

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-541024

(P2009-541024A)

(43) 公表日 平成21年11月26日(2009.11.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B01D 53/86 (2006.01)	B01D 53/36 Z A B J	3E035
B01J 20/18 (2006.01)	B01J 20/18 D	4C080
A61L 9/00 (2006.01)	A61L 9/00 C	4D004
A61L 9/01 (2006.01)	A61L 9/01 B	4D048
C02F 1/28 (2006.01)	C02F 1/28 E	4D059
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-515822 (P2009-515822)
 (86) (22) 出願日 平成19年6月11日 (2007.6.11)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年2月16日 (2009.2.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/055689
 (87) 国際公開番号 W02007/147744
 (87) 国際公開日 平成19年12月27日 (2007.12.27)
 (31) 優先権主張番号 06115701.2
 (32) 優先日 平成18年6月20日 (2006.6.20)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテッド
 Ciba Holding Inc.
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100068618
 弁理士 粁 経夫
 (74) 代理人 100104145
 弁理士 宮崎 嘉夫
 (74) 代理人 100104385
 弁理士 加藤 勉
 (74) 代理人 100156889
 弁理士 小山 京子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属交換されたチタンゼオライトを用いる生物資源からエテンを除去する方法。

(57) 【要約】

【課題】 金属交換されたチタンゼオライトを用いる生物資源からエテンを除去する方法の提供。

【解決手段】 本発明は、金属イオン交換されたチタンゼオライトを用いる生物資源からエテンを除去するための方法に関する。本発明の更なる観点は、これらのゼオライトを含むポリマー組成物、効果的なエテン除去添加剤としてのそれらの使用及び該改質されたチタンゼオライト自身である。

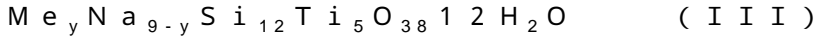
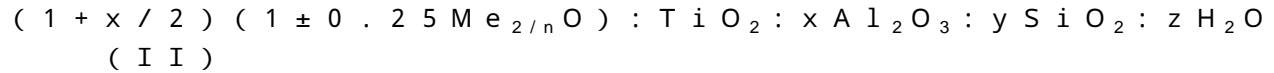
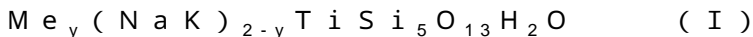
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガス雰囲気からエテンを除去するための方法であって、

Cu (I I) 又は Ag (I) イオンでアルカリ金属イオンが部分的に置換された、式 (I)、(I I) 又は (I I I)



(式中、Me は Ag (I) 又は Cu (I I) を表し、Ag (I) の場合、n は 1 を表し、Cu (I I) の場合、n は 2 を表し；

x は 0 . 5 ないし 5 の数を表し、

y は 0 . 5 ないし 5 の数を表し、及び

z は 0 . 5 ないし 3 0 の数を表す。) で表される多孔質チタンゼオライトを、少なくとも部分的にエテンを含むガス雰囲気と接触させること、及び

該多孔質チタンゼオライトにエテンを吸収させること

を含む方法。

【請求項 2】

エテンを含む式 (I)、(I I) 又は (I I I) で表される多孔質チタンゼオライトが化学線に曝露される請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記エテンが果物、花又は野菜の貯蔵中に発生したものである請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記式 (I)、(I I) 又は (I I I) で表される多孔質チタンゼオライトが天然又は合成ポリマー材料中に配合されているところの請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記天然又は合成ポリマー材料が、セルロース、ポリオレフィン、ポリスチレン又はポリエステルである請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

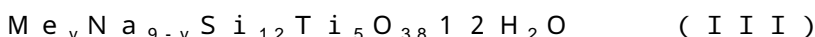
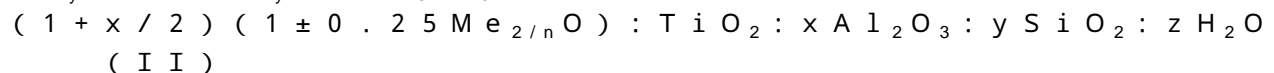
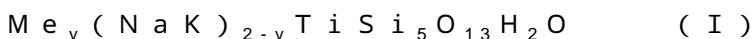
前記天然又は合成ポリマー材料が、果物、花又は野菜の包装材料である請求項 4 記載の方法。

【請求項 7】

前記式 (I)、(I I) 又は (I I I) で表される多孔質チタンゼオライトが、前記天然又は合成ポリマー材料の質量に基づき 0 . 0 0 1 ないし 1 0 % の量で存在する請求項 4 記載の方法。

【請求項 8】

Cu (I I) 又は Ag (I) イオンでアルカリ金属イオンが部分的に置換された、式 (I)、(I I) 又は (I I I)



(式中、Me は Ag (I) 又は Cu (I I) を表し、Ag (I) の場合、n は 1 を表し、Cu (I I) の場合、n は 2 を表し；

x は 0 . 5 ないし 5 の数を表し、

y は 0 . 5 ないし 5 の数を表し、及び

z は 0 . 5 ないし 3 0 の数を表す。) で表される多孔質チタンゼオライト及び天然又は合成ポリマーを含む組成物。

【請求項 9】

ガス雰囲気中のエテンを除去するための、Cu (I I) 又は Ag (I) イオンでアルカリ

10

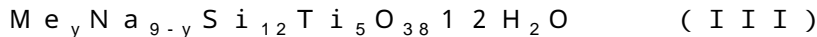
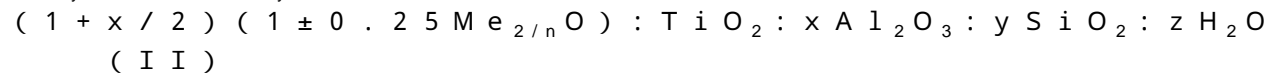
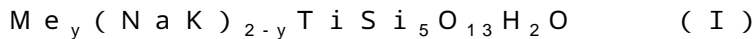
20

30

40

50

金属イオンが部分的に置換された、式 (I)、(I I) 又は (I I I)



(式中、M e は A g (I) 又は C u (I I) を表し、A g (I) の場合、n は 1 を表し、C u (I I) の場合、n は 2 を表し；

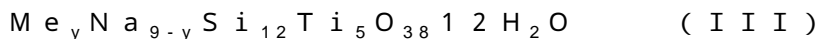
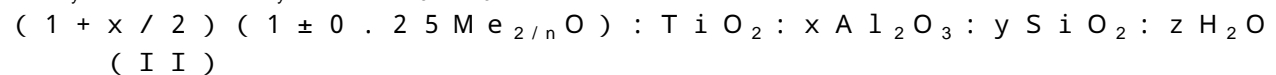
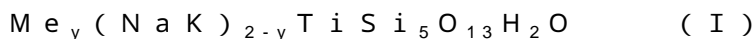
x は 0 . 5 ないし 5 の数を表し、

y は 0 . 5 ないし 5 の数を表し、及び

z は 0 . 5 ないし 3 0 の数を表す。) で表される多孔質チタンゼオライトの使用。 10

【請求項 1 0】

C u (I I) 又は A g (I) イオンでアルカリ金属イオンが部分的に置換された、式 (I)、(I I) 又は (I I I)



(式中、M e は A g (I) 又は C u (I I) を表し、A g (I) の場合、n は 1 を表し、C u (I I) の場合、n は 2 を表し；

x は 0 . 5 ないし 5 の数を表し、

y は 0 . 5 ないし 5 の数を表し、及び

z は 0 . 5 ないし 3 0 の数を表す。) で表される多孔質チタンゼオライト。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、金属イオン交換されたチタンゼオライトを用いる生物資源からエテンを除去する方法に関する。本発明の更なる観点は、これらのゼオライトを含むポリマー組成物、効果的なエテン除去添加剤としてのそれらの使用及び該改質されたチタンゼオライト自身である。

【背景技術】 30

【0 0 0 2】

果物、花等のような生物学的製品の保存中に発生するエテンガスの除去は、新鮮な野菜、果物及び切花の収穫後の寿命を延長するのに効果的な方法である。エテンガスの高濃度は、新鮮な製品の老化を加速する。

【0 0 0 3】

異なった技術に基づいて、多くの解決法が市場において既に存在する。例えば、エテンは化学反応により除去され得るが、これは、過マンガン酸カリウムをベースとする系で起こる。それはまた、吸着により除去され得るが、それは、ゼオライト、大谷石及び他の無機添加剤の主要機能であり、殆どの場合プラスチック包装フィルム中に配合されている、このことは、例えば、欧州特許第 1 1 3 4 0 2 2 号明細書中に記載されている。更なる可能性は、空気を精製する触媒フィルターを用いる手段による。これらの全ての解決法は、プラスチックフィルムにおける無機添加剤の低い活性又は最終的に廃棄が困難である過マンガン酸塩をベースとするサシェの毒性に由来する欠点を有する。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 4】

【特許文献 1】欧州特許第 1 1 3 4 0 2 2 号明細書

【発明の概要】

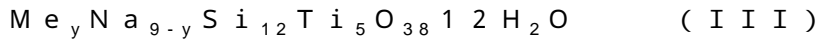
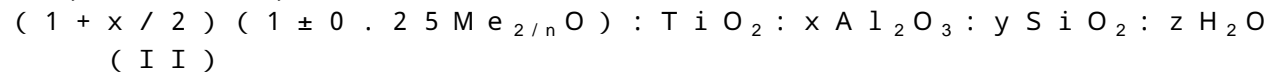
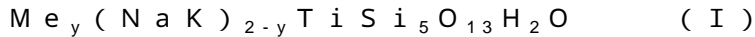
【0 0 0 5】

本発明は、エテンを吸着及び分解するための方法を提供することにより、上記欠点を解 50

消する。両原理の組合せ使用は、植物ホルモンであるエテンを除去し、その結果として収穫後の寿命が延長し、それゆえに品質が改善されるというすばらしい効果を導く。

【0006】

本発明の一つの観点は、ガス雰囲気からエテンを除去するための方法であって、 $Cu(II)$ 又は $Ag(I)$ イオンでアルカリ金属イオンが部分的に置換された、式(I)、(II)又は(III)



(式中、Meは $Ag(I)$ 又は $Cu(II)$ を表し、 $Ag(I)$ の場合、nは1を表し、 $Cu(II)$ の場合、nは2を表し；

xは0.5ないし5の数を表し、

yは0.5ないし5の数を表し、及び

zは0.5ないし30の数を表す。)で表される多孔質チタンゼオライトを、少なくとも部分的にエテンを含むガス雰囲気と接触させること、及び

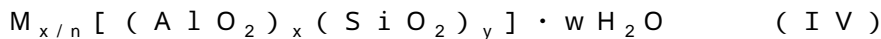
該多孔質チタンゼオライトにエテンを吸収させること

を含む方法である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

一連のゼオライトからの一般的な化合物(アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属アルミノシリケート)は、一般式(IV)によって以下のように記載され得る。



(式中、nはカチオンMの電荷を表し；

Mは、例えば、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、又はBaのような、第1又は第2主族からの元素又はZnを表し、

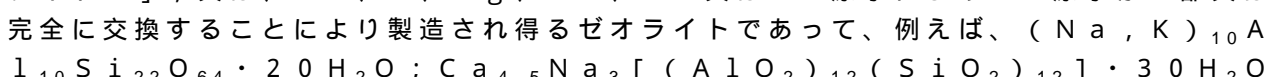
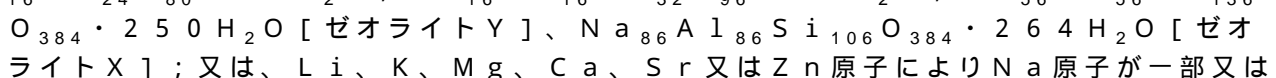
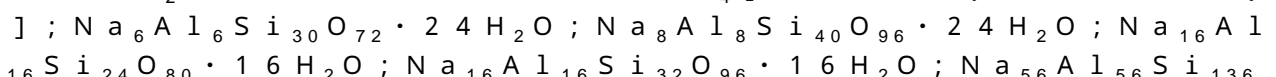
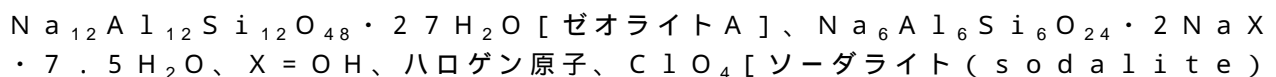
y:xは、0.8ないし1.5、好ましくは0.8ないし1.2の数を表し；及び

wは、0ないし300、好ましくは0.5ないし30の数を表す。)

【0008】

構造は、例えば、W.M.MeierとD.H.Olsonによる“Atlas of Zeolite”、Butterworth-Heinemann、第3版、1992年において見られ得る。

ゼオライトの例は、下式で表されるナトリウムアルモシリケートであるか、



又は、Li、K、Mg、Ca、Sr又はZn原子によりNa原子が一部又は完全に交換することにより製造され得るゼオライトであって、例えば、 $(Na,K)_{10}Al_{10}Si_{22}O_{64} \cdot 20H_2O；Ca_{4.5}Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 30H_2O；K_9Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$ である。

【0009】

$Cu(II)$ 又は $Ag(I)$ イオンが配合される前に出発物質として使用されるゼオライトは、付加的に、チタンが配合される。例は： $(NaK)_2TiSi_5O_{13}H_2O$ 及び $Na_9Si_{12}Ti_5O_{38}12H_2O$ である。好適な出発物質ゼオライトは市販で入手可能であり、例えば、Engelhard Inc.により商品名ETS-10、ETAS-10及びETS-4で販売されている。

結晶チタノ-シリケートは、多孔性ゼオライトタイプの骨格を有する。該多孔性構造により、それらはエテンを吸収することができる。骨格のチタンは光があると光触媒として

作用する。

10

20

30

40

50

作用し得る故に、照射された場合、吸収したエテンを壊す。それらは、活性を増強するために銀及び銅のような金属イオンを錯化するエテンで機能化することを許容できるほどの高い交換容量を有する。

【0010】

本発明は、選択的なエテン補足剤を得るために、骨格において、チタン、シリコン及び所望によりアルミニウムを含むゼオライトを使用し、例えば、それは Engelhard Inc. によって製造されており、そこでは交換可能なカチオンが部分的に銅 (II) 及び/又は銀 (I) イオンと交換されている。

【0011】

市販のゼオライトは水中に分散され、可溶性の Ag (I) 又は Cu (II) 塩が添加される。典型的には、硝酸銀及び酢酸銅 (II) が使用され得る。溶液は、20 ないし 95 の温度で 1 ないし 40 時間攪拌される。濾過及び乾燥後、イオン交換された生成物が粉末として得られる。

10

【0012】

好ましい方法において、エテンを含む、式 (I)、(II) 又は (III) で表される多孔性チタンゼオライトは、化学線に曝露される。

化学線とは、300 ないし 700 nm、好ましくは 300 ないし 500 nm の領域の自然光又は人工光を意味する。

【0013】

植物は収穫された後も生きているため、呼吸効果、蒸散効果、かびの生育及び微生物の作用下での腐敗等のような種々の生理学的効果が発生し、植物の鮮度の損失を起し及び加速する。加えて、植物は、代謝物として、植物ホルモンの 1 種である、エテンを発する。エテンは多くの生理学的効果を有し、その中には呼吸促進効果及び熟成促進効果があり、そのため、主に植物の熟成及びまた鮮度の損失に関係している。鮮度の損失は、特に、野菜、果物及び花の貯蔵又は配達における問題であった。従って、野菜、果物及び花の鮮度を維持する収穫後の保存が非常に望まれている。

20

【0014】

本発明の方法は、エテンが果物、花又は野菜の貯蔵中に発生する場合、特に有用である。

例えば、式 (I)、(II) 又は (III) で表される多孔質チタンゼオライトは、プラスチックフィルム、シート、バッグ、ボトル、発泡スチロールのカップ、皿、台所用品、プリスター包装、箱、包装紙、プラスチック繊維、テープ、糸をよった農業用フィルム、使い捨てオムツ、使い捨て衣類、レジ袋、ゴミ袋、段ボール箱、ろ過装置 (冷蔵庫のための) 等のようなポリマー製品において使用され得る。該成形品は、押出、押出吹込み、フィルム成型、フィルム吹込み、カレンダー加工、射出成形、吹込み成形、圧縮成形、熱成形、紡績、吹込み押出及び回転成形を含むがこれらに限定されない、当業者に入手可能な如何なる方法によっても製造され得る。

30

【0015】

特に、フィルム、箱、フィルター、ラベル、バッグ及びサシェのような包装用成形品の分野において関心が高い。ガス分解の速度は、式 (I)、(II) 又は (III) で表される多孔質チタンゼオライトの濃度と光曝露を単に変化させることにより調整され得る。

40

【0016】

特に好適なものは、セルロース材料で作製されたサシェへの配合である。

例えば、式 (I)、(II) 又は (III) で表される多孔質チタンゼオライトは、天然又は合成ポリマー中に配合される。

【0017】

好適な天然又は合成ポリマーを以下に記述する。

1. モノオレフィンおよびジオレフィンのポリマー、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテ - 1 - エン、ポリ - 4 - メチルペンテ - 1 - エン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリイソブレンまたはポリブタジエン、並びにシクロオレフィン、例えばシクロ

50

ペンテンまたはノルボルネンのポリマー、ポリエチレン（所望により架橋され得る）、例えば高密度ポリエチレン（HDPE）、高密度および高分子量ポリエチレン（HDPE-HMW）、高密度および超高分子量ポリエチレン（HDPE-UHMW）、中密度ポリエチレン（MDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、（VLDPE）および（ULDPE）。

【0018】

ポリオレフィン、すなわち前段落において例示されたモノオレフィンのポリマー、好ましくはポリエチレンおよびポリプロピレンは、異なった、および特に以下の方法によって製造され得る。

a) ラジカル重合（通常、高圧下および高温で）。

b) 通常一種または一種より多くの周期表のIVb、Vb、VIbまたはVII群の金属を含む触媒を使用する触媒重合。これらの金属は通常1個または1個より多くの、代表的には - または - 配位され得るオキシド、ハライド、アルコラート、エステル、エーテル、アミン、アルキル、アルケニルおよび/またはアリールのような配位子を有する。これらの金属錯体は遊離状態であり得るか、あるいは代表的には活性化塩化マグネシウム、塩化チタン（III）、アルミナまたは酸化ケイ素のような基材上に固定され得る。これらの触媒は重合媒体中に可溶または不溶であり得る。触媒は重合において単独で使用されることができ、また、代表的には金属アルキル、金属水素化物、金属アルキルハライド、金属アルキルオキシドまたは金属アルキルオキシンのようなさらなる活性化剤が使用されることができ、該金属は周期表のIa、IIaおよび/またはIIIA群の元素である。活性化剤はさらなるエステル、エーテル、アミンまたはシリルエーテル基を用いて都合よく変性され得る。これらの触媒系は通常、フィリップス（Phillips）、スタンダードオイルインディアナ（Standard Oil Indiana）、チグラ（-ナッタ）（Ziegler（-Natta））、TNZ（デュボン（DuPont））、メタロセンまたはシングルサイト触媒（single site catalyst）（SSC）と命名される。

【0019】

2.1) に記載されたポリマーの混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレンとの混合物、ポリプロピレンとポリエチレンとの混合物（例えばPP/HDPE、PP/LDPE）および異なるタイプのポリエチレンの混合物（例えばLDPE/HDPE）。

【0020】

3. モノオレフィンおよびジオレフィンの相互または他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン/プロピレンコポリマー、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）およびそれらと低密度ポリエチレン（LDPE）との混合物、プロピレン/ブテ-1-エンコポリマー、プロピレン/イソブチレンコポリマー、エチレン/ブテ-1-エンコポリマー、エチレン/ヘキセンコポリマー、エチレン/メチルペンテンコポリマー、エチレン/ヘプテンコポリマー、エチレン/オクテンコポリマー、エチレン/ビニルシクロヘキサンコポリマー、エチレンシクロオレフィンコポリマー（例えば、COCのようなエチレン/ノルボルネン）、エチレン/1-オレフィンコポリマー（ここで、1-オレフィンとは、その場で生成される。）；プロピレン/ブタジエンコポリマー、イソブチレン/イソブレンコポリマー、エチレン/ビニルシクロヘキセンコポリマー、エチレン/アルキルアクリレートコポリマー、エチレン/アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン/酢酸ビニルコポリマー、またはエチレン/アクリル酸コポリマーおよびそれらの塩（アイオノマー）並びにエチレンとプロピレンおよびヘキサジエン、ジシクロペンタジエンまたはエチリデン-ノルボルネンのようなジエンとのターポリマー；およびそのようなコポリマーの相互のおよび上記1)に記載されたポリマーとの混合物、例えばポリプロピレン/エチレン-プロピレンコポリマー、LDPE/エチレン-酢酸ビニルコポリマー（EVA）、LDPE/エチレン-アクリル酸コポリマー（EAA）、LLDPE/EVA、LLDPE/EAAおよび交互またはランダムポリアルキレン/一酸化炭素コポリマーおよびそれらと例えばポリアミドのような他のポリマーとの混合物。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

4 . 炭化水素樹脂（例えば炭素原子数 5 ないし 9 ）であって、それらの水素化変性物（例えば粘着付与剤）を含むもの、およびポリアルキレンおよび澱粉の混合物。

1 .) ないし 4 .) からのホモポリマー及びコポリマーは、シンジオタクチック、アイソタクチック、ヘミ - アイソタクチック、またはアタクチックを含む、あらゆる立体構造を有し得る。 ; アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーもまた含まれる。

【 0 0 2 2 】

5 . ポリスチレン、ポリ (p - メチルスチレン)、ポリ (- メチルスチレン)。

6 . スチレン、 - メチルスチレン、ビニルトルエンの全ての異性体、とりわけ p - ビニルトルエン、エチルスチレン、プロピルスチレン、ビニルピフェニル、ビニルナフタレン、及びビニルアントラセンの全ての異性体、及びそれらの混合物を含む芳香族ビニルモノマーから誘導された芳香族ホモポリマー及びコポリマー。ホモポリマー及びコポリマーはシンジオタクチック、アイソタクチック、ヘミ - アイソタクチック又はアタクチックを含むいずれの立体構造をも有し ; アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーがまた含まれる。

【 0 0 2 3 】

6 a . エチレン、プロピレン、ジエン、ニトリル、酸、マレイン酸無水物、マレイミド、酢酸ビニル及び塩化ビニル又はアクリル誘導体及びその混合物から選択される上述された芳香族ビニルモノマー及びコモノマーを含むコポリマー、例えば、スチレン / ブタジエン、スチレン / アクリロニトリル、スチレン / エチレン (共重合体)、スチレン / アルキルメタクリレート、スチレン / ブタジエン / アルキルアクリレート、スチレン / ブタジエン / アルキルメタクリレート、スチレン / マレイン酸無水物、スチレン / アクリロニトリル / メチルアクリレート ; スチレンコポリマー及び他のポリマー、例えばポリアクリレート、ジエンポリマー又はエチレン / プロピレン / ジエンターポリマーの高耐衝撃性の混合物 ; 及びスチレン / ブタジエン / スチレン、スチレン / イソブレン / スチレン、スチレン / エチレン / ブチレン / スチレン又はスチレン / エチレン / プロピレン / スチレンのようなスチレンのブロックコポリマー。

【 0 0 2 4 】

6 b . 6 .) で言及されたポリマーの水素化から誘導された水素化芳香族ポリマー、とりわけアタクチックポリスチレンを水素化することにより調製されるポリシクロヘキシルエチレン (P C H E) を含み、しばしばポリビニルシクロヘキサン (P V C H) として言及される。

6 c . 6 a .) で言及されたポリマーの水素化から誘導された水素化芳香族ポリマー。

ホモポリマー及びコポリマーはシンジオタクチック、アイソタクチック、ヘミ - アイソタクチック又はアタクチックを含むいかなる立体構造をも有し得 ; アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーがまた含まれる。

【 0 0 2 5 】

7 . スチレン又は - メチルスチレンのような芳香族ビニルモノマーのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエンにスチレン、ポリブタジエン - スチレン又はポリブタジエン - アクリロニトリルコポリマーにスチレン ; ポリブタジエンにスチレン及びアクリロニトリル (又はメタクリロニトリル) ; ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリル及びメチルメタクリレート ; ポリブタジエンにスチレン及びマレイン酸無水物 ; ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリル及びマレイン酸無水物又はマレイミド ; ポリブタジエンにスチレン及びマレイミド ; ポリブタジエンにスチレン及びアルキルアクリレート又はメタクリレート ; エチレン / プロピレン / ジエンターポリマーにスチレン及びアクリロニトリル ; ポリアルキルアクリレート又はポリアルキルメタクリレートにスチレン及びアクリロニトリル、アクリレート / ブタジエンコポリマーにスチレン及びアクリロニトリル、並びに 6) に列挙されたコポリマーとそれらの混合物、例えば A B S、M B S、A S A 又は A E S ポリマーとして既知であるコポリマー混合物。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

8 . ハロゲン含有ポリマー、例えば、ポリクロロブレン、塩化ゴム、イソブチレン - イソブレンの塩化及び臭化コポリマー（ハロブチルゴム）、塩化又はスルホ塩化ポリエチレン、エチレン及び塩化エチレンのコポリマー、エピクロロヒドリンホモ - 及びコポリマー、とりわけハロゲン含有ビニル化合物のポリマー、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ならびにそれらのコポリマーとして、例えば、塩化ビニル / 塩化ビニリデン、塩化ビニル / 酢酸ビニル又は塩化ビニリデン / 酢酸ビニルコポリマー。

【 0 0 2 7 】

9 . , - 不飽和酸から誘導されたポリマー及びポリアクリレート及びポリメタクリレートのようなその誘導體；ブチルアクリレートで耐衝撃改善されたポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド及びポリアクリロニトリル。

10 . 9) で言及されたモノマーの互いの又は他の不飽和モノマーとのコポリマー、例えばアクリロニトリル / ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル / アルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル / アルコキシアルキルアクリレート又はアクリロニトリル / ビニルハライドコポリマー又はアクリロニトリル / アルキルメタクリレート / ブタジエンターポリマー。

【 0 0 2 8 】

11 . 不飽和アルコール及びアミンから誘導されたポリマー又はそれらのアシル誘導體又はアセタール、例えばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルステアレート、ポリビニルベンゾエート、ポリビニルマレエート、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート又はポリアリルメラミン；ならびに上の 1) で言及されたオレフィンとそれらのコポリマー。

12 . ポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはビスグリシジルエーテルとそれらのコポリマーのような環式エーテルのホモポリマー及びコポリマー。

【 0 0 2 9 】

13 . ポリオキシメチレン及びコモノマーとしてエチレンオキシドを含むポリオキシメチレンのようなポリアセタール；熱可塑性ポリウレタン、アクリレートまたは M B S で変性されたポリアセタール。

14 . ポリフェニレンオキシド及びスルフィド、及びポリフェニレンオキシドとスチレンポリマー又はポリアミドとの混合物。

【 0 0 3 0 】

15 . 一方はヒドロキシル末端ポリエーテル、ポリエステル又はポリブタジエン、及び他方は脂肪族又は芳香族のポリイソシアナートから誘導されたポリウレタン、ならびにそれらの前駆体。

【 0 0 3 1 】

16 . ジアミシとジカルボン酸から及び / 又はアミノカルボン酸又は対応するラクタムから誘導されたポリアミド及びコポリアミド、例えばポリアミド 4、ポリアミド 6、ポリアミド 6 / 6、6 / 10、6 / 9、6 / 12、4 / 6、12 / 12、ポリアミド 11、ポリアミド 12、m - キシレンジアミン及びアジピン酸から出発した芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミン及びイソフタル酸又は / 及びテレフタル酸から及び変性剤としてのエラストマーを用いて又は用いずに調製されたポリアミド、例えばポリ - 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド又はポリ - m - フェニレンイソフタルアミド；及び上述されたポリアミドとポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマー又は化学的に結合されたか又はグラフトされたエラストマーとの同様のブロックコポリマー；又は例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はポリテトラメチレングリコールのようなポリエーテルとのブロックコポリマー；ならびに E P D M 又は A B S で変性されたポリアミド又はコポリアミド；及び加工の間に縮合されたポリアミド（R I M ポリアミド系）。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

17. ポリ尿素、ポリイミド、ポリアミド - イミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリヒダントイン及びポリベンズイミダゾール。

18. ジカルボン酸とジアルコールから及び / 又はヒドロキシカルボン酸又は対応するラクトンから誘導されたポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ - 1, 4 - ジメチロールシクロヘキサントレフタレート、ポリアルキレンナフタレート (PAN) 及びポリヒドロキシベンゾエート、ならびにヒドロキシル末端ポリエーテルから誘導されたブロックコポリエーテルエステル; 及びまたポリカーボネート又はMBSで変性されたポリエステル。

【 0 0 3 3 】

19. ポリカーボネート及びポリエステルカーボネート。

20. ポリケトン

21. ポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリエーテルケトン。

22. セルロース、ゴム、ゼラチンのような天然ポリマー及び化学的に変性されたそれらの相同の誘導體、例えば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース及び酪酸セルロース、又はメチルセルロースのようなセルロースエーテル; ならびにロジン及びその誘導體。

【 0 0 3 4 】

23. 前述されたポリマーのブレンド (ポリブレンド)、例えばPP/EPDM、ポリアミド/EPDM又はABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリレート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6及びコポリマー、PA/HDP E、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS又はPBT/PET/PC。

【 0 0 3 5 】

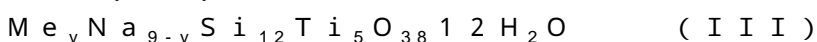
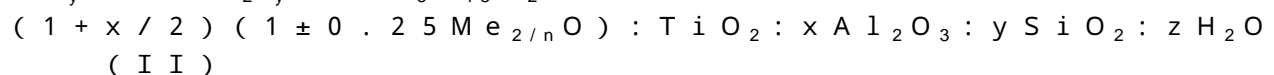
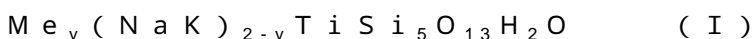
例えば、天然又は合成ポリマー材料は、セルロース、ポリオレフィン、ポリスチレン又はポリエステルである。

好ましいものは、天然又は合成ポリマー材料が、果物、花又は野菜のための包装材料である方法である。

典型的には、式 (I)、(II) 又は (III) で表される多孔質チタンゼオライトは、天然又は合成ポリマー材料の質量に基づいて 0.001 ないし 10% の量で存在する。

【 0 0 3 6 】

本発明の別の観点は、Cu (II) 又は Ag (I) イオンでアルカリ金属イオンが部分的に置換された、式 (I)、(II) 又は (III)



(式中、MeはAg (I) 又はCu (II) を表し、Ag (I) の場合、nは1を表し、Cu (II) の場合、nは2を表し;

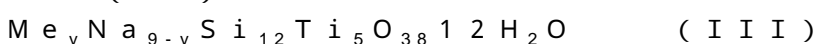
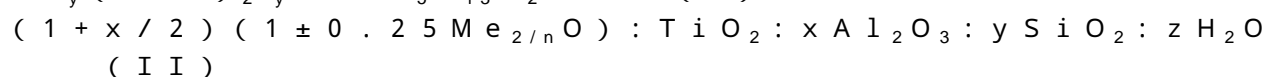
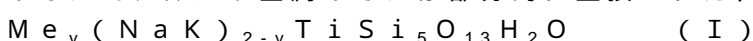
xは0.5ないし5の数を表し、

yは0.5ないし5の数を表し、及び

zは0.5ないし30の数を表す。) で表される多孔質チタンゼオライト及び天然又は合成ポリマーを含む組成物である。

【 0 0 3 7 】

更なる観点は、ガス雰囲気中のエテンを除去するための、Cu (II) 又は Ag (I) イオンでアルカリ金属イオンが部分的に置換された、式 (I)、(II) 又は (III)



10

20

30

40

50

(式中、MeはAg(I)又はCu(II)を表し、Ag(I)の場合、nは1を表し、Cu(II)の場合、nは2を表し；

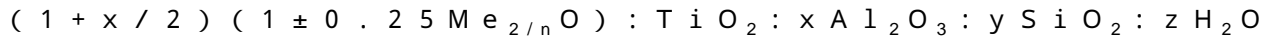
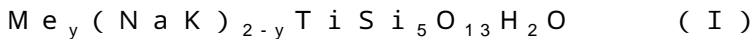
xは0.5ないし5の数を表し、

yは0.5ないし5の数を表し、及び

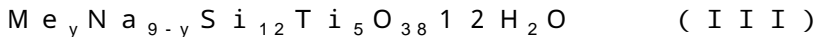
zは0.5ないし30の数を表す。)で表される多孔質チタンゼオライトの使用である。

【0038】

更なる別の観点は、Cu(II)又はAg(I)イオンでアルカリ金属イオンが部分的に置換された、式(I)、(II)又は(III)



(II)



(式中、MeはAg(I)又はCu(II)を表し、Ag(I)の場合、nは1を表し、Cu(II)の場合、nは2を表し；

xは0.5ないし5の数を表し、

yは0.5ないし5の数を表し、及び

zは0.5ないし30の数を表す。)で表される多孔質チタンゼオライトである。

【0039】

Cu(II)又はAg(I)イオンでアルカリ金属イオンが部分的に置換された上述の多孔質チタンゼオライトは、高度に効果的な光触媒であり、それはまた、汚染物質の除去、空気清浄、含水廃棄物の処理、臭気除去、抗菌剤(例えば、屋根及びタイル)、防腐、防塵及び防曇の目的のためにも使用し得る。

20

用語“含水廃棄物”とは、廃水、含水固体廃棄物、汚泥及び汚染大気を意味する。

【0040】

“廃水”という用語は、汚染している廃棄物を意味し、大なり小なり濃い液体又は流動体であって、例えば：産業及び/又は生産のプロセスに由来する廃水；農業活動及び畜産活動に由来する汚水、例えば、飼育現場、食肉処理場、漁業産業からの排液；土木建築物からの廃水、例えば、家、店、事務所及び病院；街角、道、駐車場、車洗浄からの雨水や洗浄廃水；高速道路の排液及び給油所からの排水；リサイクルプラント及び廃棄物分別場からの排水、処分場やごみ箱からの浸出液を意味する。

30

【0041】

用語“固体含水廃棄物”により、例えば、家庭及び病院廃棄物、都市固体廃棄物、腐敗し易い有機廃棄物、植物性廃棄物のような異なった性質の廃棄物を意味していると理解できる。

用語“汚泥”により、都市廃棄物、工業廃棄物、農業廃棄物、畜産廃棄物又は精製プロセス、例えば、生物学的タイプからの洗浄汚泥に由来する固体又は半固体廃棄物を意味していると理解できる。

用語“汚染大気”により、人間活動、製造プロセス、生物学的精製又は固体廃棄物の処理工場に由来する、毒性若しくは悪臭ガス又は揮発性物体により汚染された空気を意味していると理解できる。例えば、それらは、飼育における動物排水からのアンモニア放散、塗料及び接着剤工業等において用いられる有機溶剤が言及され得る。

40

【0042】

用語“汚染薬剤”により、例えば、限定しない例として：異なった性質、起源及び組成物の、例えば、ハロゲン化残留物、薬剤、油、グリース、界面活性剤、洗剤、肥料といった、溶剤の揮発性又は非揮発性有機物質；金属、特に、重金属、塩のような無機物質；窒素残留物、硫黄残留物及びリン残留物のような、人間及び/又は環境に有害である各々のタイプの毒性又は悪臭物体を意味していると理解できる。特に、汚染薬剤の中で、既知の生物学的精製で分解可能ではない有害物質が好ましい。含水廃棄物の処理の1つの目的は、人間及び他の生態系における有害な影響の可能性を除去又は少なくとも大幅に減少するために、該汚染薬剤と同類のものから除去することである。関連する一般的種類は：溶剤

50

、揮発性有機物、塩化揮発性有機物、ジオキシン、ジベンゾフラン、農薬、PCB類、クロロフェノール、アスベスト、重金属及びヒ素化合物を含む。興味ある幾つかの特定の化合物は、4-クロロフェノール、ペンタクロロフェノール、トリクロロエチレン(TCE)、過クロロエチレン、 CCl_4 、 $HCCl_3$ 、 CH_2Cl_2 、エチレンジプロミド、塩化ビニル、エチレンジクロリド、メチルクロロホルム、p-クロロベンゼン及びヘキサクロロシクロペンタジエンである。土壌及び地下水における、TCE、PCE、CFC-113(即ち、フレオン-113)及び他の油落とし剤の発生は、広範囲に及ぶ。

【実施例】

【0043】

以下の実施例で本発明を説明する。

10

チタンゼオライトは商品名：EST-10でエンゲルハルト(Engelhardt) Inc. から販売された。

【0044】

実施例1 銀(I)で交換されたチタンシリケート(Ag-TS-10)の調製

ETS-10の一般式： $(NaK)_2TiSi_5O_{13} \times H_2O$

Ag-TS-10：一般式 $Ag_y(NaK)_{2-y}TiSi_5O_{13} \times H_2O$ (式中、 $y \sim 1.4$ 及び $x \sim 2.3$)

実験手順：

チタンゼオライトETS-10(3g)を含む100mL丸底フラスコに、窒素雰囲気下で硝酸銀の1M溶液(20mL)を添加した。混合物を窒素雰囲気下85℃で5時間電磁攪拌機で攪拌した。反応混合物を室温まで冷却した後、固体をブフナーオート中にろ過し、洗浄した水から銀イオンが無くなるまで(塩化物試験)脱イオン水で洗浄した。

20

結果として得られた白色固体を110℃で16時間乾燥した。褐色粉末4.5gを得た。銀含有量(ICP分析を介して決定した)：26%

【0045】

実施例2 銅(II)で交換されたチタンシリケート(Cu-TS-10)の調製

ETS-10の一般式： $(NaK)_2TiSi_5O_{13} \times H_2O$

Cu-TS-10：一般式 $Cu_y(NaK)_{2-y}TiSi_5O_{13} \times H_2O$ (式中、 $y \sim 0.7$ 及び $x \sim 1.9$)

実験手順：

30

チタンゼオライトETS-10(4g)を含む500mLフラスコに、酢酸銅(II)一水和物の0.01M溶液(260mL)を添加した。混合物を室温で24時間電磁攪拌機で攪拌した。その後、固体をブフナーオート中にろ過し、得られた湿潤ケーキを再び新しい酢酸銅一水和物の0.01M溶液(260mL)中で再度イオン交換した。3回のイオン交換処理の後、ゼオライトを脱イオン水(~250mL)で洗浄し、110℃で16時間、真空下で乾燥し、500℃で5時間焼した。淡緑色粉末4gを得た。銅含有量(ICP)：11%

【0046】

適用実施例

交換されたゼオライト(80mg)の所与の量をシュレンクチューブ(100mL)に移し、特定量の空気/エテンガス混合物をチューブ内に注入した。シュレンクチューブ内に含まれるガス混合物の組成は、以下の表1に示すように時間とともに測定された。

40

光酸化を開始するために、試料チューブを数時間の間、周辺光又は6500Wキセノンランプ(連続光周期、ブラックパネル温度=63℃)が装備されたウェザロメーター(モデルATLAS Ci65A)中で曝露した。結果を表1中に示した。

【表 1】

表 1

実施例	質量	注入エテン ppm	注入後 15 秒	WOM の 3 時間
	(mg)		のエテン	後エテン
			ppm	ppm
ETS-10 比較	83	550	533	520
(1) Ag-TS-10	80	550	0.1	0.0
(2) Cu-TS-10	80	550	424	405

10

銀含有試料は錯化によりエテンガスを分解し及び酸化は既に光曝露なしに殆ど完了していた。銅含有試料は錯化及び暗所での酸化により、ある程度エテンガスを分解し、光曝露をするにともない、エテン濃度の更なる減少が起きた。試料 1 及び 2 における総エテン分解は、比較の未処理の試料のそれよりも顕著に高かった。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2007/055689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C01B39/06	C01B39/08	B01J20/18 C08K3/34 A23B7/157
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B B01J C08K A23B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GERVASINI A ET AL: "Characterization of copper-exchanged ZSM-5 and ETS-10 catalysts with low and high degrees of exchange" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 35-36, April 2000 (2000-04), pages 457-469, XP002410148 ISSN: 1387-1811	1,9,10
Y	1. Introduction 2.1 Preparation of materials 3.2 Adsorption properties figure 9; tables 1,2 ----- -/--	2-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *B* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 August 2007		Date of mailing of the international search report 03/09/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Stratford, Katja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/055689

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	P. CARNITI, A. GERVASINI: "Copper Site Energy Distribution of de-NOx Catalysts Based on Titanosilicate (ETS-10)" LANGMUIR, vol. 17, no. 22, 30 October 2001 (2001-10-30), pages 6938-6945, XP002410149 Langmuir, ACS, Washington, DC, US page 6938 - page 6941	1,9,10
Y	----- WANG X ET AL.: "Open-framework copper titanosilicates" SOLID-STATE CHEMISTRY OF INORGANIC MATERIALS V 29 NOV.-2 DEC. 2004 BOSTON, MA, USA, 2005, pages 97-102, XP002410150 Solid-State Chemistry of Inorganic Materials V (Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 848) Materials Research Society Warrendale, PA, USA ISBN: 1-55899-796-2 the whole document	2-8
X	----- WANG X ET AL.: "Open-framework copper titanosilicates" SOLID-STATE CHEMISTRY OF INORGANIC MATERIALS V 29 NOV.-2 DEC. 2004 BOSTON, MA, USA, 2005, pages 97-102, XP002410150 Solid-State Chemistry of Inorganic Materials V (Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 848) Materials Research Society Warrendale, PA, USA ISBN: 1-55899-796-2 the whole document	10
X	UMA S ET AL: "Exploration of photocatalytic activities of titanosilicate ETS-10 and transition metal incorporated ETS-10" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 67, no. 2-3, 6 February 2004 (2004-02-06), pages 181-187, XP004485731 ISSN: 1387-1811 the whole document	10
Y	----- JP 11 215950 A (TOKUYAMA CORP) 10 August 1999 (1999-08-10) abstract	2-8
A	----- EP 0 467 668 A1 (BOC GROUP PLC [GB]) 22 January 1992 (1992-01-22) the whole document	1-10
A	----- DE 196 25 849 A1 (INST FRANCAIS DU PETROL [FR]) 2 January 1997 (1997-01-02) the whole document	1-10
A	----- EP 1 134 022 A (DEGUSSA [DE]) 19 September 2001 (2001-09-19) cited in the application the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/055689

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 11215950	A	10-08-1999	NONE
EP 0467668	A1	22-01-1992	AT 131690 T 15-01-1996 AU 655929 B2 19-01-1995 AU 8111891 A 23-01-1992 CA 2047279 A1 20-01-1992 DE 69115582 D1 01-02-1996 DE 69115582 T2 22-08-1996 DK 467668 T3 29-01-1996 ES 2080901 T3 16-02-1996 GR 3018921 T3 31-05-1996 JP 3140106 B2 05-03-2001 JP 6047235 A 22-02-1994
DE 19625849	A1	02-01-1997	BE 1010560 A5 06-10-1998 FR 2735992 A1 03-01-1997 GB 2302824 A 05-02-1997 IT MI961325 A1 29-12-1997
EP 1134022	A	19-09-2001	JP 2001300303 A 30-10-2001 US 2001031299 A1 18-10-2001

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 9 B 3/00 (2006.01)	B 0 9 B 3/00 3 0 4 H	4 D 6 2 4
C 0 2 F 11/00 (2006.01)	C 0 2 F 11/00 Z	4 G 0 6 6
B 0 1 J 35/02 (2006.01)	B 0 1 J 35/02 J	4 G 1 6 9
B 0 1 J 29/89 (2006.01)	B 0 1 J 29/89 M	4 J 0 0 2
B 6 5 D 85/50 (2006.01)	B 6 5 D 85/50 G	
C 0 8 K 3/34 (2006.01)	B 6 5 D 85/50 C	
C 0 8 L 101/00 (2006.01)	C 0 8 K 3/34	
	C 0 8 L 101/00	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100109690

弁理士 小野塚 薫

(74) 代理人 100135035

弁理士 田上 明夫

(74) 代理人 100131266

弁理士 高 昌宏

(74) 代理人 100146237

弁理士 森 則雄

(74) 代理人 100153475

弁理士 山田 清治

(72) 発明者 サルトリオ, ラファエラ

イタリア国, アイ - 1 9 0 3 8 サルザナ、フィア カドルナ, 8

(72) 発明者 デストロ, マラ

イタリア国, アイ - 4 0 1 3 8 ボローニャ, フィア ビー・アゾグイディ, 2

F ターム (参考) 3E035 AA11 AB01

4C080 AA05 AA07 AA10 BB02 BB04 BB05 CC01 CC15 HH05 JJ03

JJ06 KK08 LL02 MM04 NN22 NN24 QQ03

4D004 AA01 AA41 AB06 CA34 CA46 CA47 CA48 CC09 CC11

4D048 AA22 AA30 AB03 BA11X BA34X BA35X EA01 EA04

4D059 AA05 BK02 DA55

4D624 AA01 AA04 AB04 AB06 AB11 AB12 AB13 AB16 BA07 DB07

DB10

4G066 AA62B AC02C AC13C AC14C BA03 CA02 CA04 CA15 CA33 CA51

DA03 DA08 DA15

4G169 AA03 AA08 BA07A BA07B BA22A BA22B BA22C BA29A BA29B BA29C

BA48A BC02A BC02B BC03A BC03B BC31A BC31B BC32A BC32B BC50A

BC50B BD05A BD05B CA04 CA05 CA10 CA15 CA17 CD10 DA05

FA01 FC05 HA01 HB06 HE01 HE05 HE07 HE08 ZA37A ZA37B

ZD01

4J002 AB011 BB031 BB051 BB061 BB071 BB121 BB171 BB181 BC031 BC051

BC061 BC071 BC091 CF061 CF071 CF081 CF181 DJ006 FD206 GG02