮温度的粒料到达研磨装置,所述研磨装置由针磨机构成,且在其内降低成粉末,在升高的位置内定位的相同研磨机下方定位的袋内,在研磨机的出口处收集所述粉末。从研磨机中传输的 s-PS 粉末的温度为 -25 至 -45°C 。

[0107] 从两个随后的低温研磨步骤中获得的粉末仍然主要是结晶的,且结晶度水平基本上类似于起始材料,且由 60wt% 穿过 $150\text{ }\mu\text{m}$ 筛子,同时 98wt% 穿过 $315\text{ }\mu\text{m}$ 筛子的部分组成。

[0108] 可使用的 pin mill 的一些实例是:Contrarotor C30pin mill(CIMMA Ing. Morandotti SPA);DC2B pin mill(Manfredini&Schianchi);系列 MP pin mill(STM Impianti);等。

[0109] 将来自第一研磨步骤的粉末置于第二研磨步骤中,第二研磨步骤在环境温度下,使用连续操作的锤磨机进行。

[0110] 粉末在研磨机内的停留时间是可调节的。

[0111] 在这一第二研磨机的出口处收集的粉末对于大部分来说是无定形的,且由 95wt% 穿过 $63\text{ }\mu\text{m}$ 筛子的部分组成。

[0112] 可使用的锤磨机的一些实例是系列“PPS”微米化研磨机(CIMMA Ing. Morandotti SPA);P. I. G. 锤磨机(Manfredini&Schianchi); **Mikro Pulverizer®** 锤磨机(Hosokawa Micron Powder Systems);等。

[0113] 实施例 3

[0114] 在单一步骤的研磨工艺中获得无定形 s-PS 粉末

[0115] 使用单一步骤的研磨工艺,将 2.5kg 根部对径为 3mm 和高度为 4mm 的 α 结晶形貌且为粒料形式的间同立构聚苯乙烯降低为无定形粉末。

[0116] 将 s-PS 粒料喂入到在环境温度下且连续地操作的锤磨机中。

[0117] 在研磨机内粉末的停留时间可从每千克喂入的材料 15 分钟调节到 1 小时。

[0118] 在研磨机出口处收集的粉末对于大部分来说是无定形的,且由 8wt% 穿过 $100\text{ }\mu\text{m}$ 筛子,而 38wt% 穿过 $200\text{ }\mu\text{m}$ 筛子的部分组成。

[0119] 可使用的锤磨机的一些实例是系列“PPS”微米化研磨机(CIMMA Ing. Morandotti SPA);P. I. G. 锤磨机(Manfredini&Schianchi); **Mikro Pulverizer®** 锤磨机(Hosokawa Micron Powder Systems);等。

[0120] 实施例 4

[0121] 通过挤出工艺获得无定形形式的 s-PS 颗粒

[0122] 使用商业间同立构聚苯乙烯:QUESTRA101。

[0123] 通过挤出工艺和在水中快速骤冷熔体,将 3kg 通过 X-射线衍射测定的结晶度百分数为 45%、根部对径为 3mm 和高度为 4mm 的粒料形式的 α 结晶形貌的这一间同立构聚苯乙烯降低为具有无定形形貌的颗粒。

[0124] 形成无定形颗粒的工艺导致 α 型间同立构聚苯乙烯粒料喂入到由螺杆直径为 20mm 和旋转速度为 599rpm 的双螺杆挤出机构成的挤出体系中。所使用的流速等于 3kg/h,和熔体温度为 280 至 310°C 。在挤出机的出口处,直径为 1.5mm 的熔融线材快速浸渍在维持在环境温度(约 20°C)下的水浴内,从而获得这些线材的快速骤冷,然后通过

空气中切割,将其降低为颗粒,最终的颗粒的直径为约 1.5mm,且根据 X-射线衍射分析,证明是无定形的。可使用的挤出机的一些实例是 TM20LAB 和 TM30 双螺杆挤出机 (MARIS SPA);TSE20,TSE25,TSE35 双螺杆挤出机 (Brabender);MCM 双螺杆挤出机 (ICMA SAN GIORGIO);等。

[0125] B. 制备无序的纳米多孔晶体 S-PS

[0126] 实施例 5

[0127] 通过挤出获得具有无序纳米多孔结晶相的 s-PS 薄膜

[0128] 使用由 Dow Chemical 生产的商品名为 QUESTRA101 的以颗粒形式供应的间同立构聚苯乙烯。通过挤出工艺,采用 300℃ 的熔体温度,获得厚度为约 40 μm、完全无定形的薄膜。这些无定形薄膜显示出在图 1C 中显示的 X-射线衍射图案。通过在 25℃ 下,在乙酸乙酯内浸渍至少 5 分钟,和随后在 200atm 和 40℃ 下,通过超临界二氧化碳处理解吸 10 分钟,使通过挤出工艺获得的无定形薄膜结晶。获得乙酸乙酯含量小于 0.1wt% 的物质。

[0129] 通过与位于 571 和 502cm⁻¹ 处的结晶相的螺旋的振动模式有关的红外吸收峰强度的增加 (图 2),清楚地表明了吸收乙酸乙酯之后无定形样品的结晶工艺。在本发明实施例的薄膜情况下,在乙酸乙酯内浸渍 4 分钟之后,结晶过程完成 (图 2B),和根据基于红外吸收光谱分析的方法 (图 2C),在除去乙酸乙酯之后,观察所评价的结晶度为约 28%,正如以上提及的 Alburnia, Musto, Guerra 的工作中所述。

[0130] 在除去乙酸乙酯之后,薄膜的 X-射线衍射图案 (CuK α) 表明在 2θ (CuK α) 等于 9.3° 和 13.5° 处宽的反射 (图 3A)。特别地,在以 9.3° 为中心的峰的特征在于半高宽等于 2.5°。

[0131] 这些薄膜吸收二氧化碳,这例如通过在 15atm 和 40℃ 下暴露于二氧化碳之后获得的纳米多孔薄膜的红外光谱内存在的位于 658cm⁻¹ 处的吸收峰表示 (图 2D)。而且,在紧跟着 1 分钟空气解吸,达到平衡之后,在 1atm 和 25℃ 下,这些薄膜从浓度等于 50ppm 的水溶液中吸收 3.3wt%, 2-二氯乙烷和从气态乙烯中吸收 1.8wt% 乙烯。

[0132] 实施例 5A

[0133] 从熔体喷射中获得的具有无序纳米多孔结晶相的 s-PS 纤维

[0134] 使用由 Dow Chemical 生产的商品名为 QUESTRA101 的以颗粒形式供应的间同立构聚苯乙烯。通过熔体纺丝工艺,采用 310℃ 的熔体温度,通过使用具有直径为 0.200mm 的孔隙的喷丝头和当纺丝时 100 的拉伸比,获得厚度为约 20 μm,完全无定形的纤维。

[0135] 提供在 25℃ 下,在乙酸乙酯内浸渍 5 分钟,接着在 50℃ 下,通过在空气中解吸 1 小时,使通过熔体纺丝工艺获得的这种无定形纤维结晶。获得乙酸乙酯含量小于 0.1wt% 的物质。

[0136] 通过与位于 571 和 502cm⁻¹ 处结晶相的螺旋的振动模式有关的红外吸收峰的强度增加,清楚地表明了紧跟在吸收乙酸乙酯之后纤维的结晶工艺。

[0137] 在本发明实施例的纤维情况下,在除去乙酸乙酯之后,根据基于以上提及的红外吸收光谱分析的方法,观察所评价的结晶度在约 30% 下。

[0138] 在除去乙酸乙酯之后纤维的 X-射线衍射图案 (CuK α) 表明在 2θ (CuK α) 等于 9.3° 和 13.5° 处宽的反射,在以 9.3° 为中心的峰的特征在于半高宽等于 2.5°。

[0139] 一旦达到平衡,在 1atm 和 25℃ 下,这些纤维从浓度等于 50ppm 的水溶液中吸收大

于 3wt% 的 1, 2- 二氯乙烷, 和从气态乙烯中吸收 2wt% 乙烯。

[0140] 实施例 6

[0141] 由注塑获得的具有无序纳米多孔结晶相的 s-PS 片材

[0142] 使用由 Dow Chemical 生产的商品名为 QUESTRA101 的以颗粒形式供应的间同立构聚苯乙烯。通过注塑工艺, 采用等于 310°C 的熔体温度, 800bar 的熔体注射压力, 0.2s 的注射时间和等于 10°C 的模具温度, 获得完全无定形的厚度为约 0.14mm 的片材。这些无定形容器显示出类似于图 1C 所显示的 X- 射线衍射图案。

[0143] 通过在 25°C 下, 在乙酸乙酯内浸渍至少 6 分钟, 和随后在 200atm 和 40°C 下, 通过超临界二氧化碳处理, 解吸 20 分钟, 使通过注塑法获得的无定形片材结晶。也可通过用液体乙腈提取 20 分钟, 随后在 40°C 下处理 1 小时, 进行乙酸乙酯的除去。获得乙酸乙酯含量小于 0.1wt% 的物质。

[0144] 通过与位于 571 和 502cm⁻¹ 处结晶相螺旋的振动模式有关的红外吸收峰的强度增加, 且对应于在除去乙酸乙酯之后大致等于 27% 的评价的结晶度, 清楚地表明紧跟在吸收乙酸乙酯之后无定形样品的结晶过程。

[0145] 在除去乙酸乙酯之后, 片材的 X- 射线衍射图案 (CuK α) 表明在 2 θ (CuK α) 等于 9.1° 和 13.5° 处宽的反射 (图 3B)。特别地, 在以 9.1 为中心的峰的特征在于半高宽等于 2.6°。

[0146] 紧跟着在空气中解吸 1 分钟达到平衡之后, 在 1atm 和 25°C 下, 这些片材从浓度等于 50ppm 的水溶液中吸收 3.3wt% 1, 2- 二氯乙烷, 和从气态乙烯中吸收 2.0wt% 乙烯。

[0147] 实施例 7

[0148] 制备具有无序纳米多孔结晶相的 s-PS 粉末

[0149] 通过在 25°C 下, 在乙酸乙酯内浸渍至少 1 分钟, 和随后在 200atm 和 40°C 下, 通过超临界二氧化碳处理解吸 5 分钟, 使实施例 1 中获得的无定形粉末结晶。获得乙酸乙酯含量小于 0.1wt% 的物质。

[0150] 类似于图 2C 的那些, 通过与位于 571 和 502cm⁻¹ 处的结晶相的螺旋的振动模式有关的经 KBr 粒料获得的红外吸收峰的强度增加, 清楚地表明了紧跟在乙酸乙酯吸收之后无定形样品的结晶过程。

[0151] 在本发明实施例的粉末情况下, 在乙酸乙酯内浸渍 1 分钟之后, 结晶过程完成, 且对应于在除去乙酸乙酯之后大致等于 32% 的评价的结晶度。

[0152] 在除去乙酸乙酯之后, 粉末的 X- 射线衍射图案 (CuK α) 表明在 2 θ (CuK α) 等于 9.0° 和 13.5° 处宽的反射 (图 3C)。特别地, 在以 9.0 为中心的峰的特征在于半高宽等于 2.7°。

[0153] 这些粉末从浓度等于 50ppm 的水溶液中吸收 3.3wt% 1, 2- 二氯乙烷。

[0154] C. 在无序纳米多孔的结晶形式的 S-PS 中生产制品

[0155] 实施例 8

[0156] 制备涂布的 PP 薄膜

[0157] 在环境温度下, 用乙酸乙酯和商品名为 ACRIS R04 的树脂分散如实施例 1 所述, 通过研磨获得的无定形粉末 2 小时, 所述树脂本身由丙烯酸和甲基丙烯酸的酯的聚合物在乙酸乙酯内的 40wt% 溶液构成。制备悬浮液所使用的各种组分的重量比分别等于 50% 乙酸乙

酯, 33%ACRIS R04 和 17% 降低为粉末的间同立构聚苯乙烯。

[0158] 将如此制备的分散体用作在厚度等于 50 μm 的全同立构聚丙烯薄膜上制备湿膜厚度等于 24 μm 的表面涂层的组合物。使用薄膜铺涂器, 在聚丙烯薄膜上沉积湿膜。紧跟在除去挥发性分散介质 (乙酸乙酯) 之后所得表面涂层含有约 56% 纳米多孔形式的 s-PS 和 44% 粘合剂。

[0159] 类似于图 2C 所示的那些, 保护涂层的傅里叶变换红外 (FTIR) 吸收谱表明存在例如位于 571 和 502 cm^{-1} 处螺旋构象典型的、无定形结晶形式典型的且不存在于起始无定形样品内的吸收峰。

[0160] 紧跟着在大气压下吸收乙烯 1 天, 所得表面涂层能吸收约 1.2% 乙烯, 和在大气压下吸收二氧化碳 1 天之后, 吸收约 0.6% 二氧化碳。

[0161] 实施例 9

[0162] 制备涂布的 PP 薄膜

[0163] 在环境温度下, 基于分别等于 50% 水, 33% 树脂和 17% 聚合物的重量比, 用水和基于聚氨酯的树脂分散根据实施例 7 中描述的工序制备的含无序纳米多孔结晶相的粉末 2 小时。

[0164] 使用薄膜铺涂器, 将所制备的油漆用作组合物, 在厚度等于 50 μm 的全同立构聚丙烯薄膜上制备湿膜厚度等于 12 μm 的表面涂层。紧跟在除去挥发性分散介质 (水) 之后, 所得表面涂层含有约 34% 纳米多孔形式的 s-PS 和 66% 粘合剂。

[0165] 紧跟着在大气压下吸收乙烯 1 天, 所得表面涂层能吸收约 1.2% 乙烯, 和在大气压下吸收二氧化碳 1 天之后, 吸收约 0.6% 二氧化碳。

[0166] 实施例 10

[0167] 制备涂布的 PP 薄膜

[0168] 在环境温度下, 用含 10% 麝香草酚的乙酸乙酯和商品名为 ACRIS R04 的树脂分散如实施例 1 所述通过研磨制备的无定形粉末 2 小时, 所述树脂本身由丙烯酸和甲基丙烯酸的酯的聚合物在乙酸乙酯内的 40wt% 溶液构成。麝香草酚是显示出分子体积等于 0.25 nm^3 的具有抗微生物活性的分子化合物。

[0169] 制备悬浮液所使用的各种组分的重量比分别是 45% 乙酸乙酯, 33%ACRIS R04, 17% 降低为粉末的间同立构聚苯乙烯和 5% 麝香草酚。

[0170] 使用薄膜铺涂器, 将如此制备的油漆用作组合物, 在厚度等于 50 μm 的全同立构聚丙烯薄膜上制备具有湿膜厚度等于 12 μm 的表面涂层。紧跟在除去挥发性分散介质 (乙酸乙酯) 之后, 所得表面涂层含有约 62% 纳米多孔形式的 s-PS 和 38% 粘合剂。

[0171] 图 4A-a' 和图 4B-b' 所示的保护涂层的傅里叶变换红外 (FTIR) 吸收光谱清楚地表明存在例如位于 571 和 503 cm^{-1} (图 4B-b') 处螺旋构象典型的、结晶形式典型的且不存在于起始无定形样品内的吸收峰。在 3620 至 3325 cm^{-1} 之间的光谱区表明位于 3534 cm^{-1} 处的麝香草酚的 OH 拉伸 (图 4A-a'), 即在对应于麝香草酚分子的位置内, 所述麝香草酚分子是共结晶相的客体分子, 而不是在无定形相内分散。

[0172] 实施例 11

[0173] 制备涂布的 PP 薄膜

[0174] 在环境温度下, 用含 8% 丁基羟基茴香醚 (BHA) 的乙酸乙酯和商品名为 ACRIS R04

的树脂分散如实施例 1 所述通过研磨制备的无定形粉末 2 小时,所述树脂本身由丙烯酸和甲基丙烯酸的酯的聚合物在乙酸乙酯内的 40wt% 溶液构成。BHA 是显示出分子体积等于 0.3nm^3 的具有抗氧化剂活性的分子化合物。制备悬浮液所使用的各种组分的重量比分别是 46% 乙酸乙酯, 33%ACRIS R04, 17% 降低为粉末的间同立构聚苯乙烯和 4%BHA。

[0175] 使用薄膜铺涂器,将如此制备的油漆用作组合物,在厚度等于 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的全同立构聚丙烯薄膜上制备具有湿膜厚度等于 $12\text{ }\mu\text{m}$ 的表面涂层。紧跟在除去挥发性分散介质(乙酸乙酯)之后,所得表面涂层含有约 60% 共结晶形式的 s-PS 和 40% 粘合剂。

[0176] 图 4A-a'' 和图 4B-b'' 所示的保护涂层的傅里叶变换红外 (FTIR) 吸收光谱清楚地表明存在例如位于 571 和 503cm^{-1} (图 4B-b'') 处螺旋构象典型的、纳米多孔结晶形式典型的且不存在于起始无定形样品内的吸收峰。在 3620 至 3325cm^{-1} 之间的光谱区表明位于 3546cm^{-1} 处的 BHA 的 OH 拉伸 (图 4A-a''), 即在对应于 BHA 分子的位置内,所述 BHA 分子是共结晶相的客体分子,而不是在无定形相内分散。

[0177] 实施例 12

[0178] 在环境温度下,分别使用重量比等于 50% 的水, 33% 的树脂和 17% 的聚合物,用水和基于聚氨酯的树脂分散如实施例 1 所述通过研磨制备的无定形粉末 2 小时。

[0179] 使用薄膜铺涂器,将如此制备的分散体用作组合物,在厚度等于 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的全同立构聚丙烯薄膜上制备具有湿膜厚度等于 $24\text{ }\mu\text{m}$ 的湿膜。紧跟在除去挥发性分散介质(水)之后,所得表面涂层含有约 34% 纳米多孔形式的 s-PS 和 66% 粘合剂。紧跟在除去挥发性分散介质之后,对所得涂层进行用乙酸乙酯处理 5 分钟的持续时间。

[0180] 保护涂层的傅里叶变换红外 (FTIR) 吸收光谱清楚地表明存在例如位于 571 和 503cm^{-1} 处螺旋构象典型的、纳米多孔结晶形式典型的且不存在于起始无定形样品内的吸收峰。

[0181] 紧跟着在大气压下吸收乙烯 1 天,所得表面涂层能吸收约 1.2% 乙烯,和在大气压下吸收二氧化碳 1 天之后,吸收约 0.6% 二氧化碳。

[0182] 实施例 13

[0183] 注塑厚壁容器

[0184] 使用与实施例 1 相同的间同立构聚苯乙烯。通过注塑工艺,采用 330°C 的熔体温度,等于 800bar 的容器注射压力,等于 0.3s 的注塑时间,和等于 30°C 的模具温度,获得厚度为约 2.0mm 的在一侧开放的平行六面体形状的容器。这些容器的特征在于存在结晶相,这通过在图 5 所示的 X-射线衍射图案中在 2θ (CuK α) 等于 6.7° , 7.8° , 11.7° , 13.6° 和 20.4° 处的峰来显示。这一相的重量分数为约等于 30%。

[0185] 通过注塑工艺获得的半晶容器显示出其中聚合物完全无定形的表面积,在内表面和外表面二者上,与例如通过衰减全反射比 (ATR) 红外测量 (图 6A) 显示的一样。

[0186] 使用光学显微镜,在 20X 目镜下的测量表明特征在于较大的透明度的这些无定形的表面积显示出等于约 0.10mm 的厚度。

[0187] 紧跟在暴露于乙酸甲酯蒸汽下之后,在 25°C 下,使构成无定形聚合物的这些表面厚度结晶至少 6 分钟。通过与结晶相的螺旋的振动模式有关的红外吸收峰,例如位于 572cm^{-1} 处的峰 (图 6B) 的强度增加,清楚地表明了紧跟在吸收乙酸甲酯之后无定形外表面的结晶过程。在随后通过用液体乙腈提取乙酸甲酯解吸 20 分钟,和随后在 40°C 下处理 1 小

时之后,获得通过无序纳米多孔结晶形式的 s-PS 构成的乙酸乙酯含量小于 0.1wt% 且结晶度等于约 25%(图 6C)的物质。

[0188] 实施例 14

[0189] 两层共挤出薄膜

[0190] 使用与实施例 1 相同的聚合物,和由 Exxon Mobil 生产的线性低密度聚乙烯 m-LLDPE Exceed3598。通过膜泡挤出工艺,针对 mLLDPE 使用 190℃的熔体温度和针对 s-PS 使用 290℃的熔体温度,获得由厚度为约 25 μm 的 mLLDPE 层和厚度为约 15 μm 的层构成的耦合膜。模头处的头温设定为 250℃。使用等于 2.5 的 BUR(吹胀比)和等于 8 的 DR(拉伸比),获得膜泡。使用基于由 Equistar Chemicals LP 命名为 Plexar PX6002 的马来酸酐接枝的聚丙烯的衔接层,改进各层之间的粘合性。

[0191] 在这两层薄膜中,基于 s-PS 的层完全无定形,这通过 X-射线衍射图案显示,所述图案示出了在 s-PS 的典型的无定形光晕上叠加的 mLLDPE 的结晶峰(图 7A)。

[0192] 紧跟在 25℃下,在乙酸甲酯内浸渍至少 5 分钟,和随后在 50℃下,在空气中解析 6 小时之后,使基于间同立构聚苯乙烯的层结晶。获得乙酸甲酯含量小于 0.1wt% 的薄膜。

[0193] 在除去乙酸甲酯之后的 X-射线衍射图案($\text{CuK}\alpha$)表明除了 PE 结晶峰以外,还显示出在 2θ ($\text{CuK}\alpha$) 等于 9.3° 和 13.7° 处的两个宽衍射峰(图 7B),和因此基于 s-PS 的层显示出无序的纳米多孔结晶相。

[0194] 在密闭的容器内,将所得两层 PE/sPS 薄膜和构成这一两层薄膜的 PE 薄膜暴露于苹果释放的二氧化碳下 1 天。在暴露于苹果下之后的两层薄膜的红外光谱显示出二氧化碳吸收峰,和尤其在 2335cm^{-1} 处的峰,这一峰表明该气体被夹带在结晶相(图 8B)内。对于暴露于相同苹果下的 PE 样品来说,这一峰不存在。

[0195] 实施例 15

[0196] 三层共挤出的薄膜

[0197] 使用与实施例 1 相同的间同立构聚苯乙烯和由 LyondellBasell 生产的全同立构聚丙烯 MOPLen PP310D。通过膜泡挤出工艺,针对 PP 使用 190℃的熔体温度,和针对 s-PS,使用 290℃的温度,获得由厚度为约 20 μm 的两层 i-PP 外层和厚度为约 13 μm 的一层 s-PS 内层构成的三层薄膜。模头处的头温设定为 250℃。使用等于 2.5 的 BUR(吹胀比)和等于 8 的 DR(拉伸比),获得膜泡。使用基于由 Equistar Chemicals LP 命名为 Plexar PX6002 的马来酸酐接枝的聚丙烯的衔接层,改进各层之间的粘合性。

[0198] 在这些三层薄膜中,基于 s-PS 的层完全无定形,这通过 X-射线衍射图案显示,所述图案示出了在 s-PS 的典型的无定形光晕上叠加的 i-PP 的 α 相的结晶(图 9A) 峰。

[0199] 紧跟在 25℃下,在暴露于乙酸甲酯蒸汽下至少 2 分钟,和随后通过单独热处理(在 50℃下 10 小时)解吸之后,使基于间同立构聚苯乙烯的层结晶。获得乙酸甲酯含量小于 0.1wt% 的薄膜。类似于图 2 所示的那些,通过 FTIR 测量,容易地示出了在螺旋晶体形式内出现结晶。

[0200] 在除去乙酸乙酯之后,多层薄膜的 X-射线衍射图案($\text{CuK}\alpha$)表明在小于 12° 的 2θ ($\text{CuK}\alpha$) 区域内,在约 9.5° 处为中心仅仅一个宽的峰(图 9B),这表明基于 s-PS 的层显示出无序的纳米多孔结晶相。

[0201] 采用三层 iPP/sPS/iPP 和 iPP 薄膜,在菠菜叶上进行包装试验。在三层包装的情

况下,通过延长至少 50% 的时间,观察尤其以颜色变暗的形式表达的菠菜叶的劣化。

[0202] 在包装中三层薄膜的行为甚至比基于仅仅纳米多孔 s-PS 的薄膜更加有效。事实上,除了除去乙烯和二氧化碳以外,基于纳米多孔 s-PS 的包装引起植物快速干燥(图 10A),因为蒸汽形式的水分子容易穿过它们。相反,基于三层 iPP/sPS/iPP 薄膜的包装甚至在数天之后保持湿度含量且变化小于 12wt%(图 10B),且在包装内没有观察到液体形式的劣化水的存在。为了比较,图 10C 还表明基于仅生物取向的 i-PP 的包装的重量损失,它甚至低于基于三层薄膜的包装。然而,在基于 i-PP 的包装(它具有低的透水性水平)的情况下,在 14 天之后,存在劣化水量,且重量为叶子起始重量的至少 85%。

[0203] 实施例 16

[0204] 三层共挤出的薄膜

[0205] 使用与实施例 1 相同的间同立构聚苯乙烯和由 LyondellBasell 生产的全同立构聚丙烯 MOPLen PP310D。通过膜泡挤出工艺,针对 PP,使用 190℃ 的熔体温度,和针对 s-PS,使用 290℃ 的熔体温度,获得由厚度为约 20 μm 的两层 i-PP 外层和由厚度为约 13 μm 的一层 s-PS 内层构成的三层薄膜。在模头处的头温设定为 250℃。使用等于 2.5 的 BUR(吹胀比)和等于 8 的 DR(拉伸比),获得膜泡。使用由 Equistar Chemicals LP 命名为 Plexar PX6002 的马来酸酐接枝的聚丙烯,改进各层之间的粘合性。通过以 5wt% 的百分数与 PP 干混,混合这一聚合物。

[0206] 实施例 17

[0207] 含有具有茴香脑的共结晶相的共挤出薄膜

[0208] 用在丙酮内的浓度为 20wt% 的茴香脑,处理根据实施例 15 中描述的工序制备的三层共挤出薄膜。在环境温度下解吸 1 小时之后,样品含有用量等于 6wt% 的茴香脑,这通过茴香脑的特征性的典型红外吸收峰来显示,这在图 11A 中用星号表示,并精确地在位置 1608, 1510, 1247, 819, 768 cm^{-1} 处。在图 11B 中,在茴香脑吸收之后三层薄膜的 X-射线衍射光谱表明在 10° 处存在峰,表明无序的纳米多孔结晶相 wa 转变为具有茴香脑的 s-PS 的共结晶相。

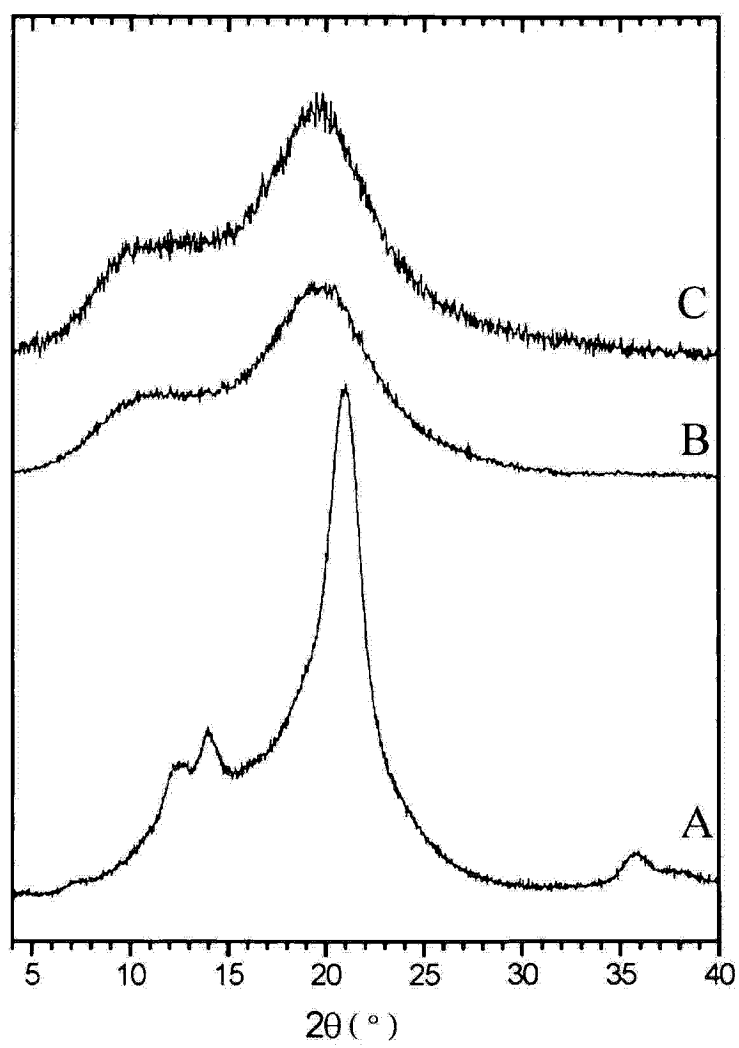


图 1

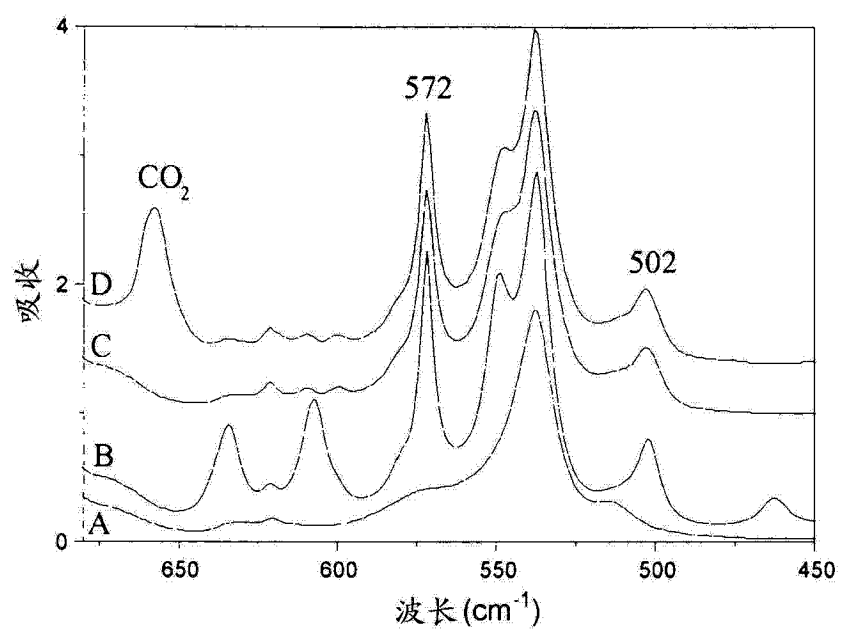


图 2

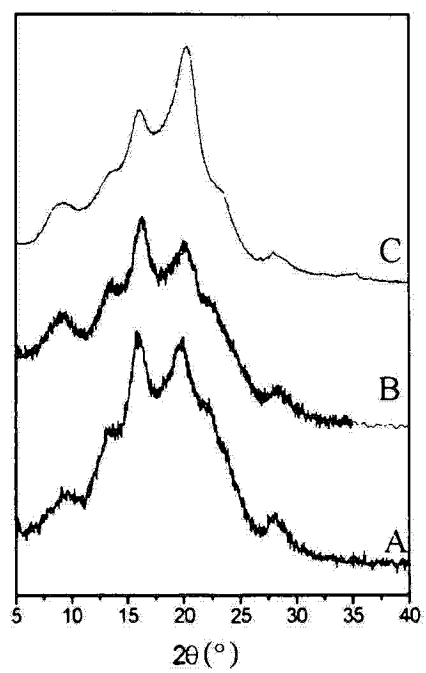


图 3

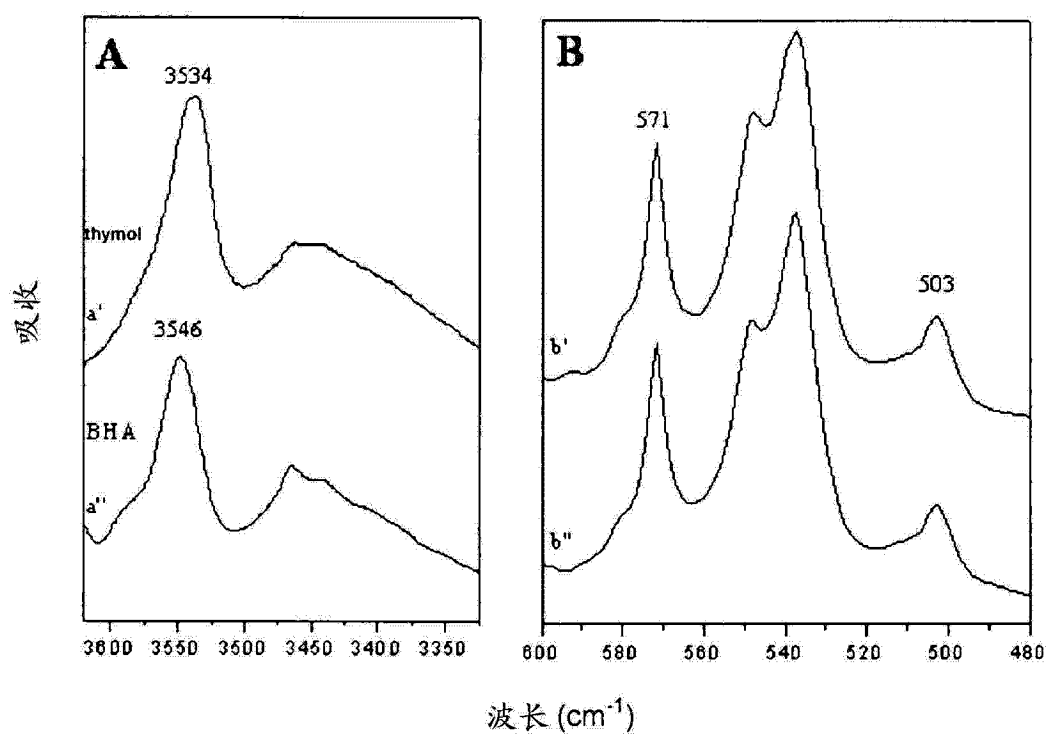


图 4

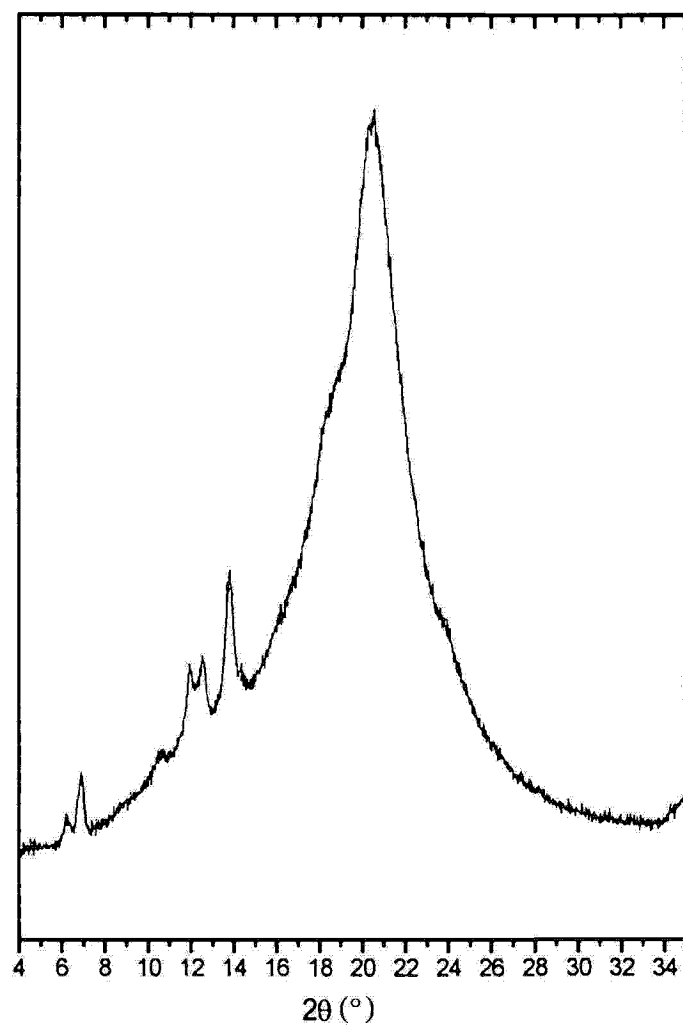


图 5

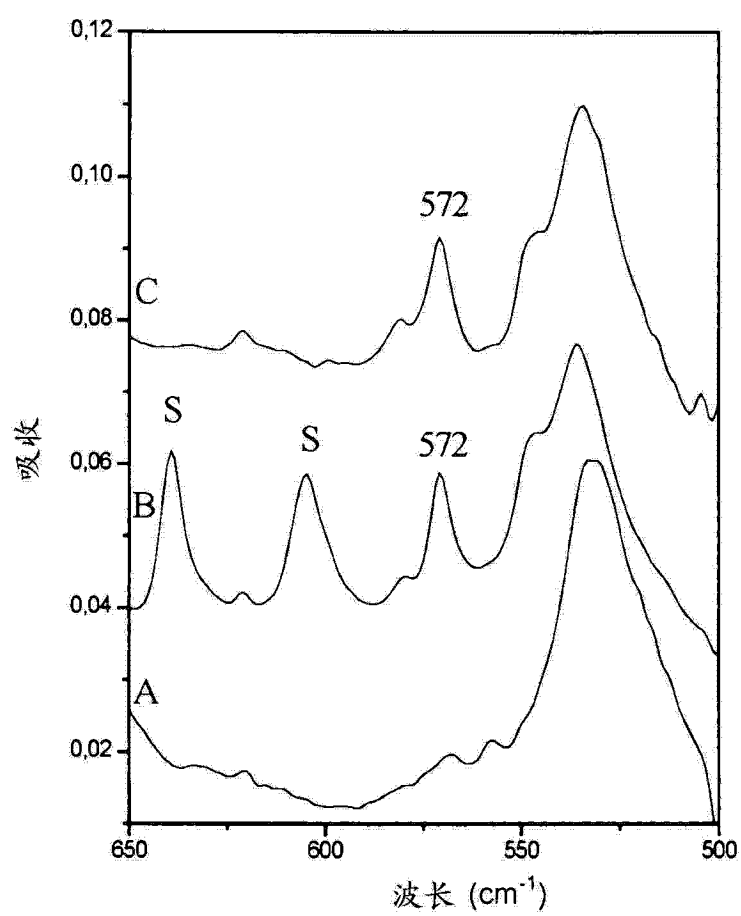


图 6

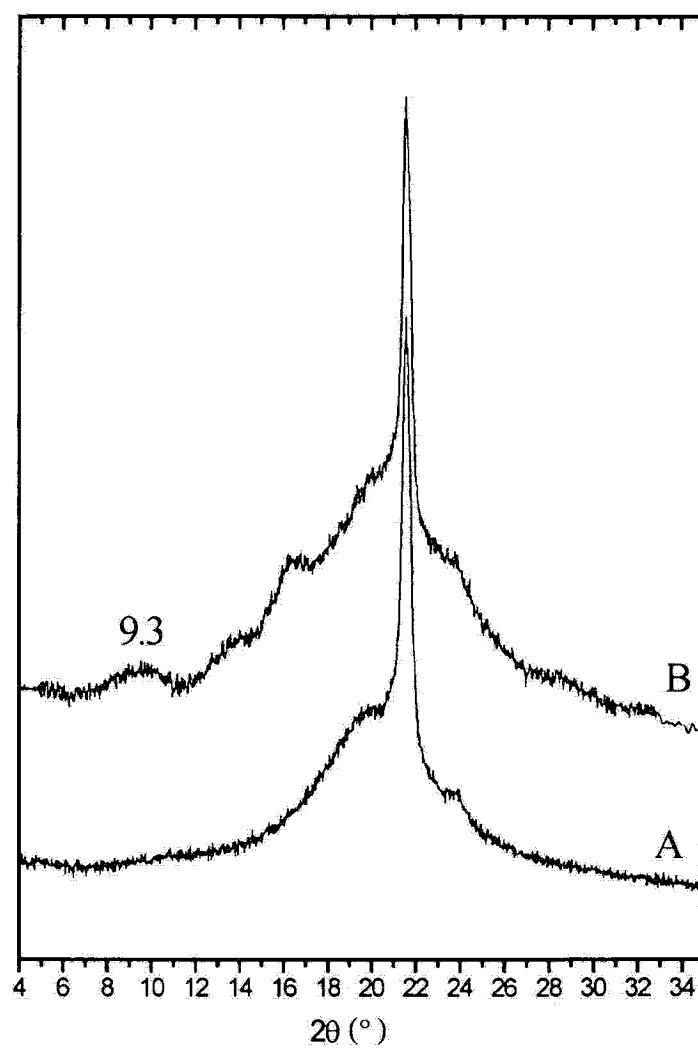


图 7

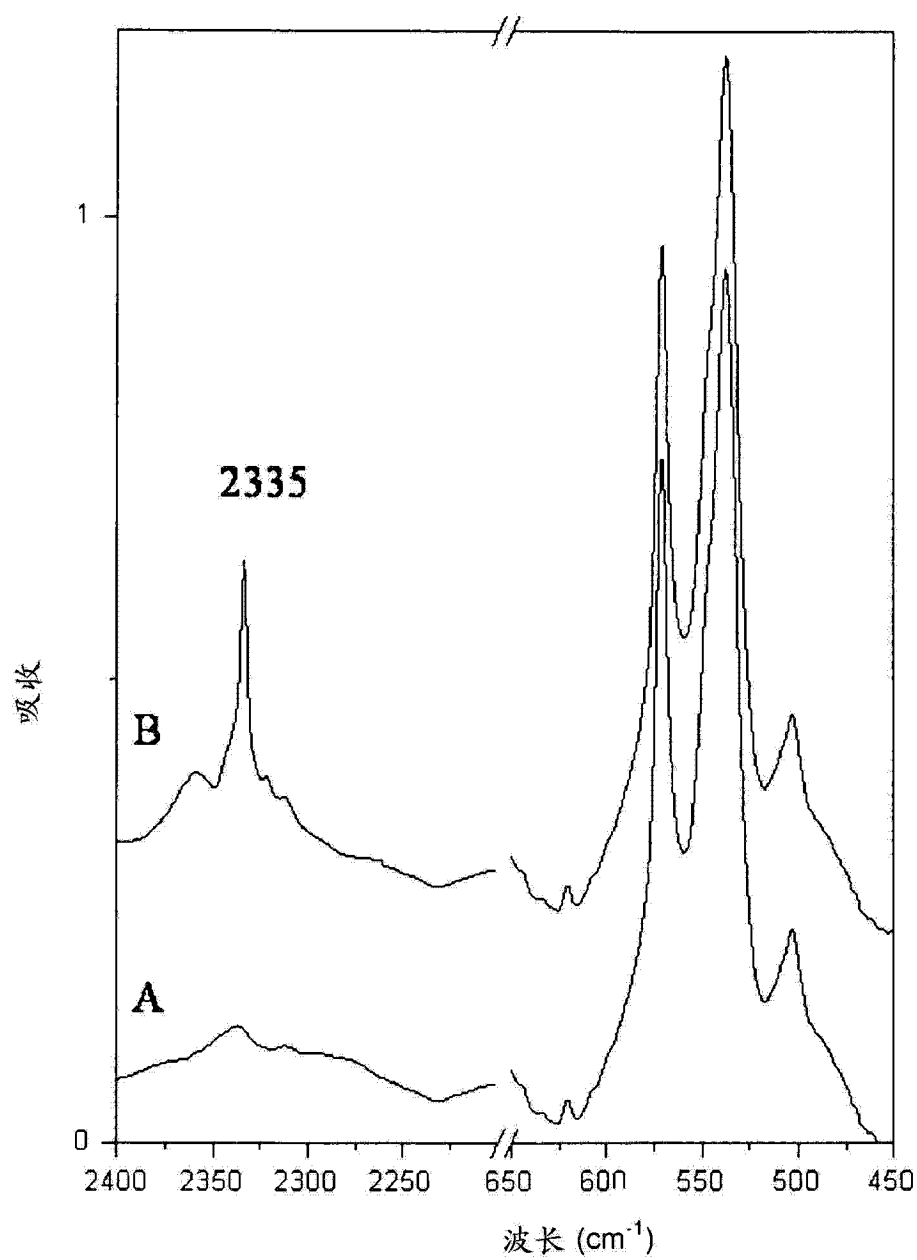


图 8

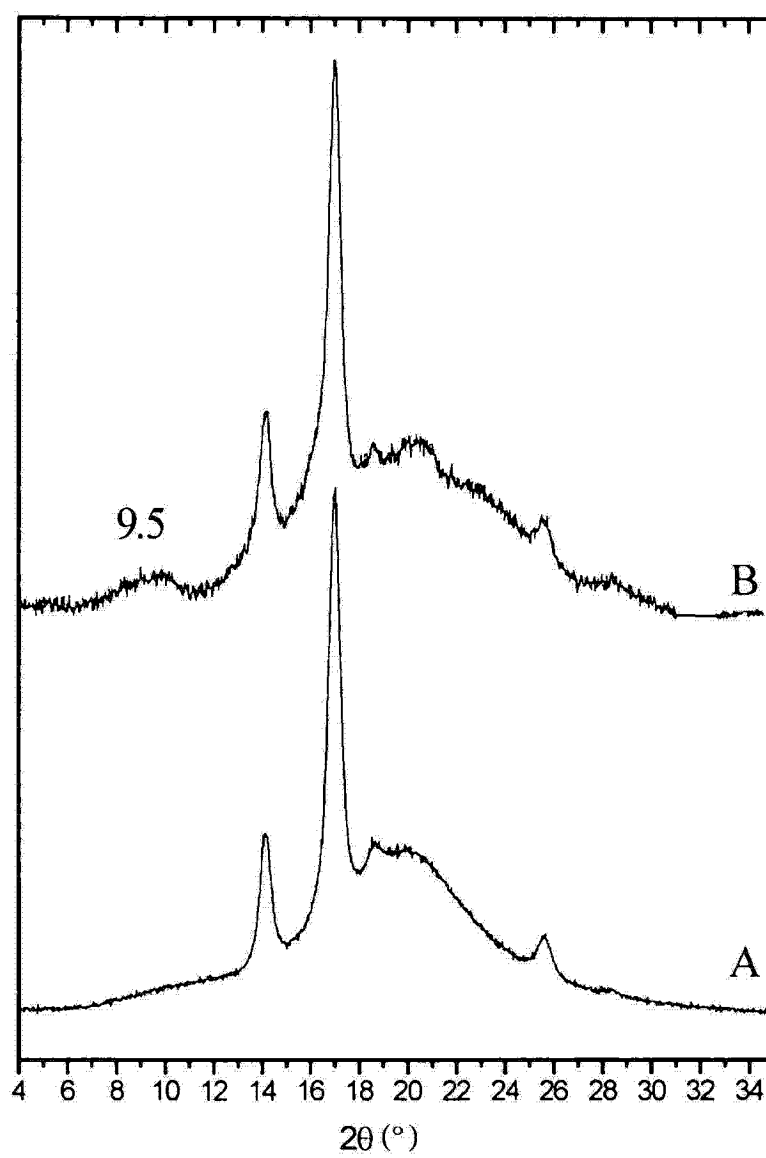


图 9

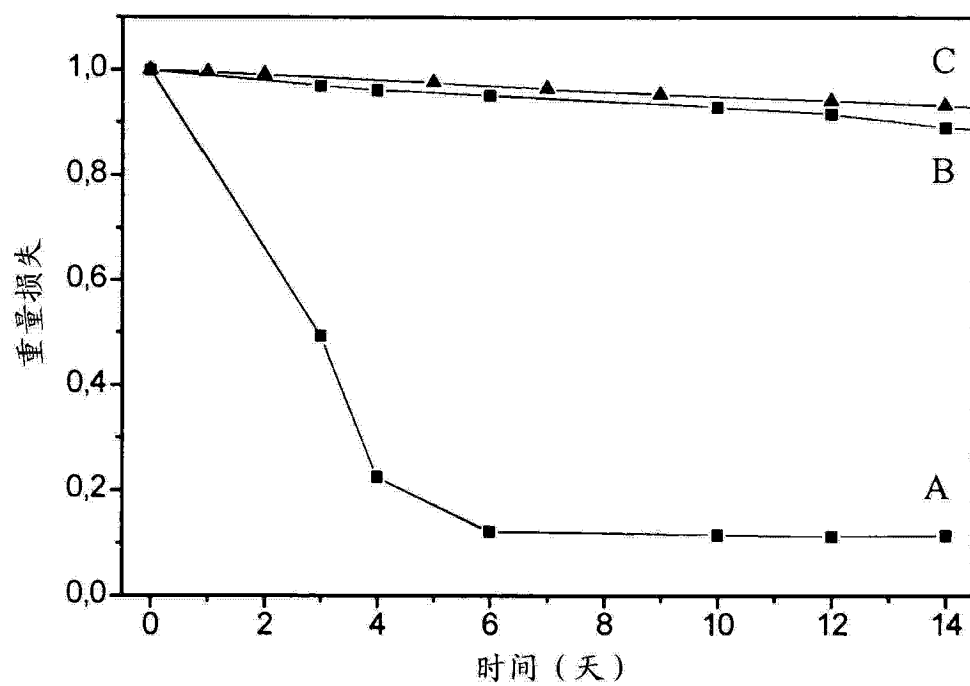


图 10

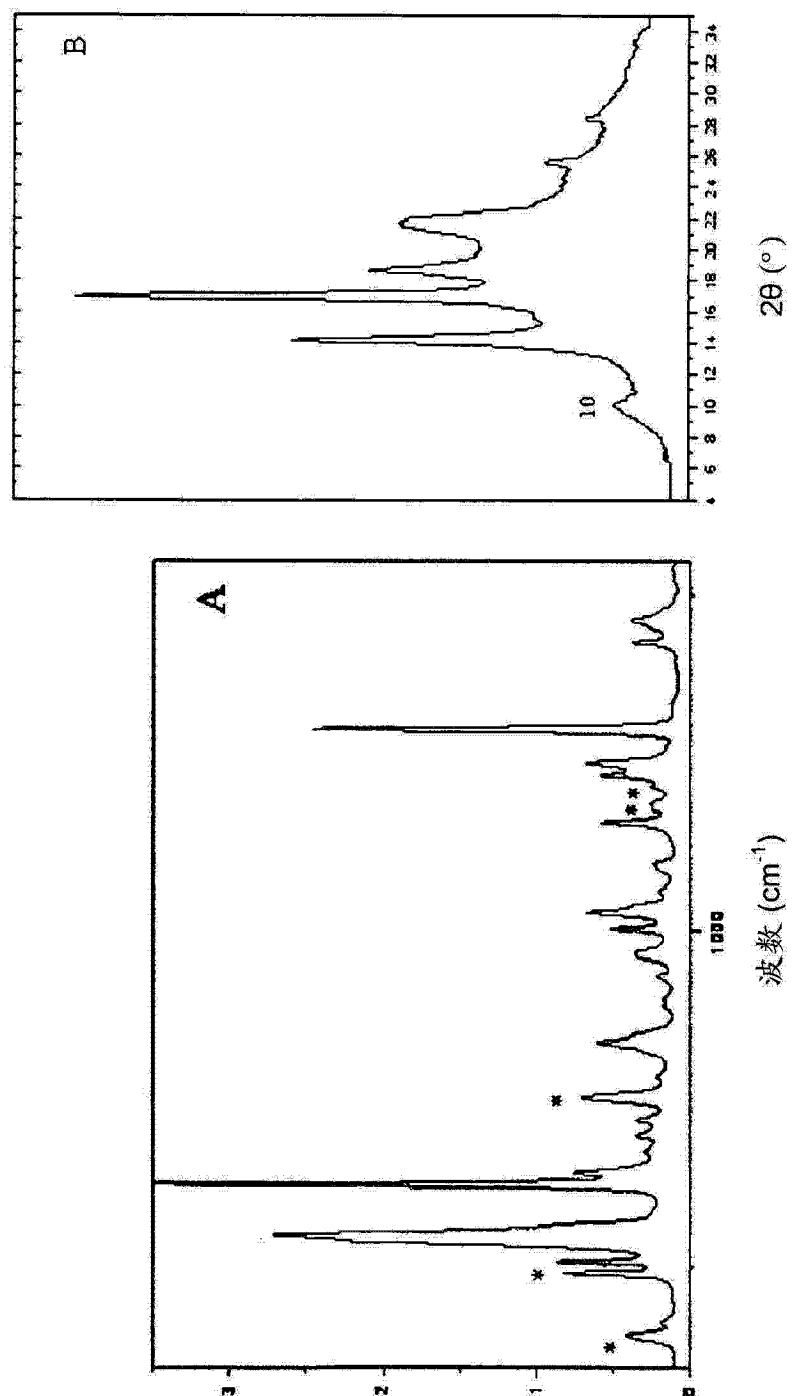


图 11