

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5918265号
(P5918265)

(45) 発行日 平成28年5月18日(2016.5.18)

(24) 登録日 平成28年4月15日(2016.4.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 9/26 (2006.01)

C O 8 J 9/26 I O 2

C O 8 J 9/26 C E T

請求項の数 28 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2013-546707 (P2013-546707)
 (86) (22) 出願日 平成23年12月29日(2011.12.29)
 (65) 公表番号 特表2014-504659 (P2014-504659A)
 (43) 公表日 平成26年2月24日(2014.2.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/074227
 (87) 国際公開番号 W02012/089805
 (87) 国際公開日 平成24年7月5日(2012.7.5)
 審査請求日 平成26年12月22日(2014.12.22)
 (31) 優先権主張番号 M12010A002460
 (32) 優先日 平成22年12月30日(2010.12.30)
 (33) 優先権主張国 イタリア(IT)

(73) 特許権者 513164705
 ナノ アクティブ フィルム ソチエタ
 レスボンサビリタ リミテ
 イタリア国, イー84084 フィシャー
 ノ(サレルノ), ビア ポンテ ドン メ
 リーロ
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100146466
 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無秩序ナノ多孔質結晶形シンジオタクチックポリスチレン、その調製方法及びこれを含む物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

自動粉体回折装置によって測定したX線回折スペクトルを特徴とする、無秩序ナノ多孔質結晶形のシンジオタクチックポリスチレン(s-P S)であって、ここで、 $2 \text{ (Cu K)} < 15^\circ$ において、区間 $8.7^\circ < 2 \text{ (Cu K)} < 9.8^\circ$ 、及び $13.0^\circ < 2 \text{ (Cu K)} < 13.8^\circ$ 内に極大値を有し、少なくとも 2° の半値幅を有する、2つのピークのみが存在する、無秩序ナノ多孔質結晶形のシンジオタクチックポリスチレン(s-P S)。

【請求項 2】

以下の工程を含むことを特徴とする、請求項 1 に定義された無秩序ナノ多孔質結晶形の s-P S の調製方法：

- a) シンジオタクチックポリスチレンを__-形から非晶形 s-P S に変換する工程；
- b) 共結晶化剤で前記非晶形 s-P S を処理して、前記共結晶化剤と s-P S との共結晶形を得る工程；
- c) 前記共結晶化剤を除去して、無秩序ナノ多孔質結晶形の s-P S を得る工程。

【請求項 3】

非晶形 s-P S を得る前記工程 a) が、 250° より高い温度でポリマーを融解し、続いて $50^\circ/\text{min}$ を超える速度で融解した相を急冷することを含むという点を特徴とする、請求項 2 に記載した方法。

【請求項 4】

非晶形 s - P S を得る前記工程 a) が、 - 形 s - P S 顆粒をミリングして、500 μm 以下の顆粒サイズを有する粉体を得ることを含むという点を特徴とする、請求項 2 に記載した方法。

【請求項 5】

非晶形 s - P S を処理する前記工程 b) で使用される前記共結晶化剤が、下記の特徴を満たす化合物であることを特徴とする、請求項 2 に記載した方法：A) 100 未満の温度において、シンジオタクチックポリスチレンの溶媒ではないこと；B) 0.4 nm^3 より小さい分子体積を有すること（ここで、分子体積は式 $V_{\text{os}} = M / (N_{\text{a}})$ に基づいて定義され、M 及び は分子量及び密度であり、 N_{a} はアボガドロ数である）；C) 酸定数 $pK_{\text{a}} > 16$ を有すること；D) 塩基定数 $pK_{\text{b}} > 10$ を有すること。

10

【請求項 6】

前記共結晶化剤が酢酸エチル、酢酸メチル、及びメチルエチルケトンから選択されることを特徴とする、請求項 5 に記載した方法。

【請求項 7】

非晶形 s - P S が前記共結晶化剤を吸収するように、前記共結晶化剤を用いた前記処理の工程が、液体状態の共結晶化剤への非晶形 s - P S の浸漬を通して、又は、共結晶化剤の蒸気への非晶形 s - P S の露出を通して、共結晶化剤と非晶形 s - P S との接触を含むことを特徴とする、請求項 5 に記載した方法。

【請求項 8】

浸漬又は露出による前記接触が、2 秒～60 分の間の時間で行われることを特徴とする、請求項 7 に記載した方法。

20

【請求項 9】

共結晶化剤を除去して無秩序ナノ多孔質結晶形を形成する前記工程 c) が、共結晶化剤の脱着を通して行われることを特徴とする、請求項 2 に記載した方法。

【請求項 10】

前記脱着が、加熱して又は加熱せずに行われることを特徴とする、請求項 9 に記載した方法。

【請求項 11】

前記除去が、超臨界 CO_2 処理による有機化合物の除去を通して行われることを特徴とする、請求項 9 に記載した方法。

30

【請求項 12】

請求項 1 に記載の無秩序ナノ多孔質結晶形のシンジオタクチックポリスチレンを含む成形品。

【請求項 13】

単層又は多層の柔軟なフィルムであることを特徴とする、請求項 12 に記載した成形品。

【請求項 14】

無秩序ナノ多孔質結晶形の s - P S により部分的に構成されていることを特徴とする、請求項 12 に記載した成形品。

【請求項 15】

基材と当該基材の表面に形成された請求項 1 に記載の無秩序ナノ多孔質結晶形のシンジオタクチックポリスチレンのコーティング層とを含む物品の製造方法であって、
シンジオタクチックポリスチレン及び分散媒を含む分散体を調製する工程、
前記分散体を基材の表面に適用する工程、及び
前記基材の表面に適用された分散体から分散媒を除去して前記基材の表面上に無秩序ナノ多孔質結晶形のシンジオタクチックポリスチレンのコーティング層を形成する工程、を含む方法。

40

【請求項 16】

300 μm より小さい平均サイズを有する非晶形のシンジオタクチックポリスチレンの粒子を含むコーティング層の、物品の少なくとも一部の上への堆積を含むことを特徴とす

50

る、機能的に活性な物品を製造するための方法であって、前記堆積は、

a) 続いて除去される共結晶化剤の存在下で行われるか、又は

b) 結晶化剤の非存在下で行われ、前記コーティング層は前記堆積の後に前記共結晶化剤と接触する非晶形のシンジオタクチックポリスチレンの粒子を含み、

続いて除去される前記共結晶化剤は、場合 a) 及び b) の両者において、自動粉体回折装置によって測定した場合に、 $2(\text{CuK}) < 15^\circ$ において、区間 $8.7^\circ < 2(\text{CuK}) < 9.8^\circ$ 、及び $13.0^\circ < 2(\text{CuK}) < 13.8^\circ$ 内に極大値を有し、少なくとも 2° の半値幅を有する、2つのピークのみが存在する X 線回折スペクトルを有する無秩序ナノ多孔質結晶形のシンジオタクチックポリスチレンのその場での形成を引き起こし、前記共結晶化剤は下記の特徴を満たす化合物である：A) 100° 未満の温度において、シンジオタクチックポリスチレンの溶媒とならないこと；B) 0.4 nm^3 より小さい分子体積を有すること（ここで、分子体積は式 $V_{\text{m}} = M / (\rho N_{\text{A}})$ に基づいて定義され、M 及び ρ は分子量及び密度であり、 N_{A} はアボガドロ数である）；C) 酸定数 $\text{p}K_{\text{a}} > 16$ を有すること；D) 塩基定数 $\text{p}K_{\text{b}} > 10$ を有すること。

【請求項 17】

前記 s - P S の粒子が、結晶形又は非晶形のどちらにおいても、 $200 \mu\text{m}$ より小さい平均サイズを有することを特徴とする、請求項 16 に記載した方法。

【請求項 18】

前記 s - P S の粒子を、結晶形又は非晶形のどちらにおいても、分散媒に分散させることを特徴とする、請求項 16 又は 17 に記載した方法。

【請求項 19】

前記 s - P S が $150 \mu\text{m}$ より小さい平均サイズを有する粒子を含むことを特徴とする、請求項 16 に記載した方法。

【請求項 20】

前記分散媒が、酢酸エチル、酢酸メチル、又はメチルエチルケトンから選択されることを特徴とする、請求項 18 に記載した方法。

【請求項 21】

分散性で非溶媒の液体の媒体中に分散した、請求項 1 に記載した無秩序な結晶形のナノ多孔質シンジオタクチックポリスチレンの粒子を含むコーティング組成物であって、前記シンジオタクチックポリスチレンの粒子は、 $300 \mu\text{m}$ より小さいサイズを有する、コーティング組成物。

【請求項 22】

s - P S の前記粒子が、 $200 \mu\text{m}$ 未満のサイズを有することを特徴とする、請求項 21 に記載した組成物。

【請求項 23】

s - P S の前記粒子が、 $150 \mu\text{m}$ 未満のサイズを有することを特徴とする、請求項 21 に記載した組成物。

【請求項 24】

s - P S の前記粒子が、 $50 \mu\text{m}$ 未満のサイズを有することを特徴とする、請求項 21 に記載した組成物。

【請求項 25】

s - P S の前記粒子が、 $10 \mu\text{m}$ 未満のサイズを有することを特徴とする、請求項 21 に記載した組成物。

【請求項 26】

バインダ及び分散剤を含むことを特徴とする、請求項 21 に記載した組成物。

【請求項 27】

無秩序ナノ多孔質結晶形の前記 s - P S が、機能的に活性な物品として形成されるという点、及び、融解を通して非晶形 s - P S を得る前記工程 a) が、 250° より高い温度でポリマーを射出成形し、続いて融解した相の急冷を通して行われるという点を特徴とする、請求項 3 に記載した方法。

【請求項 28】

無秩序ナノ多孔質結晶形の前記 s - P S が、機能的に活性な物品として形成されるという点、及び、融解を通して非晶形 s - P S を得る前記工程 a) が、250 より高い温度でポリマーを同時押し出し、続いて融解した相の急冷を通して行われるという点を特徴とする、請求項 3 に記載した方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無秩序ナノ多孔質結晶形シンジオタクチックポリスチレン、その調製方法及びこれを含む物品に関する。

10

【背景技術】

【0002】

例えば、G. Milano、G. Guerra Progress in Materials Science 2009、54、p. 68 で報告されるように、シンジオタクチックポリスチレン (s - P S) は非常に複雑な多形性を示す半結晶性の熱可塑性ポリマーである。特に、平面ジグザグ鎖構造に特徴づけられる 2 つの結晶形 (及び) は、通常、熔融製造法によって得られる一方で、s (2 / 1) 2 ヘリカル鎖構造に特徴づけられる 3 つの他の結晶形 (、 、 及び) は、溶液製造法によって得られる。

【0003】

C. De Rosa、G. Guerra、V. Petraccone、B. Pirozzi、Macromolecules、1997、30、p. 4147 ~ 4152、及び V. Petraccone、O. Ruiz de Ballesteros、O. Tarallo、P. Rizzo、G. Guerra Chemistry of Materials、2008、20、p. 3663 において報告されるように、シンジオタクチックポリスチレンの結晶形のいくつかはナノ多孔質である。これらのナノ多孔質結晶形は - 又は - 形である。特に、- 形は、約 8.4°、10.6°、13.4°、16.8°、20.7°、及び 23.5 の 2 (CuK) において高強度の反射を示す X 線回折スペクトルによって特徴づけられる。- 形はその代わりに、約 6.9°、8.2°、13.8°、16.4°、20.5°、23° の 2 (CuK) において高強度の反射を示す X 線回折スペクトルによって特徴づけられる。

20

30

【0004】

また、- 及び / 又は - 形の s - P S は、液体又は気体混合物から吸収する揮発性の有機化合物を、それらの化合物が低い濃度で存在する場合も、結晶相に吸収する (すなわち、それらの化合物と共結晶相を形成する) ことができる。したがって、s - P S のこれらのナノ多孔質結晶形は、例えば分子分離処理において有用である。

【0005】

さらに、s - P S のナノ多孔質形は、エチレン (A. Albunia、T. Minucci、G. Guerra、J. Mater. Chem 2008、18、1046)、及び二酸化炭素 (L. Annunziata、A. R. Albunia、V. Venditto、G. Mensitieri、G. Guerra Macromolecules 2006、39、9166) を効率的に吸収する。したがって、ナノ多孔質シンジオタクチックポリスチレンによって構成されるフィルムは、果物及び植物の機能的に活性な包装材料として使用することができることが提案されている。それは、フィルムがこれらの製品によって発されるエチレン及び二酸化炭素分子を除去するために適切であるためである。

40

【0006】

機能的に活性な包装は、製品を収容するという主要な機能を果たす他に、他の「活性」として定義される機能 (主に製品の保存を改善する機能) を果たすものとして定義される。生物活性な製品 (すなわち果物及び野菜のような食品製品、又は草花栽培製品) の場合、活性な包装は、これら製品が新しいままである期間を延ばすという機能を果たす。したがって、活性な包装は、従来の包装では得ることができない性能を得るために、一般に食品

50

又は植物である生物活性製品と接触又はこれにさらされて肯定的に相互作用することができる系である。

【 0 0 0 7 】

ナノ多孔質結晶形 及び / 又は に始まり、続いて適切な活性のゲスト分子を吸収することで、共結晶相を形成し、それによって、注目すべき特性を有する物質（特にフィルム）を生み出すことができることも知られている。従来の非晶形高分子相に活性分子を分散させる方法に関して、これらの共結晶相は、ポリマー中のゲスト分子の拡散係数を大いに減らし、必要に応じて、巨視的なレベルにおいてもこれらの分子の配向をコントロールするという二重の利点を有する。特に、活性ゲスト分子を共結晶相に取り入れることによって生じる特別な（光学的、電氣的、磁氣的、及び化学的）機能を示す s - P S フィルムが開示されている。

10

【 0 0 0 8 】

市販のシンジオタクチックポリスチレンは - 形であるため、ナノ多孔質な 及び / 又は 形を得るために、特定の有機化合物を用いた処理によって、又は有機溶剤中で s - P S (- 形) を溶解することによって、 - 形、 - 形、又は - 形に変換しなければならない。

【 0 0 0 9 】

しかし、 - 形から共結晶形（ここからナノ多孔質な 又は の形を次に得ることができる）にシンジオタクチックポリスチレンを変形するために適応する溶媒は、環境的に悪影響を有し、即ちそれらは毒性及び / 又は有害な溶媒（例えば芳香族溶媒又は塩素化溶媒）である。したがって、これらの物質は、欧州連合において有効な規制によれば、食品と接触することを目的としたプラスチック材料で作成された材料及び物品の製造において使用することができる物質から除外されている。

20

【 0 0 1 0 】

国際公開第 2 0 0 5 / 0 1 2 4 0 2 号、国際公開第 2 0 0 8 / 0 2 3 3 3 1 号、及び欧州特許出願公開第 1 1 9 0 7 6 7 号明細書 A 1 は、上述の技術を例示する特許文献である。

【 0 0 1 1 】

国際公開第 2 0 0 5 / 0 1 2 4 0 2 号は、クロロホルムに s - P S を溶解してゲルを形成し、続いて超臨界 C O₂ 処理の手順を使用してクロロホルムを抽出することによる、 - 形の s - P S の微小孔構造生成物の調製を開示する。

30

【 0 0 1 2 】

国際公開第 2 0 0 8 / 0 2 3 3 3 1 号は、クロロホルムに s - P S を溶解して - 形を得て、これを後にクロロホルムでもう一度処理して、続いて超臨界 C O₂ 処理手順を使用してクロロホルムを抽出することによる、 - 形の s - P S のポリマー材料の調製を開示する。

【 0 0 1 3 】

欧州特許出願公開第 1 1 9 0 7 6 7 号明細書 A 1 は、例えば炭化水素等の有機化合物を吸収することができる s - P S フィルムの調製を開示する。これらのフィルム（キャストフィルム）は、芳香族溶媒の中に s - P S の溶液をキャストし、続いて溶媒を除去することによって得られる。

40

【 0 0 1 4 】

上述の生産技術における毒性及び / 又は有害な溶媒の使用は、得られる材料を、食品部門を対象とする包装を製造することについて全く不適当なものにする。

【 0 0 1 5 】

R I Z Z O P a o l a ほか：「シンジオタクチックポリスチレンの 結晶相における温度遷移」、M A C R O M O L E C U L E S、A m e r i c a n C h e m i c a l S o c i e t y、W a s h i n g t o n、D C、U S A、V o l . 4 0、N o . 2 6、2 0 0 7 年 1 1 月 2 2 日、p . 9 4 7 0 ~ 9 4 7 4 は、ナノ多孔質な s - P S 材料を開示しており、これは図 1 の曲線 B において、2 < 1 5 ° の 2 = 8 . 4 ° において主回折ピークを表す。この値は、曲線 a 及び b の間で明確に示されており、図 1 の拡大は、最も低い

50

回折角ピークが、図 1 a 及び 1 b の両方のスペクトルについて、 $2\theta = 8.4^\circ$ に位置することを明らかに示す。この値は、明らかに本発明の s - P S を特徴づける 2θ の $8.7^\circ \sim 9.8^\circ$ の範囲外にある。

【0016】

R I Z Z O P a o l a ほか：「ジnjオタクチックキャストフィルムの結晶配向」、M A C R O M O L E C U L E S、A m e r i c a n C h e m i c a l S o c i e t y、W a s h i n g t o n、D C、U S A、V o l . 3 5、N o . 1 5、2 0 0 2 年 7 月 1 6 日、p . 5 8 5 4 ~ 5 8 6 0、は、p a g . 5 8 5 6 の表 2 の第 2 カラムの最初の列で明確に報告されるように、図 1 の曲線 B において、 $2\theta < 15^\circ$ の $2\theta = 8.37^\circ$ における主回折ピークを表す、ナノ多孔質な s - P S 材料を開示する。この値は十分に、本発明の s - P S を特徴づける $8.7^\circ \sim 9.8^\circ$ の範囲外である。

10

【0017】

D A N I E L C . ほか：「シンジオタクチックポリスチレンのナノ多孔質な - 形の非晶形からの結晶化」、P O L Y M E R、E l s e v i e r S c i e n c e P u b l i s h e r s B . V .、G B、V o l . 5 1、N o . 2 0、2 0 1 0 年 9 月 1 7 日、p . 4 5 9 9 ~ 4 6 0 5 は、4 6 0 1 ページの第 3 パラグラフで言及する構造的特徴を有するナノ多孔質な s - P S 材料を開示しており、曰く：「クロロホルムで処理した - 形試料（図 1 B）は、クロロホルムで処理した非晶形試料よりも類似する結晶化度（ほぼ 30%）を示すが、- 結晶形の代わりに、 $d = 1.06 \text{ nm}$ （ $2\theta \text{ CuK} = 8.4^\circ$ ）において、小さい 2θ の範囲に、典型的な強い（010）ピークを伴う - 結晶形を明らかに示す（図 1 B）。」それゆえに、図 1 B の試料について $2\theta < 15^\circ$ の主回折ピークは $2\theta = 8.4^\circ$ に位置する。すなわち、本発明の s - P S を特徴づける $8.7^\circ \sim 9.8^\circ$ の範囲の十分に外側である。

20

【0018】

s - P S の無秩序な結晶性の形も知られており、C . M a n f r e d i、C . D e R o s a、G . G u e r r a、M . R a p a c c i u o l o、F . A u r i e m m a、P . C o r r a d i n i、M a c r o m o l . C h e m . P h y s . 1 9 9 5、1 9 6、p . 2 7 9 5 にメソモルフォス（mesomorphous）として定義される。このメソモルフォス形は、約 10° 及び 19.5° の 2θ （CuK）を中心とする 2 つの幅広ピークのみを示す X 線回折スペクトルによって特徴づけられる。このメソモルフォス形（- 形から熱処理によって得られる）は、エチレン及び二酸化炭素の有意な量を吸収しない。

30

【0019】

典型的に 50 / 分を超える急冷速度による s - P S の融解した相の迅速な急冷は、完全に非晶形な s - P S の形成に至ることもまた知られている（G . G u e r r a、V . M . V i t a g l i a n o、C . D e R o s a、V . P e t r a c c o n e、P . C o r r a d i n i；溶融結晶化するシンジオタクチックポリスチレン試料の多形性；M a c r o m o l e c u l e s、1 9 9 0、2 3、1 5 3 9）。しかし、この文献は、融解した相の急冷以外の方法による非晶形 s - P S を得る方法を開示しない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0020】

本発明の目的は、機能的に活性な製品の分野、特に食品部門のための機能的に活性な包装の分野で使用するために適切な材料を提供することである。

【0021】

他の目的は、例えば毒性及び / 又は有害な溶媒のような環境的に悪影響がある化合物の使用を含まない本材料の調製方法を提供することである。

【0022】

本発明の更なる目的は、この材料を含む機能的に活性な物品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0023】

50

本発明の一側面は、したがって、新規の無秩序ナノ多孔質結晶形シンジオタクチックポリスチレンに関するものであり、このX線回折スペクトルは、自動粉体回折装置で測定したものであるとして、 2θ (CuK α) < 15°において、区間 $8.7^\circ < 2\theta$ (CuK α) < 9.8°及び $13.0^\circ < 2\theta$ (CuK α) < 13.8°内に極大値を有し、並びに少なくとも2°の半値幅を有する2つの幅広ピークのみによって特徴づけられる。

【0024】

本発明の他の側面は、上記で定義される無秩序ナノ多孔質結晶形のs-P Sの調製方法に関する。そして、それは以下の工程を含むことによって特徴づけられる：

- a) シンジオタクチックポリスチレンを市販の - 形から非晶形s-P Sに変換する工程、
- b) 共結晶剤で前記非晶形s-P Sを処理して、前記共結晶剤とs-P Sとの共結晶形を得る工程、
- c) 前記共結晶剤を除去して、無秩序ナノ多孔質結晶形のs-P Sを得る工程。

【0025】

本発明の更なる側面は、無秩序ナノ多孔質結晶形のs-P Sを含む機能的に活性な物品に関する。更にとりわけ、これらの物品は、無秩序ナノ多孔質結晶形のs-P Sによって完全に又は部分的に構成された機能的に活性な包装である。

【0026】

用語、シンジオタクチックポリスチレン(s-P S)は、ポリマーであって、結晶化するためにシンジオタクチック構造が少なくとも鎖の長い部分に存在するポリマーを意味する。

【0027】

欧州特許出願公開第0271875号明細書で開示される方法によれば、このポリマーは有機金属化合物によって触媒されるスチレンの重合から得られる。シンジオタクチックポリスチレンは、例えば出光の「XAREC」と呼ばれるSPS等が商業的に入手可能である。本発明の範囲内において、シンジオタクチックポリスチレンの定義は、ホモポリマーの他に、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ オレフィン(ここでRは、6~20の炭素原子を含むアルキルアリール又は置換アリールである。)、又は他の共重合性エチレン性不飽和モノマーとのスチレン共重合体を含み、前記共重合体は、支配的にシンジオタクチック微細構造を有し、60%より大きいスチレンのモル含有量を有する。これらの共重合体の一つの例は、スチレン/p-メチルスチレン共重合体である。

【0028】

本発明者により「無秩序ナノ多孔質」と名づけられる新規のナノ多孔質な結晶形のシンジオタクチックポリスチレン(それは上記で定義するX線スペクトルによって特徴づけられる)は、特徴的な吸収ピーク(例えば 572 cm^{-1} 及び 502 cm^{-1} に位置する)を示す赤外吸収スペクトルで示されるらせん鎖構造によっても特徴づけられる(Torres, F. Javier; Civalleri, Bartolomeo; Meyer, Alessio; Musto, Pellegrino; Albunia, Alexandra R.; Rizzo, Paola; Guerra, Gaetano. Normal «Vibrational Analysis of the Syndiotactic Polystyrene s(2/1)2 Helix» Journal Physical of Chemistry B(2009)、113(15)、5059~5071に詳細に開示される)。これらのスペクトルから出発して、規則的螺旋構造のポリマーの量を評価することもでき、一般に、螺旋形の結晶形の結晶化度の程度を評価するために使用される。例えば文献A. R. Albunia、P. Musto、G. Guerra、「シンジオタクチックポリスチレンの純粋な螺旋結晶相のFTIRスペクトル」、Polymer 2006、47、234~242に開示された方法で行われるこれらの評価により、既知の螺旋結晶形(、及び)について得られるものに類似する5~50%の結晶化度を得ることができる。X線回折スペクトルに由来する情報(即ちいくつかの幅広の回折ピークの存在)と、赤外線スペクトルに由来する情報(それは他の結晶形で存

10

20

30

40

50

在するものに類似した螺旋鎖の量を示す)との組合せは、新規の結晶形は非常に小さな無秩序な結晶によって特徴づけられるという結論を導く。

【0029】

無秩序ナノ多孔質結晶形の s -P S の調製方法は、2つの異なる方法によって得られる非晶形 s -P S を得る最初の工程 a) を伴い、一つは本技術分野で知られた (a_1)、及び他は新規の (a_2) であり、このことは本発明の更なる側面を形成する。

【0030】

非晶形 s -P S を形成するための既知の方法 (a_1) は、融解相の s -P S の迅速な急冷にあり、既に引用した G. Guerra、V. M. Vitagliano、C. De Rosa、V. Petraccione、P. Corradini、「溶融結晶化するシンジオタクチックポリスチレン試料の多形性」、Macromolecules、1990、23、1539に開示されている。

【0031】

新規の方法 (a_2) は、例えば β -形 (図1A) の、市販の s -P S 顆粒をミリングして、きれいなピークを含まないが、2つの広いハロー (約 10° 及び 19.5° の回折角 2θ に位置する回折極大値を有する) のみを含む X 線回折スペクトルを示す (図1B)、マイクロメートルサイズの粉体を得ることにある。

【0032】

これらの非晶形 s -P S 粉体 (それは望まれる最終的なナノ多孔質な s -P S の前駆体を構成する) は文献で開示されておらず、従って本発明の主題を形成し、これらの調製のための関連する方法を下記で開示する。

【0033】

マイクロメートルサイズの非晶形シンジオタクチックポリスチレン粉体は、結晶形のシンジオタクチックポリスチレンの顆粒から始まり、ミリング及びその後の任意の篩い分けを通して得ることができる。

【0034】

ミリングは、すべての液体の構成成分の実質的に非存在下、又は、水若しくは環境にやさしい溶媒 (例えば酢酸エチル又はメチルエチルケトン) のような少なくとも1種の液体分散媒の存在下、行うことができる。

【0035】

一の好ましい実施形態において、ミリングは -100°C ~ 60°C 、好ましくは -50°C ~ 40°C の温度で、10分~7時間、好ましくは1時間~3時間で行われる。

【0036】

任意の従来のグラインダー又はミルを使用することができ、それは乾式及び湿式の両方、並びに連続的及び不連続なモードの両方で操作でき、シンジオタクチックポリスチレン顆粒を、 $500\mu\text{m}$ (好ましくは $300\mu\text{m}$) の粒子サイズの粉体にするために十分なエネルギーを供給することができる。ここで、製造される粒子サイズの評価は、粒子サイズ分布を評価できる任意の技術及び/又は装置 (例えば篩い分け (例えば: ASTM C 136-06) 等) で決定することができる。

【0037】

好ましくは、以下の種類のミルが使用される: モルタル、ディスク、ボール、又はブレードミル。この種のミルは、その後の段階において、どれも単独、及び互いに組み合わせて使用することができる。

【0038】

粉体の篩い分けができ、マイクロメートルの断片を分割することができる任意の器具を使用することができる。手動又は自動タイプの、鋼又はナイロンメッシュを有する篩を使用することができる。自動篩について、動作は三次元又は回転とすることができる。

【0039】

篩い分け操作は、乾式又は湿式で行うことができる。例えば、使用することができる篩は、以下の通りである: Retzschシリーズ AS 400、Fritsch の ANALYS

10

20

30

40

50

ETTE3PRO、及び当業者が選択して使用するその他のもの。

【0040】

無秩序ナノ多孔質結晶形のs-P Sの調製方法は、共結晶剤で非晶形s-P Sを処理する第2の工程b)を伴い、これにより結晶化剤とともにs-P Sの共結晶相を生じる。

【0041】

シンジオタクチックポリスチレンの非晶形試料で共結晶相の形成を引き起こすことができる化合物は、「共結晶化剤」として本明細書で定義される。

【0042】

共結晶剤は、食品と接触することを目的とする物品の生産についての欧州の法律により許される無毒及び/又は非有害な化合物群から選択される。

10

【0043】

化合物は、以下の特徴を満たす：A)シンジオタクチックポリスチレンの溶媒ではないこと。すなわち、100未満の温度でこのポリマーを溶解することができないこと。B)0.4nmより小さい分子体積を有すること。ここで、分子体積は式 $V_{0.s.p} = M / (N_a)$ に基づいて定義され、ここで、M及びは分子量及び密度であり、 N_a はアボガドロ数である。C)低い酸性度、及び特に酸定数 $pK_a > 16$ を有すること。D)低い塩基性、及び特に塩基定数 $pK_b > 10$ を有すること。

【0044】

本発明による共結晶化剤の例は、酢酸エチル、酢酸メチル、nプロピルアセテート、イソプロピルアセテート、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、2ペンタノン、3ペンタノン、メチルベンゾアート、Nメチルピロリドンである。特に好ましい共結晶化剤の例は、酢酸エチル、酢酸メチル、及びメチルエチルケトンである。

20

【0045】

共結晶剤と非晶形s-P Sとの接触は、非晶形s-P Sが共結晶剤を吸収するよう、非晶形s-P Sの液体の形の共結晶剤への浸漬、又は共結晶剤の蒸気への物品の露出を伴うことができる。

【0046】

浸漬又は接触時間は、非晶形試料における共結晶化の現象（すなわちポリマーと共結晶剤との間の共結晶相の形成、それは5～50%の程度の結晶化度によって特徴づけられる）を完了する最小時間として定義される。

30

【0047】

浸漬又は接触時間はまた、処理する非晶形s-P Sの物理的形狀に依存する。マイクロメートルサイズの粉体のような物理的形狀、又はプラスチック材料の処理技術（例えば押し出し、成形、フィルム成形、及びこれと同種のもの）による溶融から得られる物品は、異なる接触時間を必要とする。

【0048】

非晶形s-P Sの物品が、融解したs-P Sから得られる場合、物品の厚みによっては、非晶形s-P Sをこの物品の表面層のみにより構成することができる。ここで、温度、圧力、及び変形速度履歴に関する固化条件は、非晶形s-P Sを形成するようなものである。従って、共結晶剤によるその後の処理から得られる無秩序ナノ多孔質結晶相は、同物品の表面層もまた構成する。

40

【0049】

共結晶剤を取り除き、無秩序ナノ多孔質結晶相を形成する第3の工程c)は、ナノ多孔質な又は-形を形成する方法を使用して行われる。

【0050】

特に、微粉末及び非常に細いフィルムの場合では、加熱の有無にかかわらず、低濃度の共結晶剤によって特徴づけられる環境において、前に吸収された共結晶剤の脱着を行うことができる。代替として、共結晶剤の除去は、例えば国際公開第2005/012402号、及び国際公開第2008/023331号で開示されるような、ナノ多孔質な又は-形の形成に使用される方法に類似して、超臨界CO₂処理を通して行うことができる。

50

【 0 0 5 1 】

共結晶剤の除去は、例えば欧州特許第 3 8 7 6 0 8 号で開示されるように、s - P S の共結晶相の一時的なゲストであることができる揮発性の有機溶剤（例えばアセトン又はメチルエチルケトン）による処理を通して行うこともできる。

【 0 0 5 2 】

上述のように、無秩序ナノ多孔質結晶形のシンジオタクチックポリスチレンは、ナノメートルサイズの空の結晶性の空洞を示し、この場合は低分子量の分子を吸収（気相及び液相の両者からも）する機能を果たし、又は、活性ゲスト分子を収容した結晶性の空洞を示し、この場合はこれらのゲスト分子を固定若しくはゆっくり解放する機能を果たす。

【 0 0 5 3 】

本発明によれば、本発明はまた、シンジオタクチックポリスチレンを無秩序ナノ多孔質結晶形で含む、堅い及び柔軟な物品又は製品に関する。

【 0 0 5 4 】

本明細書において、用語「物品」及び「製品」は、基本的に交換可能な方法で使用され、ユーザーが直接使用することができる、ほぼ完成した及び完成した物品の両方を示す。

【 0 0 5 5 】

これらの物品又は製品は、無秩序ナノ多孔質結晶形のシンジオタクチックポリスチレンによって完全に又は部分的に構成することができ、すなわち、それらは無秩序ナノ多孔質結晶形のシンジオタクチックポリスチレンの一部のみ、又は層のみを含むことさえでき、それによって、上記で説明した意味においてそれらは活性となる。

【 0 0 5 6 】

一実施形態によれば、物品は、無秩序ナノ多孔質結晶形のシンジオタクチックポリスチレンによって構成される単層フィルムである。

【 0 0 5 7 】

他の実施形態によれば、物品は、一つ以上の層が無秩序ナノ多孔質結晶形のシンジオタクチックポリスチレンによって構成され、一つ以上の層が他のポリマー材料（例えばポリプロピレン）によって構成される、多層フィルムである。例えば多層フィルムは、二層又は三層フィルム（この場合には、無秩序ナノ多孔質結晶形のシンジオタクチックポリスチレンのフィルムは、他のポリマー材料（たとえば 2 枚の層のポリプロピレン）の 2 つのフィルムの間に挿入される）であることができる。

【 0 0 5 8 】

他の実施形態によれば、物品は、 α - 形の結晶性の s - P S によって、及び無秩序ナノ多孔質結晶形の s - P S によって構成される同物品の表面層によって構成される構造部分を含む。この形は、上記のように、非晶形 s - P S の表面層を有する β - 形の製品の形成を伴う、融解した状態からの迅速な急冷によって得られる。表面層は続いて共結晶形の s - P S を生み出すことができる共結晶剤により処理され、そこから共結晶剤を除去することによって、無秩序ナノ多孔質結晶形が得られる。これは、 β 結晶形の s - P S によって構成される内部構造部分、及び無秩序ナノ多孔質結晶形の s - P S によって構成される表面層を含む物品を得ることとなり、したがって、上記に定義した機能的に活性な物品となる。

【 0 0 5 9 】

更なる実施形態によれば、機能的に活性な物品は、活性にすべき製品の部分に s - P S 粉体を堆積させることによって得られる、無秩序ナノ多孔質結晶形のシンジオタクチックポリスチレンで作られた部分を含む。したがって、発明の他の側面は、上記に定義したような共結晶剤を含む媒体に分散した非晶形 s - P S 粉体を含むコーティング組成物によって構成され、このコーティング組成物は堆積方法を構成するために使用できる。

【 0 0 6 0 】

このコーティング組成物は、300 μ m より小さいサイズを有する非晶形の s - P S の粒子、及び、上記で定義した共結晶剤により構成される分散媒を含む。この場合、無秩序な結晶形は、非晶形と結晶化剤との接触から得られる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 1 】

代替として、コーティング組成物は、 $300\text{ }\mu\text{m}$ より小さいサイズを有する非晶形の s - P S の粒子、及び、共結晶剤により構成されない分散媒（たとえばアルコール、グリコール、又は水）を含む。この場合、無秩序な結晶形は、分散媒を除去した後の製品の上に堆積した非晶形との接触、及び上記で定義した共結晶剤との接触によって得られる。

【 0 0 6 2 】

本発明のある側面は、したがって、酢酸エチル、酢酸メチル、メチルエチルケトンから選択される分散媒中に分散した $150\text{ }\mu\text{m}$ より小さい平均サイズを有する非晶形の s - P S の粒子を含むコーティング組成物によって構成される。

【 0 0 6 3 】

基材上へのコーティング組成物の適用、及びその後の分散媒 / 共結晶剤の除去は、その場での無秩序ナノ多孔質結晶形の s - P S の形成に至る。

【 0 0 6 4 】

本発明の更なる側面は、無秩序ナノ多孔質結晶形の s - P S によって部分的に、及び良好な水バリア特性を有する従来のポリマー（例えば、ポリエチレン、及び特にアイソタクチックポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン 6、及びナイロン 6 6）によって部分的に構成される物品が植物の保存性を伸ばす能力を意外にも示すことであり、その能力は、従来のポリマーによって構成される物品の能力と比較してだけでなく、無秩序ナノ多孔質結晶形の s - P S のみによって構成される物品の能力と比較しても非常に高い。

【 0 0 6 5 】

s - P S の無秩序ナノ多孔質結晶相を得るために使用する上述の 3 つの工程の方法は、工程 b) に適切な調合物を使用して、芳香族性、抗菌性、抗酸化性、及び / 又は薬理学的な製品を有する製品を調製するために使用することもできる。

【 0 0 6 6 】

芳香族性、抗菌性、抗酸化性、及び / 又は薬理学的特性を製品に与えるために、共結晶剤がこれらの特性を有し、工程 c) で部分的にのみ取り除かれ、これにより製品において s - P S に基づく濃度 $0.1\% \sim 40\text{ 質量}\%$ を維持することで実際十分である。代替として、芳香族性、抗酸化性、抗菌性、及び / 又は薬理学的特性を有するこれらの分子は、工程 b) で使用する s - P S の共結晶剤に、 $1\% \sim 50\%$ の濃度で溶解することができる。

【 0 0 6 7 】

これらの芳香族性、抗酸化性、抗菌性、又は医薬性の化合物は、 0.4 nm^3 より小さい分子体積によって特徴づけられ、共結晶化することができなければならない、すなわち、シンジオタクチックポリスチレンに基づく共結晶構造中に、 $5\text{ 質量}\% \sim 50\text{ 質量}\%$ の量で取り込まれなければならない。

【 0 0 6 8 】

これらの必要条件を有する化合物としては、例えば、バニリン及びアニソール（芳香族性）、ブチルヒドロキシアニソール（抗酸化性）、エタノール及びメチル p - ヒドロキシベンゾアート（抗菌性）、チモール及びカルバクロール（抗酸化性及び抗菌性）、並びにアセチルサリチル酸（医薬品）である。

【 0 0 6 9 】

例えば、基材上への堆積の前に、シンジオタクチックポリスチレンを含む分散に、これらの活性の少なくとも 1 つを有する少なくとも 1 種の化合物を加えることができる。コーティング層を堆積する操作による基材への活性分子の添加は、材料の大部分へのこれらの分散を防ぎ、分子を高い処理温度（この温度でそれらは分解及び / 又は不活性化の現象を受けることもある。）にさらすことを不必要にすることができる。

【 0 0 7 0 】

本発明の他の側面によれば、マイクロメートルのシンジオタクチックポリスチレン粉体の分散媒は、 $30 \sim 90\text{ 質量}\%$ 、好ましくは $40 \sim 80\text{ 質量}\%$ 、より好ましくは $50 \sim 70\text{ 質量}\%$ の量でコーティング組成物中に存在する。

【 0 0 7 1 】

本発明によるコーティング組成物は、分散媒に分散したシンジオタクチックポリスチレンに加えて、覆うべき基材に付着することができる少なくとも1種のポリマーバインダを好ましくは含む。代替として、バインダを含まない組成物は、基材上に堆積することができ、続いて基材に付着することができる新たなコーティング層を形成するよう、バインダを含有する組成物で覆うことができる。

【 0 0 7 2 】

使用することができるポリマーバインダのタイプは、以下の通りである：アクリルポリマー、ウレタンポリマー、ウレタンアクリルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアセトアミド、セルロースポリマー、グアーゴム。

10

【 0 0 7 3 】

本発明の一態様では、ポリマーバインダは10～50質量%、好ましくは15～35質量%の量で存在する。以下の発明に使用することができる分散剤のタイプは、陰イオン、陽イオン、及び非イオンの界面活性剤である。

【 0 0 7 4 】

本発明に使用することができる濃化剤のタイプは、以下の通りである：セルロース誘導体（例えばカルボキシメチルセルロースナトリウム又はヒドロキシメチルセルロース）、変性セルロース誘導体、ポリアクリレート、アクリルポリマー、多価アルコール、ウレタンポリマー、クサントロエアゴム及びグアーゴム、オルガノクレイ、ヒマシ油誘導体、ポリオキシプロピレンに基づくワックス分散物、ポリアミド類、並びにポリシロキサン等。

20

【 0 0 7 5 】

機能的に活性な物品を得るために、本発明に従うコーティング組成物を適用することができる基材は、柔軟な基材又は堅い基材であることができる。

【 0 0 7 6 】

使用することができる基材のタイプは、以下の通りである：紙、木、ガラス、合成ポリマー（例えばポリエチレン及びエチレン共重合体、アイソタクチックポリプロピレン、アイソタクチックポリプロピレン共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリ（乳酸）、ポリアミド等）。前記基材は、予めプラズマ処理又はコロナ処理を受けることができる。

【 0 0 7 7 】

本発明の方法及びコーティング組成物におけるs - P Sの粒子のサイズに関して、以下の機能的に活性な物品のタイプを、一例として定義することができる：

30

150～500 µmのs - P Sの粒子を有する不透明コーティング：果物及び花の輸送車両のための防水シート、ろ過媒体、及び膜；

50～100 µmのs - P Sの粒子を有する半不透明又は不透明なコーティング：果物及び花を包装するための紙及びフィルム、果物のためのバッグ、果物及び野菜の栽培のための温室カバー；

100 µmより小さいs - P Sの粒子を有する不透明、透明なコーティング：粘着テープ、果物及び野菜のラベル。

【 0 0 7 8 】

産業上の実施において使用される調合物の通常の保管条件下で、本発明に従うコーティング組成物は安定している。

40

【 0 0 7 9 】

本発明の更なる目的によれば、コーティング組成物は、マイクロメートルのs - P S粉体に加えて、環境にやさしい分散剤、シンジオタクチックポリスチレンの非溶媒及びポリマーバインダを含み、また、界面活性剤、乳化剤、消泡剤、分散剤、濃化剤、及び抗酸化性又は抗菌性活性を有する化合物の組に属する添加剤から選択される1種又はそれ以上を含む。

【 0 0 8 0 】

前述のように、実際、機能的に活性な包装は、容器又は包装アクセサリのために、包装

50

によって通常果たされる、包んで保護する機能に関して更なる活性な機能を果たすことができる少なくとも１種の材料の使用を必要とする。これらの活性な包装は、例えば好ましくない揮発性の物質又は成熟及び腐敗を速める物質を食品から取り除くことによって、又は、抗菌性及び／又は抗酸化特性を有する物質を固定又は放出することによって、その働きを果たすことができる。

【００８１】

分解を速める物質に関して、エチレン及び二酸化炭素分子が果物及び野菜に悪影響を有し、それらの保存期間を減らすことが知られている。実際、エチレンは成熟過程を開始し促進するために植物及び果物によって多少の量で製造される植物ホルモンであり、それは一方、可食で美味な製品を作成するが、他方でその老化を引き起こす。食品及び花を包んでいるパッケージから、エチレンを取り出すために、本技術分野で知られた剤が使用される。これらはパッケージの中の雰囲気中存在するエチレンを吸収するように設計されており、したがって、食品及び花の新鮮さを保つことができる。エチレン吸収を通してこれらの製品の新鮮さを保つために使用される多数の剤が知られている。これらは、活性炭、臭素化カーボン、アルミナ担体上の塩化銀及び塩化アルミニウム、金属酸化物、ゼオライト、海泡石、クリストバルライト形の粉体シリカ、及び過マンガン酸塩（例えばカリウムの塩）を包含する。

【００８２】

抗酸化性及び／又は抗菌性特性を有する物質は、食品、それらの包装、又はそれらの包装のために使用される材料にしばしば加えられる。特に、広く使用されている抗酸化性物質は、例えば、アスコルビン酸及び関連する塩、トコフェロール、没食子酸塩、ブチルヒドロキシアニソール（ＢＨＡ）、ブチルヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）、並びに乳酸、クエン酸、酒石酸、及び関連する塩である。例えば、広く使用されている抗菌性物質は、ソルビン酸、安息香酸、酢酸、プロピオン酸、及び関連する塩、エチル、プロピル、及びメチルのｐ－ヒドロキシベンゾアート、及び関連する塩、二酸化硫黄、ピフェニル、ｏ－フェニルフェノール、並びにナトリウム及びカリウムの亜硝酸塩及び硝酸塩である。例えば、食品の、より一般には有機物質の包装、又は生医学的使用のための製品及び装置の包装において使用される、ｓ－ＰＳで作られていないポリマーフィルム中の添加物等の、好ましくない揮発性の化合物を取り除くことができる抗菌性物質又は抗酸化性物質の使用が知られてもいる。

【００８３】

これらのフィルムもまた、商業的に入手可能である。例えば、果物及び野菜からのエチレンの除去のため、Peak fresh Products Ltd製フィルム Peak freshTM、Grofit Plastics製フィルム Bio Fresh、Evert Fresh Co.製フィルム Evert Freshは、商業的に入手可能であり、全てポリエチレンに粘土及びゼオライトを組み入れたものであり、又はInpack Co.製フィルム Primaveraはオーヤ石をポリプロピレン（ＰＰ）に組み入れている。また、抗菌性活性を有するフィルムは商業的に入手可能であり、例えば AgIONTMを組み入れた International Laminating社製フィルム ILC BiolamTM、二酸化塩素を組み入れた BASF Catalysts LLC製フィルム Aseptrol（登録商標）、及びその他のものが挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【００８４】

本明細書に添付した１１の図面は、以下を表す。

【図１】 ｓ－ＰＳ試料のＸ線回折スペクトル（ＣｕＫ α ）：（Ａ）工業的に製造された顆粒；（Ｂ）産業上製造された顆粒をミリングすることによって得た粉；（Ｃ）工業的に製造された顆粒を溶融し、続いて迅速に急冷することによって得たフィルム。

【００８５】

【図２】 ｓ－ＰＳに基づくフィルムの、 $700 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$ の領域におけるフーリエ

変換赤外線（FTIR）スペクトル：A - 非晶形；B - 酢酸エチルで非晶形フィルムを処理することによって得た共結晶；C - 無秩序ナノ多孔質結晶相を有するフィルム；D - リンゴによって生産された二酸化炭素を吸収した後の無秩序ナノ多孔質結晶相を有するフィルム。

【0086】

【図3】無秩序ナノ多孔質結晶相を有するs - PS試料のX線回折スペクトル：A - 押し成形のフィルム；B - 射出成形のシート；C - 粉体。

【0087】

【図4】シンジオタクチックポリスチレンの無秩序ナノ多孔質結晶相のゲスト分子としてチモールを含む、例10に記載した表面コーティングの減衰全反射法（ATR）赤外線スペクトル。スペクトルは、チモールに特有のピークが存在する $3620 \sim 3325 \text{ cm}^{-1}$ の領域、及びシンジオタクチックポリスチレンの共結晶相の螺旋に特有のピークが存在する $600 \sim 480 \text{ cm}^{-1}$ の領域を示す。

10

【0088】

【図5】例13における厚い壁の容器のX線回折スペクトル（CuK α ）であり、これはs - PSの結晶相の典型的反射を示す。

【0089】

【図6】例13で開示した厚い壁の容器の表面の、 $650 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ の領域における、減衰全反射法（ATR）赤外線スペクトル：A - 酢酸メチルでの処理前（非晶形表面層）；B - 酢酸メチルで処理後；C - 酢酸メチルの除去の後（無秩序ナノ多孔質結晶相）。

20

【0090】

【図7】同時押しPE / s - PSフィルムのX線回折スペクトル（CuK α ）：（A）酢酸エチルで処理前；（B）酢酸エチルの吸収及び除去後。 $2\theta = 9.3^\circ$ 及び 13.7° に極大値を有する幅広のピークの存在は、無秩序ナノ多孔質結晶相の形成を示す。

【0091】

【図8】例14の同時押しPE / s - PSフィルムの $2400 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ 及び $650 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$ の領域のフーリエ変換赤外線のスペクトル（FTIR）：リンゴによって放出される二酸化炭素の吸収の前（A）、及び後（B）。 2235 cm^{-1} のピークの出現は、二酸化炭素の吸収だけでなく、二酸化炭素分子が結晶相の「ゲスト」として取り入れられることもまた明らかにする。

30

【0092】

【図9】三層同時押し出しのiPP / s - PS / iPPフィルムのX線回折スペクトル（CuK α ）：（A）酢酸エチルの処理前；（B）酢酸エチルの吸収及び除去後。 $2\theta = 9.5^\circ$ に極大値を有する幅広のピークの出現は、無秩序ナノ多孔質結晶相の形成を示す。

【0093】

【図10】22で包装中に保管したハウレンソウの葉の質量の割合変化：（A）無秩序ナノ多孔質結晶相を有するs - PSで作成；（B）三層iPP / sPS / iPP。ここで、s - PSはi - PPの無秩序ナノ多孔質結晶相（C）内にある。

【0094】

40

【図11】例17の三層同時押し出しiPP / sPS / iPPフィルム。ここで、s - PSはアネトールを有する共結晶相中にある：A - FTIR、 $1700 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の領域、アネトールのピークはアスタリスクによって示す；B - X線回折スペクトル、 $4^\circ \sim 35^\circ$ の間の 2θ の区間（ $2\theta = 10^\circ$ を中心とする共結晶相のピーク）。

【0095】

本発明のいくつかの非限定的な実例となる例を下記に開示する。

【実施例】

【0096】

[A . 非晶形 s - PS の調製]

[例 1]

50

Dow Chemical 社によって供給されるシンジオタクチックポリスチレン（商標 QUESTRA 101、顆粒の形態）を使用し、その X 線回折パターンを図 1 A に示す。Fritsch Pulverisette 2 モルタルグラインダーミルを使用して、ポリマーを 3 時間ミリングして微粉末にし、篩いにかけて 10 μm 未満の画分を回収した。図 1 B に示す X 線回折パターンによって強調されるように、得られた粉体は非晶形だった。慣習的な溶融手順を用い、その後融解した状態から迅速に急冷することで得た非晶形フィルム of 回折パターンを比較のために図 1 C に示す。

【0097】

[例 2]

[三段階ミリング処理で非晶形 s - P S 粉体を得る]

10

結晶性の形態、及びペレットの形態（ベース直径 3 mm 及び高さ 4 mm）の 10 キログラムのシンジオタクチックポリスチレンを、三段階ミリング処理を使用して非晶形の粉体にした：第 1 の工程はペレットの低温でのグラインディング処理を伴う；第 2 の工程は、第 1 の工程から得られる粉体の、低温のグラインディング系への 2 回目の通過を伴う；第 3 の工程は、第 2 のグラインディング工程から得られた粉体に対して、周囲温度で行う。

【0098】

連続的な低温のグラインディング系において、s - P S ペレットは、液体窒素で冷却されたボート錐に供給される。

【0099】

ボート錐によって、液体窒素の温度に冷却されたペレットは、ミリング装置（ピンミルによって構成される）に到達して、その中で粉体になり、それはミルの出口で、高くした位置に置かれた同ミルの下に置かれるバッグ内に収集される。ミルから排出される s - P S 粉体の温度は - 25 ~ - 45 であつた。

20

【0100】

2 連続の低温のミリング工程から得られた粉体は、なお一般的に結晶性であり、実質的に最初の材料に類似した結晶化度レベルを有し、60 質量%が 150 μm の篩を通過する画分から構成され、一方、98 質量%が 315 μm の篩を通過した。

【0101】

使用することができるピンミルのいくつかの例は、以下の通りである：Contrarotor C30 ピンミル（CIMMA Ing. Morandotti SPA）；DC2B ピンミル（Manfredini & Schianchi）；シリーズ MP ピンミル（STM Impianti）；その他。

30

【0102】

第 1 のミリング工程から来た粉体は、連続運転のハンマーミルを使用して周囲温度で行われる第 2 ミリング工程を受けた。

【0103】

ミル内の粉体の滞留時間は調節可能であつた。

【0104】

この第 2 のミルの出口で収集される粉体は、ほとんどの場合非晶形で、95 質量%が 63 μm の篩を通過する画分から構成された。

40

【0105】

使用することができるハンマーミルのいくつかの例は、以下の通りである：シリーズ「PPS」マイクロナイザーミル（CIMMA Ing. Morandotti SPA）；P.I.G. ハンマーミル（Manfredini & Schianchi）；Mikro Pulverizer（登録商標）ハンマーミル（Hosokawa Micro Powder Systems）；その他。

【0106】

[例 3]

[一段階ミリング処理で非晶形 s - P S 粉体を得る]

結晶性の形態のペレット（ベース直径 3 mm 及び高さ 4 mm）の形の 2.5 キログラム

50

のシンジオタクチックポリスチレンを、一段階ミリング処理を使用して、非晶形の粉体にした。

【 0 1 0 7 】

周囲温度で及び連続的に運転しているハンマーミルに、s - P S ペレットを供給した。

【 0 1 0 8 】

ミル内の粉体の滞留時間は、供給した材料 1 k g につき 1 5 分 ~ 1 時間まで調節可能であった。

【 0 1 0 9 】

ミルの出口で収集された粉体はほとんどの場合非晶形であり、8 質量 % が 1 0 0 μ m の篩を通過する画分から構成され、一方、3 8 質量 % が 2 0 0 μ m の篩を通過した。

10

【 0 1 1 0 】

使用することができるハンマーミルのいくつかの例は、以下の通りである：シリーズ「P P S」マイクロナイザーミル (C E V I M A I n g . M o r a n d o t t i S P A) ; P . I . G . ハンマーミル (M a n f r e d i n i & S c h i a n c h i) ; M i k r o P u l v e r i z e r (登録商標) ハンマーミル (H o s o k a w a M i c r o n P o w d e r S y s t e m s) ; その他。

【 0 1 1 1 】

[例 4]

[押出し処理によって非晶形の s - P S 顆粒を得る]

市販のシンジオタクチックポリスチレンを使用した：Q U E S T R A 1 0 1。

20

【 0 1 1 2 】

シンジオタクチックポリスチレン 3 キログラム (X 線回折で決定した 4 5 % の結晶化度の割合を有する 結晶性の形態で、3 m m のベース直径及び 4 m m の高さを有するペレット形状) を、押出し処理し、及び水中で熔融物を迅速に急冷することによって、非晶形態を有する顆粒にした。

【 0 1 1 3 】

非晶形顆粒を形成する処理は、形のシンジオタクチックポリスチレンペレットを、スクリー径 2 0 m m 及び回転速度 5 9 9 r p m の押出し系 (二軸押出機で構成される) に供給することを伴った。使用した流量は 3 k g / 時と等しく、熔融温度は 2 8 0 ~ 3 1 0 であつた。押出機の出口で、1 . 5 m m の直径の融解したストランドを周囲温度 (約 2 0) に維持された水槽に素早く浸漬し、これらのストランドの迅速な急冷を得、続いて空中でカットすることによって顆粒にした。最終的な顆粒は約 1 . 5 m m の直径を有し、X 線回折分析の後、非晶形であることがわかった。

30

【 0 1 1 4 】

使用することができる押出機のいくつかの例は、以下の通りである：T M 2 0 L A B、及び T M 3 0 二軸押出機 (M A R I S S P A) ; T S E 2 0、T S E 2 5、T S E 3 5 二軸押出機 (B r a b e n d e r) ; M C M 二軸押出機 (I C M A S A N G I O R G I O) ; その他。

【 0 1 1 5 】

[B . 無秩序ナノ多孔質結晶形 s - P S の調製]

40

[例 5]

[押出しによって得られる、無秩序ナノ多孔質結晶相を有する s - P S フィルム]

D o w C h e m i c a l 製シンジオタクチックポリスチレン (商標 Q U E S T R A 1 0 1、顆粒の形で供給される) を使用した。約 4 0 μ m の厚さを有する完全に非晶形なフィルムを熔融温度 3 0 0 の押出し処理によって得た。これらの非晶形フィルムは、図 1 C に示す X 線回折パターンを示した。

【 0 1 1 6 】

押出し処理から得られた非晶形フィルムは、2 5 で少なくとも 5 分、酢酸エチルに浸漬することによって結晶化し、その後、2 0 0 a t m 及び 4 0 において 1 0 分の間超臨界二酸化炭素で処理して脱着させた。0 . 1 質量 % より少ない酢酸エチル含有量を有する材料

50

が得られた。

【0117】

酢酸エチル吸収後の非晶形試料の結晶化処理は、結晶相の螺旋の振動モードに関連する赤外吸収ピーク（571及び502 cm^{-1} に位置する）の強さの増大によって明らかに示された（図2）。

【0118】

本例のフィルムの場合、結晶化処理は、酢酸エチルへの4分間の浸漬の後に完了し（図2B）、及び酢酸エチルの除去の後、結晶化度は、Albunia、Musto、Guerraによる上記の業績に開示したように、赤外吸収スペクトルの分析に基づく方法に従い、約28%と評価されて観察された（図2C）。

10

【0119】

フィルムのX線回折パターン（CuK α ）は、酢酸エチルの除去の後、9.3°及び13.5°に等しい2 θ （CuK α ）において、幅広の反射を示した（図3A）。特に、9.3°を中心とするピークは、2.5°に等しい半値幅によって特徴づけられる。

【0120】

例えばナノ多孔質フィルムの赤外線のスpectrumに存在する658 cm^{-1} に位置する吸収ピークによって示されるように、これらのフィルムは二酸化炭素を吸収し、これは15 atm及び40 cm^3/g でCO₂に露出した後得られる（図2D）。さらに、平衡に到達し、その後1分間の空気脱着をした後に、これらのフィルムは、50 ppmに等しい濃度の水溶液から3.3質量%の1,2-ジクロロエタン、並びに1 atm及び25 cm^3/g の気体のエチレンから1.8質量%のエチレンを吸収した。

20

【0121】

[例5A]

[融解紡糸から得られる無秩序ナノ多孔質結晶相を有するs-P S繊維]

Dow Chemical製シンジオタクチックポリスチレン（商標QUESTRAN 101、顆粒の形で供給される）を使用した。約20 μm の太さを有する繊維（完全に非晶形）を、溶融温度310 $^{\circ}\text{C}$ で、直径0.200 mmのホールを備える紡糸口金を使用し、紡糸引取率100の融解紡糸処理によって得た。

【0122】

融解紡糸処理によって得られたそのような非晶形繊維を、25 $^{\circ}\text{C}$ で5分間酢酸エチルに浸漬することによって結晶化させ、その後50 $^{\circ}\text{C}$ で1時間空気中で脱着した。0.1質量%より少ない酢酸エチル含有量を有する材料が得られた。

30

【0123】

酢酸エチル吸収後の繊維の結晶化処理は、結晶相の螺旋の振動モードに関連する赤外吸収ピーク（571及び502 cm^{-1} に位置する）の強度の増大によって明らかに示された。

【0124】

本例の繊維の場合、酢酸エチル除去後、赤外吸収スペクトルの上記の分析に基づく方法に従い、結晶化度が約30%で評価され観察された。

【0125】

40

酢酸エチル除去後の繊維のX線回折パターン（CuK α ）は、9.3°及び13.5°に等しい2 θ （CuK α ）において、幅広の反射を示した。特に、9.3°を中心とするピークは、2.5°に等しい半値幅によって特徴づけられた。

【0126】

これらの繊維は、平衡に到達するとすぐに、50 ppmに等しい濃度の水溶液から3質量%より多い1,2-ジクロロエタン、並びに1 atm及び25 cm^3/g の気体のエチレンから2質量%のエチレンを吸収した。

【0127】

[例6]

[射出成形で得られる無秩序ナノ多孔質結晶相を有するs-P Sシート]

50

Dow Chemical 製シンジオタクチックポリスチレン（商標 QUESTRA 101、顆粒の形で供給される）を使用した。約 0.14 mm の厚さを有するシート（完全に非晶形）を、熔融温度 310、熔融物の射出圧 800 bar（80 GPa）、射出時間 0.2 秒、及び型温度 10 の射出成形工程によって得た。これらの非晶形容器は、図 1C に示したものに類似する X 線回折パターンを示した。

【0128】

射出成形工程から得られる非晶形シートを、25 で少なくとも 6 分間酢酸エチルに浸漬して結晶化させ、その後、200 atm 及び 40 で 20 分間超臨界二酸化炭素処理を通して脱着した。酢酸エチルの除去は、20 分間液体のアセトニトリルを用いた抽出、及びその後 40 で 1 時間の処理を通して行うこともできる。0.1 質量% より少ない酢酸エチル含有量を有する材料が得られた。

10

【0129】

酢酸エチルの吸収後の非晶形試料の結晶化処理は、結晶相の螺旋の振動モードに関連する赤外吸収ピーク（571 及び 502 cm^{-1} に位置する）の強度の増大によって明らかに示され、酢酸エチルの除去の後、約 27% に等しく評価される結晶化度に対応した。シートの X 線回折パターン（CuK）は、酢酸エチル除去後、9.1° 及び 13.5° の 2（CuK）において、幅広の反射を示した（図 3B）。特に、9.1° を中心とするピークは、2.6° に等しい半値幅によって特徴づけられた。

【0130】

これらのシートは、平衡に到達し、その後空气中で 1 分間脱着した後に、50 ppm に等しい濃度の水溶液から 3.3 質量% の 1, 2 - ジクロロエタン、並びに 1 atm 及び 25 の気体のエチレンから 2.0 質量% のエチレンを吸収した。

20

【0131】

[例 7]

[無秩序ナノ多孔質結晶相を有する s - P S 粉体の調製]

例 1 で得られた非晶形粉体を、25 で少なくとも 1 分間酢酸エチルへの浸漬を通して結晶化し、その後、200 atm 及び 40 で 5 分間超臨界二酸化炭素処理を通して脱着した。0.1 質量% より少ない酢酸エチル含有量を有する材料が得られた。

【0132】

酢酸エチル吸収後の非晶形試料の結晶化処理は、結晶相の螺旋の振動モードに関連する、KBr ペレットから得られる赤外吸収ピーク（571 及び 502 cm^{-1} に位置する）の強度の増大によって明らかに示され、それは図 2C に示すものに類似した。

30

【0133】

本例の粉体の場合、結晶化処理は酢酸エチルに 1 分間浸漬した後完了し、酢酸エチルの除去の後、約 32% に等しく評価される結晶化度に対応した。

【0134】

粉体の X 線回折パターン（CuK）は、酢酸エチル除去後、9.0° 及び 13.5° に等しい 2（CuK）において、幅広の反射を示した（図 3C）。特に、9.0° を中心とするピークは、2.7° に等しい半値幅によって特徴づけられた。

【0135】

これらの粉体は、50 ppm に等しい濃度の水溶液から 3.3 質量% の 1, 2 - ジクロロエタンを吸収した。

40

【0136】

[C. 無秩序ナノ多孔質結晶形の s - P S の物品の生産]

[例 8]

[コーティングされた PP フィルムの調製]

ミリングによって調製した非晶形粉体（例 1 に開示した）を、酢酸エチル及び樹脂（商品名 ACRIS R04）（アクリル酸及びメタクリル酸のエステルのポリマーの酢酸エチル 40 質量% 溶液で構成される。）で、周囲温度で 2 時間分散させた。懸濁液を調製するための種々の構成成分の間で使用した質量比はそれぞれ、酢酸エチル 50%、ACRIS

50

R 0 4 3 3 %、及び粉体にしたシンジオタクチックポリスチレン 1 7 %であった。

【 0 1 3 7 】

このようにして調製した分散は、5 0 μm に等しい厚みのアイソタクチックポリプロピレンフィルムの上に2 4 μm に等しい厚さの湿ったフィルムの表面コーティングを調製する組成物として使用した。フィルムスプレッターを使用して、ポリプロピレンフィルムの上に湿ったフィルムを堆積させた。揮発性の分散媒（酢酸エチル）の除去後に得られた表面コーティングは、ナノ多孔質な形態の s - P S 約 5 6 %、及び結合剤 4 4 %を含むものであった。

【 0 1 3 8 】

保護皮膜のフーリエ変換赤外線の吸収（F T I R）スペクトルは、螺旋形の形態に特有の吸収ピーク（例えば 5 7 1 及び 5 0 2 cm^{-1} に位置する）の存在を示し、これはナノ多孔質な結晶形に特有で、最初の非晶形試料には存在せず、図 2 C に示すものに類似した。

【 0 1 3 9 】

得られた表面コーティングは、大気圧で 1 日エチレンを吸収して約 1 . 2 %のエチレン、及び大気圧で 1 日二酸化炭素を吸収して約 0 . 6 %の二酸化炭素を吸収することができた。

【 0 1 4 0 】

[例 9]

[コーティングされた P P フィルムの調製]

例 7 で開示した手順によって調製した無秩序ナノ多孔質結晶相を含む粉体を、水及びポリウレタンベースの樹脂で、周囲温度で 2 時間分散させた（それぞれ、水 5 0 %、樹脂 3 3 %、及びポリマー 1 7 %に等しい質量比を使用した）。

【 0 1 4 1 】

調製した塗料は、フィルムスプレッターを使用して 5 0 μm に等しい厚みのアイソタクチックポリプロピレンフィルムの上に 1 2 μm に等しい厚さの湿ったフィルムの表面コーティングを調製する組成物として使用した。得られた表面コーティングは、揮発性の分散媒（水）の除去後に、ナノ多孔質な形態の s - P S 約 3 4 %、及び結合剤 6 6 %を含むものであった。

【 0 1 4 2 】

得られた表面コーティングは、大気圧で 1 日エチレンを吸収して約 1 . 2 %のエチレン、及び大気圧で 1 日二酸化炭素を吸収して約 0 . 6 %の二酸化炭素を吸収することができた。

【 0 1 4 3 】

[例 1 0]

[コーティングされた P P フィルムの調製]

ミリングによって調製した非晶形粉体（例 1 に開示した）を、チモール 1 0 %を含む酢酸エチル及び樹脂（商品名 A C R I S R 0 4 ）（アクリル酸及びメタクリル酸のエステルのポリマーの酢酸エチル 4 0 質量%溶液で構成される。）で、周囲温度で 2 時間分散させた。チモールは、抗菌性活性を有し、0 . 2 5 nm^3 に等しい分子体積を示す分子化合物である。

【 0 1 4 4 】

懸濁液を調製するための種々の構成成分の間で使用した質量比はそれぞれ、酢酸エチル 4 5 %、A C R I S R 0 4 3 3 %、粉体にしたシンジオタクチックポリスチレン 1 7 %、及びチモール 5 %であった。

【 0 1 4 5 】

調製した塗料は、フィルムスプレッターを使用して 5 0 μm に等しい厚みのアイソタクチックポリプロピレンフィルムの上に 1 2 μm に等しい厚さの湿ったフィルムの表面コーティングを調製する組成物として使用された。揮発性の分散媒（酢酸エチル）の除去後に得られた表面コーティングは、共結晶形の s - P S 約 6 2 %、及び結合剤 3 8 %を含むものであった。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 6 】

保護皮膜のフーリエ変換赤外線吸収 (F T I R) スペクトル (図 4 A a ' 及び図 4 B b ' に示す) は、螺旋形の形態に特有の吸収ピーク (例えば 571 及び 503 cm^{-1} に位置する (図 4 B b ')) の存在を明らかに示し、これは結晶形に特有で、最初の非晶形試料には存在しない。 3620 及び 3325 cm^{-1} の間のスペクトル領域は、 3534 cm^{-1} に位置するチモール (図 4 A a ') の O H 伸縮を示し、すなわち、非晶形相に分散するよりはむしろ、共結晶相のゲスト分子であるチモール分子に対応する位置であった。

【 0 1 4 7 】

[例 1 1]

[コーティングされた P P フィルムの調製]

ミリングによって調製した非晶形粉体 (例 1 に開示した) を、ブチルヒドロキシアニソール (B H A) 8 % を含む酢酸エチル及び樹脂 (商品名 A C R I S R 0 4) (アクリル酸及びメタクリル酸のエステルのポリマーの酢酸エチル 4 0 質量 % 溶液で構成される。) で、周囲温度で 2 時間分散させた。

【 0 1 4 8 】

B H A は、抗酸化性活性を有し、分子体積が 0.3 nm^3 に等しい分子化合物である。

【 0 1 4 9 】

懸濁液を調製するための種々の構成成分の間で使用した質量比はそれぞれ、酢酸エチル 4 6 %、A C R I S R 0 4 3 3 %、粉体にしたシンジオタクチックポリスチレン 1 7 %、及び B H A 4 % であった。

【 0 1 5 0 】

調製した塗料は、フィルムスプレッターを使用して $50\text{ }\mu\text{m}$ に等しい厚みのアイソタクチックポリプロピレンフィルムの上に $12\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの湿ったフィルムの表面コーティングを調製する組成物として使用した。揮発性の分散媒 (酢酸エチル) の除去後に得られた表面コーティングは、共結晶形の s - P S 約 6 0 %、及び結合剤 4 0 % を含むものであった。

【 0 1 5 1 】

保護コーティングのフーリエ変換赤外線吸収 (F T I R) スペクトル (図 4 A a " 及び図 4 B b " で示す) は、螺旋形の形態に特有の吸収ピーク (例えば 571 及び 503 cm^{-1} に位置する (図 4 B b ")) の存在を明らかに示し、これはナノ多孔質結晶形に特有で、最初の非晶形試料には存在しない。 3620 及び 3325 cm^{-1} の間のスペクトル領域は、 3546 cm^{-1} に位置する B H A (図 4 A a ") の O H 伸縮を示し、すなわち、非晶形相に分散するよりはむしろ、共結晶相のゲスト分子である B H A 分子に対応する位置であった。

【 0 1 5 2 】

[例 1 2]

ミリングによって調製された非晶形粉体 (例 1 に開示した)、水及びポリウレタンのベースで、それぞれ、水 5 0 %、樹脂 3 3 %、及びポリマー 1 7 % に等しい質量比を使用して、周囲温度で 2 時間分散させた。

【 0 1 5 3 】

このようにして調製した分散物は、フィルムスプレッターを使用して $50\text{ }\mu\text{m}$ に等しい厚みのアイソタクチックポリプロピレンフィルムの上に $24\text{ }\mu\text{m}$ に等しい厚みの湿ったフィルムの表面コーティングを調製する組成物として使用した。揮発性の分散媒 (水) の除去後に得られた表面コーティングは、ナノ多孔質な形態の s - P S 約 3 4 %、及び結合剤 6 6 % を含んだ。揮発性の分散媒の除去後、皮膜を 5 分間酢酸エチルで処理した。

【 0 1 5 4 】

保護皮膜のフーリエ変換赤外線吸収 (F T I R) スペクトルは、螺旋形の形態に特有の吸収ピーク (例えば 571 及び 503 cm^{-1} に位置する) の存在を明らかに示し、これはナノ多孔質な結晶形に特有で、最初の非晶形試料には存在しない。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 5 】

得られた表面コーティングは、大気圧で1日エチレンを吸収して約1.2%のエチレン、及び大気圧で1日二酸化炭素を吸収して約0.6%の二酸化炭素を吸収することができた。

【 0 1 5 6 】

[例 1 3]

[厚い壁の容器の射出成形]

例1と同じシンジオタクチックポリスチレンを使用した。約2.0mmの厚さの平行六面体形の容器（一面が開いている）を、熔融温度330、熔融物の射出圧800bar（80GPa）、射出時間0.3秒、及び型温度30の射出成形工程によって得た。

10

【 0 1 5 7 】

これらの容器は、図5に示すX線回折パターンにおいて6.7°、7.8°、11.7、13.6、及び20.4に等しい2（CuK）のピークによって強調されるように、結晶相の存在によって特徴づけられた。この相の質量分率は約30%であった。

【 0 1 5 8 】

射出成形工程から得られた半結晶性の容器は、内面上及び外面上の両方において、たとえば減衰全反射（ATR）赤外線測定によって強調されるように（図6A）ポリマーが完全に非晶形である表面領域を示した。

【 0 1 5 9 】

20X接眼レンズを備える光学的顕微鏡を使用した測定により、これらの非晶形表面（より優れた透明性によって特徴づけられる）は約0.10mmに等しい厚みを示すことが示された。

20

【 0 1 6 0 】

非晶形ポリマーを構成するこれらの表面厚み部分を、25で少なくとも6分間酢酸メチル蒸気に露出させ、続いて結晶化した。酢酸メチル吸収後の非晶形外面の結晶化処理は、結晶相の螺旋の振動モードに関連する赤外吸収ピーク（例えば572cm⁻¹に位置するピーク（図6B））の強度の増大によって明らかに示された。

【 0 1 6 1 】

20分間の液体のアセトニトリルを用いた酢酸メチルの抽出、及びその後40で1時間処理することによる脱着の後、0.1質量%より少ない酢酸エチル含有量、及び約25%に等しい結晶化度を有する材料が得られ（図6C）、これは無秩序ナノ多孔質結晶形のs-Psによって構成されていた。

30

【 0 1 6 2 】

[例 1 4]

[二層同時押出フィルム]

例1と同じポリマー、及び直鎖低密度ポリエチレンmLLDPE（Exceed 3598 Exxon Mobil製）を使用した。mLLDPEについて190、及びs-Psについて290の熔融温度を使用したバブル押し出し処理によって、連結フィルム（約25μmの厚さのmLLDPEの層、及び約15μmの厚さのs-Psの層によって構成される）を得た。ダイのヘッド温度は、250に設定した。バブルは、BUR（吹上率）2.5、及びDR（引取率）8を使用して得た。無水マレイン酸グラフトしたポリプロピレン（Equistar Chemicals LP製Plexar PX 6002）に基づく接着層を、層間の接着を改善するために使用した。

40

【 0 1 6 3 】

これらの二層フィルムにおいて、s-Psに基づく層は完全に非晶形であり、X線回折パターンによって強調されるように、それはs-Psの典型的な非晶形ハローの上にあるmLLDPEの結晶性のピークを示した（図7A）。

【 0 1 6 4 】

シンジオタクチックポリスチレンに基づく層は、25で少なくとも5分間酢酸メチルに浸漬した後結晶化し、その後50で6時間空気中で脱着した。0.1質量%より少ない

50

酢酸メチル含有量を有するフィルムが得られた。

【0165】

酢酸メチルの除去の後のX線回折パターン(CuK α)は、PEの結晶性のピークに加えて、9.3°及び13.7°に等しい2 θ (CuK α)における2つの幅広の回折ピークを示し(図7B)、したがって、s-PSに基づく層は、無秩序ナノ多孔質結晶相を示した。

【0166】

得られた二層PE/sPSフィルム、及びこの二層フィルムを構成するPEフィルムを、密閉容器内で、リングによって放出される二酸化炭素に1日露出した。リングへの露出の後の二層フィルムの赤外線のスペクトルは、二酸化炭素吸収ピーク、特に2335cm⁻¹のピークを示し、それは気体が結晶相にトラップされたことを強調している(図8B)。

10

【0167】

このピークは、同じリングにさらされたPE試料には存在しなかった。

【0168】

[例15]

[三層同時押出フィルム]

例1と同じシンジオタクチックポリスチレン、及びアイソタクチックポリプロピレン(LyondellBasell製 MOPL EN PP 310 D)を使用した。

【0169】

20

PPについて190℃、及びs-PSについて290℃の熔融温度を使用したバブル押し出し処理によって、三層フィルム(約20 μ mの厚さのiPPの2枚の外層、約13 μ mの厚さのs-PSの内層によって構成される)を得た。ダイのヘッド温度は250℃に設定した。バブルは、BUR(吹上率)2.5、及びDR(引取率)8を使用して得た。無水マレイン酸でグラフトしたポリプロピレン(Equistar Chemicals LP製 Plexar PX 6002)に基づく接着層を、層間の接着を改善するために使用した。

【0170】

これらの三層フィルムにおいて、X線回折パターンによって強調されるように、s-PSに基づく層は完全に非晶形であり、これは、s-PSの典型的な非晶形のハローの上にあるiPPの相の結晶性のピークを示した(図9A)。

30

【0171】

シンジオタクチックポリスチレンに基づく層を、25℃で少なくとも2分間酢酸メチル蒸気に露出し、その後の熱処理(50℃で10時間)のみを通して脱着した後に、結晶化させた。0.1質量%より少ない酢酸メチル含有量を有するフィルムが得られた。螺旋形の結晶形における結晶化の発生は、図2に示すものに類似したFTIR測定によって簡単に示された。

【0172】

多層フィルムのX線回折パターン(CuK α)は、酢酸エチルの除去後、12°より小さい2 θ (CuK α)の領域に、約9.5°に中心を置く1つの幅広のピークのみを示し(図9B)、それはs-PSに基づく層が、無秩序ナノ多孔質結晶相を示すことを示した。

40

【0173】

包装テストは、三層iPP/sPS/iPPフィルム、及びiPPフィルムを用いて、ハウレンソウの葉について行った。暗い色彩の形で特に表されるハウレンソウの葉の劣化は、三層包装の場合、少なくとも50%延長した時に観察された。

【0174】

ナノ多孔質なs-PSのみに基づくフィルムより、包装の三層フィルムの挙動はさらに効率的だった。実際、ナノ多孔質なs-PSに基づく包装は、エチレン及び二酸化炭素を除去する他にも、気相の水分子が簡単にそれらを通過するので、植物の迅速な乾燥を引き起こした(図10A)。これに対して、三層iPP/sPS/iPPフィルムに基づく包装

50

は、12質量%より少ない変化で、数日後にさえ湿気含有量を維持し(図10B)、包装中に観察される液体状態の分解水の存在はなかった。図10Cは、比較のために、二軸延伸iPPのみに基づく包装の質量の損失を示し、それは三層フィルムに基づく包装の質量損失と比較してより低くさえあった。しかし、iPPに基づく包装(低レベルの水透過性を有する)の場合、14日後に、葉の最初の質量の少なくとも85%の質量の量の分解水が存在した。

【0175】

[例16]

[三層同時押出フィルム]

例1と同じシンジオタクチックポリスチレン、及びアイソタクチックポリプロピレン(LyondellBasell製MOPLEN PP 310 D)を使用した。PPについて190、及びs-PSについて290の溶融温度を使用したバブル押出し処理によって、三層フィルム(約20 μ mの厚さのiPPの2枚の外層、及び約13 μ mの厚みのs-PSの内層によって構成される)を得た。ダイでのヘッド温度は250に設定した。バブルは、BUR(吹上率)2.5、及びDR(引取率)8を使用して得た。無水マレイン酸グラフトしたポリプロピレン(Equistar Chemicals LP製Plexar PX 6002)を、層間の接着を改善するために使用した。このポリマーを、5質量%の割合でPPとドライブレンドによって混ぜた。

【0176】

[例17]

[アネトールとの共結晶相を含む同時押出フィルム]

例15で開示した手順によって調製した三層同時押出フィルムを、20質量%の濃度のアセトン中のアネトール溶液で処理した。周囲温度で1時間脱着した後、ちょうど1608、1510、1247、819、768 cm^{-1} の位置においてアネトールに特有の典型的赤外吸収ピークによって強調されるように(図11Aの中でアスタリスクで示す)、試料は6質量%に等しい量のアネトールを含んだ。図11Bにおいて、アネトール吸収後の三層フィルムのX線回折スペクトルは10 $^{\circ}$ にピークの存在を示し、これは、無秩序ナノ多孔質結晶相が、アネトールを有するs-PSの共結晶相に変形したことを示す。

本発明に関連する発明の実施態様の一部を以下に示す。

[態様1]

自動粉体回折装置によって測定したX線回折スペクトルを特徴とする、無秩序ナノ多孔質結晶形のシンジオタクチックポリスチレン(s-PS)であって、ここで、2(CuK) < 15 $^{\circ}$ において、区間8.7 $^{\circ}$ < 2(CuK) < 9.8 $^{\circ}$ 、及び13.0 $^{\circ}$ < 2(CuK) < 13.8 $^{\circ}$ 内に極大値を有し、少なくとも2 $^{\circ}$ の半値幅を有する、2つのピークのみが存在する、無秩序ナノ多孔質結晶形のシンジオタクチックポリスチレン(s-PS)。

[態様2]

以下の工程を含むことを特徴とする、上記態様1に定義された無秩序ナノ多孔質結晶形のs-PSの調製方法：

a) シンジオタクチックポリスチレンを市販の - 形から非晶形s-PSに変換する工程；

b) 共結晶化剤で前記非晶形s-PSを処理して、前記共結晶化剤とs-PSとの共結晶形を得る工程；

c) 前記共結晶化剤を除去して、無秩序ナノ多孔質結晶形のs-PSを得る工程。

[態様3]

非晶形s-PSを得る前記工程a)が、250より高い温度でポリマーを融解し、続いて50/minを超える速度で融解した相を急冷することを含むという点を特徴とする、上記態様2に記載した方法。

[態様4]

非晶形s-PSを得る前記工程a)が、 - 形s-PS顆粒をミリングして、500 μ

10

20

30

40

50

m以下の顆粒サイズを有する粉体を得ることを含むという点を特徴とする、上記態様2に記載した方法。

[態様 5]

非晶形 s - P S を処理する前記工程 b) で使用される前記共結晶化剤が、下記の特徴を満たす化合物であることを特徴とする、上記態様2に記載した方法： A) 100 未満の温度において、シンジオタクチックポリスチレンの溶媒ではないこと； B) 0.4 nm^3 より小さい分子体積を有すること（ここで、分子体積は式 $V_{\text{os}} = M / (N_{\text{a}})$ に基づいて定義され、M及び は分子量及び密度であり、 N_{a} はアボガドロ数である）； C) 酸定数 $\text{p}K_{\text{a}} > 16$ を有すること； D) 塩基定数 $\text{p}K_{\text{b}} < 10$ を有すること。

[態様 6]

前記共結晶化剤が酢酸エチル、酢酸メチル、及びメチルエチルケトンから選択されることを特徴とする、上記態様5に記載した方法。

[態様 7]

非晶形 s - P S が前記共結晶化剤を吸収するように、前記共結晶化剤を用いた前記処理の工程が、液体状態の共結晶化剤への非晶形 s - P S の浸漬を通して、又は、共結晶化剤の蒸気への非晶形 s - P S の露出を通して、共結晶化剤と非晶形 s - P S との接触を含むことを特徴とする、上記態様5に記載した方法。

[態様 8]

浸漬又は露出による前記接触が、2秒～60分の間で、好ましくは30秒～10分の間の時間で行われることを特徴とする、上記態様7に記載した方法。

[態様 9]

共結晶化剤を除去して無秩序ナノ多孔質結晶形を形成する前記工程 c) が、共結晶化剤の脱着を通して行われることを特徴とする、上記態様2に記載した方法。

[態様 10]

前記脱着が、加熱して又は加熱せずに環境への露出を通して行われることを特徴とする、上記態様9に記載した方法。

[態様 11]

前記除去が、超臨界 CO_2 処理による有機化合物の除去を通して行われることを特徴とする、上記態様9に記載した方法。

[態様 12]

粉体の形態の非晶形シンジオタクチックポリスチレンであって、 $500 \mu\text{m}$ 以下の粒子サイズを有し、きれいなピークを含まないが、 10° 及び 19.5° 付近の回折角 2θ に位置する極大の回折の2つの幅広のハローのみを含むX線回折スペクトルを有する（図1B）、非晶形シンジオタクチックポリスチレン。

[態様 13]

上記態様1に記載の無秩序ナノ多孔質結晶形のシンジオタクチックポリスチレンを含む成形品。

[態様 14]

融解した s - P S から得たことを特徴とする、上記態様13に記載した成形品。

[態様 15]

単層又は多層の柔軟なフィルムであることを特徴とする、上記態様14に記載した成形品。

[態様 16]

無秩序ナノ多孔質結晶形の s - P S の一部を含むことを特徴とする、上記態様13に記載した成形品。

[態様 17]

無秩序ナノ多孔質結晶形の s - P S の前記部分が、前記物品上への s - P S の分散体の堆積から得たものであることを特徴とする、上記態様16に記載した成形品。

[態様 18]

$300 \mu\text{m}$ より小さい平均サイズを有する非晶形のシンジオタクチックポリスチレンの

10

20

30

40

50

粒子を含むコーティング層の、物品の少なくとも一部の上への堆積を含むことを特徴とする、機能的に活性な物品を製造するための方法であって、前記堆積は、

a) 続いて除去される共結晶化剤の存在下で行われるか、又は

b) 結晶化剤の非存在下で行われ、前記コーティング層は前記堆積の後に前記共結晶化剤と接触する非晶形のシンジオタクチックポリスチレンの粒子を含み、

続いて除去される前記共結晶化剤は、場合 a) 及び b) の両者において無秩序ナノ多孔質結晶形のシンジオタクチックポリスチレンのその場での形成を引き起こし、前記共結晶化剤は下記の特徴を満たす化合物である：A) 100 未満の温度において、シンジオタクチックポリスチレンの溶媒とならないこと；B) 0.4 nm^3 より小さい分子体積を有すること（ここで、分子体積は式 $V_{\text{molecule}} = M / (\rho \cdot N_A)$ に基づいて定義され、M 及び ρ は分子量及び密度であり、 N_A はアボガドロ数である）；C) 酸定数 $pK_a > 16$ を有すること；D) 塩基定数 $pK_b > 10$ を有すること。

[態様 19]

前記 s - P S の粒子が、結晶形又は非晶形のどちらにおいても、 $200 \mu\text{m}$ より小さい平均サイズを有することを特徴とする、上記態様 18 に記載した方法。

[態様 20]

前記 s - P S の粒子を、結晶形又は非晶形のどちらにおいても、分散媒に分散させることを特徴とする、上記態様 18 又は 19 に記載した方法。

[態様 21]

前記 s - P S が $150 \mu\text{m}$ より小さい、好ましくは $50 \mu\text{m}$ より小さい、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ より小さい平均サイズを有する粒子を含むことを特徴とする、上記態様 18 に記載した方法。

[態様 22]

前記分散媒が、酢酸エチル、酢酸メチル、又はメチルエチルケトンから選択されることを特徴とする、上記態様 20 に記載した方法。

[態様 23]

分散性で非溶媒の液体の媒体中に分散した、上記態様 1 に記載した無秩序な結晶形のナノ多孔質シンジオタクチックポリスチレンの粒子、又は上記態様 12 に記載した非晶形のシンジオタクチックポリスチレンの粒子を含むコーティング組成物であって、前記シンジオタクチックポリスチレンの粒子は、 $300 \mu\text{m}$ より小さいサイズを有する、コーティング組成物。

[態様 24]

s - P S の前記粒子が、 $200 \mu\text{m}$ 未満、好ましくは $150 \mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $50 \mu\text{m}$ 未満、及びより更に好ましくは $10 \mu\text{m}$ 未満のサイズを有することを特徴とする、上記態様 23 に記載した組成物。

[態様 25]

バインダ及び分散剤を含むことを特徴とする、上記態様 23 に記載した組成物。

[態様 26]

無秩序ナノ多孔質結晶形の前記 s - P S が、機能的に活性な物品として形成されるという点、及び、融解を通して非晶形 s - P S を得る前記工程 a) が、 250°C より高い温度でポリマーを射出成形し、続いて融解した相の迅速な急冷を通して行われるという点を特徴とする、上記態様 2 又は 3 に記載した方法。

[態様 27]

無秩序ナノ多孔質結晶形の前記 s - P S が、機能的に活性な物品として形成されるという点、及び、融解を通して非晶形 s - P S を得る前記工程 a) が、 250°C より高い温度でポリマーを同時押し出し、続いて融解した相の迅速な急冷を通して行われるという点を特徴とする、上記態様 2 又は 3 に記載した方法。

10

20

30

40

【図 1】

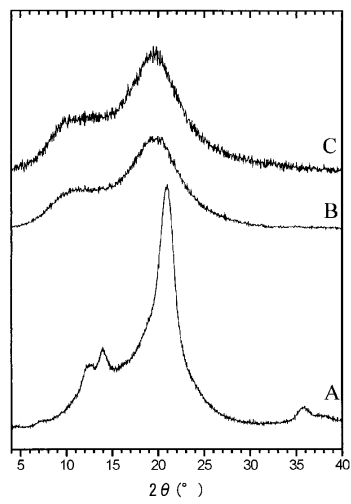


Fig. 1

【図 2】

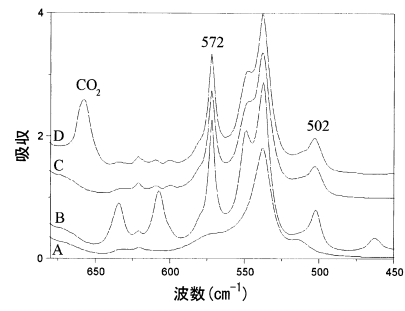


Fig. 2

【図 3】

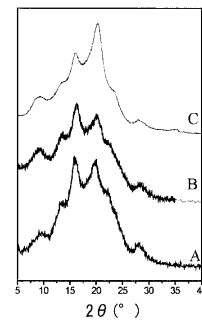


Fig. 3

【図 4】

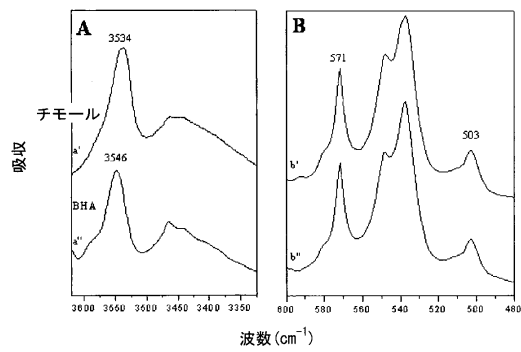


Fig. 4

【図 5】

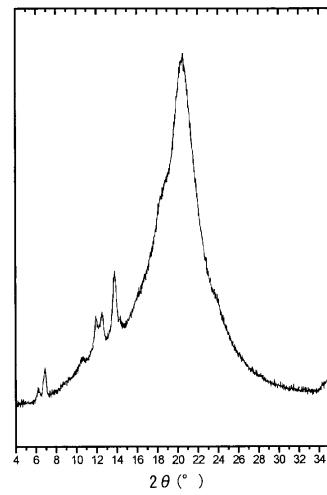


Fig. 5

【 図 6 】

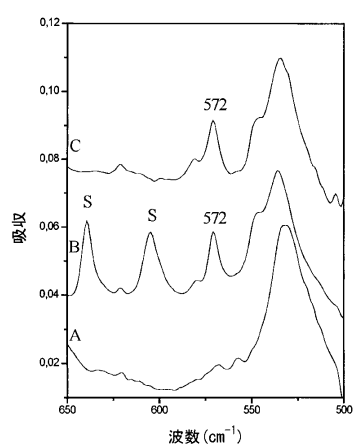


Fig. 6

【 図 7 】

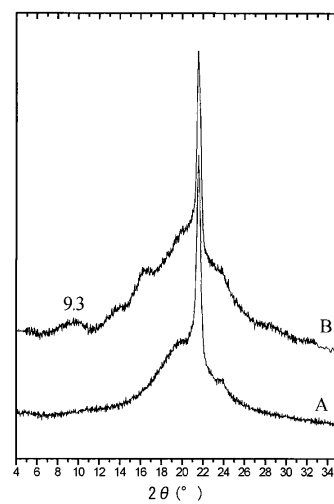


Fig. 7

【 図 8 】

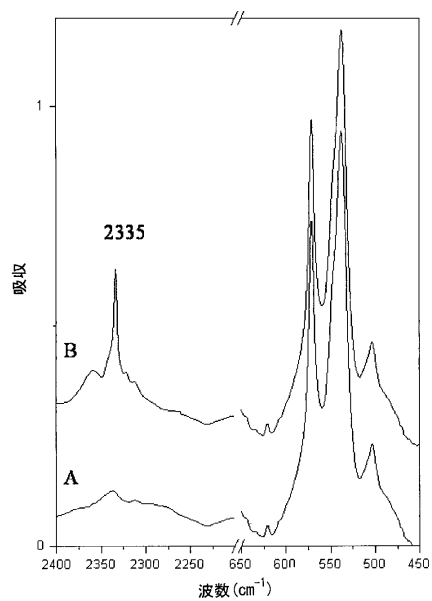


Fig. 8

【 図 9 】

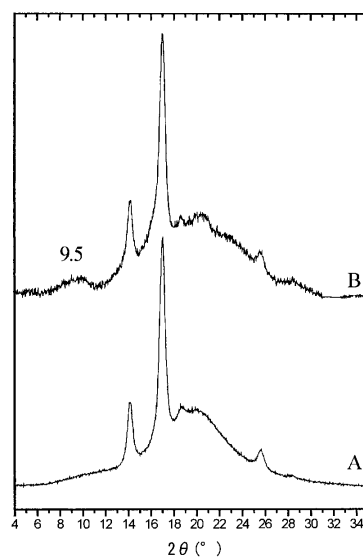


Fig. 9

【図 10】

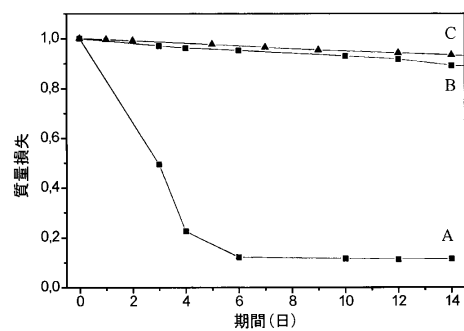


Fig. 10

【図 11】

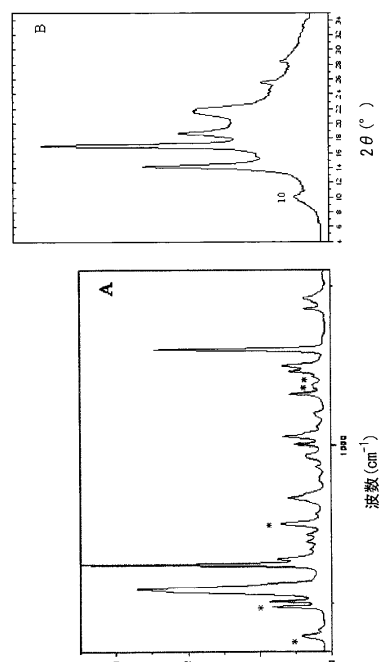


Fig. 11

フロントページの続き

- (74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
- (74)代理人 100173107
弁理士 胡田 尚則
- (74)代理人 100191444
弁理士 明石 尚久
- (72)発明者 アレクサンドラ ロミナ アルブニア
イタリア国, イ - 8 4 0 9 1 バッティパーリア (サレルノ), ピア アディジェ, 1 4
- (72)発明者 リカルド ビアンキ
イタリア国, イ - 8 0 1 2 9 ナポリ, ピア メルリアーニ, 1 1 4
- (72)発明者 ルチアーノ ディ マイオ
イタリア国, イ - 8 4 0 1 3 カーバ デ ティッレーニ (サレルノ), ピア エッフェ . カリッ
ロ, 2 6
- (72)発明者 マウリツィオ ガリンベルティ
イタリア国, イ - 2 0 1 3 3 ミラノ, ピア パンノニア, 6
- (72)発明者 ジェターノ ゲラ
イタリア国, イ - 8 4 1 2 7 サレルノ, ピア エメ . テスタ, 1 1
- (72)発明者 ロベルト パンターニ
イタリア国, イ - 8 4 1 2 5 サレルノ, ピア ジェン . ゴンツァーガ, 1 2
- (72)発明者 スタニスラオ セナトーレ
イタリア国, イ - 8 0 0 6 3 ピアーノ ディ ソツレント (ナポリ), ピア リパ ディ カッ
サーノ, 3 9

審査官 大村 博一

- (56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 0 7 5 7 3 3 (J P , A)
特表 2 0 0 7 - 5 0 7 5 5 7 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 1 0 2 1 8 (J P , A)
米国特許第 0 5 8 8 9 0 6 9 (U S , A)
特開 2 0 0 3 - 0 6 4 2 1 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 1 2 4 0 2 (W O , A 1)
Claudio De Rosa, Gaetano Guerra, Vittorio Petraccone, and Beniamino Pirozzi, Crystal S
tructure of the Emptied Clathrate Form (e Form) of Syndiotactic Polystyrene, Macromo
lecules, 1 9 9 7 年, Vol.30, pp.4147-4152
C. Manfredi, M. A. Del Nobile, G. Mensitieri, G. Guerra, and M. Rapacciuolo, Vapor Sor
ption in Emptied Clathrate Samples of Syndiotactic Polystyrene, Journal of Polymer Sci
ence Part B : Polymer Physics, 1 9 9 7 年, Vol.35 No.1, pp.133-140
DANIEL C, CRYSTALLIZATION FROM THE AMORPHOUS FORM OF THE NANOPOROUS EPSILON FORM OF SY
NDIOTACTIC POLYSTYRENE, POLYMER, 英国, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., 2 0 1 0 年
9 月 1 7 日, V51 N20, P4599-4605
GOWD E. BHOJE, STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS OF SYNDIOTACTIC POLYSTYRENE, PROGRESS IN P
OLYMER SCIENCE, 英国, PERGAMON PRESS, 2 0 0 9 年 3 月 1 日, V34 N3, P280-315
MA WEIMING, DIRECT FORMATION OF GAMMA FORM CRYSTAL OF SYNDIOTACTIC POLYSTYRENE 以下備
考, MACROMOLECULES, 米国, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2 0 0 4 年 8 月 3 1 日, V37 N18,
P6912-6917, FROM AMORPHOUS STATE IN SUPERCRITICAL CO2
RIZZO PAOLA, CRYSTALLINE ORIENTATION IN SYNDIOTACTIC CAST FILMS, MACROMOLECULES, 米国
, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2 0 0 2 年 7 月 1 6 日, V35 N15, P5854-5860
RIZZO PAOLA, THERMAL TRANSITIONS OF EPSILON CRYSTALLINE PHASES OF SYNDIOTACTIC POLYSTY

RENE, MACROMOLECULES, 米国, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2007年11月22日, V40 N26
, P9470-9474

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C 08 J	9 / 00 - 9 / 42
C 08 K	3 / 00 - 13 / 08
C 08 L	1 / 00 - 101 / 14