

(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2014-522368

(P2014-522368A)

(43) 公表日 平成26年9月4日(2014.9.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 33/38 (2006.01)	CO1B 33/38	4G030
CO4B 33/13 (2006.01)	CO4B 33/13 A	4G073
CO4B 35/00 (2006.01)	CO4B 35/00 Z	4J002
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	
CO8K 3/34 (2006.01)	CO8K 3/34	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 64 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-513219 (P2014-513219)	(71) 出願人	513305319
(86) (22) 出願日	平成24年5月28日 (2012.5.28)		ナノバイオマターズ リサーチ アンド
(85) 翻訳文提出日	平成26年2月3日 (2014.2.3)		デヴェロップメント, エス. エル.
(86) 国際出願番号	PCT/ES2012/070391		NANOBIOMATTERS RESE
(87) 国際公開番号	W02012/164131		ARCH & DEVELOPMENT,
(87) 国際公開日	平成24年12月6日 (2012.12.6)		S. L.
(31) 優先権主張番号	P201130925		スペイン, イー-46980 パルテルナ
(32) 優先日	平成23年6月3日 (2011.6.3)		(バレンシア), パルケ テクノロジコ
(33) 優先権主張国	スペイン (ES)		シー/ルイ パスツール, 11-ナベ 6
			Parque Tecnológico
			C/Louis Pasteur, 11-
			Nave 6, E-46980 Pat
			erna (Valencia), Spai
			n
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多機能性の特性を備えた、金属酸化物に基づくナノ複合体材料

(57) 【要約】

本発明は、ナノ複合体材料に多くの特性を付加する金属酸化物粒子の担体としてのナノクレイを含むナノ複合体材料に関する。上記特性は、抗菌性および／または酸素隔離性および／または触媒性および／または自浄性および／または耐摩耗性を備える金属酸化物が挿入された天然のまたは合成されたクレイに基づく特定の種類の添加剤の形成によって得られる。そして、ナノ複合体材料は、融和および／または分散および／または金属酸化物の特性の強化および／または新たな特性の付加といった役割を果たし得る、他の有機化合物、金属化合物、無機化合物を任意に含んでもよい。上記特性には、物理的強化といった受動的特性と、殺菌特性、抗酸化性および化学種の吸収等の能動的特性との両方を含む。さらに、本発明は、多くの領域への適用のための上記材料の使用についての事項も開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属酸化物を含有しているナノクレイであって、
当該金属酸化物は、上記ナノクレイの構造中に挿入されていることを特徴とする、ナノクレイ。

【請求項 2】

層状のケイ酸塩および／または層状の複水酸化物からなる群から選択される、請求項 1 に記載のナノクレイ。

【請求項 3】

上記ナノクレイは、モンモリロナイト、カオリナイト、ベントナイト、スメクタイト、ヘクトライト、海泡石、ギブサイト、ディッカイト、ナクライト、サポナイト、ハロイサイト、バーミキュライト、雲母型および／またはこれらの混合物もしくは他のフィロケイ酸塩との混合物のクレイからなる群から選択され、主として、予めの有機物および／または無機物による表面改質を施されたもしくは施されていない、請求項 1 または 2 に記載のナノクレイ。

【請求項 4】

上記金属酸化物を形成している金属は、周期表の第 I I I 族～第 X I I 族に属する元素、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムおよびセリウムから選択される、請求項 1 から 3 の何れか 1 項に記載のナノクレイ。

【請求項 5】

改質添加剤をさらに含有しており、
上記改質添加剤は、上記ナノクレイの構造中に組み込まれて、表面改質をもたらす、請求項 1 から 4 の何れか 1 項に記載のナノクレイ。

【請求項 6】

上記改質添加剤は、以下の物質からなる群から選択される、請求項 5 に記載のナノクレイ：

- (a) 増量剤型前駆体；
- (b) 融和剤；
- (c) 機能を付加する物質；または
- (d) これらの任意の組合せ。

【請求項 7】

上記増量剤型前駆体は、DMSO、エチレンポリオキシド、金属塩、NMF、アルコール、酢酸塩、水和ヒドラジン、水、無水ヒドラジン、カルボキシメチルデンプン、アセトアミド、デンプン、DMSO+メタノール、ヒドロキシエチルデンプン、ヘキサ酸、ヒドロキシプロピルデンプン、アクリルアミド、アドニトール、グルコース、アラチルアミド、サリチル酸、カプロラクタム、グリコール酸、タンニン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、乳酸、アジピン酸、酢酸、アセトアルデヒド、ソルビタン、酪酸、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニルピロリドン、ヘキサメチレン、ビニルパーサテートまたはこれらの任意の組合せからなる群から選択される、請求項 6 に記載のナノクレイ。

【請求項 8】

上記増量剤型前駆体は、DMSO、アルコール、酢酸塩もしくは水またはこれらの混合物および金属塩からなる群から選択され、

上記金属塩は、銀、銅、鉄、チタン、セリウム、亜鉛、ニッケル、パラジウム、カルシウム、マンガンまたはコバルトからなる群から選択される、請求項 6 または 7 に記載のナノクレイ。

【請求項 9】

上記アルコールは、ソルビトール、ジベンジリデンソルビトール、エチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、イソプロパノール、メタノール、エタノール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、グリセロール、1，

10

20

30

40

50

2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、 $M_w = 1000$ のポリエチレングリコール、 $M_w = 3400$ のポリエチレングリコール、ピプロピレングリコールまたはポリエチレングリコールからなる群から選択される、請求項7または8に記載のナノクレイ。

【請求項10】

上記融和剤は、以下の物質からなる群から選択される、請求項6に記載のナノクレイ：

- －PVOH、EVOHおよびその同族の誘導体；
- －生体高分子；
- －生物医学用の生理活性材料；
- －有機塩のリン酸塩、およびホスフィン塩等のホスホニウム塩；
- －天然の抗酸化剤または合成された抗酸化剤；
- －第四級アンモニウム塩；
- －脂肪族モノカルボン酸（ $C_6 \sim C_{22}$ ）を用いたポリエチレングリコールエステル、並びにその硫酸アンモニウム塩および硫酸ナトリウム塩；
- －パーフルオロオクタン酸およびそのアンモニウム塩；
- －キトサンおよびその誘導体；
- －金属塩；
- －抗菌性、抗酸化性または酸素隔離性を備えた、金属化合物のマイクロ粒子およびナノ粒子等の他の粒子もしくはナノ粒子；
- －および／または、前述の全ての物質の任意の組合せ。

【請求項11】

上記第四級アンモニウム塩は、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、N-メタクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチル-N-カルボキシメチルアンモニウムクロリドおよびビス（2-ヒドロキシエチル）-2-ヒドロキシプロピル-3-（ドデシルオキシ）メチルアンモニウムクロリドおよびモノ-アルキルアンモニウムクロリドおよびジ-アルキルアンモニウムクロリド、およびより好ましくは、ジ（水素化獣脂）ジメチルアンモニウムクロリドからなる群から選択される、請求項10に記載のナノクレイ。

【請求項12】

上記機能を付加する物質は、以下の物質からなる群から選択される、請求項6に記載のナノクレイ：

- －エタノール、またはエチレン；
- －エッセンシャルオイル、好ましくは、チモール、カルバクロール、シナモン派生物、アリルイソシアネート、リナロールまたはこれらの混合物、
- －天然のサイズを縮小した抗菌性ペプチド、好ましくは、バクテリオシン、または遺伝子組換えによって得られた抗菌性ペプチド、好ましくは、ナイシン、エンテロシン、ラクチシンまたはリゾチーム；
- －天然の抗酸化剤または合成された抗酸化剤、好ましくは、ポリフェノール（レスベラトールまたはフラボノイド等）、植物抽出液（制限されないが、例えば、オイゲノールまたはローズマリーの抽出液等）、およびビタミン、好ましくは、トコフェロールおよびトコトリエノールまたはアスコルビン酸／ビタミンC；
- －放出制御を必要とする薬剤、酵素、生体利用可能なカルシウム化合物、魚油、プロバイオティクス、プレバイオティクスおよびシンバイオティクスからなる群から選択された、生理活性能力、治療学的能力または薬理学的能力を備えた物質；
- －有機および無機の、金属塩および／または金属酸化物および／または金属粒子、好ましくは、銀、銅、セリウム、亜鉛、マグネシウム、スズ、鉄、チタン、ジルコニウム、ニッケルまたはコバルト、またはこれらの任意の組合せの、有機および無機の、金属塩および／または金属酸化物および／または金属粒子。

【請求項13】

請求項1から12の何れか1項に記載のナノクレイと、プラスチック基質または高分子型基質またはセラミック型基質とを含有していることを特徴とする、ナノ複合体材料。

【請求項14】

上記プラスチック基質または高分子型基質は、以下の基質からなる群から選択される、請求項 13 に記載のナノ複合材料：

- －熱可塑性基質、
- －熱安定性基質、
- －エラストマー基質、
- －生体高分子基質。

【請求項 15】

上記熱可塑性基質、熱的安定性基質およびエラストマー基質は、以下のリストから選択される、請求項 14 に記載のナノ複合材料：ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリケトン、ポリイソシアネート、ポリスルホン、スチレンプラスチック、フェノール樹脂、アミド樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリビニルピロリドン、エポキシ樹脂、ポリアクリレート、ゴムおよびガム、ポリウレタン、シリコーン、アラミド、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリアクリロニトリル、PVDF、PVA、PVOH、EVOH、PVC または P V D C。

10

【請求項 16】

上記生体高分子は、タンパク質、多糖類、脂質および生体ポリエステル、またはこれらの任意の組合せからなる群から選択される、請求項 14 に記載のナノ複合材料。

【請求項 17】

上記ナノ複合材料全体の重量に対する上記プラスチック基質の重量比率が、5%以上、99.99%以下、好ましくは、20%以上、99.99%以下、一層好ましくは、90%以上、99.99%以下である、請求項 13 から 16 の何れか 1 項に記載のナノ複合材料。

20

【請求項 18】

上記プラスチック基質において、上記ナノ複合材料全体の量に対するナノクレイの割合は、0.01%以上、95%以下、好ましくは、0.01%以上、80%以下、より好ましくは、0.01%以上、10%以下である、請求項 13 から 17 の何れか 1 項に記載のナノ複合材料。

【請求項 19】

上記セラミック基質は、以下の物質を含有している、請求項 13 に記載のナノ複合材料：

30

- －水、
- －クレイ、
- －解膠剤、
- －長石、および
- －長石砂。

【請求項 20】

上記セラミック基質は、さらに以下の物質を含有している、請求項 19 に記載のナノ複合材料：

40

- －カオリン
- －カーボネート、および
- －ジルコニウム。

【請求項 21】

上記セラミック基質は、以下の物質を含有している、請求項 13 に記載のナノ複合材料：

- －カオリンまたはカオリナイト（5%）またはモンモリロナイト（1%）のクレイ、
- －長石、
- －フリット、
- －シリカ、および
- －珪砂。

50

【請求項 2 2】

上記ナノ複合体材料全体の重量に対する上記セラミック基質の重量比率は、5 % 以上、99.99 % 以下、好ましくは、20 % 以上、99.99 % 以下、より好ましくは、65 % 以上、99.99 % 以下である、請求項 1 9 から 2 1 の何れか 1 項に記載のナノ複合体材料。

【請求項 2 3】

上記セラミック基質において、上記ナノ複合体材料全体の重量に対する上記ナノクレイの重量比率は、0.01 % 以上、95 % 以下、好ましくは、0.01 % 以上、80 % 以下、より好ましくは、0.01 % 以上、35 % 以下である、請求項 1 9 または 2 0 に記載のナノ複合体材料。

10

【請求項 2 4】

上記セラミック基質において、上記ナノ複合体材料全体の重量に対する上記ナノクレイの重量比率は、0.01 % 以上、50 % 以下、好ましくは、0.01 % 以上、20 % 以下、より好ましくは、0.01 % 以上、15 % 以下である、請求項 2 1 に記載のナノ複合体材料。

【請求項 2 5】

上記ナノ複合体材料の上記基質は、上記ナノクレイに加えて、
電磁放射の遮蔽性および耐火性を備えた添加剤と、
受動的特性、触媒能、能動的特性または生理活性の特性を備えた他の物質と、をさらに含有しており、

20

上記添加剤および他の物質は、以下の物質からなる群から選択される、請求項 1 3 から 2 4 の何れか 1 項に記載のナノ複合体材料：

- －金属、
- －金属塩、
- －以下の特性を備えた金属酸化物：
 - －抗菌性（酸化亜鉛等）、
 - －酸素隔離性（二酸化セリウム等）、
 - －光触媒性（二酸化チタン等）、
 - －耐摩耗性（二酸化ジルコニウム等）；

－能動的特性または生理活性の特性を備えた低分子量の物質であり、エタノール、またはエチレン、またはエッセンシャルオイル型のもの、または天然のサイズを縮小した抗菌性ペプチド、または遺伝子組換えによって得られたサイズを縮小した抗菌性ペプチドから選択される物質、

30

－ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、N－メタクリロイルオキシエチル－N，N－ジメチル－N－カルボキシメチルアンモニウムクロリドおよびビス（2－ヒドロキシエチル）－2－ヒドロキシプロピル－3－（ドデシルオキシ）メチルアンモニウムクロリド、モノ－アルキルアンモニウムクロリドおよびジ－アルキルアンモニウムクロリド等の第四級アンモニウム塩であり、より好ましくは、ジ（水素化獣脂）ジメチルアンモニウムクロリド、

- －天然の抗酸化剤または合成された抗酸化剤、
- －生理活性能力、治療学的能力または薬理学的能力を備えた物質であり、放出制御を必要とする薬剤、酵素、生体利用可能なカルシウム化合物、魚油、プロバイオティクス、プレバイオティクスおよびシンバイオティクスからなる群から選択される物質；または
- －これらの物質の任意の組合せ。

40

【請求項 2 6】

請求項 1 3 から 2 5 の何れか 1 項に記載のナノ複合体材料を含有している、高分子物品またはセラミック物品。

【請求項 2 7】

ナノ複合体材料を製造するための、請求項 1 から 1 2 の何れか 1 項に記載のナノクレイの使用。

50

【請求項 28】

高分子物品またはセラミックの物品を製造するための、請求項 13 から 25 の何れか 1 項に記載のナノ複合体材料の使用。

【請求項 29】

請求項 26 に記載の高分子物品またはセラミック物品の使用であって、薬学、食品、自動車、電子工学および建築の領域における、好ましくは、容器、プラスチック被膜、塗料、プラスチック部品および付属品、セラミック面、コーティング、エナメル、作業面、フロアタイル、並びに磁器製の衛生製品および台所用品としての使用。

【請求項 30】

請求項 1 から 12 の何れか 1 項に記載のナノクレイの合成方法であって、

10

以下の工程を包含していることを特徴とする合成方法：

(a) D90 において、30 μm 未満の粒子サイズの粒子が得られるまで、機械的行為によって天然のクレイの粒子サイズを小さくする工程；

(b) D90 において、0.1 μm ～100 μm の範囲、好ましくは、25 μm 未満、より好ましくは、7 μm 未満の粒子サイズの粒子が得られるまで、振動ふるい、遠心分離機、フィルタープレス、または任意の他の乾式ろ過システムもしくは湿式ろ過システムにおいて、上記工程 (a) において得られた粒子を分類する工程；

(c) 上記工程 (b) の後に、液体懸濁液または粉末の状態における層状の微粉末を取得する工程であり、上記粉末の状態における層状の微粉末は、湿式もしくは乾式の遠心分離法を行い、場合によっては、その後、制御された減圧を伴う噴霧法または凍結乾燥を含む任意の他の工業的乾燥法を行うことによる後の乾燥を経て取得される；

20

(d) 少なくとも 1 つの工程において、上記工程 (c) にて得られた上記層状構造に、請求項 7 に記載の増量剤型前駆体を添加する工程；

(e) 上記ナノクレイに挿入される上記酸化物の前駆体を添加する工程；

(f) 物理的处理または化学的处理を全体的または部分的に適用することによって、酸化物を形成する工程であり、上記酸化物の形成は、ゾルゲル法、酸、塩基、酸化物質もしくは溶媒の添加による化学沈殿もしくは加水分解、還元およびその後の全体的もしくは部分的な酸化、熱水沈殿、電着、高温 (100 $^{\circ}\text{C}$ ～1200 $^{\circ}\text{C}$) における焼きなまし、紫外線照射、赤外線照射および／またはマイクロ波照射によって行われる。

【請求項 31】

30

上記工程 (e) における上記前駆体は、金属アルコキシドまたは金属の有機塩および／または無機塩からなる群から選択され、

上記金属は、銀、銅、鉄、セリウム、コバルト、スズ、マグネシウム、パラジウム、マンガン、チタン、ニッケル、ジルコニウム、亜鉛または他の金属であり、より好ましくは、チタン、セリウム、亜鉛およびジルコニウムである、請求項 30 に記載のナノクレイの合成方法。

【請求項 32】

上記工程 (b) の後に、任意で、以下の任意の工程を行う、請求項 30 または 31 に記載のナノクレイの合成方法：

(i) デカンテーション技術（すなわち、上清の回収）または過酸化物等の酸化物質を用いた化学反応によって、有機物を排除する工程、

40

(ii) 遠心分離法および／または溶液中での重量法の手法或いはターボドライヤーのいずれかによって、好ましくは、湿式または乾式の遠心分離法を行い、場合によっては、その後、制御された減圧を伴う噴霧法または凍結乾燥を含む任意の他の工業的乾燥法を行うことによって、改質の対象とならない結晶性酸化物および硬質粒子をさらに精密に排除する工程。

【請求項 33】

場合によっては、水またはアルコールを用いた洗浄の後に、上記工程 (d) における増量剤を乾燥させる工程 (iii) を任意に行う、請求項 30 から 32 の何れか 1 項に記載のナノクレイの合成方法。

50

【請求項 34】

上記機能を付加する物質が挿入されて、固定されるか、または制御された方法において放出されることにより、触媒特性、能動的特性または生理活性特性を備えた化合物が生成されるように、酸化物を形成する上記工程（f）の後に、金属酸化物の働きによる能動的特性、生理活性特性または触媒特性を備えた、機能を付加する物質を添加する工程（iv）を任意に行う、請求項 30 から 33 の何れか 1 項に記載のナノクレイの合成方法。

【請求項 35】

任意に、上記工程（d）または上記工程（f）または上記工程（iv）の何れかの後に、塩基性水溶液中で、または極性溶媒を用いて、融和剤または挿入剤を挿入する任意の工程（v）を行い、

上記融和剤または挿入剤は、層状構造における金属物質、無機物、有機物またはこれらの複合物質から選択される、請求項 30 から 34 の何れか 1 項に記載のナノクレイの合成方法。

【請求項 36】

処理を促進するために、ポリリン酸塩および／またはアクリル酸塩等の解膠剤を任意に添加する、請求項 30 から 35 の何れか 1 項に記載のナノクレイの合成方法。

【請求項 37】

請求項 1 から 12 の何れか 1 項に記載のナノクレイを、固体または液体の状態において、プラスチック基質もしくは高分子基質、またはセラミック基質に添加する工程を含む、請求項 13 から 25 の何れか 1 項に記載のナノ複合体材料の製造方法。

【請求項 38】

任意の種類の活性物質および／または生理活性物質を、挿入された金属酸化物を備えた活性ナノクレイを含有している上記基質に添加する工程（vii）を任意に行い、

上記活性物質および／または生理活性物質は、活性型の有機金属塩および無機金属塩からなる群から選択され、好ましくは、銀、鉄、銅、チタン、亜鉛、セリウム、マグネシウム、スズ、ニッケルもしくはコバルトの上記塩、または天然の抗酸化物質もしくは合成された抗酸化物質である、請求項 37 に記載のナノ複合体材料の製造方法。

【請求項 39】

亜鉛、銀、チタン、セリウム、スズ、マグネシウム、ジルコニウム、鉄、モリブデン、コバルトまたは能動的特性もしくは受動的特性を備えた他の金属の塩を含有しているナノクレイを用いて、上記ナノ複合体材料が補強される場合は、予め補強を行ったかどうかを問わず、上記ナノ複合体材料を形成する前、形成する間、形成後のいずれかにおいて上記プラスチック基質またはセラミック基質に挿入された金属中心の酸化状態を全体的または部分的に変化させるための、物理的処理または化学的処理を任意で適用する、請求項 37 または 38 に記載のナノ複合体材料の製造方法。

【請求項 40】

上記ナノ複合体材料を形成する前、形成する間、形成後のいずれかにおいて上記プラスチック基質またはセラミック基質に挿入された金属中心の酸化状態を全体的または部分的に変化させるための、上記物理的処理または化学的処理は、100℃～1200℃における焼きなまし、紫外線照射、赤外線照射、マイクロ波照射、および／または酸、塩基、酸化剤、還元剤もしくは溶媒を用いた化学的処理からなる群から選択される、請求項 39 に記載のナノ複合体材料の製造方法。

【請求項 41】

請求項 26 に記載の高分子物品の製造方法であって、

プラスチック基質もしくは高分子基質またはセラミック基質の上記処理工程のいずれかの間に、請求項 1 から 12 の何れか 1 項に記載のナノクレイを添加する工程を包含していることを特徴とする、方法。

【請求項 42】

処理は、プラスチック加工産業に関連する任意の製造方法によって行われ、

当該プラスチック加工産業に関連する任意の製造方法は、熱安定性の材料およびエラス

10

20

30

40

50

トマーを製造および形成するために一般的に使用される押出し成形および硬化、並びに射出成形、並びに吹込み成形、並びに加圧成形、並びに樹脂トランスファー成形、並びにカレンダー加工、並びに熱衝撃、並びに内部超音波混和、並びに共押出し成形、並びに共射出成形、並びにこれらの任意の組合せである、請求項 4 1 に記載の方法。

【請求項 4 3】

以下の沈殿を任意に行う、請求項 4 1 に記載の方法：

- ー上記ナノ添加剤の粉末を得るための、蒸発によるナノクレイと改質剤との組合せの沈殿；および／または
- ープラスチック基質における上記ナノ添加剤のマスターバッチまたは濃縮物を得るための、乾燥、冷却または沈殿剤の添加による、改質剤が添加されたまたは添加されていない上記ナノクレイを含有している溶解状態におけるプラスチック基質または高分子基質の沈殿であり、上記乾燥は、加熱および／または遠心分離および／または溶液中での重量法またはターボドライヤーおよび／または噴霧である。

10

【請求項 4 4】

セラミック物品の製造工程または加工工程のいずれかにおいて、好ましくは、噴霧前の粉末を改質する間に、能動的特性、受動的特性または触媒的特性を備えた、活性の促進因子であるセラミック基質に対して、有機金属塩および／または無機金属塩を任意で他の活性物質または生理活性物質と共に添加する、請求項 4 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

本発明は、ナノ複合体材料に多くの特性を付加する金属酸化物粒子の担体としてのナノクレイを含んでいるナノ複合体材料に関する。天然のクレイおよび／または合成クレイの層に基づく特定の種類の添加剤を配合することによって、上記の特性が得られる。上記天然のクレイおよび／または合成クレイの層には、抗菌性および／または酸素隔離性および／または触媒性および／または自浄性および／または耐摩耗性の能力を備えた、金属酸化物が挿入されている。そして、上記のナノ複合材には、他の有機化合物、金属化合物、無機化合物またはこれらの組合せが任意に含まれていてもよい。他の有機化合物、金属化合物、無機化合物またはこれらの組合せは、融和および／または分散および／または金属酸化物の特性の強化および／または新たな特性（物理的強化といった受動的特性と、殺菌特性、抗酸化性および化学種の吸収等の能動的特性との両方を含む）の提供という役割を果たし得る。

30

【0002】

本発明は、プラスチックの製造もしくは加工、またはセラミック粉末の調製もしくは加工のための任意の方法によって、上記の添加剤をプラスチック基質またはセラミック基質に挿入することに基づくナノ複合材料の調合をさらに開示している。従って、上記添加剤は、沈着と溶媒の蒸発とを行う方法（例えば、コーティングおよびラミネーション）、単量体の溶液を塗布した後に続く重合および硬化または架橋または硫化、融解混合法（例えば、押出し成形、射出成形、吹込み成形）によって耐熱性材料およびエラストマーを形成する間に通常使用される操作、および／またはin situ重合法によって、プラスチック基質に挿入される。

40

【0003】

プラスチック基質を有するナノ複合体材料は、種々の方法を用いて調製され得る。これらの方法は、鋳造および／または圧延（溶解および溶媒の蒸発）、融解混合、耐熱性材料およびエラストマーの調合、並びにin situ重合法等の、プラスチックの加工および製造において通常使用される方法であり、他の分野における用途と同様に、抗菌性、抗酸化性、自浄作用および酸素隔離性を有するプラスチック製物品、手術用機器、コーティング、容器におけるプラスチック基質を有するナノ複合体材料の有利な用途のためにも使用される。

【0004】

50

セラミック基質を有するナノ複合体材料の場合は、これらの添加剤は、研磨、噴霧、加圧成形または押出し成形、エナメル製品の場合のエナメル加工、および焼成を含む、セラミック製品の製造を行うために通常行われる粉末調製処理の間に、セラミック基質に挿入される。

【0005】

さらに、本発明は、他分野の用途のための上記材料の使用に関する。

【0006】

〔先行技術〕

重合体の分野において、複合材料、より詳細にはクレイに基づくナノ複合体の開発は、最も興味深い分野の1つである。ナノ複合体を調製するための方法としては、鑄造法 (Ogata N, Jimenez G, Kawai H, Ogiwara T; J Polym Sci Part B: Polym Phys 1997)、融解混合法 (Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Ueda K. Nano Lett 2002; 2: 1093 - 6) および in situ 重合法 (Messersmith PB, Giannelis EP. Chem Mater 1993; 5: 1064 - 6) を使用する種々の方法が存在する。さらに、これらのナノ複合体およびその製造技術は、例えば、特許 US 4 739 007 に開示されている。そして、WO 2 007 074 184 A 1 において、この発明に関するより詳細な説明が開示されている。この PCT 特許出願において、天然物に基づく抗菌性および／または他の活性物質もしくは生理活性物質の固定もしくは制御された放出のための能力を備えた、生分解性または非生分解性のナノ複合体のための新たな製造経路が開示されている。フィロケイ酸塩および／または合成された層状の複水酸化物に基づくこれらのナノ複合体は、種々の有機改質剤を用いて挿入され、そして熱可塑性材料および／または耐熱性材料に一旦組み込まれると、これらのナノ複合体は、気体および蒸気を遮断する特性を改善することができる。前述の文献は、重合体と改質されたクレイから調製したクレイナノ複合体とに関する特許および文献の例である。これらの文献において、剥離板または挿入板等のナノ複合体材料が開示されており、このナノ複合体材料は、ナノメートル単位のタクトルド構造を備えており、オリゴマー、ポリマーまたはその混合物等の重合体マトリックス中に分散された挿入型クレイを含んでいる。

【0007】

例えば、特許 US 4 739 007 において、融解混合法を用いて、アルキルアンモニウムによって処理したモンモリロナイトからナイロン-6-クレイナノ複合体を調製することが開示されている。

【0008】

金属酸化物および金属水酸化物は、古くから、顔料の調製および金属元素の抽出のために使用されてきた。現在、金属酸化物および金属水酸化物はまた、他のより特定された用途に使用されている。これらの用途は、金属酸化物および金属水酸化物の物理的性質および化学的挙動から導かれたものである。

【0009】

アナターゼ結晶型の二酸化チタンは、光触媒特性を備えていることが知られており、この光触媒特性は、紫外光の作用に起因する有機物質の分解反応を加速させる。この化合物は、繊維産業において、コーティングにおける汚染防止の用途にて使用され、そして、ガラス材料産業においても使用される。

【0010】

酸化亜鉛は、その抗菌性が知られており、そして、殺菌性ポマードおよび化粧品の製造において使用されている。酸化亜鉛は、同様に、紫外線中における優れた性質を有している。このため、紫外光に対する防護用顔料に使用される。

【0011】

結晶性の酸化アルミニウムおよび酸化ジルコニウムは、優れた硬度を有していることが知られている。このため、研磨用途における耐性成分および摩耗防止材として、セラミック産業において使用されている。

【0012】

10

20

30

40

50

酸化ビスマスは、ゴムの加硫および触媒処理において殺菌剤として使用され、そして、高分子材料において、耐火用および耐煙用の添加剤としても使用される。

【0013】

酸化鉄は、顔料として使用される。そして、酸化鉄は、優れた表面吸着力を有しているので、水の精製および気体の吸着処理において使用される。

【0014】

クレイ等の基材に担持された金属酸化物粒子または基材に担持されていない金属酸化物粒子を取得するための方法を開示した多くの出版物が存在している。これらの方法には、加水分解のゾルーゲル法、および水溶液中、アルコール中または有機溶媒中における金属アルコキシドまたは金属の無機塩からの金属酸化物の濃縮が含まれる。金属酸化物または金属水酸化物の沈殿は、熱水法、マイクロ波加熱、塩基もしくは酸の添加、または電着によって達成される。時として、水酸化物から金属酸化物を得るために、または結晶相における金属酸化物を得るためには、後に熱処理を行うことが必要な場合がある。任意に、有機安定化剤および界面活性剤が添加され、これによって、形成される粒子の大きさを調節し、且つ粒子の凝集を防ぐことができる。

【0015】

PCT出願WO2001AU00821において、剥離した層状ケイ酸塩の担体上において金属酸化物のナノ粒子を製造することが開示されている。

【0016】

特許JP19970160630において、ゾルーゲル法の経路によって金属酸化物粒子を形成した後に、クレイに挿入した上記金属酸化物粒子に基づく材料が開示されている。

【0017】

金属酸化物が備え得る種々の特性のうち、微生物の活動を防ぐ性質は、最も重要なものである。これは、プラスチックの用途の内、プラスチックの多くの現在の用途（例えば、包装された食品の質を保つこと、生物医学的用途において無菌状態を保証すること、並びに露出した作業面上における微生物の成長を制限することに寄与すること等）において、上記の性質が基本的な要件であるためである。特許US7306777において、容器および包装に適用された銀ナノ粒子に基づく殺菌用材料の使用が開示されている。しかしながら、微生物の活動から保護する用途のため、および／または抗酸化性、自浄性および／または酸素隔離性を備えた金属酸化物を有しているナノクレイを含んでおり、プラスチックまたはセラミックをベースとして備えたナノ複合体の製造方法を記載する特定の設計は、今までに、公開されていない。

【0018】

微生物、特に細菌は、汚染された食品に起因する疾病の主な原因である。微生物は、包装に必要とされる熱処理を行っても生存し得る。または、微生物は、接合もしくは包装からの漏れが原因となり、上記熱処理の後に食品を汚染し得る。健康に対する微生物が有する潜在的な危険性に加えて、微生物が増殖することにより、変性を十分に引き起こし得る。言い換えると、微生物が増殖することにより、その物理的特性、化学的特性および官能特性の変化を起こす。いくつかの従来の保存方法（例えば、熱処理、放射線照射、改善した雰囲気中での包装、または塩の付加等）は、ある種の食品（例えば、野菜、果物および新鮮な肉または既製の食品等）には適用することができない。一方で、抗菌物質を上記の食品に直接適用すると、抗菌物質の作用は限定されたものとなる。これは、抗菌物質は、中和されて、食品内部に急速に広がっていくためである。上記の局面を考慮すると、活性を有している容器は、食品における細菌の成長を制限または制御するための、実行可能且つ有利な構成を備えている。これは、抗菌剤は上記材料から製品表面へゆっくりと移動するためである。この移動は、必要とされる程度に広範囲にわたって起こり得る。それゆえに、輸送および貯蔵期間が保障され、これは消費されるまで保障される。本発明において開示された抗菌性のナノ添加剤の場合は、容器に一旦組み込まれると、このナノ添加剤は、微生物の酵素代謝を不活性化させることによって、細菌による汚染を制御することがで

10

20

30

40

50

きる。微生物の影響はまた、他の分野においても望ましくないものである。医療分野において、日常的な処置の場合と同様に、侵襲的な処置における開いた創傷の感染の危険性を排除することは不可欠である。上記処置の例として、カテーテルや聴診器を抗菌性フィルムを用いてコーティングすること、並びに硝酸銀または創傷や火傷の治療のための広いスペクトルを有している抗生物質を用いて前処理を施した繊維上に組織を生成することを挙げることができる。繊維産業においては、流行着および仕事着に関して、例えば、抗菌剤を用いて前処理した繊維を使用することによって、汗、湿気が存在し且つ高温条件であっても、微生物の増殖を制限することができ、悪臭を低減させ、感染の危険性を低下させることができる。船舶、多量の湿気にさらされた彩色された物体もしくは系等の、多様な周囲条件にさらされた表面上、または活性媒体、侵襲性媒体もしくは環境に有害な媒体にさらされた他の表面上における生体物質の蓄積および沈着が、汚れとして知られている。船舶の場合は、船体における生体物質の蓄積によって生じる流体力学的な抵抗によって、燃料の消費が50%増加する。抗菌性の系は、船舶の表面上に層を形成することに適用される場合は、汚染防止または自浄性のものとしても働き得る。これは、燃料の消費が最適化され、そして、清掃およびメンテナンス作業の頻度が減少することを意味している。水の容器およびタンクの場合、内部が抗菌性化合物のフィルムによって覆われている場合は、藻類の成長および悪臭の発生を有意に減少させる。これは、収容されている水の質が、かなりの期間保証されるためである。ごくわずかな例を挙げると、研究室（臨床検査室、微生物学の研究室、水解析のための研究室、食品研究室）における作業面、生鮮食品を扱う業務（肉屋、魚屋等）における作業面、並びに病院および健康センターの建物における作業面を、抗菌性化合物から成るフィルムを用いてコーティングするか、または抗菌性化合物を用いて上記作業面を製造することによって、作業を行うための適切な衛生状態が保証され、そして汚染および感染の危険性が排除される。抗菌性を備えたプラスチック材料はまた、公共の場における電話機およびオーディオシステムのヘッドホンおよびマイクや、台所用品や、食品の輸送において使用することができるだけでなく、公共交通機関の要素であるハンドル、ハンドルバー、ハンドグリップおよび肘掛けの製造において、広く使用されている場所におけるレールおよび支持点において、並びに公共利用され且つ大衆利用されるための衛生製品の製造においても使用することができる。これらは全て、感染および病気が伝播する危険性を低減する目的で使用される。セラミック製品上における微生物の増殖（例えば、セラミックのフロアタイルで覆われた表面上、またはこれらの接合点上における菌類およびカビの増殖）を阻害するセラミック部品の製造もまた、新たな関心を集めている。

10

20

30

【0019】

セラミック材料の分野において、いくつかの特許が存在し、例えば、特許CN101062786には、衛生製品に使用するための、 Ag_2WO_4 （銀タングステン酸塩）を用いた抗菌性セラミック製品を製造することが開示されている。抗菌性セラミックを開発することによって、潜在的に感染しやすい環境における、感染および汚染の拡大の危険性を排除または低減することができる。それゆえに、他の潜在的な用途の中でも、セラミックの用途（例えば、公共トイレの衛生製品）において、微生物の成長を制御することが活動を良好に行うために不可欠である環境（例えば、手術室、臨床検査室、毒性学実験室、並びに保育センターの床および壁のタイル）において、並びに取外し可能なまたは常設の歯科部品の製造および／または修理のための処方（歯科学）において、抗菌性セラミックを開発することは、非常に興味深い。

40

【0020】

非常に興味深い能動的特性としては、「抗酸化」特性および「酸素隔離」能力がある。「抗酸化」特性は、フリーラジカルの隔離によって機能し、そして、それゆえに酸素が存在していたとしても酸化プロセスの進行を防ぐ特性である。また、「酸素隔離」能力は、酸素を除去する結果として酸化を防ぐ能力である。

【0021】

水形成のための酸化および水素化／脱水素化、または有機分子中の二重結合の飽和とい

50

った、有機分子の合成または分解において、何種類かの金属酸化物が触媒特性を備えていることは、化学産業および素材産業において、金属酸化物を含んでいる材料が高い付加価値を獲得していることを意味する。遷移金属酸化物等の還元性の酸化物は、塊の状態および担持された状態の両方の状態において、アルカン（特にエタンおよびプロパン）の酸化的脱水素化反応のために広く研究されている。

【0022】

基材に担持された金属酸化物は、金属酸化物の塊の状態において観察される触媒能とはまったく異なる触媒能を示す。これら金属酸化物の触媒作用は、表面積が広い基材上に担持された場合に、大幅に向上する。触媒反応は、金属酸化物の表面上にて起こる。それゆえに、利用可能な表面積が広いと、これらの材料の触媒効率が向上する。酸化物粒子のサイズを小さくするおよび／または担体上に均一且つ効率的に分散することによって、利用可能な表面積をより広くすることができる。

10

【0023】

特許CN20091025061には、紫外光によってバイオマスを処置するための触媒系が開示されており、この触媒系は、金属酸化物とSiO₂（クレイ）とをベースとしている。

【0024】

特許CN20061089021には、油物質を加熱分解するための触媒が開示されており、この触媒は、アルミナまたはクレイに担持された最大限酸化された金属をベースとしている。

20

【0025】

特許US20030382742には、凝集した金属酸化物およびクレイに基づくメタロセン触媒が開示されている。

【0026】

特許JP20000090198には、有害物質を分解するための触媒を製造することが開示されており、この触媒は、無機材料（クレイ）と、アルミナ型多孔質材料と、層状の材料に金属酸化物を挿入することによって得た層状触媒とをベースとしている。

【0027】

特許JP19970075108には、光触媒吸収層を取得することが開示されており、この光触媒吸収層は、光反応性半導体と、金属酸化物と、吸収体としてのクレイと、抗菌性セルロースとから構成されている。

30

【0028】

種々の用途に使用されるクレイ上に担持された金属酸化物に関する上記特許の内、我々は、公報JP19950205046を有している。公報JP19950205046には、透明度の高い化粧品用途のために、金属酸化物を有しているクレイをコーティング処理することが開示されている。

【0029】

特許JP19890146790には、磁気特性を備えたセラミック材料を取得することが開示されており、このセラミック材料は、クロム不純物と、金属酸化物を有しているクレイとをベースとしている。

40

【0030】

金属酸化物粒子の担体としてのナノクレイに基づくナノ複合体材料であって、金属酸化物粒子がナノクレイの表面上に挿入され、予めまたは後に改質されていることにより、受動的特性（耐摩耗性、紫外線ブロック特性、気体および蒸気に対するバリア特性、機械的強度および熱的強度、耐火性）および／または能動的特性（抗菌性、抗酸化性、酸化隔離性、触媒性、自浄性）を備え且つ食品の包装、塗料を含む多分野用途および一般的なコーティングにおいて有利に使用し得る材料を製造するためのプラスチック基質またはセラミック基質と相性がよいナノ複合体材料を製造することについて開示した文献は存在しない。これらのナノ添加剤の利点は、ナノ複合体材料を得るためにプラスチック基質またはセラミック基質に挿入された場合に、優れた分散性を獲得できることであり、これによって

50

、加工および／または基質の本質的に良好な特性に対する影響を最小限に抑え、コストを削減し、且つより優れた効率を備えながら、新たな機能を提供するか、または既に備えている任意の機能を強化することができる。

【0031】

〔発明の詳細な説明〕

それゆえに、本発明は、ナノクレイ（層状のフィロケイ酸塩）を含有している新規ナノ複合体材料に関し、上記ナノクレイは、プラスチック基質および／またはセラミック基質に金属酸化物を挿入するために金属酸化物を担持するものであり、上記ナノ複合体材料は、改善された気体および蒸気に対する抵抗性、難燃性、上記基質に関する機械的特性および熱的特性を備え、そして電磁放射（紫外光－可視光）を遮断する能力、並びに活性物質および／または生理活性物質の固定および／または制御された放出を可能にする能力（例えば、抗菌性および／または抗酸化性および／または酸素隔離性および／または自浄性および／または触媒性）を備えている。言い換えると、上記ナノ複合体は、十分な適応性および熱安定性を有しているので、プラスチックの製造および加工、並びにセラミックにおける焼成でさえも可能となる。

10

【0032】

本発明において、機能特性または能動的特性は、一般的に、亜鉛、ジルコニウム、セリウム、チタン、マグネシウム、マンガン、パラジウム、アルミニウム、鉄、銅、モリブデン、クロム、バナジウム、コバルトまたは周期表の第ⅠⅠⅠ族～第ⅩⅠⅠ族までの他の金属元素の酸化物をクレイに挿入することによって、付与されるか、または強化される。そして、上記のクレイは、例えば、殺生物性、抗酸化性および酸素隔離性を備えた、天然物または合成物である、他の有機物質、無機物質または金属物質を、ナノクレイの構造において任意に含んでいてもよい。

20

【0033】

金属酸化物に基づく活性物質のクレイへの挿入は、上記添加剤をプラスチックに添加することに基づくナノ複合体の製造に関して興味深い事項であるだけでなく、金属酸化物が熱処理に耐えるという事実起因して、抗菌性および自浄性等を備えたセラミック製品および磁器製品をするために、上記添加剤をセラミック産業の分野においても使用することができる。アナターゼ結晶型の二酸化チタン等の何種類かの金属酸化物は、有機物を分解するための光触媒特性を備えており、それゆえに、上記の何種類かの金属酸化物は、汚れまたは有機物質の影響を低減させることが望まれる用途において使用され得る。酸化亜鉛等の何種類かの金属酸化物は、抗菌性を備えており、細菌の成長を阻害することが要求される用途において使用され得る。酸化セリウム（ⅠⅤ）等の何種類かの金属酸化物は、抗酸化性を備えており、それゆえに、上記の何種類かの金属酸化物は、フリーラジカルおよび／または酸素の活性によって製品が酸化することを防ぐことが要求される用途において使用され得る。酸化ジルコニウムまたはアルミナ等の何種類かの金属酸化物は、格別な硬さを備えており、それゆえに、上記の何種類かの金属酸化物は、摩耗に対しする抵抗力が要求される用途において使用され得る。

30

【0034】

クレイおよび金属酸化物に基づくこれらの機能付与ナノ添加剤をプラスチックに挿入することは利点がある。これは、プラスチック基質において、機能付与され且つ適合化されたナノクレイによって上記添加剤がよく分散されるためである。さらに、上記ナノ添加剤は、受動的特性、すなわち物理的特性において、プラスチックにさらなる強度を付与する。そして、少量の添加によって、プラスチック基質の本質的に良好な特性（光学特性および弾性等）に対する影響を最小限に抑えつつ、新規の任意の機能が得られる。

40

【0035】

機能付与されたナノクレイによってナノ添加剤がセラミック基質において良好に分散するので、ナノクレイに基づく能動的特性または受動的特性を備えたナノ添加剤をセラミック産業において活用することによって、セラミック産業におけるこれらの製品の有効性を向上させることができる。

50

【0036】

それゆえに、ナノ添加剤の添加量をより少量とすることによって、優れた結果が得られる。そして、セラミック製品を、優れた汎用性および多機能性を備えた状態で、より有効に形成することができる。これは、能動的特性を備えた物質を使用する場合に、当該物質は、セラミック基質に対して親和性があり且つ天然の構成要素であるクレイ上に担持され、それゆえに、重要なコスト削減をもたらすためである。

【0037】

これらの例によって、金属酸化物と天然物または合成された物質とに基づく、能動的特性を備えた新規のナノ複合体材料の適用分野を定義付けることができる。取得方法は、本発明において詳細に説明される。

10

【0038】

それゆえに、本発明の第1の形態は、ナノクレイの構造中に挿入された金属酸化物を含有しているナノクレイに関する。

【0039】

本発明において、ナノクレイは、クレイの層状構造であり、マイクロメートルサイズの構造として理解される。そして、ナノクレイは、プラスチック基質またはセラミック基質に組み込まれる場合に、ナノメートルサイズ（100nm未満）にて（通常、厚みの範囲のみにて）分散される。

【0040】

好ましい実施形態において、本発明に係るナノクレイは、層状のケイ酸塩および／または層状の複水酸化物からなる群から選択される。より好ましくは、上記ナノクレイは、モンモリロナイト、カオリナイト、ベントナイト、ス멕タイト、ヘクトライト、海泡石、ギブサイト、ディッカイト、ナクライト、サポナイト、ハロイサイト、パーミキュライト、雲母型、および／またはこれらの混合物もしくは他のフィロケイ酸塩との混合物のクレイからなる群から選択され、大部分は、予めの有機物および／または無機物による表面改質を施されたもしくは施されていない。

20

【0041】

本発明の他の形態は、酸化物を形成している金属に関し、この金属は、周期表の第ⅠⅠ族～第ⅩⅠⅠ族から選択されるだけでなく、さらに、制限されないが、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムおよびセリウムからも選択される。

30

【0042】

さらに、本発明の他の形態は、金属酸化物を含有しているナノクレイに関し、当該金属酸化物は、ナノクレイの構造中に挿入されている。言い換えると、ナノクレイは、その構造中に組み込まれた添加剤（改質剤）を含有しており、これによって表面改質がもたらされる。

【0043】

表面改質が行われる場合は、能動的特性を備えた融和剤を挿入することによって、活性動作を導入または強調することができる。また、ナノクレイと、プラスチック基質、高分子基質またはセラミック基質と、の間の適合性を向上させ、その結果、クレイの良好な剥離を達成することができる。それゆえに、金属酸化物および／またはその組合せに基づく物質である、活性物質の分散および表面露出を改善するための良好な形態となる。

40

【0044】

好ましくは、ナノクレイの構造中に組み込まれる添加剤は、表面改質をもたらすものであり、以下の物質からなる群から選択される：

- (a) 増量剤前駆体、
- (b) 融和剤、
- (c) 機能を付加する物質、または
- (d) これらの任意の組合せ。

【0045】

- (a) 増量剤型前駆体は、ジメチルスルホキシド（DMSO）、エチレンポリオキシド

50

、金属塩、N-メチルホルムアミド（NMF）、アルコール、酢酸塩、水和ヒドラジン、水、無水ヒドラジン、カルボキシメチルデンプン、アセトアミド、デンプン、DMSO+メタノール（MeOH）、ヒドロキシエチルデンプン、ヘキサン酸、ヒドロキシプロピルデンプン、アクリルアミド、アドニトール、グルコース、アラチルアミド（archilamida）、サリチル酸、カプロラクタム、グリコール酸、タンニン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、乳酸、アジピン酸、酢酸、アセトアルデヒド、ソルビタン、酪酸、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニルピロリドン、ヘキサメチレン、ビニルバーサテート（versatato de vinilo）またはこれらの任意の組合せからなる群から選択される。

【0046】

10

好ましくは、増量剤型前駆体は、DMSO、アルコール、酢酸塩もしくは水またはこれらの混合物および金属塩からなる群から選択される。そして、金属塩は、銀、銅、鉄、チタン、セリウム、亜鉛、ニッケル、カルシウム、マンガンまたはコバルトからなる群から選択される。

【0047】

より好ましくは、金属塩は、硝酸銀、酢酸銀、塩化ニッケル、塩化コバルト、硝酸銅、硫酸銅、酪酸カルシウムまたは酪酸マンガンからなる群から選択される。

【0048】

より好ましくは、酢酸塩は、セルロースアセテートブチレート、スクロースアセテートイソブチレート、酢酸マンガン、酢酸ビニルまたは酢酸カリウムからなる群から選択される。

20

【0049】

より好ましくは、アルコールは、ソルビトール、ジベンジリデンソルビトール、エチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、イソプロパノール、メタノール、エタノール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、グリセロール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、 $M_w = 1000$ のポリエチレングリコール、 $M_w = 3400$ のポリエチレングリコール、ピプロピレングリコールまたはポリエチレングリコールからなる群から選択される。

【0050】

（b）融和剤は、金属、無機物、有機物または複合物質からなる群から選択される。より好ましくは、（b）融和剤は、以下の物質からなる群から選択される：

30

- －PVOH、EVOHおよびその同族の誘導体、
- －生体高分子、
- －生物医学用の生理活性材料、
- －有機塩のリン酸塩、およびホスフィン塩等のホスホニウム塩、
- －天然の抗酸化剤または合成された抗酸化剤、
- －第四級アンモニウム塩、
- －脂肪族モノカルボン酸（ $C_6 \sim C_{22}$ ）を用いたポリエチレングリコールエステル、並びにその硫酸アンモニウム塩および硫酸ナトリウム塩、
- －パーフルオロオクタン酸およびそのアンモニウム塩、
- －キトサンおよびその誘導体、
- －金属塩、
- －抗菌性、抗酸化性または酸素隔離性を備えた、金属化合物のマイクロ粒子およびナノ粒子等の他の粒子もしくはナノ粒子、
- －および／または、前述の全ての物質の任意の組合せ。

40

【0051】

生体高分子は、可塑剤、架橋剤、乳化剤および／または界面活性剤を含んでいてもよく、ペプチドおよびタンパク質、多糖類およびポリペプチド、脂質、核酸および核酸の重合体、並びに生分解性ポリエステル類およびポリヒドロキシアルカノエートからなる群から選択される。

50

【0052】

本発明において、タンパク質、多糖類、ポリペプチドおよび核酸の重合体は、天然物であっても合成されたものであってもよく、後者は、化学的に合成されるものであっても細菌または植物の遺伝子組換えによって合成されるものであってもよい。

【0053】

好ましくは、天然の多糖類または合成された多糖類は、制限されないが、セルロースおよびその誘導体、カラギナンおよびその誘導体、アルギン酸塩、キチン、グリコーゲン、デキストラン、アラビアゴムからなる群から選択され、好ましくは、天然物および合成物の両方のキトサンまたはその誘導体のいずれかであり、より好ましくは、キトサンの塩であり、一層好ましくは、キトサンの酢酸塩である。

10

【0054】

好ましくは、タンパク質は、制限されないが、コーンタンパク質（ゼイン）、エラスチン、グルテンの派生物（グルテンまたはそのグリアジン画分およびグルテニン画分等）、ゼラチン、カゼイン、寒天、コラーゲン、および大豆タンパク質並びにこれらの誘導体から選択される。

【0055】

好ましくは、生分解性ポリエステルは、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリグリコール酸、ポリ乳酸-グリコール酸、ポリカプロラクタム、アジピン酸およびその誘導体からなる群から選択される。

【0056】

好ましくは、脂質は、エラスチン、蜜蝋、カルナバワックス、カンデリラワックス、セラックニスおよび脂肪酸およびモノグリセリド、および／または上記全ての混合物からなる群から選択される。

20

【0057】

一方で、ポリヒドロキシアルカノエートは、ポリヒドロキシブチラートおよびポリヒドロキシブチラートと吉草酸塩との共重合体である。

【0058】

★本発明に係る生物医学用の材料は、ヒドロキシアパタイト型のものである。

【0059】

★天然の抗酸化剤または合成された抗酸化剤は、ポリフェノール（レスベラトロールまたはフラボノイド等）、植物抽出液（制限されないが、例えば、オイゲノールまたはローズマリー抽出液等）、およびビタミン（好ましくは、トコフェロールおよびトコトリエノール、またはアスコルビン酸／ビタミンC）から選択される。

30

【0060】

★本発明の第四級アンモニウム塩は、好ましくは、制限されないが、食品との接触を許可されたもの（すなわち、プラスチック製品およびプラスチック材料の製造において使用される、法律によって認可された単量体および他の出発物質のリストに記載されているもの）であり、例えば、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、N-メタクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチル-N-カルボキシメチルアンモニウムクロリドおよびビス（2-ヒドロキシエチル）-2-ヒドロキシプロピル-3-（ドデシルオキシ）メチルアンモニウムクロリド、並びにモノ-アルキルアンモニウムクロリドおよびジ-アルキルアンモニウムクロリド等の他の第四級アンモニウム塩であり、より好ましくは、ジ（水素化獣脂（sebo hydrogenado））ジメチルアンモニウムクロリドである。

40

【0061】

★本発明において、添加物としてナノクレイに添加される金属塩は、銀、鉄、銅、チタン、亜鉛、セリウム、ジルコニウム、パラジウム、マンガン、マグネシウムまたはニッケルの塩等の金属塩である。

【0062】

（c）機能を付加する物質は、挿入され、そして固定されるか、または制御された方法にて放出されて、活性能または生理活性能を備えた化合物を生じるように、触媒能、活性

50

能または生理活性を有している。機能を付加する物質は、以下の物質からなる群から選択される：

- －エタノール、またはエチレン、
- －エッセンシャルオイル（好ましくは、チモール、カルバクロール、カルボン、桂皮アルデヒド、シナモン派生物、アリルイソシアネート、リナロールおよびこれらの混合物）、
- －サイズを縮小した抗菌性ペプチド（好ましくは、バクテリオシン）であり、天然物または遺伝子組換えによって得られるもの（好ましくは、ナイシン、エンテロシン、ラクチシン、リゾチーム）、
- －天然の抗酸化剤または合成された抗酸化剤（好ましくは、ポリフェノール（制限されないが、例えば、レスベラトールまたはフラボノイド等）、植物抽出液（制限されないが、例えば、オイゲノールまたはローズマリーの抽出液等）、およびビタミン（好ましくは、トコフェロールおよびトコトリエノール、またはアスコルビン酸／ビタミンC））、
- －生理活性能力、治療学的能力または薬理学的能力を備えた物質（放出制御を必要とする薬剤等）、酵素、生体利用可能なカルシウム化合物、魚油（オメガ3および6）、プロバイオティクス（乳酸菌）、プレバイオティクス（消化できない繊維）およびシンバイオティクス、
- －ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、
- －有機および無機の、金属塩および／または金属酸化物および／または金属粒子（好ましくは、銀、銅、セリウム、亜鉛、マグネシウム、スズ、マンガン、パラジウム、鉄、チタン、ジルコニウム、ニッケルまたはコバルト）、またはこれらの任意の組合せ。

10

20

【0063】

これらの構成要素は、固定され、そして／または、制御された方法にて後に製品に対して放出されてもよい。そして、これらの構成要素は、その触媒的役割、能動的役割または生理活性的役割を発揮し、そして／または、基質から放出され得る。これにより、ナノクレイは、この力学的性質を制御する（ナノ添加剤の制御）。

【0064】

ナノクレイにおける金属化合物の割合（金属元素の形態での％）は、99.9％未満であり、より好ましくは、70％未満であり、そして、一層好ましくは、50％未満である。

30

【0065】

本発明の第2の形態は、上記に規定したナノクレイと、プラスチック基質または高分子型の基質またはセラミック型の基質とを含有しているナノ複合体材料に関する。

【0066】

A) この同じ意味において、プラスチック基質または高分子基質は、以下の基質からなる群から選択される：

- －熱可塑性基質、
- －熱安定性基質、
- －エラストマー基質、
- －生体高分子基質。

【0067】

好ましくは、熱可塑性基質、熱安定性基質およびエラストマー基質は、以下のリストから選択される：ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリケトン、ポリイソシアネート、ポリスルホン、スチレンプラスチック、フェノール樹脂、アミド樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリビニルピロリドン、エポキシ樹脂、ポリアクリレート、ゴムおよびガム、ポリウレタン、シリコーン、アラミド、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリアクリロニトリル、P V D F（ポリビニリデンフルオライド）、P V A（ポリビニルアセテート）、P V O H（ポリビニルアルコール）、E V O H（エチレンビニルアルコール共重合体）、P V C（ポリビニルクロリド）またはP V D C（ポリビニリデンクロリド）。

40

【0068】

50

好ましくは、生体高分子は、タンパク質、多糖類、脂質および生体ポリエステル、またはこれらの任意の組合せからなる群から選択される。

【0069】

他の好ましい実施形態によると、ナノ複合体材料全体の重量に対するプラスチック基質の重量比は、5%以上、99.99%以下である。好ましくは、上記の重量比は、20%以上、99.99%以下であり、一層好ましくは、90%以上、99.99%以下である。

【0070】

(B)さらに、セラミック基質は以下の要素を含む：

(i)

－水、
－クレイ（好ましくは、カオリナイトであるが、モンモリロナイトの場合もある。）、
－解膠剤、
－長石、
－長石砂、
以下の要素を任意で含んでもよい。

－カオリン、
－カーボネートおよび
－ジルコニウム。

または、

(ii)

－カオリンまたはカオリナイト（5%）またはモンモリロナイト（1%）のクレイ、
－長石、
－フリット、
－シリカ、および
－珪砂。

【0071】

本発明において、フリットは、無機化学物質の混合物として理解される。これは、材料の複雑な組合せである融解生成物を高速冷却し、得られた化学物質を薄片または顆粒の形態における不溶性ガラス質化合物に変化させることによって取得される。

【0072】

3つの構成要素を備えたこのタイプのセラミック基質は、エナメル型セラミック基質と称される。

【0073】

他の好ましい実施形態によると、ナノ複合体材料全体の重量に対するセラミック基質の重量比は、5%～99.99%である。好ましくは、上記の重量比は、20%～99.99%であり、一層好ましくは、65%～99.99%である。

【0074】

ナノクレイは、少なくとも粒子の厚さにおいて、ナノメートルの範囲の大きさである層状の充填剤として、プラスチック基質もしくは高分子基質、および／またはセラミック基質において導入されて、新たな材料を形成する点に特徴がある。

【0075】

好ましい実施形態によると、プラスチック基質において、ナノ複合体材料全体の重量に対するナノクレイの割合は、0.01%～95%であり、好ましくは、0.01%～80%であり、より好ましくは0.01%～40%である。

【0076】

完成したセラミック基質において、ナノ複合体材料全体の重量に対するナノクレイの重量比は、0.01%～95%であり、好ましくは、0.01%～80%であり、より好ましくは、0.01%～35%である。

【0077】

10

20

30

40

50

エナメル型のセラミック基質において、ナノ複合体材料全体の重量に対するナノクレイの重量比は、0.01%～50%であり、好ましくは、0.01%～20%であり、より好ましくは0.01%～15%である。

【0078】

本発明の他の形態は、電磁放射の遮蔽性および耐火性を備えた添加剤、並びに受動的特性、能動的特性または生理活性特性をナノクレイに付加する他の物質をさらに含有しているナノ複合体材料の基質に関する。上記他の物質は、以下の物質からなる群から選択される：

- 金属、
- 金属塩、
- 以下の特性を備えた金属酸化物：

- 抗菌性（酸化亜鉛等）、
- 酸素隔離性（二酸化セリウム等）、
- 光触媒性（二酸化チタン等）、
- 耐摩耗性（二酸化ジルコニウム等）；

— 能動的特性または生理活性特性を備えた低分子量の物質。この物質は、エタノール、エチレン、エッセンシャルオイル型のもの（好ましくは、チモール、カルバクロール、シナモン派生物、アリルイソシアネート、リナロール、またはこれらの任意の組合せ）、またはサイズを縮小した抗菌性ペプチド（好ましくは、バクテリオシン）であり、天然物または遺伝子組換えによって得られるもの（好ましくは、ナイシン、エンテロシン、ラクチシンおよびリゾチーム）から選択される。

— 第四級アンモニウム塩。第四級アンモニウム塩は、好ましくは、制限されないが、食品との接触を許可されたもの（すなわち、プラスチック製品およびプラスチック材料の製造において使用される、法律によって認可された単量体および他の出発物質のリストに記載されているもの）であり、例えば、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、N-メタクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチル-N-カルボキシメチルアンモニウムクロリドおよびビス（2-ヒドロキシエチル）-2-ヒドロキシプロピル-3-（ドデシルオキシ）メチルアンモニウムクロリド、並びにモノアルキルアンモニウムクロリドおよびジアルキルアンモニウムクロリド等の他の第四級アンモニウム塩であり、より好ましくは、ジ（水素化獣脂）ジメチルアンモニウムクロリドである。

— 天然の抗酸化剤または合成された抗酸化剤（好ましくは、ポリフェノール（制限されないが、例えば、レスベラトールまたはフラボノイド等）、植物抽出液（制限されないが、例えば、オイゲノールまたはローズマリーの抽出液等）、およびビタミン（好ましくは、トコフェロールおよびトコトリエノール、またはアスコルビン酸／ビタミンC））、

— 生理活性能力、治療学的能力または薬理学的能力を備えた物質（放出制御を必要とする薬剤等）、酵素、生体利用可能なカルシウム化合物、魚油（オメガ3および6）、プロバイオティクス（乳酸菌）、プレバイオティクス（消化できない繊維）およびシンバイオティクス；または

— 上記の全ての物質の任意の組合せ。

【0079】

本発明において、金属は、塩の形態、酸化物の形態、または金属それ自体の形態において、添加剤として存在する。上記金属は、周期表の第ⅠⅠⅠ族～第ⅩⅠⅠ族から選択されるだけでなく、さらに、制限されないが、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムおよびセリウムからも選択される。

【0080】

このように、塩は、添加剤として存在する。上記塩は、制限されないが、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、酢酸塩、塩化物または臭化物からなる群から選択される。

【0081】

本発明の第3の形態は、前述の材料を含有している高分子物品またはセラミック物品に関する。

10

20

30

40

50

【0082】

本発明の第4の形態は、ナノ複合体材料を製造するためのナノクレイの使用に関する。

【0083】

本発明の第5の形態は、高分子物品またはセラミック物品の製造のための、ナノクレイと高分子基質またはセラミック基質とを含有しているナノ複合体材料の使用に関する。

【0084】

本発明の第6の形態は、薬学、食品、自動車、電子工学および建築の領域、並びに本明細書において提示したナノ複合体材料が備えている特性を必要とするすべての領域（例えば、容器、プラスチック被膜、塗料、プラスチック部品および付属品、セラミック面、コーティング、エナメル、作業面、フロアタイル、並びに磁器製の衛生製品および台所用品）における、高分子物品またはセラミック物品の使用に関する。

10

【0085】

本発明の第7の形態は、挿入された金属酸化物を含有しているナノクレイの合成方法に関し、以下の工程を包含している：

（a）機械的行為（例えば、製粉技術の手段）によって、天然のクレイの大きさを小さくする工程。この工程は、D90において、30 μm 未満の粒子サイズの粒子が得られるまで行われる、

（b）振動ふるい、遠心分離機、フィルタープレス、または任意の他の乾式ろ過システムもしくは湿式ろ過システムにおいて、D90において、0.1 μm ～100 μm の範囲になるまで粒子を分類し、好ましくは、D90において、25 μm 未満の粒子サイズの粒子が得られるまで粒子を分類し、より好ましくは、7 μm 未満の粒子サイズの粒子が得られるまで粒子を分類する工程（上記の値を超える大きさの粒子の量が、上記材料の10%以下となるまで行う。）、

20

工程（b）の後には、以下の任意の工程を行うことができる：

（i）デカンテーション技術（すなわち、上清の回収）または過酸化物等の酸化物質を用いた化学反応によって、有機物を排除する工程、

（ii）遠心分離法および／または溶液中での重量法の手法或いはターボドライヤーのいずれか、好ましくは、湿式または乾式の遠心分離法を行い、場合によっては、その後、制御された減圧を伴う噴霧法または凍結乾燥を含む任意の他の工業的乾燥法を行うことによって、改質の対象とならない結晶性酸化物および硬質粒子をさらに精密に排除する工程。

30

（c）液体懸濁液または粉末の状態における層状の微粉末を取得する工程であり、上記粉末の状態における層状の微粉末は、湿式もしくは乾式の遠心分離法を行い、場合によっては、その後、制御された減圧を伴う噴霧法または凍結乾燥を含む任意の他の工業的乾燥法を行うことによる後の乾燥を経て取得される。

（d）少なくとも1つの工程において、増量剤型前駆体（表1）を上記層状構造に添加する工程。上記増量剤は、前述のものと同じである。

【0086】

【表 1】

増量剤	d _{増量剤} (nm)	増量剤	d _{増量剤} (nm)
非改質のカオリナイト	0.72	非改質のモンモリロナイト	0.98
ジメチルスルホキシド (DMSO)	1.11	エチレンポリオキシド	1.12
硝酸銀	0.74	硝酸銀	0.99
酢酸銀	0.74	酢酸銀	0.99
塩化ニッケル	0.75	塩化ニッケル	0.99
塩化コバルト	0.76	塩化コバルト	0.99
硝酸銅	0.76	硝酸銅	1.00
N-メチルホルムアミド (NMF)	1.02	酢酸酪酸セルロース	1.13
水和ヒドラジン	1.03	酪酸カルシウム	0.92
水	0.78	酢酸イソ酪酸スクロース	1.08
アルコール	1.10	酪酸マンガン	0.95
無水ヒドラジン	0.96	カルボキシメチル・デンプン	>3
アセトアミド	1.09	デンプン	1.21
DMSO+メタノール (MeOH)	1.12	ヒドロキシエチル・デンプン	1.15
ヘキサン酸	1.23	ヒドロキシプロピル・デンプン	1.14
アクリルアミド	1.44	アドニトール	1.04
グルコース	1.25	ソルビトール	1.19
アラチル (archyl) アミド	1.14	ジベンジリデンソルビトール	1.16
サリチル酸	1.07	エチレングリコール	0.95
酢酸マンガン	1.41	ポリプロピレングリコール	1.01
カプロラクタム	1.18	プロピレングリコール	1.01
酢酸ビニル	1.21	グリコール酸	1.06
酢酸カリウム	1.39	トリエチレングリコール	1.08
タンニン酸	1.09	テトラエチレングリコール	1.06
マレイン酸	1.20	グリセロール	1.02
無水マレイン酸	1.20	1, 2-プロパンジオール	1.09

10

20

30

40

増量剤	d _{増量剤} (nm)	増量剤	d _{増量剤} (nm)
乳酸	1.08	1, 3-プロパンジオール	0.98
アジピン酸	1.03	ポリエチレングリコール、 M _w = 1 0 0 0	1.11
酢酸	1.10	ポリエチレングリコール、 M _w = 3 4 0 0	1.12
アセトアルデヒド	0.91	ソルビタン	1.09
酪酸	1.01	ジプロピレングリコール	1.03
テトラフルオロエチレン	0.98	ジエチレングリコール	1.04
クロロトリフルオロエチレン	1.05	ビニルピロリジン	1.23
ヘキサメチレン	1.02	ビニルベルスタ酸	1.11

表 1：増量剤および増量剤を添加した後の種々のクレイの相関距離

【 0 0 8 7 】

DMSO、アルコール、酢酸塩もしくは水、またはこれらの混合物からなる群に属する増量剤と、銀、銅、鉄、チタン、セリウム、亜鉛、ニッケルまたはコバルトの金属塩とは、層の基底間隔 (espaciado basal) をまず増加させることによって上記微粉を活性化し、且つクレイおよび／または前述の混合物の表面特性を改質する。

【 0 0 8 8 】

上記前駆体の浸透は、制限されないが、以下の条件によって加速されるであろう：

- －温度の上昇、
- －乱れた状態の均一化、
- －超音波、
- －超臨界流体の適用、
- －アクリル酸塩および／またはリン酸塩等の解膠剤、
- －大気圧を超える圧力の生成、
- －上記の条件の組合せ。

【 0 0 8 9 】

任意に、増量剤の乾燥工程である工程 (i i i) を行うことができ、場合によっては、水またはアルコールを用いた洗浄の後に行うことができる。これらの乾燥工程は、炉内における蒸発、或いは凍結乾燥、或いは遠心分離法および／または溶液中での重量法、或いはターボドライヤー、或いは噴霧法によって行うことができる。

【 0 0 9 0 】

(e) ナノクレイに挿入される酸化物の前駆体を添加する工程。上記前駆体は、金属アルコキシド、或いは銀、銅、鉄、セリウム、コバルト、スズ、マンガン、マグネシウム、パラジウム、チタン、ニッケル、ジルコニウム、亜鉛もしくは他の金属等の金属の有機塩および／または無機塩からなる群から選択される。上記金属は、より好ましくは、セリウム、パラジウム、チタン、スズ、マグネシウム、亜鉛およびジルコニウムである。

【 0 0 9 1 】

(f) 物理的処理または化学的処理を全体的または部分的に適用することによって、酸化物を形成する工程。このように、酸化物または水酸化物の粒子は、ナノクレイ上に担持された金属の前駆体から得られる。上記酸化物の形成は、制限されないが、ゾルゲル法、酸、塩基もしくは酸化物質、還元およびその後の全体的もしくは部分的な酸化、または溶媒の添加による化学沈殿もしくは加水分解、或いは熱水沈殿、電着、高温 (1 0 0 ° C ~ 1 2 0 0 ° C) における焼きなまし、紫外線照射、赤外線照射および／またはマイクロ波照

10

20

30

40

50

射によって行われる。これらの処理のいずれかが完了すると、金属中心の酸化の程度は、当然変化しており、その結果、全体的にまたは部分的に、金属酸化物が形成されて、能動的特性または受動的特性が付与される。

【0092】

任意に、酸化物を形成する工程である工程（f）の後に、工程（iv）が行われる。工程（iv）は、金属酸化物の働きによる能動的特性、生理活性特性または触媒特性を備えた、機能を付加する物質を添加することによって行われる。これは、機能を付加する物質が挿入されて、固定されるかまたはその状態が制御されることにより、能動的特性、生理活性特性または触媒特性を備えた化合物が生成されて、能動的な効果が強化されることを目的としている。活性物質は、エタノール、或いはエチレン、或いはエッセンシャルオイル型のもの（好ましくは、チモール、カルバクロール、リナロールおよびこれらの混合物）、或いはサイズを縮小した抗菌性ペプチド（好ましくは、バクテリオシン）であり、天然物または遺伝子組換えによって得られるもの（好ましくは、ナイシン、エンテロシン、ラクチシンおよびリゾチム）、或いは天然の抗酸化剤または合成された抗酸化剤（好ましくは、ポリフェノール（制限されないが、例えば、レスベラトールまたはフラボノイド等）、植物抽出液（制限されないが、例えば、オイゲノールまたはローズマリーの抽出液等）、およびビタミン（好ましくは、トコフェロールおよびトコトリエノール、またはアスコルビン酸／ビタミンC））、或いは薬剤、或いは酵素、或いは生体利用可能なカルシウム化合物、魚油、プロバイオティクス、シンバイオティクスまたはプレバイオティクス（消化できない繊維）、或いはアンモニウム塩（好ましくは、モノアルキルアンモニウムクロリドおよびジアルキルアンモニウムクロリド、より好ましくは、ジ（水素化獣脂）ジメチルアンモニウムクロリドおよびヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド）、或いは有機金属塩および無機金属塩（好ましくは、銀、銅、セリウム、亜鉛、パラジウム、マンガン、マグネシウム、スズ、鉄、チタン、ニッケル、ジルコニウムまたはコバルトの上記塩）、或いは上記の物質の混合物である。これらの構成要素は、固定および／または後に制御された方法にて生成物に対して放出されてもよく、そして、その構成要素は、能動的な役割または生理活性の役割を発揮する。含有される内容物は、溶液の体積に対して、一般的には、80%未満添加され、好ましくは、50%未満添加され、より好ましくは、20%未満添加される。これらの物質の浸透は、制限されないが、加熱、乱れた状態の均一化、超音波の使用、加圧、またはこれらの組合せによって加速される。金属塩を挿入する場合は、金属塩は、全体的または部分的に金属の状態に還元されていてもよい。この還元は、制限されないが、化学的な方法の使用によって（制限されないが、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、エタノール、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、アスコルビン酸等の還元剤の使用によって）、または加熱もしくは紫外線・可視光の照射によって行われる。また、金属塩の場合は、前述の方法を使用することによって、金属酸化物が、部分的または全体的に得られる。

【0093】

また、工程（d）または工程（f）または工程（iv）の後に続いて、塩基性水溶液中で、または極性溶媒を用いて、融和剤または挿入剤を挿入する任意の工程（v）を行うことが可能である。融和剤または挿入剤は、層状構造における金属物質、無機物、有機物またはこれらの複合物質から選択される。同様にして、挿入される化合物は、制限されないが、PVOH、EVOHおよびその同族の誘導体、並びに／または生体高分子（ペプチドおよびタンパク質（天然物或いは化学的にまたは細菌もしくは植物の遺伝子組換えによって合成されたもの）、並びに多糖類（天然物或いは化学的にまたは細菌もしくは植物の遺伝子組換えによって合成されたもの）、並びにポリペプチド、脂質、核酸、化学的合成または細菌もしくは植物の遺伝子組換えによる合成によって取得された合成された核酸の重合体、並びに生分解性ポリエステル（ポリ乳酸、ポリ乳酸-グリコール酸、ポリカプロラクタム、アジピン酸およびその誘導体、並びにポリヒドロキシアルカノエート（好ましくは、ポリヒドロキシブチラートおよびポリヒドロキシブチラートと吉草酸塩との共重合体））、生物医学用材料（ヒドロキシアパタイトおよび有機塩のリン酸塩）、並びに／或い

10

20

30

40

50

は天然の抗酸化剤または合成された抗酸化剤（好ましくは、ポリフェノール（制限されないが、例えば、レスベラトールまたはフラボノイド等）、植物抽出液（制限されないが、例えば、オイゲノールまたはローズマリーの抽出液等）、およびビタミン（好ましくは、トコフェロールおよびトコトリエノール、またはアスコルビン酸／ビタミンC））からなる群から選択される。モノアルキルアンモニウムクロリドおよびジアルキルアンモニウムクロリド等の第四級アンモニウム塩、より好ましくは、ジ（水素化獣脂（ヒドロゲナートタロウ）ジメチルアンモニウムクロリドを挿入することも可能である。しかし、好ましくは、食物との接触を許可された塩（すなわち、プラスチック製品およびプラスチック材料の製造において使用される、法律によって認可された単量体および他の出発物質のリストに記載されているもの）（制限されないが、例えば、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、脂肪族モノカルボン酸（ $C_6 \sim C_{22}$ ）を用いたポリエチレングリコールエステル並びにその硫酸アンモニウム塩および硫酸ナトリウム塩、パーフルオロオクタン酸およびそのアンモニウム塩、N-メタクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチル-N-カルボキシメチルアンモニウムクロリドの共重合体、ビス（2-ヒドロキシエチル）-2-ヒドロキシプロピル-3-（ドデシルオキシ）メチルアンモニウムクロリド等）；キトサンおよびその誘導体、並びに金属塩（制限されないが、銀、鉄、銅、マンガン、マグネシウム、チタン、亜鉛、セリウム、スズ、ジルコニウム、ニッケルの塩）、並びに抗菌性、抗酸化性または酸素隔離性を備えた他の粒子もしくはナノ粒子、並びに／或いは前述した全ての物質の組合せである塩が使用される。

10

【0094】

20

挿入される有機物が、EVOHまたはその同族の任意の物質であり、エチレンのモル含有量が48%未満、より好ましくは、29%未満である物質である場合に、上記有機物は、水性媒質において、または脂環式型であり、アルコールと水との混合物（より好ましくは、水の体積比率が50%を超える、水とイソプロパノールとの混合物）の特定の媒質において、飽和される。

【0095】

一方で、可塑剤を付加したまたは付加していない生体高分子、架橋剤を付加したまたは付加していない生体高分子、および乳化剤または界面活性剤または他の種類のナノ添加剤を付加したまたは付加していない生体高分子は、天然のまたは合成されたポリペプチド（好ましくは、化学的な合成または細菌もしくは植物の遺伝子組換えによる合成によって取得されるエラスチン型のポリペプチド）、脂質（蜜蝋、カルナバワックス、カンデリラワックス、セラックニスおよび脂肪酸およびモノグリセリド）および／または上記全ての混合物からなる群の物質であるだけでなく、さらに、合成された多糖類および天然の多糖類（植物性または動物性）（例えば、セルロースおよびその誘導体、カラギナンおよびその誘導体、アルギン酸塩、デキストラン、アラビアゴム等。好ましくは、天然物および合成物の両方であるキトサンおよびその誘導体のいずれか、より好ましくは、キトサン塩、一層好ましくは、キトサンの酢酸塩）、並びに植物および動物の両方に由来するタンパク質、並びにコーンタンパク質（ゼイン）、グルテンの派生物（グルテンまたはそのグリアジン画分およびグルテニン画分等）、より好ましくは、ゼラチン、カゼインおよび大豆タンパク質、並びにこれらの誘導体からなる群の物質である。

30

40

【0096】

キトサンの場合は、脱アシル化の割合は、好ましくは、80%を超え、より好ましくは、87%を超えるであろう。上記前駆体の浸透は、加熱、乱れた状態の均一化、超音波の使用、加圧、またはこれらの組合せによって加速されるであろう。

【0097】

また、任意に、湿式工程を含む前段の工程のいずれかにおいて、解膠剤（制限されないが、例えば、ポリリン酸塩および／またはアクリル酸塩等）が、処理を促進するために添加される。

【0098】

本発明の第8の形態は、前述のナノ複合体材料を製造する方法に関する。上記方法は、

50

挿入された酸化物を含むナノクレイを、固体または液体の状態において、プラスチック基質もしくは高分子基質、またはセラミック基質に添加する工程を包含している。

【0099】

その後、任意に工程(vii)において、活性型の有機金属塩および無機金属塩（好ましくは、銀、鉄、銅、チタン、亜鉛、マンガン、セリウム、パラジウム、マグネシウム、スズ、ニッケルまたはコバルト）および／または任意の他の種類の活性物質および生理活性物質（前述のものに限定されない）が、挿入された金属酸化物を備えた活性ナノクレイを含有し、且つ触媒作用、活性作用または生理活性作用を強化または補完する物質を備えた上記基質に添加される。上記活性物質は、前述した物質のような、天然の抗酸化物質または合成された抗酸化物質であってもよい。

10

【0100】

これらの抗酸化物質は、濃縮物またはペレットを得るために、任意のプラスチック加工法によって加工され得る。このペレットは、プラスチック製品を取得するために、任意のプラスチック加工方法によって加工され得る。

【0101】

最終的に、金属塩（例えば、亜鉛、銀、チタン、セリウム、スズ、マグネシウム、マンガン、ジルコニウム、パラジウム、鉄、モリブデンまたはコバルトの塩、或いは能動的特性もしくは受動的特性を備えた他の金属の塩）を含有しているナノクレイを用いて、ナノ複合体材料が補強される場合は、予め補強を行ったかどうかを問わず、上記ナノ複合体材料を形成する前、形成する間、形成後のいずれかにおいて、プラスチック基質またはセラミック基質に挿入された金属中心の酸化状態を全体的または部分的に変化させるための物理的処理または化学的処理を適用することができる。これらの処理には、制限されないが、高温（100℃～1200℃）における焼きなまし、紫外線照射、赤外線照射、マイクロ波照射、および／または化学的処理（酸、塩基、酸化剤、還元およびその後の全体的もしくは部分的な酸化、還元剤または溶媒を用いる）が含まれる。これらの処理のいずれかが完了すると、金属中心の酸化の程度は、部分的に改質されており、その結果、金属酸化物が形成される。そして、このような場合には、天然の状態における金属をさらに必要とし、ナノ複合体に有利な能動的特性または受動的特性が付与される。

20

【0102】

本発明の第9の形態は、高分子基質もしくはプラスチック基質、またはセラミック基質の処理工程のいずれかの間に前述のナノクレイを添加する工程を含んでいる、高分子製品を製造するための方法に関する。

30

【0103】

好ましくは、高分子基質またはプラスチック基質の処理は、プラスチック加工産業に関連する任意の製造方法（熱安定性の材料およびエラストマーを製造および形成するために一般的に使用される押出し成形、塗布および硬化、並びに射出成形、並びに吹込み成形、並びに加圧成形、並びに樹脂トランスファー成形、並びにカレンダー加工、並びに熱衝撃、並びに内部超音波混和、並びに共押出し成形、並びに共射出成形、並びにこれらの組合せ）によって行われる。

【0104】

好ましくは、高分子基質またはプラスチック基質は、前述した材料および任意に添加物からなる群から選択され、これらの物質は、電磁放射の遮蔽性および耐火性を改善するものであり、そして、プラスチックの加工または特性を改善するために、プラスチックに通常添加されるものである。

40

【0105】

任意に、以下の沈殿を行うことができる：

- ーナノ添加剤の粉末を得るための、蒸発によるナノクレイと改質剤との組合せの沈殿、
- ープラスチック基質におけるナノ添加剤のマスターバッチまたは濃縮物を得るための、乾燥（加熱および／または遠心分離および／または溶液中での重量法またはターボドライヤーおよび／或いは噴霧等）、冷却または沈殿剤の添加による、改質剤が添加されたまた

50

は添加されていないナノクレイを含有している溶解状態におけるプラスチック基質または高分子基質の沈殿。

【0106】

セラミック基質の場合は、能動的特性または受動的特性を備えた有機金属塩および／または無機金属塩は、セラミック材料の製造工程または加工工程のいずれかにおいて、他の触媒物質、活性物質または生理活性物質と共に添加されてもよい。しかし、これらの金属塩は、噴霧の前の粉末を改質する工程の間に添加されることが好ましい。

【0107】

高分子基質における添加剤の濃縮物は、以下のように処理され得る：

(a) 上記濃縮物は、粉碎によって粒子状の生成物を与えるための基礎となる。

(b) 上記濃縮物は、固体の状態におけるペレットを与えるための任意のプラスチック加工方法によって処理される。

(c) 上記濃縮物は、プラスチック加工産業に関連する任意の製造方法（押出し成形、射出成形、吹込み成形、加圧成形、樹脂トランスファー成形、カレンダ加工、熱衝撃、内部混和、超音波、共押出し成形、共射出成形およびこれらの組合せ）によって処理される。

(d) 上記濃縮物は、前述したような従来の処理経路において、任意のプラスチック基質（上記の生体高分子および生物医学用の材料を含む）上の添加剤として使用される。

【0108】

本発明において、触媒能を備えた化合物は、能動的特性を備えた金属酸化物によって付与された効果を促進または増大させることに関連していると理解される。

【0109】

全てのこれらの特性または利点は、本発明の他の特性または利点と同様に、以下の実施例によって、さらによく理解され得る。さらに、以下に示した実施例は、本発明を限定するものでなく、本発明が十分に理解されるために役立つものである。

〔図面の簡単な説明〕

図1は、酸化チタンおよび硝酸銀（熱耐性の抗菌剤）を用いて改質し、その後に実施例1に記載した方法によって焼成したモンモリロナイト型のクレイのサンプルと、酸化チタンを用いて改質していない以外は同種のクレイのサンプルと、酸化チタンおよび硝酸銀を用いて改質していない以外は同種のクレイのサンプルと、から得られたX線回折図（WAXS）に対応している。

【0110】

図2は、酸化チタンおよび硝酸銀を用いて改質したモンモリロナイト型のクレイが、光分解性を示し、有機物を分解することを、紫外線照射してから8日後のコーヒーの汚れの例を用いて示したものである。

【0111】

図3は、酸化チタンおよび硝酸銀を用いて改質したモンモリロナイト型、並びにカオリナイト型のクレイが、光分解性を示し、有機物を分解することを、紫外線照射してから8日後のコーヒーの汚れの例を用いて示したものである。

【0112】

図4は、PVAおよびLDPE（低密度ポリエチレン）のフィルム、および1%または5%の硝酸銀を用いて改質したモンモリロナイト型のクレイを備えたこれらのナノ複合体、および最初の例（1%の硝酸銀を使用したもの）にさらに20%の界面活性剤を用いた上記のクレイを示す。

【0113】

図5は、紫外線照射時間に基づいた、クレイを備えていないコントロールのセラミックコーティングの像を示す。同様に、紫外線照射時間に基づいた、純粋なアナターゼ型の酸化チタンを備えたコーティング、並びに酸化チタンおよび硝酸銀を用いて改質したクレイを備えたコーティングの像を示す。

【0114】

図6は、実施例5に記載した方法に従って調製したカオリナイト型のクレイのX線回折

10

20

30

40

50

図を示す。

【0115】

図7は、実施例5に記載した方法に従って調製したモンモリロナイト型のクレイのX線回折図を示す。

【0116】

図8は、紫外線照射時間に基づいた、コントロールサンプル（純粋なアナターゼ型であり、改質していないモンモリロナイト型のクレイ）の像、並びに酸化チタンおよび硝酸セリウムを備えた同種のクレイの像を示す。

【0117】

図9は、実施例6に記載した方法に従って調製した、 SnO_2 および TiO_2 を用いて改質したモンモリロナイト型のクレイのX線回折図を示す。

10

【0118】

図10は、紫外線照射時間に基づいた、コントロールサンプル（純粋なアナターゼ型であり、改質していないクレイ）の像、並びに SnO_2 および TiO_2 を備えたクレイの像を示す。

【0119】

図11は、実施例8に記載した方法に従って調製した、 ZnO を用いて改質したカオリナイト型のクレイのX線回折図を示す。

【0120】

図12は、改質していないモンモリロナイト型のクレイのサンプル、並びに実施例9に記載した方法によって、酸化剤として水酸化アンモニウムを使用して、硝酸セリウムを用いて同種のクレイを改質して、酸化セリウム／モンモリロナイト（ $\text{CeO}_2\text{-MMT}$ ）として得られたサンプルのX線回折図（WAXS（広角X線散乱））を示す。

20

【0121】

図13は、実施例9において得られたナノ充填剤中にて観測され得る主要な形態を示している、透過型電子顕微鏡（TEM）を使用して得られた像である。上記像は、硝酸セリウムによって改質したモンモリロナイト型のクレイの層の凝集体に対応している。上記凝集体は、実施例9に記載した方法によって、酸化剤として水酸化アンモニウムを使用して、酸化セリウム／モンモリロナイト（ $\text{CeO}_2\text{-MMT}$ ）として得られる。

【0122】

図14は、実施例9に記載した方法によって、硝酸セリウムによって改質し、酸化剤として水酸化アンモニウムを使用して、酸化セリウム／モンモリロナイト（ $\text{CeO}_2\text{-MMT}$ ）として得られたモンモリロナイト型のクレイの外観および形態を示すEDAX（エネルギー分散型分光計）の像である。

30

【0123】

図15は、実施例10に記載した方法によって、硝酸セリウムによって改質し、アスコルビン酸によって還元して、金属性セリウム／モンモリロナイト（ $\text{Ce}^\circ\text{-MMT}$ ）として得られたモンモリロナイト型のクレイのサンプルから得られたX線回折図（WAXS）に対応している。

【0124】

図16は、本発明に従って得られるナノ充填剤において観測されるであろう主要且つ典型的な形態を示している、透過型電子顕微鏡（TEM）を使用して得られた像である。上記像は、実施例10に記載した方法によって、硝酸セリウムによって改質し、アスコルビン酸によって還元して、金属性セリウム／モンモリロナイト（ $\text{Ce}^\circ\text{-MMT}$ ）として得られたモンモリロナイト型のクレイの層の凝集体に対応している。

40

【0125】

図17は、実施例10に記載した方法によって、硝酸セリウムによって改質し、アスコルビン酸によって還元して、金属性セリウム／モンモリロナイト（ $\text{Ce}^\circ\text{-MMT}$ ）として得られたモンモリロナイト型のクレイの外観および形態を示すEDAXの像である。

【0126】

50

図18は、実施例11に記載した方法によって、硝酸アンモニウムセリウム（IV）を用いて改質したクレイを、その後水酸化アンモニウムを用いて酸化し、焼成することによって、酸化セリウム／モンモリロナイト（ $\text{CeO}_2\text{-MMT}$ ）として得られたサンプル、および改質していないクレイを用いた同種のサンプルから得られたX線回折図（WAXS）に対応している。

【0127】

図19は、改質していないモンモリロナイト型のクレイのサンプル、および実施例12に記載した方法によって、硝酸セリウムによって改質し、還元剤として亜硫酸水素ナトリウムを使用して、金属性セリウム／モンモリロナイト（ $\text{Ce}^\circ\text{-MMT}$ ）として得られた同種のクレイのサンプルのX線回折図（WAXS）に対応している。

10

【0128】

図20は、改質していないモンモリロナイト型のクレイのサンプル、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド（CTABCTAB）を用いて改質した同種のクレイのサンプル、並びに実施例13に記載した方法によって、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド（CTABCTAB）を備えたクレイに、還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを使用して、CTABCTABを用いて有機改質したモンモリロナイトおよび金属性セリウム（ $\text{Ce}^\circ\text{-20\%CTABCTAB-MMT}$ ）として得られた、同種のクレイのサンプルのX線回折図（WAXS）に対応している。

【0129】

図21は、改質していないモンモリロナイト型のクレイのサンプル、および実施例14に記載した方法によって、硝酸セリウムによって改質し、還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを使用して、金属性セリウム／モンモリロナイト（ $\text{Ce}^\circ\text{-MMT}$ ）として得られた、同種のクレイのサンプルのX線回折図（WAXS）に対応している。

20

【0130】

図22は、改質していないモンモリロナイト型のクレイのサンプル、および実施例15に記載した方法によって、硝酸セリウムおよび塩化鉄によって改質し、還元剤としてアスコルビン酸を使用して、鉄（II）および金属性セリウム／モンモリロナイト（ $\text{Ce}^\circ\text{-Fe(II)-MMT}$ ）として得られた、同種のクレイのサンプルのX線回折図（WAXS）に対応している。

【0131】

図23は、改質していないモンモリロナイト型のクレイのサンプル、および実施例16に記載した方法に従って、塩化セリウムおよび酸化ジルコニウム（oxinitrato de zirconio）によって改質し、酸化剤として、高温において水酸化アンモニウムを使用して、酸化セリウムおよび酸化ジルコニウム／モンモリロナイト（ $\text{CeO}_2\text{/ZrO}_2\text{-MMT}$ ）として得られた、同種のクレイのサンプルのX線回折図（WAXS）に対応している。

30

【0132】

図24は、実施例9～16に調製方法を記載したセリウムクレイの働きによる、接触酸化の阻害（DP PH法）を示しているグラフに対応している。

【0133】

図25は、実施例9～17に調製方法を記載したセリウムクレイのヘッドスペースにおける酸素遮蔽能を示しているグラフに対応している。

40

【0134】

図26は、実施例17および18に調製方法を記載したセリウムクレイを備えたHDP AおよびPET複合体フィルムの働きによる、接触酸化阻害（DP PH法）のグラフに対応している。

【0135】

図27は、実施例17および18に調製方法を記載したセリウムクレイを備えたHPD EおよびPETの複合体フィルムのヘッドスペースにおける酸素遮蔽能のグラフに対応している。

【0136】

50

[実施例]

[実施形態の詳細な説明]

以下、発明者らが行った試験により本発明を説明する。

【0137】

[実施例]

実施例1：5質量%の硝酸銀を用いて改質したモンモリロナイト型のクレイに酸化チタンを合成および挿入し、その後500℃で1時間焼成してアナターゼ型の TiO_2 を得た。

【0138】

最初に、5%の AgNO_3 を用いて予め改質したクレイを、周囲条件において、100gの溶媒当たり10gのクレイの割合でイソプロパノール中に分散させ、そして70gのチタンIVイソプロピラート(TPT)を分散液に添加した。この分散液を5分間攪拌し、18gの H_2O を添加することで、周囲条件においてゲル化が観測された。続いて、これを60℃で24時間乾燥させ、その後500℃で1時間焼成した。

【0139】

得られたクレイの特性を、X線回析(図1)および蛍光X線(表2)によって明らかにした。図1の回析データは、改質剤(銀粒子および酸化チタン粒子)および熱処理が、クレイの層の組織破壊を引き起こしたことを実証し、これは非改質クレイの基準ピーク特性の消失で示される。さらに、図1の回析データは、焼成の後に、 TiO_2 のアナターゼ相が得られたことを示す。1.40%の銀の含有量とともに、49.46%の酸化チタンの含有量が蛍光X線により観察された(表2)。

【0140】

他の調査では、5%の硝酸銀および約50%のアナターゼ型の酸化チタンを備えたこのクレイのUV放射に対する光触媒能力を測定した。コーヒーに基づく有機質の分解について調査した。図2は、UV照射時間に基づいた、酸化チタンおよび銀を備えたクレイの像とともに、UV照射時間に基づいた、コントロールクレイの像を示す。図2から、アナターゼ型の酸化チタンを備えたクレイが、7日後にコーヒーの染みを分解していることが観察できる。一方、酸化チタンを備えていないクレイでは、引き続きコーヒーの染みが見られる。

【0141】

10

20

30

【表 2】

表 2

A g / T i O ₂ を備えるクレイ	
化学式	(%) 濃度
TiO ₂	49.46
SiO ₂	37.32
Al ₂ O ₃	5.34
MgO	1.53
Ag	1.40
CaO	0.66
K ₂ O	0.50
Fe ₂ O ₃	0.30
Na ₂ O	0.07
SO ₃	0.04
Cl	0.02
Br	0.02
MnO	0.01

10

20

30

【0142】

表 2：二酸化チタンおよび硝酸銀（温度耐性抗菌剤）を用いて改質したモンモリロナイト型のクレイのサンプルから蛍光 X 線（WAXS）を得た。そして、実施例 1 に記載した方法によってその後焼成した。この表において、我々は、1.40%の Ag の含有量のみならず、49.46%の酸化チタンの含有量を確認することができる。

【0143】

実施例 2：（参照例）モンモリロナイト型およびカオリナイト型のクレイに酸化チタンを合成および挿入し、500℃で 1 時間焼成して、アナターゼ型の TiO₂ を得て、その後 5 質量%の硝酸銀を用いて改質した。

40

【0144】

モンモリロナイトおよびカオリナイトのクレイ（ジメチルスルホキシドを用いて処理）を、100ml の溶媒当たり 10g のクレイの割合で、イソプロパノールに懸濁する。この分散液に 70g のチタン IV イソプロピレート（TPP）を添加する。この分散液を 5 分間攪拌し、18g の H₂O を添加することで、周囲条件においてゲル化が観測された。続いて、これを 60℃で 24 時間乾燥させ、その後 500℃で 1 時間焼成した。最後に、これらを、周囲条件において、100ml の H₂O および 20g の焼成したクレイ当たり 1g の AgNO₃ の割合で、5%の硝酸銀を用いて改質した。この分散液を 70℃で 6 時

50

間還流させ、最終的に真空吸引により濾過し、70℃で乾燥させた。

【0145】

約50%のアナターゼ型の酸化チタンおよび5%の硝酸銀を含むクレイの、UV放射に対する光触媒能力を測定した。コーヒーに基づく有機質の分解について調査した。図3は、UV照射時間に基づいた、酸化チタンおよび銀を備えたクレイの像とともに、UV照射時間に基づいた、コントロールクレイの画像を示す。図3から、混じりけのない酸化チタンを備えたクレイと同様に、アナターゼ型の酸化チタンを備えたクレイが、7日後にコーヒーの染みを分解していることが観察される。一方、酸化チタンを備えていないクレイでは、引き続きコーヒーの染みが見られる。

【0146】

さらに、抗菌効果を、ISO 22196の方法に従って、単位平方メートル当たり0.2gのクレイの割合でエナメルにコーティングして評価した。このために、開発したクレイを組み込んでいるワニスを用いてコーティングしたエナメルの5×5cmの断片に、*Staphylococcus aureus* (CECT 86 T、断片当たりおよそ1×10⁵コロニー形成単位)を植菌した。これらのサンプルを、37℃で24時間、相対湿度100%で培養した。その後、各試験管の最終的な細菌濃度を、段階希釈法およびプレート植菌によってカウントした。この方法論によれば、得られたR値(log(CFU/コントロールサンプルmL/CFU/試験サンプルmL))が2以上である場合に、生成物/サンプルは、最終的な細菌の減少率が≥99%に相当する抗菌効果を有していると考えられる。得られた結果によれば、酸化チタンおよび銀を備えた両クレイは、上記標準によって定められた試験条件に準じて、高い抗菌効果を示した。一方、二酸化チタンを備えたサンプルは、検出可能な抗菌活性を示さなかった。この結果を表3に示す。

【0147】

【表3】

表3：得られたクレイを用いてコーティングを施したエナメルの、*S. aureus*の増殖に対する抗菌効果

サンプル	CFU/mL	CFU/mL	CFU/mL	平均値	R
クレイを用いずにコーティングしたエナメル (コントロール)	5.20E + 06	1.84E + 07	1.56E + 07	1.31E + 07	-
Cao-DMSO/TPT/ISO-OH calc. 5 % AgNO ₃	10	10	10	10	6.12
Mmt /TPT/ISO-OH calc. 5 % AgNO ₃	10	10	10	10	6.12
TiO ₂	9.20E + 06	1.24E + 07	1.68E + 07	1.28E + 07	0.01

【0148】

実施例3：(参照例) PVA、LDPE、チタンおよび銀を用いて改質したクレイ、並びにチタンおよびセリウムを用いて改質したクレイに基づくナノ複合体を開発した。

【0149】

溶媒として水を使用し、キャスト法によって厚さが約100μmのPVAフィルムを調製した。クレイの重量比率は、ポリマーに対して10%である。このクレイを水に

添加し、ultraturax（登録商標）を用いて分散させ、PVAの比例部分を添加した。この溶液を70℃で2時間攪拌し、続いて、ペトリ皿でキャストイングを実行し、24時間後、溶媒（水）の蒸発によりフィルムを得た。

【0150】

密閉式混合機内で融解混合し、その後、加圧することにより、LDPEフィルムを調製した。処理条件は、150℃、100rpmおよび5分間であった。

【0151】

この調査に使用するクレイを、実施例1の処理および実施例5の処理に従って調製した。

【0152】

チタンおよび銀を用いて改質したこれらのクレイの分散液を調べ、図4で観察されるように、ナノ複合体のフィルムにおいて良好な形態および均質性を観察した。

【0153】

実施例4：（参照例）ワニスと、チタンおよび銀を用いて改質したクレイとに基づくセラミックコーティングを開発した。

【0154】

実施例1および実施例2の処理に従って改質したクレイを用いてワニスを調製した。クレイの重量比率は、ワニスに対して約5%である。クレイをワニスに添加して磁気攪拌を5分間行い、続いて、セラミック材料にコーティングを施した。

【0155】

約50%のアナターゼ型の酸化チタン並びに一部の例ではまた5%の硝酸銀を含有しているクレイを用いたセラミックコーティングの、キセノンエージングチャンバにおけるUV放射に対する光触媒能力を測定した。コーヒーに基づく有機質の分解について調査した。図5において、アナターゼ型の酸化チタンを備えたクレイを用いたセラミックコーティングが、4日後にコーヒーの染みを分解していることが観察できる。一方、酸化チタンを備えていないクレイ（コントロール）では、引き続きコーヒーの染みが見られる。さらに、より多くの銀含有物を備えたクレイは、4日後に、より効果的に染みを分解する。チタンを備えるが銀を備えていないクレイの場合は、8日後に染みの分解が観察される。これは、チタンとともに銀を含むクレイが、光触媒効果を促進し、且つ光触媒効果をより効果的にすることを示す。

【0156】

実施例5：（参照例）モンモリロナイト型およびカオリナイト型のクレイに酸化チタンを合成および挿入し、500℃で1時間焼成してアナターゼ型のTiO₂を得て、その後5質量%の硝酸セリウム（Ce(NO₃)₂）を用いて改質した。

【0157】

モンモリロナイトクレイ（20重量%のCTABを用いて予め改質）およびカオリナイト（ジメチルスルホキシドを用いて処理）を100mlの溶媒当たり10gのクレイの割合でソプロパノールに懸濁する。この分散液に70gのチタンIVイソプロピラート（TPT）を添加した。この分散液を5分間攪拌し、18gのH₂Oを添加することで、周囲条件においてゲル化が観測された。続いて、これを60℃で24時間乾燥させ、その後500℃で1時間焼成した。最後に、これらを、周囲条件において、100mlのH₂Oおよび20gの焼成したクレイ当たり1gのCe(NO₃)₃の割合で、5%の硝酸銀を用いて改質した。この分散液を70℃で6時間還流を維持し、最後に真空吸引により濾過して、70℃で乾燥させた。

【0158】

10

20

30

40

【表 4】

表 4

化学式	濃度
TiO ₂	41.65 %
SiO ₂	28.14 %
Al ₂ O ₃	4.14 %
CeO ₂	1.66 %
MgO	0.96 %
K ₂ O	0.48 %
Fe ₂ O ₃	0.27 %
CaO	0.24 %
Br	0.18 %
LOI	8.5

10

20

【0159】

表 4 は、前述の処理により調製したモンモリロナイト型のクレイに対して行った蛍光 X 線による化学分析の結果を示す。

【0160】

図 6 は、前述の処理により調製したカオリナイト型のクレイの X 線回析データを示す。

30

【0161】

図 7 は、前述の処理により調製したモンモリロナイト型のクレイの X 線回析データを示す。

【0162】

図 6 および 7 は、アナターゼ相の回析ピーク特性の存在を示す。

【0163】

約 50 % のアナターゼ型の酸化チタンおよび 5 % の硝酸セリウムを含んでいるクレイの UV 放射に対する光触媒能力を測定した。コーヒーに基づく有機質の分解について調査した。

【0164】

図 8 は、UV 照射時間に基づいた、酸化チタンおよび硝酸セリウムを備えたクレイの像とともに、UV 照射時間に基づいた、コントロールクレイ（混じりけのないアナターゼおよび非改質のモンモリロナイトのクレイ）の像を示す。図 9 から、アナターゼ型の酸化チタンおよび硝酸セリウムを備えたクレイが、2 日後にコーヒーの染みを分解していることが観察できる。一方、混じりけのない酸化チタンを備えたクレイはコーヒーの染みを部分的にのみ分解する。それゆえ、クレイに担持され、且つ、セリウムがドーブされた酸化チタンは、混じりけのないアナターゼより効果的である。

40

【0165】

実施例 6：（参照例）スズ石型の二酸化スズ（SnO₂）およびアナターゼ型の酸化チタン（TiO₂）を 300 °C で 4 時間焼成したモンモリロナイト型のクレイに合成および

50

挿入した。

【0166】

モンモリロナイトクレイを、100mlの溶媒当たり20gのクレイの割合で、水に懸濁する。濃塩酸における硫化スズ(SnSO_4)の溶液(37体積%)を添加する。 SnSO_4 の濃度は、HCl溶液単位リットル当たり150gである。クレイ懸濁液および SnSO_4 酸溶液の混合物を60℃で1.5時間攪拌を維持した後、 NH_3 (28体積%)をpH8になるまで添加する。この工程において、非晶質の SnO_2 が沈殿する。このクレイおよび沈殿物を濾過し、洗浄し、そして120℃で2時間乾燥させる。続いて、これを300℃で1時間焼成して、スズ石結晶相を得る。粉碎後に得られた57.5gのチタンIVイソプロピラート(TPT)の粉末を、 SnO_2 を備えたクレイ20gごとに添加して混合する。この混合物に、400mlの水を少しずつ添加する。この工程の間に、TPTが加水分解され、その結果、アモルファス相の TiO_2 が得られる。この沈殿物を濾過し、洗浄し、20℃で2時間乾燥させ、そして300℃で4時間焼成して、アナターゼ相を得る。

10

【0167】

表5は、前述の処理により調製したクレイに対して行った蛍光X線による化学分析の結果を示す。

【0168】

【表 5】

表 5 : SnO_2 および TiO_2 を用いて改質されたモン脱モリロナイト型のクレイの化学分析

化学式	濃度
TiO_2	41.80 %
SiO_2	33.85 %
SnO_2	16.38 %
Al_2O_3	5.19 %
MgO	1.01 %
Fe_2O_3	0.34 %
K_2O	0.31 %
Cl	0.19 %
SO_3	0.16 %
Na_2O	0.06 %
CaO	0.05 %
MnO	0.01 %
LOI	2.65 %

10

20

30

【0169】

図 9 は、前述の処理により調製したクレイの X 線回析データを示す。 TiO_2 のアナターゼ相および SnO_2 のスズ石相に対応するピークを区別することができる。

【0170】

42 % のアナターゼ型の酸化チタンと 16.4 % のスズ石型の二酸化スズとを含むクレイの、UV 放射に対する光触媒能力を測定した。コーヒーに基づく有機質の分解について調査した。

40

【0171】

図 10 から、アナターゼ型の酸化チタンおよび二酸化スズを備えたクレイが、2 日後にコーヒーの染みを分解していることが観察できるが、一方、混じりけのない酸化チタンはコーヒーの染みを部分的に分解しただけであり、これは、クレイに沈着し、且つ、スズがドーブされたアナターゼのより良好な効果を示している。非改質のクレイでは、引き続きコーヒーの染みを示す。

【0172】

実施例 7 : (参照例) 二酸化ジルコニウム (ZrO_2) を 600 °C で 4 時間焼成したカオリナイト型のクレイに合成および挿入した。

【0173】

50

カオリナイトクレイを、100mlの溶媒当たり20gのクレイの割合で、水に懸濁する。水におけるオキシ硝酸ジルコニウム ($ZrO(NO_3)_2$) の溶液 (200mlの水において12.7gの $ZrO(NO_3)_2$) を添加する。クレイ懸濁液および $ZrO(NO_3)_2$ 溶液の混合物を60℃で1時間攪拌しながら維持した後、 NH_3 (28%体積) をpHが10になるまで添加する。懸濁液において混合物を1時間維持し、この間に、 $ZrOH$ が沈殿する。このクレイおよび $ZrOH$ 沈殿物を濾過し、洗浄し、そして120℃で2時間乾燥させる。続いて、これを600℃で4時間焼成して、 ZrO_2 を得る。

【0174】

表6は、前述の処理により調製したクレイにおいて行われた蛍光X線による化学分析の結果を示す。

【0175】

【表6】

表6： ZrO_2 を用いて改質されたカオリナイト型のクレイの化学解析

化学式	濃度
SiO_2	38.97 %
Al_2O_3	29.20 %
ZrO_2	20.80 %
K_2O	2.19 %
Fe_2O_3	1.06 %
TiO_2	0.96 %
MgO	0.59 %
Na_2O	0.45 %
CaO	0.35 %
SO_3	0.07 %
Cl	0.02 %
LOI	3 %

【0176】

実施例8 (参照例)：酸化亜鉛 (ZnO) をカオリナイト型のクレイ (DMSOを用いて前処理) に合成および挿入した。

【0177】

硝酸亜鉛溶液 ($Zn(NO_3)_2$) を、400mlの水当たり13.08gの $Zn(NO_3)_2$ の割合で調製する。その後、 $Zn(NO_3)_2$ の溶液に、25gのカオリナイトクレイ (DMSOを用いて前処理) を懸濁する。懸濁液の混合物を60℃で18時間攪拌を維持した後、 $NaOH$ 溶液 (400mlの水において24gの $NaOH$) を少しずつ添加する。懸濁液において混合物を60℃で1時間維持し、この間に、 ZnO が沈殿する。

このクレイおよびZrO沈殿物を濾過し、メタノール中で洗浄し、そして120℃で2時間真空乾燥させる。

【0178】

図11は、上述の処理により調製したクレイのX線回析データを示す。

【0179】

LDPEフィルムおよび5%の前述のクレイを備えたナノ複合体材料を、密閉式混合機内で融解混合し、その後に加圧することで調製した。処理条件は、150℃、100rpmおよび5分間であった。

【0180】

上記フィルムの抗菌効果を、ISO22196の方法を使用して評価した。この目的のために、5×5cmのフィルムのサンプルに、Staphylococcus aureus (CECT86T、断片あたりおよそ1×10⁵コロニー形成単位)を植菌した。これらのサンプルを、37℃で24時間、相対湿度100%で培養した。その後、各試験管の最終的な細菌濃度を、段階希釈法およびプレート植菌によってカウントした。得られた結果を表7に示す。得られた結果によれば、5%のZnOを備えたクレイを備えたLDPEフィルムは、上記基準によって定められた試験条件に準じて、高い抗菌効果を示した。一方、クレイを備えていないLDPEのサンプルは、検出可能な抗菌効果を示さなかった。

【0181】

【表7】

表7：5%ZnOを含むクレイを備えるLDPEフィルムの、
S. aureusの増殖に対する抗菌効果 * (コントロールのサンプルのCFU/mL・
テストサンプルのCFU/mL) / コントロールのサンプルのCFU/mL × 100

サンプル	CFU/mL	平均値	%減少*
LDPE	1.10E + 07		
LDPE	2.10E + 07		
LDPE	7.80E + 06	1.33E + 07	-
LDPE + 5 % Cao + 30 %ZnO	1.30E + 06		
LDPE + 5 % Cao + 30 %ZnO	1.00E + 04		
LDPE + 5 % Cao + 30 %ZnO	8.20E + 05	7.10E + 05	94.65

【0182】

実施例9：酸化剤として水酸化アンモニウムを使用して、酸化セリウム(IV) (セリア、CeO₂)をモンモリロナイト型のクレイに合成および挿入した。CeO₂MMTを調製した。

【0183】

最初に、0.6MのCe(NO₃)₃・6H₂Oの溶液を調製し、この溶液単位ml当たり0.3gの割合で、この溶液に非改質のクレイを分散させた。この分散液を40℃で24時間攪拌した。一旦冷却し、NH₄OHを添加し、24時間懸濁した。最後に、クレイを吸引濾過し、そして対流式オーブンにおいて85℃で2時間乾燥させた。得られたクレイの特性を、X線回析(図12参照)および透過型電子顕微鏡(図13参照)を使用して調べた。図12の回析データは、改質後に基準ピークの変位がないことを実証しており

(12.5°、2θ)、これは、形成された酸化セリウムがクレイに挿入されなかったことを示す。結果として得られた物質は、28.64°、47.29°および56.40°(2θ)での典型的な反射を備えたCeO₂(セリアナイト)を含む。

【0184】

図13のCeO₂MMTのTEM像は、モンモリロナイト層の典型的な外観を示す。CeO₂または他のセリウム化合物の粒子を区別することはできない。しかしながら、X線回析(図12)およびEDAX(図14)によって、そして表8(酸化セリウム/モンモリロナイト(CeO₂-MMT))を得るために、酸化剤として水酸化アンモニウムを使用し硝酸セリウムを用いて改質したモンモリロナイト型のクレイの表面の化学分析EDAXにおいて、改質クレイ(15.11%のCe)の層の表面にCeO₂の存在が確認された。

10

【0185】

【表8】

表8

成分	%重量
C K	6.65
O K	47.62
Mg K	1.08
Al K	3.67
Si K	25.17
K K	0.69
Ce L	15.11
合計	100.00

20

30

【0186】

実施例10：還元剤としてアスコルビン酸を使用して、モンモリロナイト型のクレイに金属性のセリウム(Ce°)を合成および挿入した。酸素除去によって酸化セリウムを全体的または部分的に発現するCe°MMTを調製した。

【0187】

最初に、0.6MのCe(NO₃)₃・6H₂Oの溶液を調製し、この溶液単位ml当たり0.1gの割合で、この溶液に非改質のモンモリロナイト型のクレイを分散させた。アスコルビン酸溶液を添加した後、分散液を40℃で24時間攪拌した。その結果得られた分散液を、70℃で6時間攪拌した。最後に、クレイを吸引濾過し、そして真空式オープンにおいて乾燥させた。得られたクレイの特性を、X線回析を使用して調べて非改質の出発クレイと比較し(図15参照)、また、透過型電子顕微鏡(図16参照)を使用して調べた。図15の回析データは、7.03°から5.67°(2θ)の基準ピークの変位を示す。これは、改質の結果として中間層の間隔が増大したことに相当する。X線回析を用いて、クレイギャラリーの内部におけるセリウム化合物を同定することはできず、また、反応の結晶質副産物も検出されなかった。

40

【0188】

Ce°MMTのTEM像は、モンモリロナイト層の典型的な外観を示す。セリウムを用

50

いた改質およびアスコルビン酸を用いた還元の状態的な形跡は見られない。しかしながら、EDAXによる改質クレイの表面分析（図17）および表9（金属性のセリウムモンモリロナイト（Ce[°]MMT）を得るために、還元剤としてアスコルビン酸を使用し、硝酸セリウムを用いて改質したモンモリロナイト型のクレイの表面の化学分析EDAX）において、Ce（4.95%）の存在が確認された。

【0189】

【表9】

表9

成分	%重量
C K	58.25
O K	0.86
Mg K	1.19
Al K	10.45
Si K	23.58
K K	0.72
Ce L	4.95
合計	100.00

10

20

【0190】

実施例11：酸化剤として水酸化アンモニウムと高温とを使用して、モンモリロナイト型のクレイに酸化セリウム（IV）（セリア、CeO₂）を合成および挿入した。CeO₂-MMTを調製した。

30

【0191】

0.3Mの(NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]の溶液を調製し、この溶液単位ml当たり0.06gの割合で、この溶液に非改質クレイを分散させた。この分散液を40℃で24時間攪拌した。一度冷却し、NH₄OHを添加して、さらに40時間攪拌した。最後に、クレイを吸引濾過し、そして、酸化性雰囲気において550℃で1時間焼成した。

【0192】

得られたクレイの特性を、X線回析を使用して調べて、非改質の出発クレイと比較した（図18参照）。図18の回析データは、クレイに担持された酸化セリウム（IV）を得るために適用された化学的処理および熱的処理の結果、結晶構造において組織破壊が引き起こされたことを実証する。この組織破壊は、小角反射の拡張によって実証される。この方法によって得られたCeO₂MMTのクレイの化学分析は、16%のCeが含まれていることを示す。

40

【0193】

実施例12：酸素除去により全体的または部分的に酸化セリウムを発現させる還元剤として亜硫酸水素ナトリウムを使用して、金属性のセリウム（Ce[°]）をモンモリロナイト型のクレイに合成および挿入した。Ce[°]MMTを調製した。

【0194】

最初に、0.6MのCe(NO₃)₃・6H₂Oの溶液を調製し、この溶液単位ml当たり0.06gの割合で、この溶液に非改質のモンモリロナイト型のクレイを分散させた

50

。この分散液に12%w/wの亜硫酸水素ナトリウムの溶液を添加した後、この分散液を40℃、24時間攪拌した。その結果得られた分散液を、40℃で4時間攪拌した。最後に、クレイを吸引濾過し、そして真空式オーブンにおいて85℃で2時間乾燥させた。得られたクレイの特性を、X線回析を使用して調べ、非改質の出発クレイと比較した(図19参照)。図19の回析データは、7.20(2θ)で7.02°の基準ピークの変位を示し、これは、処理の結果として中間層の間隔が変化したことに相当する。

【0195】

実施例13：酸素除去により酸化セリウムの全体的または部分的に発現する還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを使用して、金属性のセリウム(Ce⁰)を、20%のヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)を用いて有機改質したモンモリロナイト型のクレイに合成および挿入した。Ce⁰-20%CTAB-MMTを調製した。

10

【0196】

最初に、0.6MのCe(NO₃)₆・6H₂Oの溶液を調製し、この溶液単位ml当たり0.13gの割合で、この溶液に20%のヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)を用いて予め改質したモンモリロナイト型のクレイを分散させた。食品用抗起泡剤を0.5%w/wの割合で添加し、そして、分散液に窒素の気泡が出はじめた後、分散液を40℃で24時間攪拌した。10%w/wの水酸化ホウ素ナトリウムの溶液をゆっくり添加した。その結果得られた分散液を、周囲温度において2時間攪拌した。最後に、クレイを吸引濾過し、そして真空式オーブンにおいて85℃で2時間乾燥させた。得られたクレイの特性を、X線回析を使用して調べ、非改質の出発クレイと同様に、出発クレイと比較した(図20参照)。図20の回析データは、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)を用いた天然のクレイの改質は、中間層の間隔の開き(小角での基準反射の変位)を伴うことを示す。一方、その後の硝酸セリウムを用いた改質、およびその後のCTABを用いて有機改質したクレイの水酸化ホウ素ナトリウムを用いた還元は、クレイの層構造に組織破壊を引き起こす。これは、低い強度および基準ピークの間隔から明らかである。

20

【0197】

実施例14：酸素除去により酸化セリウムを全体的または部分的に発現する還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを使用して、金属性のセリウム(Ce⁰)をモンモリロナイト型のクレイに合成および挿入した。Ce⁰-MMTを調製した。

30

【0198】

最初に、0.6MのCe(NO₃)₃・6H₂Oの溶液を調製し、この溶液単位ml当たり0.06gの割合で、この溶液に非改質のモンモリロナイト型のクレイを分散させた。熱源を取り除き、そして、分散液に窒素の気泡が出はじめた後、分散液を40℃で24時間攪拌した。窒素の泡立ちおよび一定の攪拌を保ちながら、10%w/wの水素化ホウ素ナトリウムの溶液をゆっくり添加した。その結果得られた分散液を、周囲温度において2時間攪拌した。最後に、クレイを吸引濾過し、アセトンで洗浄し、そして真空式オーブンにおいて85℃で2時間乾燥させた。得られたクレイの特性を、X線回析を使用して調べ、非改質の出発クレイと比較した(図21参照)。図23の回析データによる判定から、水素化ホウ素ナトリウムを用いた還元が後に続くセリウム挿入の処理(III)は、クレイの層構造の全体的な組織破壊を引き起こす。

40

【0199】

実施例15：酸素除去により酸化セリウムを全体的または部分的に発現する還元剤としてアスコルビン酸を使用して、金属性のセリウム(Ce⁰)および鉄(II)(Fe(II))をモンモリロナイト型のクレイに合成および挿入した。Ce⁰-Fe(II)-MMTを調製した。

【0200】

最初に、0.6MのCe(NO₃)₃・6H₂Oの溶液および0.85MのFeCl₃・6H₂Oの溶液を調製した。これらの金属溶液を混合し、そして、この溶液単位ml当たり0.06gの割合で、この溶液にモンモリロナイト型のクレイを分散させた。30%

50

w/wのアスコルビン酸溶液を添加した後、この分散液を40℃で24時間攪拌した。その結果得られた分散液を、70℃で4時間攪拌した。最後に、クレイを吸引濾過し、アセトンで洗浄し、そして真空式オーブンにおいて85℃で2時間乾燥させた。得られたクレイの特性を、X線回析を使用して調べ、非改質の出発クレイと比較した(図22参照)。図22の回析データは、7.07°~6.07°(2θ)の改質クレイの基準ピークの変位を示し、これは、反応生成物の挿入の結果として中間層の間隔が0.2Å開いたことに相当する。クレイの化学分析は、8.72%のCeおよび2.74%のFeを示す。

【0201】

実施例16：酸化剤として水酸化アンモニウムを使用して、酸化セリウム(IV)(セリア、CeO₂)および酸化ジルコニウム(ZrO₂)をモンモリロナイト型のクレイに合成および挿入した。CeO₂/ZrO₂-MMTを調製した。

10

【0202】

最初に、0.6MのCeCl₃・7H₂Oの溶液および0.4MのZrO(NO₃)₂の溶液を添加し、そして、この溶液単位ml当たり0.1gの割合で、この溶液に非改質のクレイを分散させた。分散液を周囲温度において6時間攪拌し、続いて、一定の攪拌の下、pH9になるまでNH₄OHを一滴ずつ添加した。最後に、クレイを吸引濾過し、真空式オーブンにおいて60℃で1時間乾燥させ、そしてその後、120℃で12時間乾燥させた。最終的に、クレイを600℃で4時間焼成した。得られたクレイの特性を、X線回析を使用して調べた(図23参照)。図23の回析データは、600℃の加熱のために、物理相が変化したことを示し、上記の温度により、クレイが脱水素化される。混合された酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムの特徴的な反射は、29~35°(2θ)の間に現われる。結果として得られたクレイの化学分析は、48.15%のCeおよび7.45%のZrを示す。

20

【0203】

実施例17：10%のCe°MMTのクレイ(酸素除去により酸化セリウムを全体的または部分的に発現する、アスコルビン酸、水素化ホウ素ナトリウムおよび亜硫酸水素ナトリウムを用いて還元)を備えた高密度のポリエチレン複合体(HDPE)を調製した。

【0204】

予め160℃に予備加熱した、混合速度5rpmのプラストグラフのチャンバに、12.6gのHDPEおよび1.4gのCe°MMTを、択一的に(アスコルビン酸、水酸化ホウ素ナトリウム、および亜硫酸水素ナトリウムを用いて還元した種類のものに)添加した。材料を添加するとすぐに、せん断機を100rpmまで上げて、材料を3分間混合した。その後、融解混合した材料を集め、加熱板の油圧プレスによる加圧成形によって、厚さ約100ミクロンのシートに変形した。プレートを水中に浸して冷却し、乾燥させ、そして、特性評価をするまで真空下においてデシケーター内に置いた。

30

【0205】

実施例18：酸素除去により酸化セリウムを全体的または部分的に発現する、15%のCe°MMT(アスコルビン酸を用いて還元)、Ce°MMT(亜硫酸水素ナトリウムを用いて還元)およびCe°-Fe(II)-MMT(アスコルビン酸を用いて還元)を備えたポリエチレンテレフタレート(PET)複合体を調製した。

40

【0206】

予め260℃に予備加熱した混合速度5rpmのプラストグラフのチャンバに、12.75gのHDPEおよび2.25gのセリウムクレイを、択一的に添加した。物質を添加するとすぐに、せん断機を60rpmまで上げて、材料を3分間混合した。その後、融解混合した材料を集め、加熱板の油圧プレスによる加圧成形によって、260℃において2MPaで4分間加圧して、厚さ約100ミクロンのシートに変形した。プレートを水中に浸して冷却し、乾燥させ、そして、特性評価をするまで真空下においてデシケーター内に置いた。

【0207】

実施例19：CeO₂-MMT(NH₄OHを用いて酸化し、焼成しまたは焼成せず)

50

、 $Ce^{\circ}MMT$ （アスコルビン酸を用いて還元）、 $Ce^{\circ}MMT$ （亜硫酸水素ナトリウムを用いて還元）、 Ce^0MMT （水素化ホウ素ナトリウムを用いて還元）、 $Ce^{\circ}-Fe(I I)-MMT$ （アスコルビン酸を用いて還元）および CeO_2/ZrO_2-MMT の抗酸化能力を測定した。

【0208】

セリウムクレイの接触に起因する抗酸化効果を、DPPH（2，2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル）ラジカル捕捉法を使用して測定した。これを行うために、30mgの一部の各クレイを、3mlのガラス瓶において3通り計量した。517nmでの吸光度が1.2である、メタノール中の0.05g/LのDPPHの原液1mLを各管に添加した。並行して、1mLのDPPHを含むクレイを用いなかった3つのコントロールサンプルを調製した。サンプルおよびコントロールを、24℃の暗室で24時間インキュベートした。次に、サンプルを濾過し、そして、517nmで上清の吸光度を測定した。その結果をDPPH阻害の%で表す：

$DPPH\text{阻害}\% = (\text{コントロール吸光度} - \text{サンプル吸光度}) / \text{コントロール吸光度}$ 。

【0209】

図24は、全ての場合において、DPPH阻害が50%を超えることを示しており、 $Ce^{\circ}MMT$ のクレイ（アスコルビン酸を用いて酸化）、並びに二重鉄およびセリウムクレイ $Ce^{\circ}-Fe(I I)MMT$ においてDPPH阻害が特に高い（90%より高い）。特例として、 CeO_2/ZrO_2-MMT のクレイはより低い抗酸化能力を示し、ほぼ25%程度とごく僅かである。この結果は、これらのクレイは、より広いまたはより狭い範囲で、フリーラジカルを捕捉することができ、活性は酸素フリーラジカルにまで及ぶことを示す。それゆえ、これらのクレイは抗酸化能力を有する。

【0210】

実施例20： $Ce^{\circ}MMT$ （アスコルビン酸を用いて還元）、 $Ce^{\circ}MMT$ （亜硫酸水素ナトリウムを用いて還元）、 $Ce^{\circ}MMT$ （水素化ホウ素ナトリウムを用いて還元）、 $Ce^{\circ}-Fe(I I)-MMT$ （アスコルビン酸を用いて還元）および亜硫酸水素塩/MMTの酸素隔離能を測定した。

【0211】

1.5gの各クレイを40mlのガラス瓶において2通り計量した。内部において100%の相対湿度を保証するために、セルを1mlの水とともに各ガラス瓶内に置き、各ガラス瓶を、開閉スイッチおよび針挿入口を備えたセマフォ（semaforo）型のキャップで閉じた。キャップは試験の間“閉じる”の位置のままにした。ガラス瓶は、一定の人工光のもと、25℃に制御された空間雰囲気にした。1から60日までの間、酸素センサーを使用して酸素の容量を測定した。隔離能力の結果（図25）は、単位グラム当たりのクレイの以下の酸素吸収能力を示す：

$Ce^{\circ}MMT$ （アスコルビン酸） $> Ce^{\circ}MMT$ （亜硫酸水素ナトリウム） $>> Ce^{\circ}-Fe(I I)MMT$ ， Ce° （水酸化ホウ素ナトリウム）。

【0212】

その結果は、セリウムの還元に使われた物質の効果を示し、（ Ce° を含むクレイのうち）亜硫酸水素塩およびアスコルビン酸を用いて処理したクレイが最も活性が高いことを示す。

【0213】

実施例21：セリウムクレイを備えたHDPE複合体およびPET複合体の抗酸化能力を測定した。

【0214】

実施例17および18に記載したHDPE複合体およびPETの複合体の接触に起因する抗酸化効果を、DPPH（2，2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル）ラジカル捕捉法を使用して測定した。これを行うために、30mgの一部の各フィルムを、3mlのガラス瓶において3通り計量した。517nmでの吸光度が1.2である、メタノール中の0.05g/LのDPPHの原液1mLを各管に添加した。並行して、1mLのDPPH

Hを含む、フィルムを用いなかった3つのコントロールサンプルを調製した。サンプルおよびコントロールを、24℃の暗室で24時間インキュベートした。次に、サンプルを濾過し、そして、517nmで上清の吸光度を測定した。その結果をDPPH阻害の%で表す：

$$\text{DPPH阻害\%} = (\text{コントロール吸光度} - \text{サンプル吸光度}) / \text{コントロール吸光度}。$$

【0215】

図26は、フリーラジカルを捕捉する中間の能力(25~47%阻害)を示す、Ce^oMMT(NaBH₄および亜硫酸水素ナトリウムを用いて還元)を備えたPET複合体およびHDPE複合体と比較して、PET+15%のCe^o-Fe(II)MMT複合体およびHDPE+15%のCe^oMMT(アスコルビン酸)複合体が、フリーラジカルを捕

10

捉するより大きな能力(DPPH阻害>75%)を示すことを示す。これらの結果は、Ce^oに基づいたクレイを備えたPETおよびHDPE(食品包装に使用される材料)から調製された複合体は、酸素からフリーラジカルを捕捉する能力を有することを実証し、このような食品の消費期限を延ばすのに有益な条件は、酸化プロセスを遅れさせる。

【0216】

実施例22：実施例17および18に記載した、セリウムクレイを備えたHDPE複合体およびPET複合体の酸素隔離能力を測定した。

【0217】

1. 5gの各フィルムを40mlのガラス瓶において2通り計量した。内部において100%の相対湿度を保証するために、セルを1mlの水とともに各ガラス瓶内に置き、各ガラス瓶を、開閉スイッチおよび針挿入口を備えたセマフォ型のキャップで閉じた。キャップは、試験の間“閉じる”の位置のままにした。ガラス瓶は、一定の人工光のもと、25℃に制御された空間雰囲気にした。1~60日までの間、酸素センサーを使用して酸素の容量を測定した。隔離能力の結果を図27に示す。

20

【0218】

時間に対する単位g当たりのクレイにおいて消費された酸素の体積のグラフは、Ce^oMMT(亜硫酸水素塩を用いて還元)を備えたPET複合体が、60日後に0.8mlまで消費することを示す。PETとの比較において、セリウムクレイを用いたHDPE複合体は酸素が4分の1であり、これは高分子基質の効果であると言い換えることができる。

【0219】

この結果は、Ce^oのクレイを添加したPETおよびHDPEの複合体は酸素吸収能力を有し、その特性は、酸化する加工食品の消費期間を延ばすのに有益であることを示す。

30

【図面の簡単な説明】

【0220】

【図1】図1は、酸化チタンおよび硝酸銀(熱耐性の抗菌剤)を用いて改質し、その後実施例1に記載した方法によって焼成したモンモリロナイト型のクレイのサンプルと、酸化チタンを用いて改質していない以外は同種のクレイのサンプルと、酸化チタンおよび硝酸銀を用いて改質していない以外は同種のクレイのサンプルと、から得られたX線回折図(WAXS)に対応している。

【図2】図2は、酸化チタンおよび硝酸銀を用いて改質したモンモリロナイト型のクレイが、光分解性を示し、有機物を分解することを、紫外線照射してから8日後のコーヒーの汚れの例を用いて示したものである。

40

【図3】図3は、酸化チタンおよび硝酸銀を用いて改質したモンモリロナイト型、並びにカオリナイト型のクレイが、光分解性を示し、有機物を分解することを、紫外線照射してから8日後のコーヒーの汚れの例を用いて示したものである。

【図4】図4は、PVAおよびLDPE(低密度ポリエチレン)のフィルム、および1%または5%の硝酸銀を用いて改質したモンモリロナイト型のクレイを備えたこれらのナノ複合体、および最初の例(1%の硝酸銀を使用したもの)にさらに20%の界面活性剤を用いた上記のクレイを示す。

【図5】図5は、紫外線照射時間に基づいた、クレイを備えていないコントロールのセラ

50

ミックコーティングの像を示す。同様に、紫外線照射時間に基づいた、純粋なアナターゼ型の酸化チタンを備えたコーティング、並びに酸化チタンおよび硝酸銀を用いて改質したクレイを備えたコーティングの像を示す。

【図 6】図 6 は、実施例 5 に記載した方法に従って調製したカオリナイト型のクレイの X 線回折図を示す。

【図 7】図 7 は、実施例 5 に記載した方法に従って調製したモンモリロナイト型のクレイの X 線回折図を示す。

【図 8】図 8 は、紫外線照射時間に基づいた、コントロールサンプル（純粋なアナターゼ型であり、改質していないモンモリロナイト型のクレイ）の像、並びに酸化チタンおよび硝酸セリウムを備えた同種のクレイの像を示す。

【図 9】図 9 は、実施例 6 に記載した方法に従って調製した、 SnO_2 および TiO_2 を用いて改質したモンモリロナイト型のクレイの X 線回折図を示す。

【図 10】図 10 は、紫外線照射時間に基づいた、コントロールサンプル（純粋なアナターゼ型であり、改質していないクレイ）の像、並びに SnO_2 および TiO_2 を備えたクレイの像を示す。

【図 11】図 11 は、実施例 8 に記載した方法に従って調製した、 ZnO を用いて改質したカオリナイト型のクレイの X 線回折図を示す。

【図 12】図 12 は、改質していないモンモリロナイト型のクレイのサンプル、並びに実施例 9 に記載した方法によって、酸化剤として水酸化アンモニウムを使用して、硝酸セリウムを用いて同種のクレイを改質して、酸化セリウム／モンモリロナイト ($\text{CeO}_2\text{-MMT}$) として得られたサンプルの X 線回折図 (WAXS (広角 X 線散乱)) を示す。

【図 13】図 13 は、実施例 9 において得られたナノ充填剤中にて観測され得る主要な形態を示している、透過型電子顕微鏡 (TEM) を使用して得られた像である。上記像は、硝酸セリウムによって改質したモンモリロナイト型のクレイの層の凝集体に対応している。上記凝集体は、実施例 9 に記載した方法によって、酸化剤として水酸化アンモニウムを使用して、酸化セリウム／モンモリロナイト ($\text{CeO}_2\text{-MMT}$) として得られる。

【図 14】図 14 は、実施例 9 に記載した方法によって、硝酸セリウムによって改質し、酸化剤として水酸化アンモニウムを使用して、酸化セリウム／モンモリロナイト ($\text{CeO}_2\text{-MMT}$) として得られたモンモリロナイト型のクレイの外観および形態を示す EDA X (エネルギー分散型分光計) の像である。

【図 15】図 15 は、実施例 10 に記載した方法によって、硝酸セリウムによって改質し、アスコルビン酸によって還元して、金属性セリウム／モンモリロナイト ($\text{Ce}^\circ\text{-MMT}$) として得られたモンモリロナイト型のクレイのサンプルから得られた X 線回折図 (WAXS) に対応している。

【図 16】図 16 は、本発明に従って得られるナノ充填剤において観測されるであろう主要且つ典型的な形態を示している、透過型電子顕微鏡 (TEM) を使用して得られた像である。上記像は、実施例 10 に記載した方法によって、硝酸セリウムによって改質し、アスコルビン酸によって還元して、金属性セリウム／モンモリロナイト ($\text{Ce}^\circ\text{-MMT}$) として得られたモンモリロナイト型のクレイの層の凝集体に対応している。

【図 17】図 17 は、実施例 10 に記載した方法によって、硝酸セリウムによって改質し、アスコルビン酸によって還元して、金属性セリウム／モンモリロナイト ($\text{Ce}^\circ\text{-MMT}$) として得られたモンモリロナイト型のクレイの外観および形態を示す EDA X の像である。

【図 18】図 18 は、実施例 11 に記載した方法によって、硝酸アンモニウムセリウム (IV) を用いて改質したクレイを、その後水酸化アンモニウムを用いて酸化し、焼成することによって、酸化セリウム／モンモリロナイト ($\text{CeO}_2\text{-MMT}$) として得られたサンプル、および改質していないクレイを用いた同種のサンプルから得られた X 線回折図 (WAXS) に対応している。

【図 19】図 19 は、改質していないモンモリロナイト型のクレイのサンプル、および実施例 12 に記載した方法によって、硝酸セリウムによって改質し、還元剤として亜硫酸水

10

20

30

40

50

素ナトリウム使用して、金属性セリウム／モンモリロナイト（ $Ce^{\circ}-MMT$ ）として得られた同種のクレイのサンプルのX線回折図（WAXS）に対応している。

【図20】図20は、改質していないモンモリロナイト型のクレイのサンプル、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド（CTABCTAB）を用いて改質した同種のクレイのサンプル、並びに実施例13に記載した方法によって、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド（CTABCTAB）を備えたクレイに、還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを使用して、CTABCTABを用いて有機改質したモンモリロナイトおよび金属性セリウム（ $Ce^{\circ}-20\%CTABCTAB-MMT$ ）として得られた、同種のクレイのサンプルのX線回折図（WAXS）に対応している。

【図21】図21は、改質していないモンモリロナイト型のクレイのサンプル、および実施例14に記載した方法によって、硝酸セリウムによって改質し、還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを使用して、金属性セリウム／モンモリロナイト（ $Ce^{\circ}-MMT$ ）として得られた、同種のクレイのサンプルのX線回折図（WAXS）に対応している。

【図22】図22は、改質していないモンモリロナイト型のクレイのサンプル、および実施例15に記載した方法によって、硝酸セリウムおよび塩化鉄によって改質し、還元剤としてアスコルビン酸を使用して、鉄（II）および金属性セリウム／モンモリロナイト（ $Ce^{\circ}-Fe(II)-MMT$ ）として得られた、同種のクレイのサンプルのX線回折図（WAXS）に対応している。

【図23】図23は、改質していないモンモリロナイト型のクレイのサンプル、および実施例16に記載した方法に従って、塩化セリウムおよび酸窒化ジルコニウム（oxinitrato de zirconio）によって改質し、酸化剤として、高温において水酸化アンモニウムを使用して、酸化セリウムおよび酸化ジルコニウム／モンモリロナイト（ CeO_2/ZrO_2-MMT ）として得られた、同種のクレイのサンプルのX線回折図（WAXS）に対応している。

【図24】図24は、実施例9～16に調製方法を記載したセリウムクレイの働きによる、接触酸化の阻害（DPFH法）を示しているグラフに対応している。

【図25】図25は、実施例9～17に調製方法を記載したセリウムクレイのヘッドスペースにおける酸素遮蔽能を示しているグラフに対応している。

【図26】図26は、実施例17および18に調製方法を記載したセリウムクレイを備えたHDPAおよびPET複合体フィルムの働きによる、接触酸化阻害（DPFH法）のグラフに対応している。

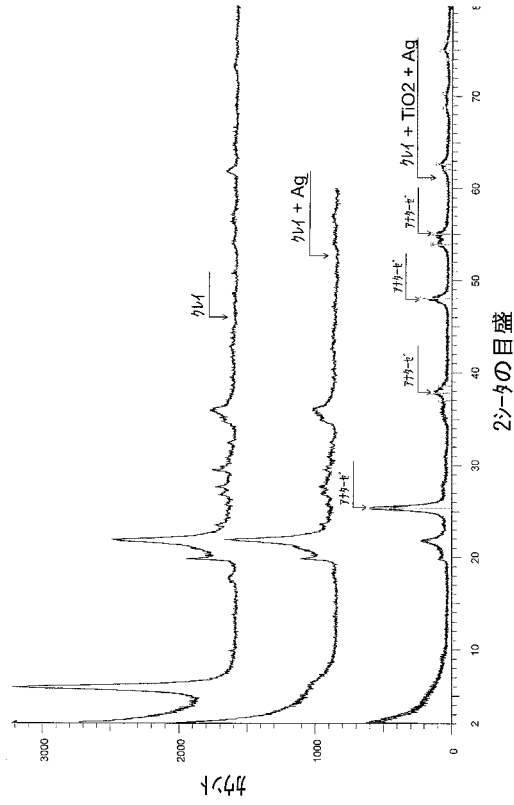
【図27】図27は、実施例17および18に調製方法を記載したセリウムクレイを備えたHPDEおよびPETの複合体フィルムのヘッドスペースにおける酸素遮蔽能のグラフに対応している。

10

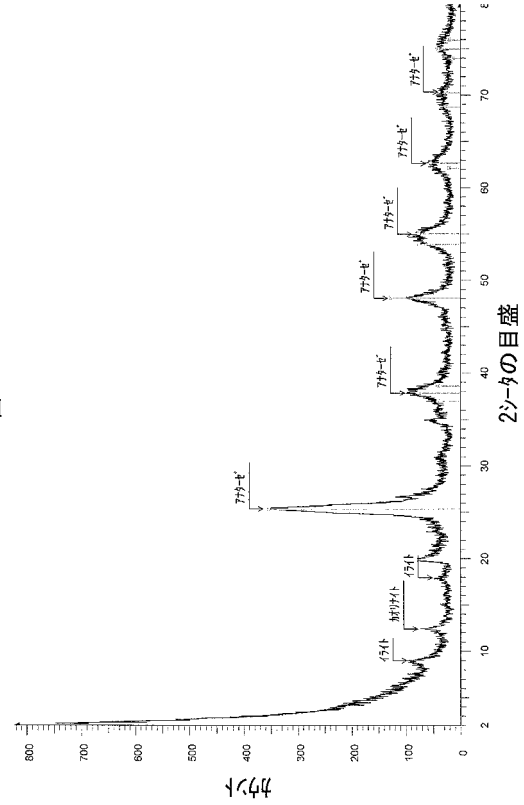
20

30

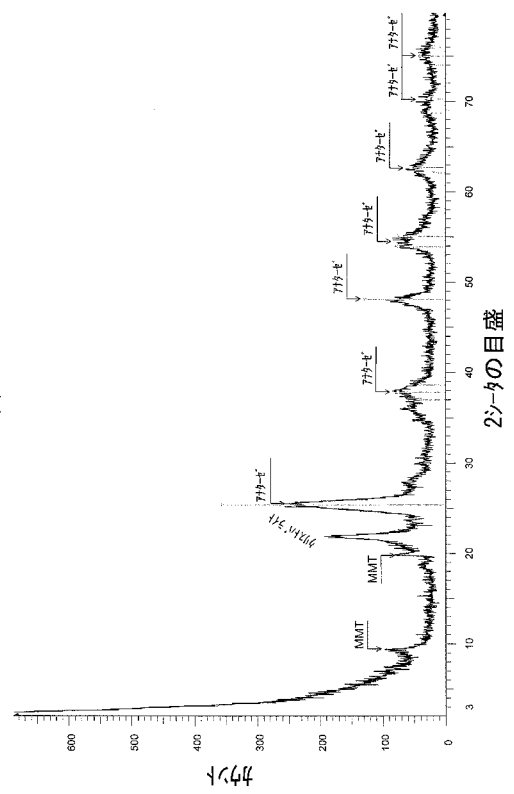
【図 1】



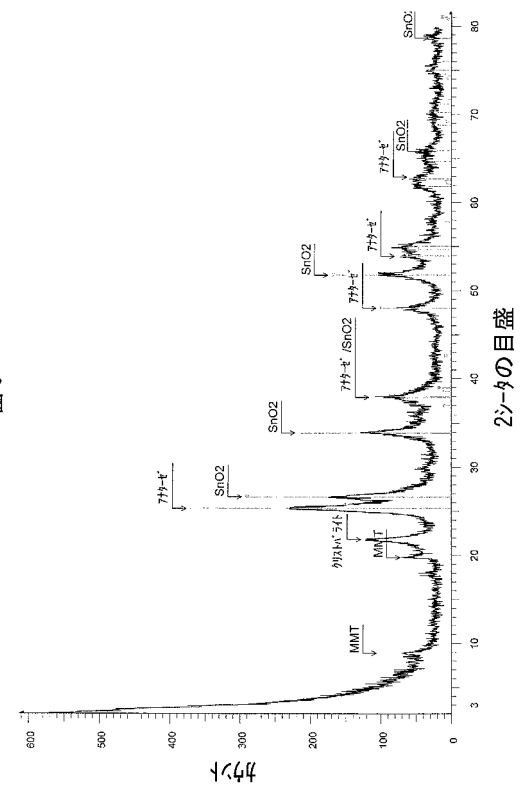
【図 6】



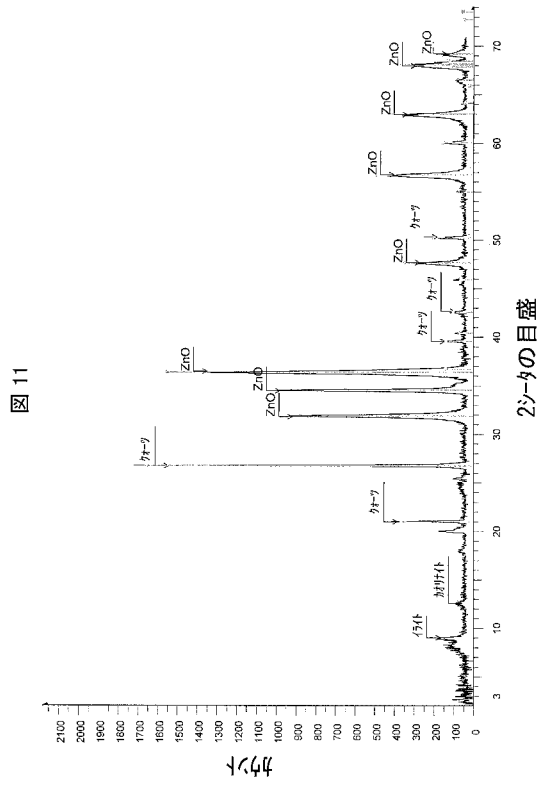
【図 7】



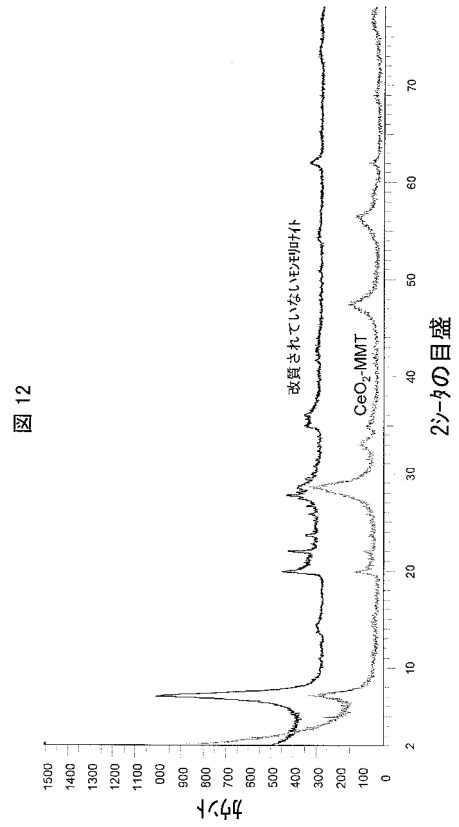
【図 9】



【図 1 1】



【図 1 2】



【図 1 3】

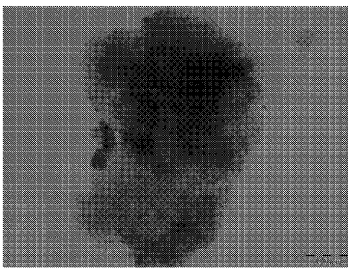


Fig 13

【図 1 4】

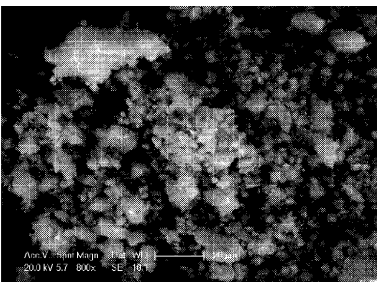
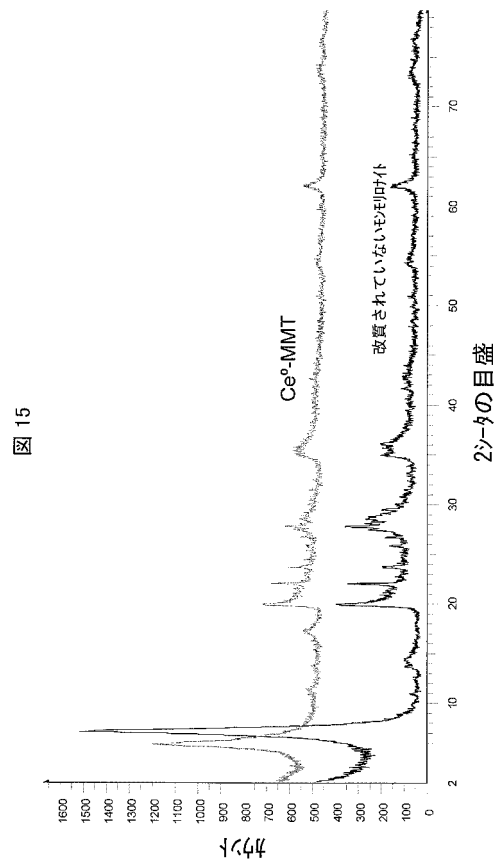


Fig 14

【図 1 5】



【図 16】

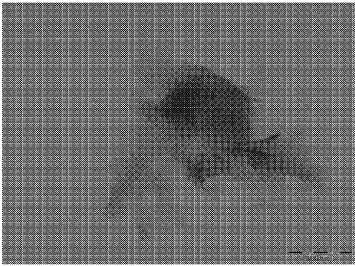


Fig 16

【図 17】

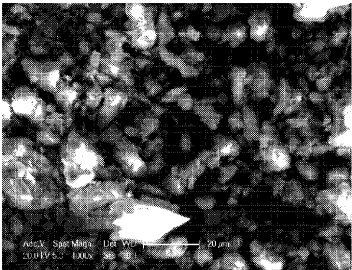
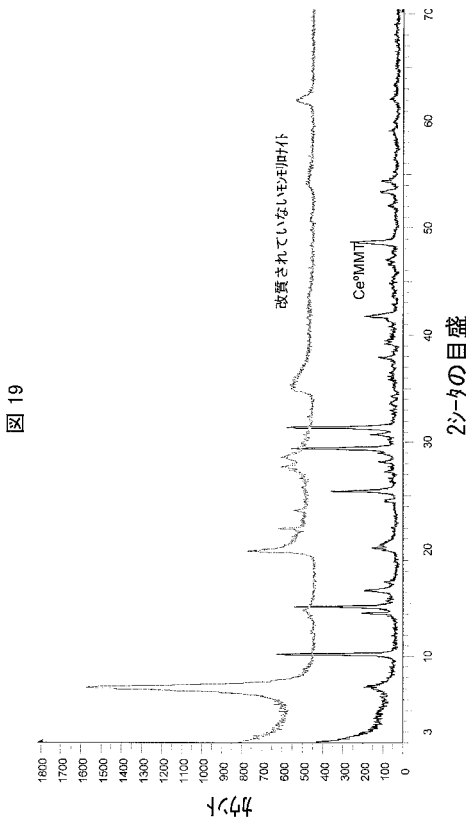
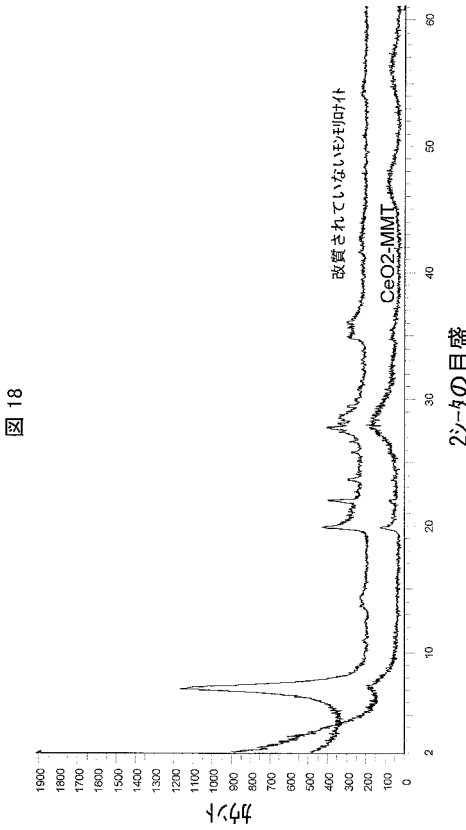


Fig 17

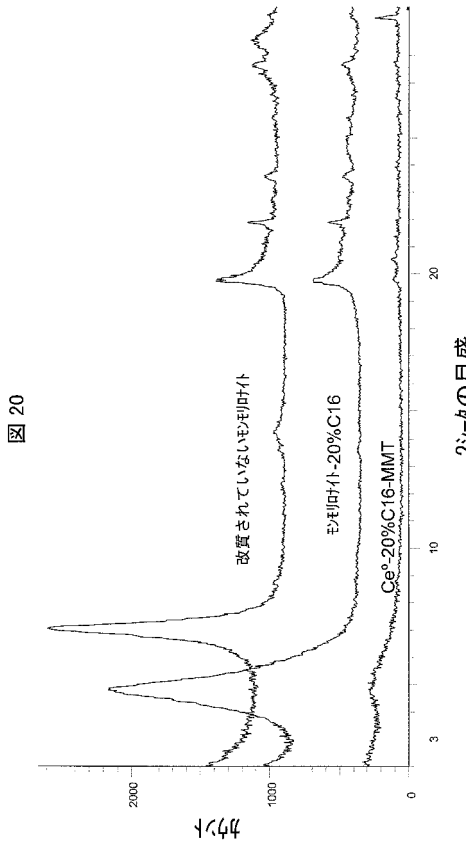
【図 19】



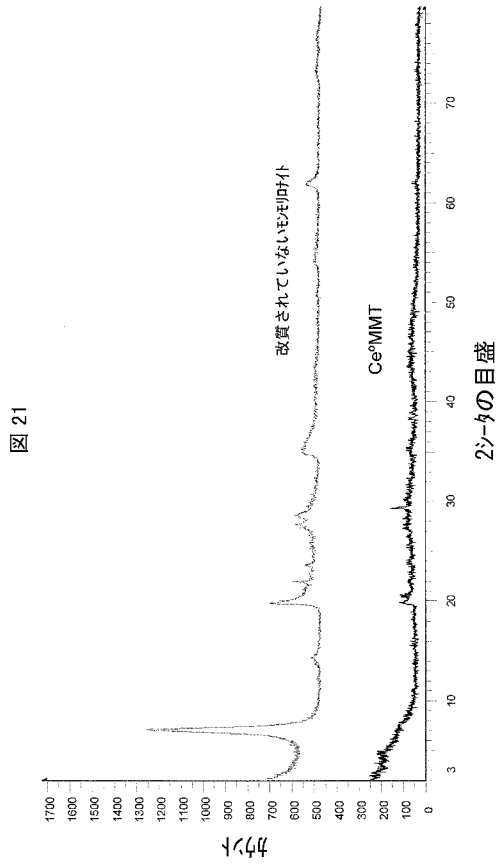
【図 18】



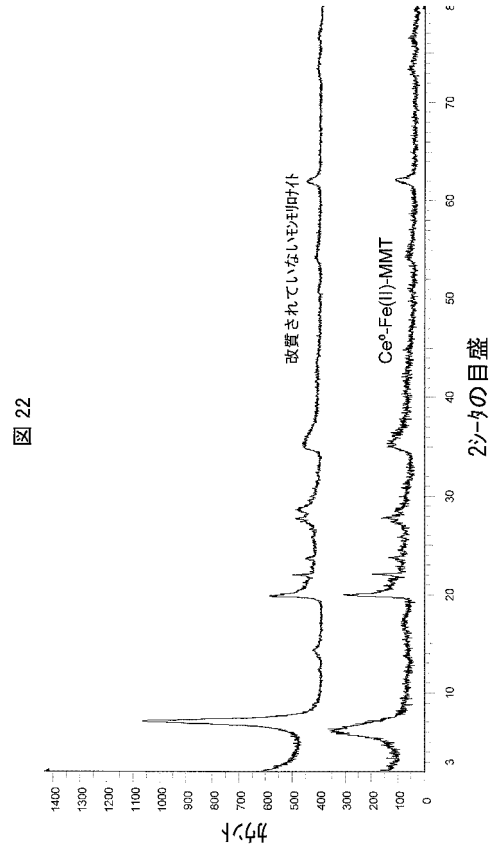
【図 20】



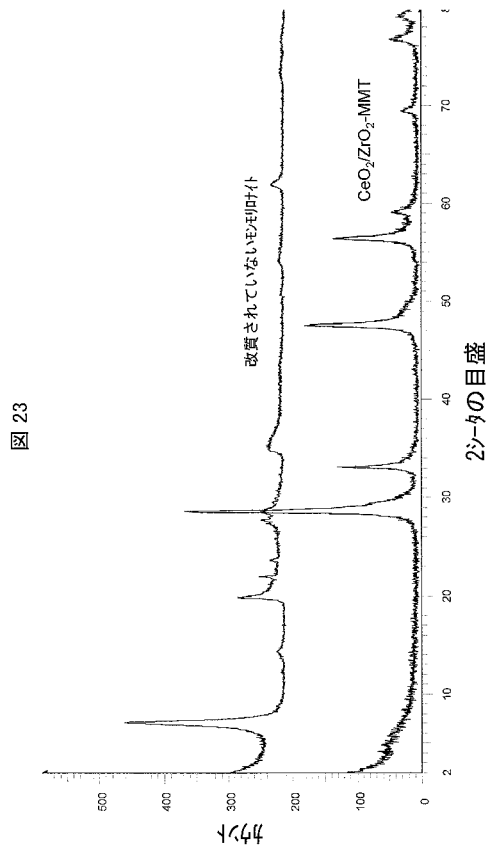
【図 2 1】



【図 2 2】



【図 2 3】



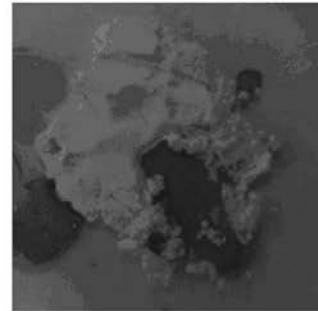
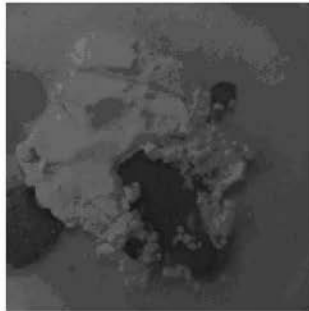
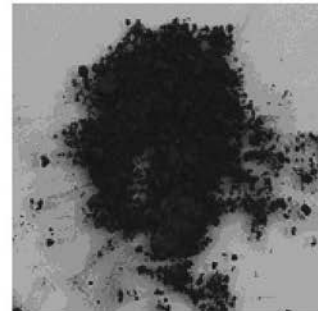
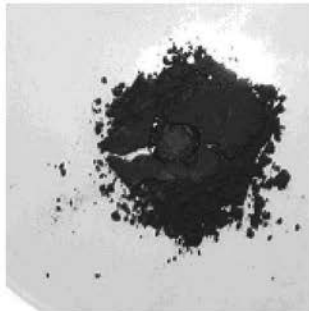
【図 2】

図 2

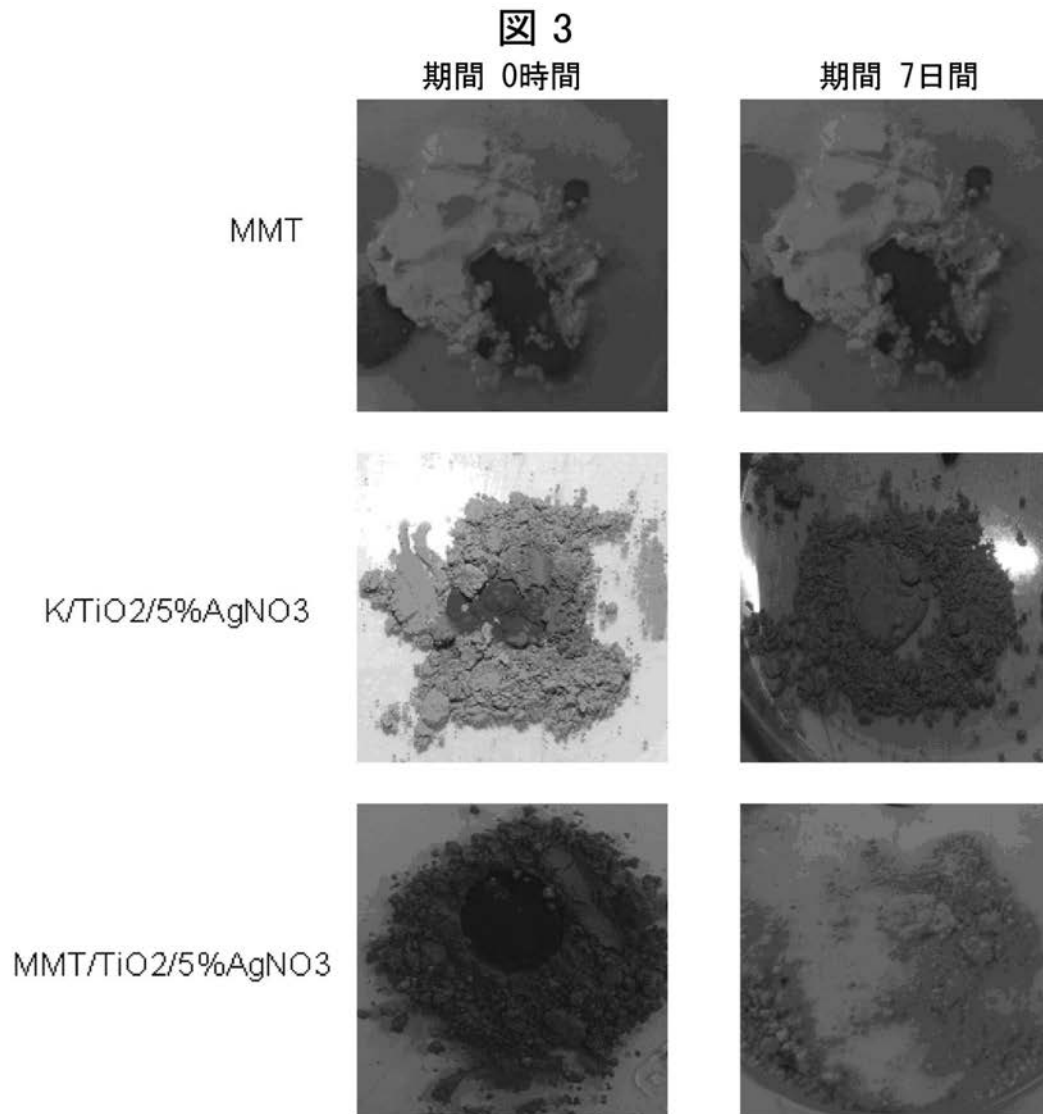
期間 0時間

期間 7日間

モンモリロナイトのクレイ

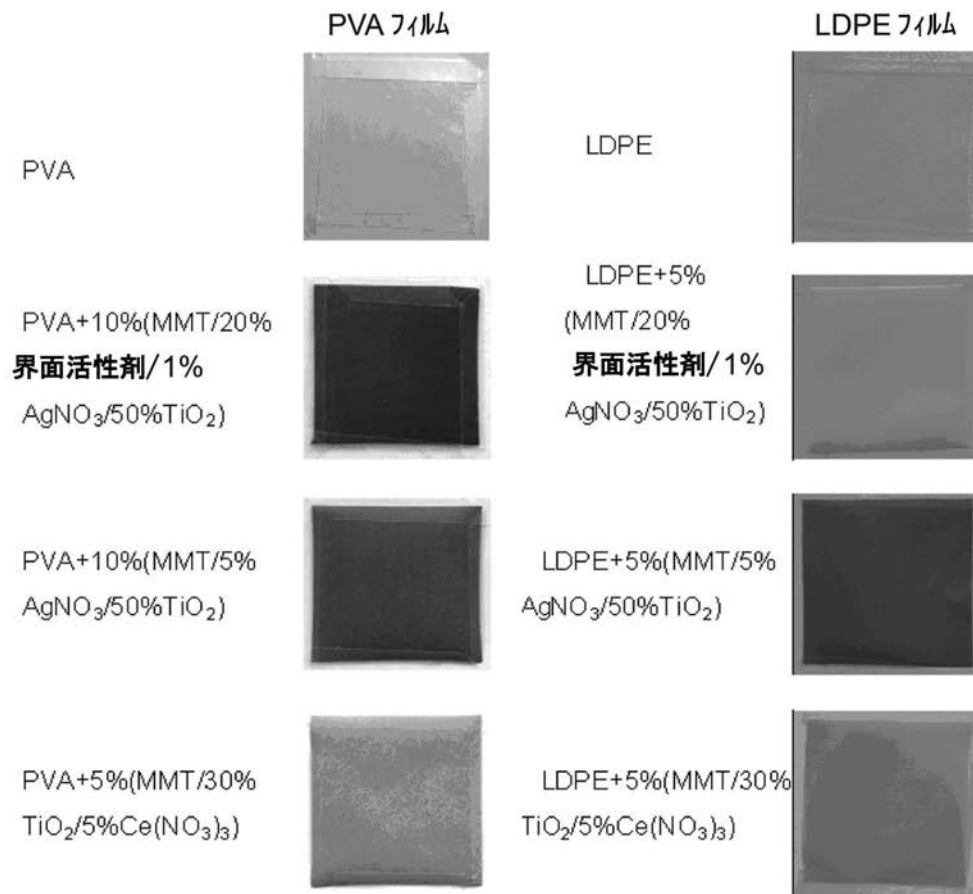
5%AgNO₃/アターセ[®]型
のTiO₂を備えた
モンモリロナイトのクレイ

【図 3】



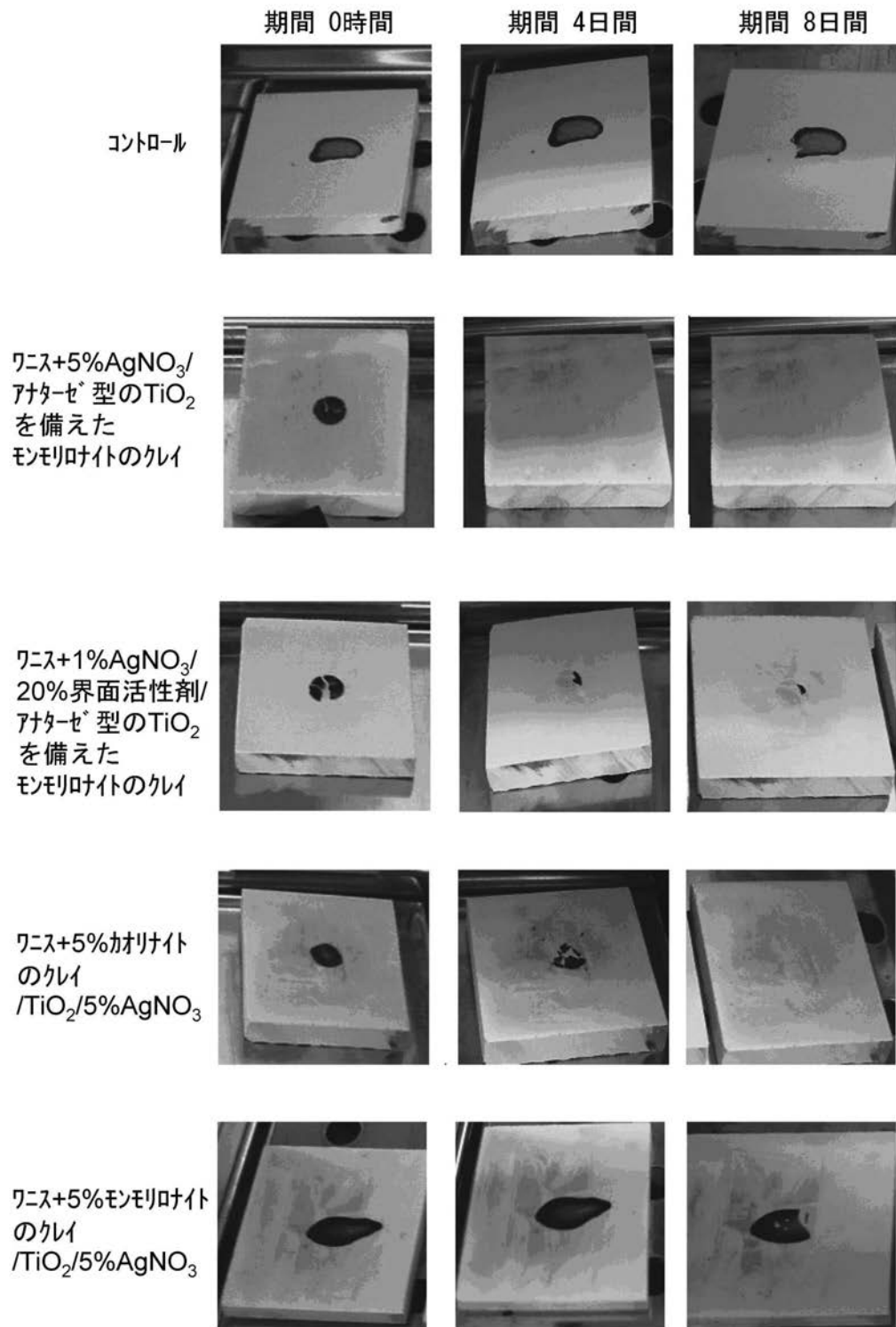
【図 4】

図 4

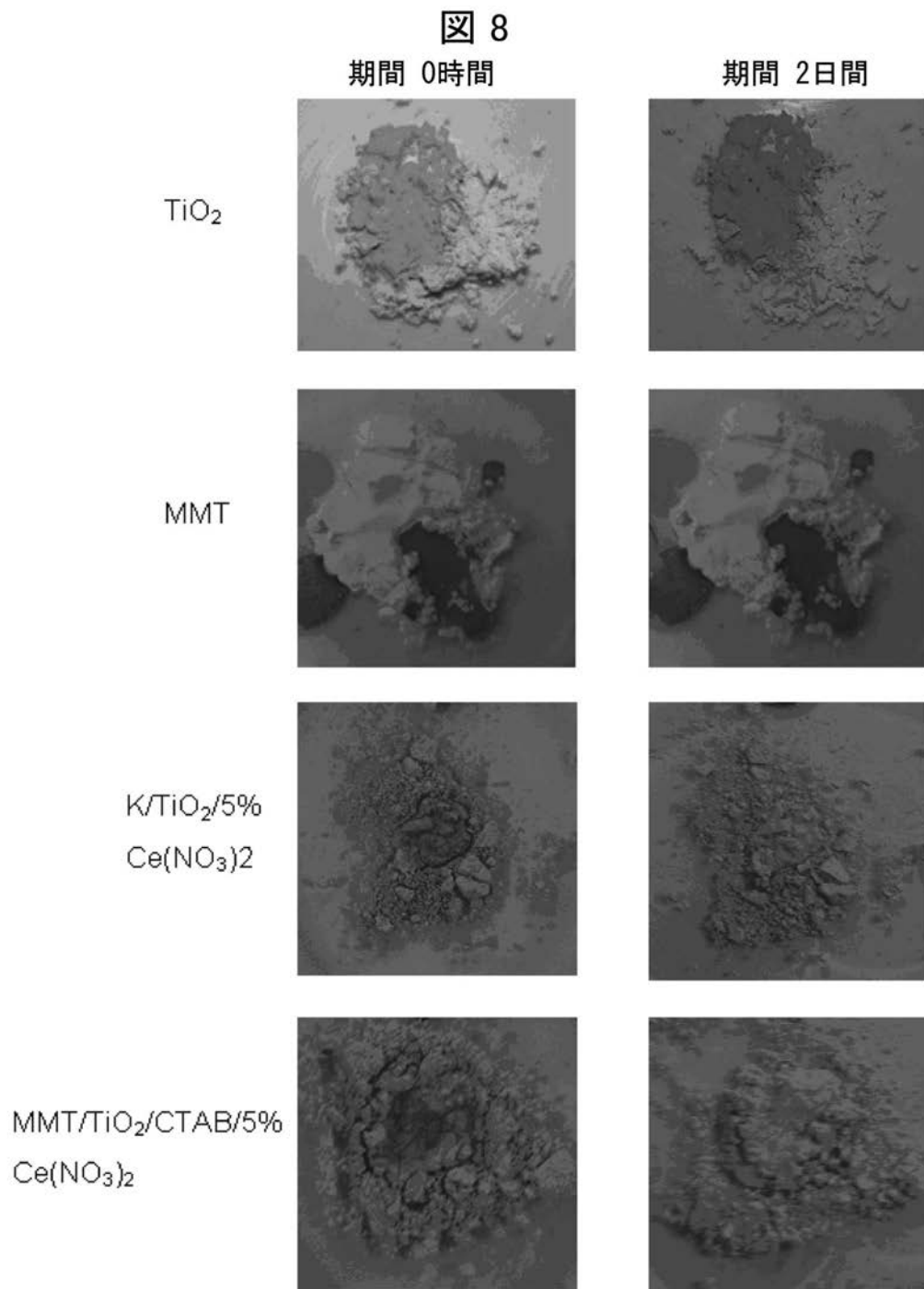


【図 5】

図 5



【図 8】

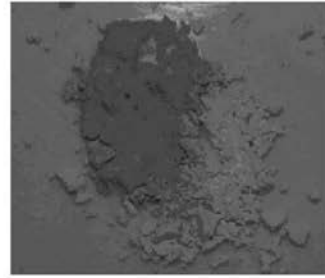


【図 10】

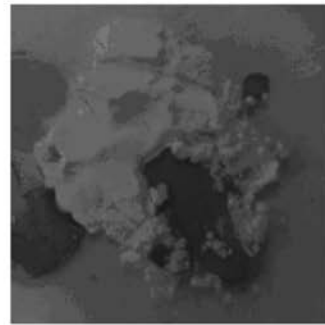
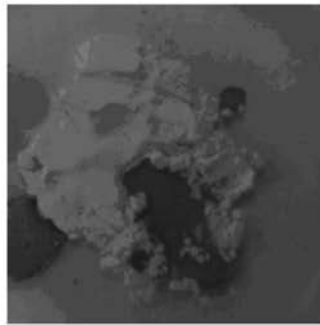
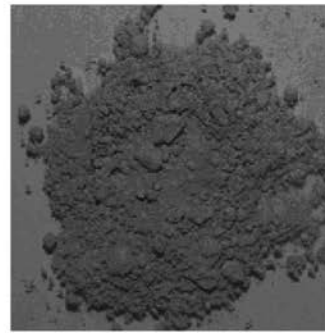
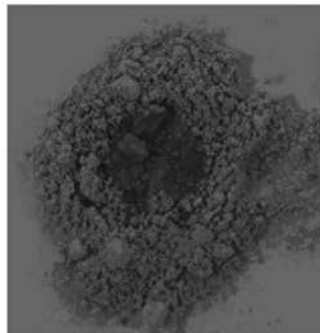
図 10

期間 0時間

期間 2日間

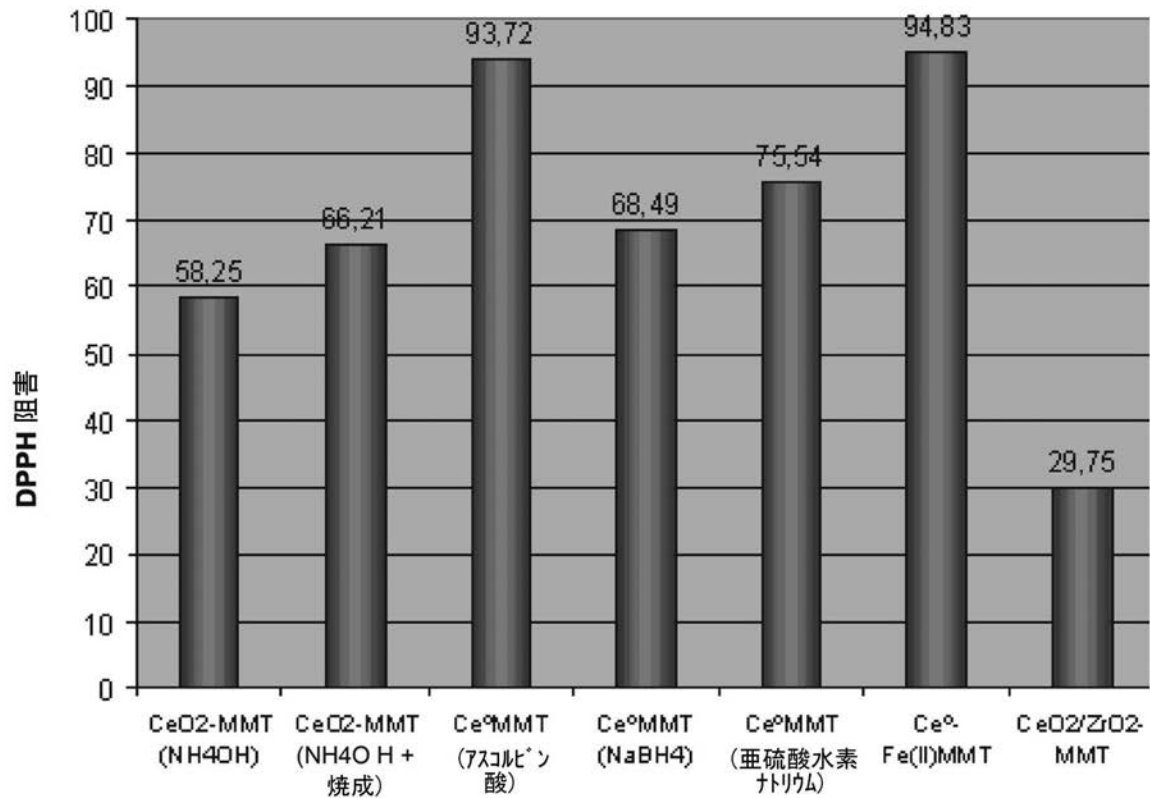
 TiO_2 

MMT

MMT/ SnO_2 / TiO_2 

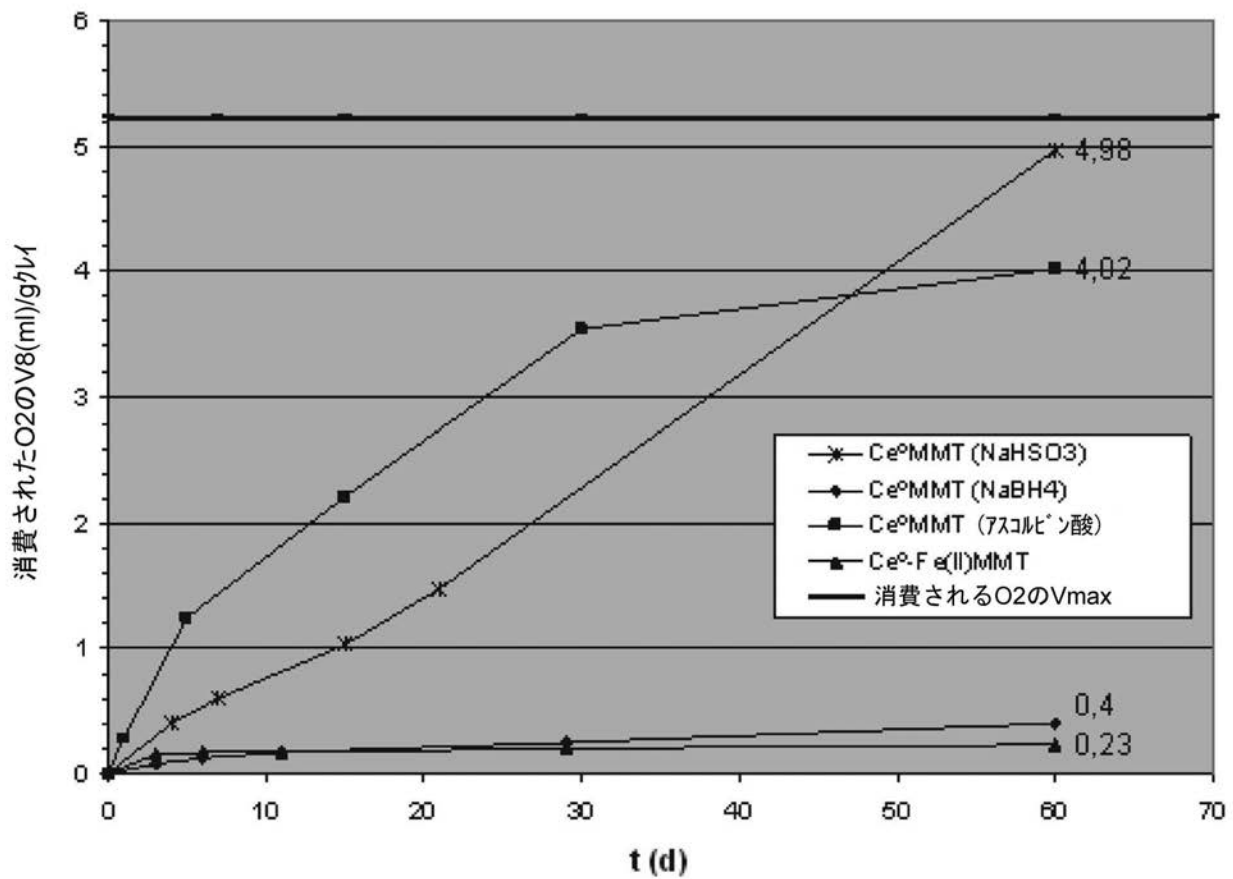
【図 2 4】

図 24



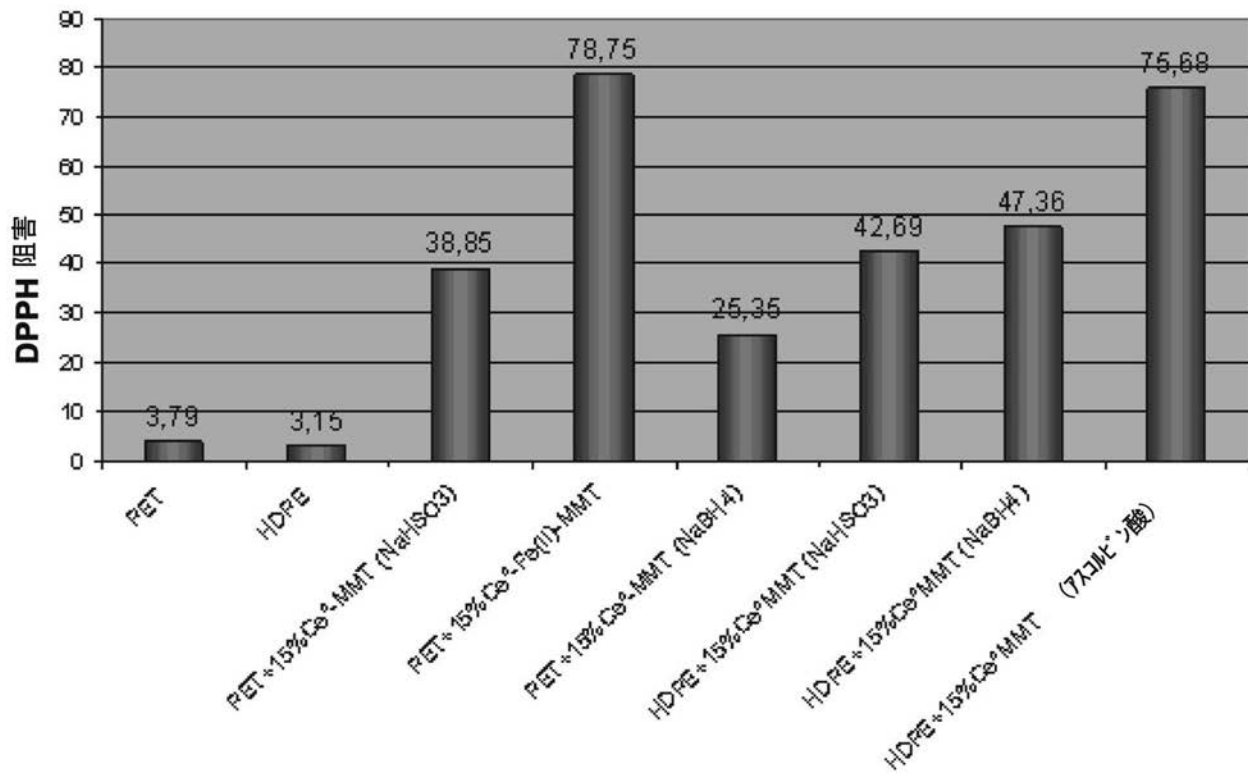
【図 2 5】

図 25



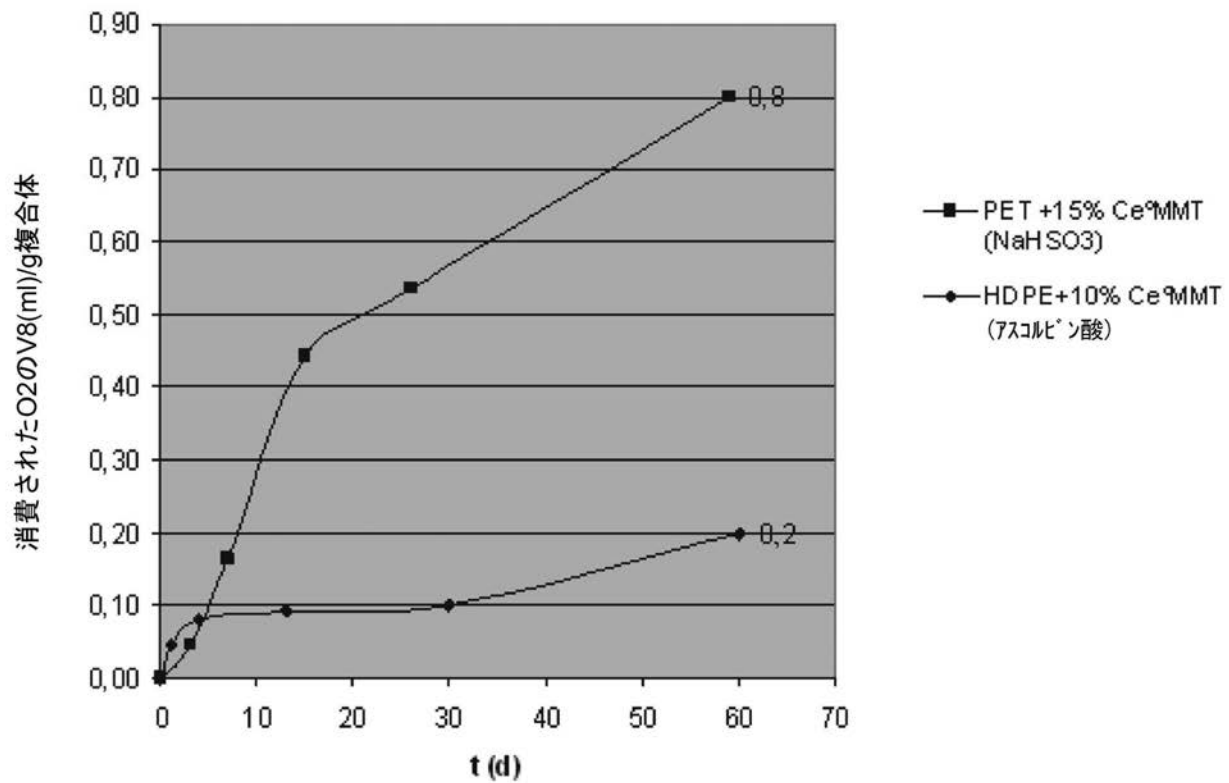
【図 26】

図 26



【図 27】

図 27



【国際調査報告】

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°
PCT/ES2012/070391

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD C01B33/38		
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.		
B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA		
Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación) C01B		
Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda		
Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados) EPO-Internal		
C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	ES 2 335 847 A1 (NANOBIOMATTERS S L [ES] NANOBIOMATTERS S L [ES]) 5 Abril 2010 (05-04-2010) página 3, línea 30 página 3, línea 45 página 4, línea 36 - página 7, línea 28	1-44
X, P	WO 2011/101508 A1 (NANOBIOMATTERS IND S L [ES]; LAGARON CABELLO JOSE MARIA [ES]; LAGARON) 25 Agosto 2011 (25-08-2011) página 11, línea 31 - página 12, línea 11; reivindicaciones 1-6, 16	1-44
X	US 4 176 090 A (LUSSIER ROGER J [US] ET AL) 27 Noviembre 1979 (27-11-1979) columna 3, línea 25 - línea 34; reivindicaciones 1, 6, 8, 13, 14	1-44
----- -/-		
☒ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo		
* Categorías especiales de documentos citados: "A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante. "E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior. "L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada). "O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio. "P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada. "T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención. "X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado. "Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia. "&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.		
Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional 22 Octubre 2012		Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional 29/10/2012
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Funcionario autorizado Sala, Paolo
N° de fax		N° de teléfono

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°
PCT/ES2012/070391

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	US 4 436 832 A (JACOBS PIERRE [BE] ET AL) 13 Marzo 1984 (13-03-1984) columna 2, línea 36 - línea 64; reivindicaciones 1- 3, 40; ejemplos 1, 3, 4 ----- 27 Noviembre 1979 (27-11-1979) columna 3, línea 25 - línea 34; reivindicaciones 1, 6, 8, 13, 14	1-44

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES2012/070391

ES 2335847	A1	05-04-2010	EP	2332885	A1	15-06-2011
			ES	2335847	A1	05-04-2010
			JP	2012504671	A	23-02-2012
			US	2012039975	A1	16-02-2012
			WO	2010037890	A1	08-04-2010

WO 2011101508	A1	25-08-2011	AU	2010346312	A1	06-09-2012
			CA	2789516	A1	25-08-2011
			ES	2364211	A1	29-08-2011
			WO	2011101508	A1	25-08-2011

US 4176090	A	27-11-1979	NINGUNA			

US 4436832	A	13-03-1984	CA	1177224	A1	06-11-1984
			DE	73718	T1	21-07-1983
			EP	0073718	A1	09-03-1983
			FR	2512043	A1	04-03-1983
			JP	58045153	A	16-03-1983
			US	4436832	A	13-03-1984
			US	4465892	A	14-08-1984

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/ES2012/070391

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B33/38
ADD.

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

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ES 2 335 847 A1 (NNANOBIOMATTERS S L [ES] NANOBIOMATTERS S L [ES]) 5 April 2010 (2010-04-05) page 3, line 30 page 3, line 45 page 4, line 36 - page 7, line 28 -----	1-44
X,P	WO 2011/101508 A1 (NANOBIOMATTERS IND S L [ES]; LAGARON CABELLO JOSE MARIA [ES]; LAGARON) 25 August 2011 (2011-08-25) page 11, line 31 - page 12, line 11; claims 1-6,16 -----	1-44
X	US 4 176 090 A (LUSSIER ROGER J [US] ET AL) 27 November 1979 (1979-11-27) column 3, line 25 - line 34; claims 1,6,8,13,14 ----- -/-	1-44

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 October 2012

Date of mailing of the international search report

29/10/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sala, Paolo

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/ES2012/070391

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 436 832 A (JACOBS PIERRE [BE] ET AL) 13 March 1984 (1984-03-13) column 2, line 36 - line 64; claims 1-3,40; examples 1,3,4 -----	1-44

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/ES2012/070391

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES 2335847	A1	05-04-2010	EP 2332885 A1 15-06-2011
			ES 2335847 A1 05-04-2010
			JP 2012504671 A 23-02-2012
			US 2012039975 A1 16-02-2012
			WO 2010037890 A1 08-04-2010

WO 2011101508	A1	25-08-2011	AU 2010346312 A1 06-09-2012
			CA 2789516 A1 25-08-2011
			ES 2364211 A1 29-08-2011
			WO 2011101508 A1 25-08-2011

US 4176090	A	27-11-1979	NONE

US 4436832	A	13-03-1984	CA 1177224 A1 06-11-1984
			DE 73718 T1 21-07-1983
			EP 0073718 A1 09-03-1983
			FR 2512043 A1 04-03-1983
			JP 58045153 A 16-03-1983
			US 4436832 A 13-03-1984
			US 4465892 A 14-08-1984

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 8 K	9/02	(2006.01)	C 0 8 K 9/02
C 0 8 K	9/04	(2006.01)	C 0 8 K 9/04

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(74)代理人 110000338

特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK

(72)発明者 ラガロン カベリョ, ホセ マリア
 スペイン, エー４６９８０ パテルナ (バレンシア), パルケ テクノロジコ セ／ルイ パスツ
 ール, １１－ナベ ６, ナノバイオマターズ リサーチ アンド デヴェロップメント, エセ. エ
 レ.

(72)発明者 スニェス, エウヘニア
 スペイン, エー４６９８０ パテルナ (バレンシア), パルケ テクノロジコ セ／ルイ パスツ
 ール, １１－ナベ ６, ナノバイオマターズ リサーチ アンド デヴェロップメント, エセ. エ
 レ.

(72)発明者 ブッソロ ポンズ, マリア
 スペイン, エー４６９８０ パテルナ (バレンシア), パルケ テクノロジコ セ／ルイ パスツ
 ール, １１－ナベ ６, ナノバイオマターズ リサーチ アンド デヴェロップメント, エセ. エ
 レ.

(72)発明者 サンチェス－ガルシア, マリア ドローレス
 スペイン, エー４６９８０ パテルナ (バレンシア), パルケ テクノロジコ セ／ルイ パスツ
 ール, １１－ナベ ６

Fターム(参考) 4G030 AA16 AA17 AA32 AA67 GA09 HA01 HA05 HA15
 4G073 BA17 BA20 BA49 BA69 BA75 BB24 BB34 BB36 BB48 BB66
 BC10 BD22 CA06 CM09 CM10 CM14 CM15 CM16 CM19 CM20
 CM21 CM22 CN01 CN06 CN07 FF02 FF04 GA03 GB03 UB01
 UB19
 4J002 AA001 AC061 BB001 BD031 BD141 BE011 BF021 BG041 BG051 BG101
 CC031 CC181 CD001 CF001 CG001 CJ001 CK011 CK021 CL001 CM021
 CM041 CN031 DJ036 FB076 FB086 FD016 GB00 GD00