

(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2011-509818

(P2011-509818A)

(43) 公表日 平成23年3月31日 (2011.3.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B05D 7/24 (2006.01)	B05D 7/24 303B	4D075
B05D 1/36 (2006.01)	B05D 1/36 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2010-541828 (P2010-541828) (86) (22) 出願日 平成21年1月8日 (2009.1.8) (85) 翻訳文提出日 平成22年9月10日 (2010.9.10) (86) 国際出願番号 PCT/FR2009/050022 (87) 国際公開番号 W02009/092940 (87) 国際公開日 平成21年7月30日 (2009.7.30) (31) 優先権主張番号 0850196 (32) 優先日 平成20年1月14日 (2008.1.14) (33) 優先権主張国 フランス (FR)	(71) 出願人 508228164 ユーロピアン エアロノティック ディフ ェンス アンド スペース カンパニー イーエーディーエス フランス フランス国 75016 パリ ペーエル デー ド モンモランシー 37 (71) 出願人 510192846 ユニヴェルシテ カトリック ド ルヴァ ン ベルギー国 B-1348 オティニ ル ヴァン-ラーヌーヴ プラス ド リュニ ヴェルシテ (74) 代理人 100080159 弁理士 渡辺 望穂
---	---

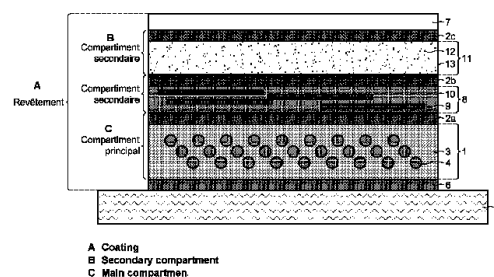
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ構造防食コーティング、それを含む構造、および基板の防食方法

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも一つの防食剤 (4) が塗付された高分子電解質の多層構造体 (1) および、ドーパントの拡散に対してバリアとして機能しその上側の表面が主要コンパートメントの上側の表面と接する多層構造体 (2a) を含む主要コンパートメント；選択的に、それぞれが防食剤とは異なる一つ以上の機能性添加剤が塗付された高分子電解質の多層構造体 (8, 11) および、ドーパントの拡散に対してバリアとして機能しその上側の表面が補助的コンパートメントの上側の表面と接する上方多層構造体 (2b; 2c) を、それぞれが含む一つ以上の補助的コンパートメントを含む、高分子電解質を含むナノ構造防食コーティングに関する。本発明はまた、金属製基板および上記のようなコーティングを含む構造、それらの航空学および航空宇宙工学の分野での利用、および、それらを製造する方法に関する。

FIG.3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

下記を含む主要コンパートメントを少なくとも一つ含む高分子電解質ベースのナノ構造防食コーティング：

- 少なくとも一つの防食剤（４）を塗布された高分子電解質多層構造体（１）、および
- ドーパントの拡散に対してバリアとして機能し、その上側の表面が主要コンパートメントの上側の表面と接する上方の多層構造体（２ a）。

【請求項 2】

少なくとも一つの防食剤（４）が金属酸化物または金属塩のナノパーティクルの形状であることを特徴とする、請求項 1 に記載の防食コーティング。

10

【請求項 3】

前記ナノパーティクルが、酸化セリウム、酸化マンガン、酸化コバルト、リン酸塩酸化物、酸化亜鉛、酸化モリブデンもしくは酸化バナジウム、もしくは希土類金属塩、またはそれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項 2 に記載の防食コーティング。

【請求項 4】

前記金属酸化物または金属塩のナノパーティクルの直径が 1 から 50 nm の範囲であることを特徴とする、請求項 2 または 3 に記載の防食コーティング。

【請求項 5】

防食剤（４）が塗付された高分子電解質多層構造体（１）が陽イオン高分子電解質を含んでいることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の防食コーティング。

20

【請求項 6】

防食剤（４）が塗付された前記高分子電解質多層構造体（１）が、陰イオン高分子電解質を含んでいることを特徴とする先の請求項 1 から 4 のいずれかに記載の防食コーティング。

【請求項 7】

防食剤（４）が塗付された前記高分子電解質多層構造体（１）が、陰イオン高分子電解質と陽イオン電解質を交互に含んでいることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の防食コーティング。

【請求項 8】

前記主要コンパートメントが、防食剤以外に少なくとも一つの機能性添加剤を含むことを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の防食コーティング。

30

【請求項 9】

ドーパントの拡散に対するバリアとして機能する下層であって、その下側の表面が主要コンパートメントの下側の表面と一致していることを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の防食コーティング。

【請求項 10】

一つまたは二つ以上の補助的コンパートメントを含み、各々が以下のものを含むことを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の防食コーティング：

- 防食剤以外の少なくとも一つの機能性添加剤でドーパされた高分子電解質多層構造体（８；１１）
- ドーパントの拡散に対するバリアとして機能し、その上側の表面が補助的コンパートメントの上側の表面と一致する上側の多層構造体（２ b；２ c）。

40

【請求項 11】

前記ドーパントの拡散に対してバリアとして機能する前記多層構造体（２ a；２ b；２ c）が、架橋している陰イオン高分子電解質および陽イオン高分子電解質を含むことを特徴とする先の請求項のいずれかに記載の防食コーティング。

【請求項 12】

前記高分子電解質が一つ以上の架橋剤が存在するなかで、熱によって架橋していることを特徴とする請求項 11 に記載の防食コーティング。

50

【請求項 13】

前記防食剤以外の前記機能性添加剤が、耐ひっかき性、耐摩耗性、機械的強度、疎水性、色彩、または殺菌作用をコンパートメントに与えることを特徴とする請求項 8 から 12 のいずれかに記載の防食コーティング。

【請求項 14】

前記防食剤以外の機能性添加剤が、チタニウムまたはアルミニウムのアルコキシド、シリカまたはアルミナのナノパーティクル、チタニウムまたはジルコニウムの酸化物；剥離クレーのプレートレットもしくはリーフレット、カーボンナノチューブまたは無機もしくはセラミックのナノパーティクル；酸化ジルコニウム、フッ素化ポリマーまたはコポリマー；ナイルブルー、クマリン類、フルオレセイン類、フタロシアニン類およびピレン類；抗菌ペプチドおよび金属塩から選択されることを特徴とする、請求項 13 に記載の防食コーティング。

10

【請求項 15】

後続表面処理層の粘着性を高める層（7）を含むことを特徴とする先の請求項のいずれかに記載の防食コーティング。

【請求項 16】

前記陽イオン高分子電解質が、例えばポリアリルアミン塩酸塩、ポリエチレンイミン、およびキトサンのようなアミン基を含むポリマー；ポリジアリルジメチルアンモニウム塩化物およびポリビニルベンジルトリメチルアンモニウム塩化物のような第四級アンモニウム基を含むポリマー；およびポリN - メチルビニルピリジンのようなピリジンまたはピリジニウム基礎を含んでいるポリマーから選択されることを特徴とする請求項 5、7、または 11 のいずれかに記載の防食コーティング。

20

【請求項 17】

前記陰イオン高分子電解質が、ポリアクリル酸またはポリメタクリル酸のようなポリ酸を含むポリマー；ポリスチレンスルホン酸塩、ポリビニルスルホン酸塩、およびスルホン化ポリエーテルエーテルケトンのようなスルホン酸基を含むポリマー；ポリビニル硫酸塩のような硫酸基を含むポリマー、ホスホン酸塩またはリン酸基を含むポリマー；または陰イオン多糖類から選択されることを特徴とする請求項 6、7、または 11 のいずれかに記載の防食コーティング。

【請求項 18】

次のものを含む構造：

- 基板（5）、および
- 請求項 1 から 17 のいずれかに記載の高分子電解質ベースのナノ構造防食コーティング。

30

【請求項 19】

前記基板（5）が金属製であることを特徴とする、請求項 18 に記載の構造。

【請求項 20】

前記基板（5）がアルミニウムもしくはその合金、チタニウムまたはマグネシウム製であることを特徴とする請求項 19 に記載の構造。

【請求項 21】

前記基板（5）が複合基板であることを特徴とする請求項 18 に記載の構造。

40

【請求項 22】

基板（5）に接着する高分子電解質ベースの層（6）を基板（5）とナノ構造防食コーティングの間に持つことを特徴とする請求項 18 から 21 のいずれかに記載の構造。

【請求項 23】

基板（5）に接着する高分子電解質ベースの層（6）が陽イオン高分子電解質を含むことを特徴とする請求項 22 に記載の構造。

【請求項 24】

基板（5）に接着する高分子電解質ベースの層（6）が陰イオン高分子電解質を含むことを特徴とする請求項 22 に記載の構造。

50

【請求項 25】

航空学または航空宇宙学の分野において、金属製または非金属製の基板（5）の耐食性、耐ひっかき性、耐摩耗性、機械的強度、疎水性、および／または色彩を改善するための請求項 1 から 17 のいずれかに記載のコーティングの利用。

【請求項 26】

主要コンパートメントを製造するための下記の工程（a）、（b）を含むことを特徴とする請求項 18 から 24 のいずれかに記載の構造を製造する方法；

（a）少なくとも一つの防食剤を塗布された高分子電解質多層構造体（1）が、一層ずつ堆積する方法で、基板（5）に堆積される工程；および

（b）前記ドーパントの拡散に対してバリアの働きする上方多層構造体（2a）が一層ずつ堆積される工程。

10

【請求項 27】

前記工程（a）の前に、前記基板（5）に接着するための前記層（6）を堆積する工程を有する請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

少なくとも一つの防食剤が塗付された高分子電解質多層構造体（1）は、ドーパント以外に少なくとも 1 つ以上の機能性添加剤を塗布されることを特徴とする、請求項 26 または 27 に記載の方法。

【請求項 29】

補助的コンパートメントを製造する下記の工程を含むことを特徴とする請求項 26 から 28 のいずれかに記載の方法；

（c）防食剤以外に少なくとも一つの機能性添加剤を塗布された多層構造体（8）が、一層ずつ堆積する技術によって、多層構造体（2a）に堆積される工程、および

（d）前記ドーパントの拡散に対してバリアとして機能する上方多層構造体（b）が、一層ずつ堆積する技術によって堆積される工程、

上記（c）および（b）の工程は、2 回以上繰り返される。

20

【請求項 30】

後続表面処理層の粘着性を高める層（7）は、堆積されることを特徴とする請求項 26 から 29 のいずれかに記載の方法。

【請求項 31】

30

下記（i）から（ix）の工程を含む方法によって各多層構造体が堆積されることを特徴とする請求項 26 から 30 のいずれかに記載の方法

（i）以下のものを準備する；

- 一つ以上の極性溶媒を含んでいる第 1 の水溶液または溶液、好ましくは水溶液であって、この第 1 の溶液は高分子電解質を含む、および

- 一つ以上の極性溶媒を含んでいる第 2 の水溶液または溶液、好ましくは水溶液であって、この第 2 の溶液は、第 1 の溶液の高分子電解質と反対の極性を帯びる少なくとも一つのドーパント、第 1 の溶液の前記高分子電解質と反対の極性を帯びる高分子電解質、またはそれらの混合物を含む、

（ii）被覆されるべき表面の上に、（i）の工程で準備した第 1 の層を吸着する、

40

（iii）過剰な第 1 の溶液を除去するために、第 1 の溶液で使用された溶媒中で前記表面を洗浄する、

（iv）前記層を乾燥する、

（v）工程（i）で準備した第 2 の溶液を堆積する、

（vi）過剰な第 2 の溶液を除去するために、第 2 の溶液で使用された溶媒中で前記表面を洗浄する、

（vii）特に熱処理によって、フィルター処理された圧縮空気または窒素のような中性ガスのストリームによって、または前記技術を組み合わせて、乾燥する、

（viii）工程（ii）から（vii）を繰り返す、ならびに

（ix）所望の厚さが得られるまで、選択的に工程（ii）から（vii）を最後に行

50

う。

【請求項 3 2】

工程 (i i) から (v i i) を 1 から 2 0 回繰り返すことを特徴とする請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 3】

工程 (i i)、(i i i)、(v) および (v i) がディッピング除去、噴霧、散布、または回転している基板上に堆積する方法により行われることを特徴とする請求項 3 1 または 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 4】

乾燥が熱処理または、中性ガスのストリーム、または二つの技術を組み合わせて乾燥が行われることを特徴とする請求項 3 0 から 3 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 3 5】

前記中性ガスはフィルター処理された圧縮空気または窒素であることを特徴とする請求項 3 4 に記載の方法。

【請求項 3 6】

基板への粘着のための層 (6) および後続表面処理層の粘着性を高める層 (7) が、請求項 3 1 および 3 3 から 3 5 に定義されたように工程 (i) から (i v) に従って堆積されることを特徴とする請求項 2 6 から 3 5 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、航空学および航空宇宙工学的アプリケーションに使用されるための、ナノ構造防食コーティング、およびそれを有する構造、および金属および非金属の基板の防食のための工程に関する。

【背景技術】

【0002】

航空工学分野においては、腐食からの保護は、一般的に、例えば陰イオン槽での酸化によるクロム (V I) ベースのコーティングを堆積する方法により得られる。

【0003】

しかしながらいくつかの研究が、クロム (V I) の有害性、特に、その毒性、発がん性、環境に対する有害性を示している。

【0004】

航空工学産業においては、六価クロム塩の代替として、生成された層が同様の特性および性能が維持されるような生成物を得ることは主要な課題であった。

【0005】

従って、少なくとも現行のシステムと同程度であり、毒性のない、別の防食のためのシステムを見つける必要があった。

【0006】

置き換えによる解決策がいくつか存在しており、そのなかには「一層ずつ」堆積する技術がある。

【0007】

特許文献 1 は、この高分子電解質による解決方法から得られる保護コーティングを記載している。この層は、陰イオン高分子電解質および陽イオン高分子電解質を交互に使用するか、または、陰イオン高分子電解質および陽イオン高分子電解質を含む解決手段を利用して堆積される。

【0008】

このコーティングは、添加剤、特に、耐摩耗性を改善する添加剤を含んでも良い。

【0009】

しかしながら、同時吸着された無機補強剤は、機械的な補強剤として働くのみで、積極的に防食の役目を果たすことはない。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

特許文献 2 は、金属製基板および、「一層ずつ」堆積する技術を利用して有機材および無機材が交互になった防食コーティングを有する物品を開示している。このコーティングは、腐食抑制剤または、防食剤を含んでいる。

【 0 0 1 1 】

しかしながら、事後的に防食剤を層に組み込むことは、多くの時間を必要とするうえ、多区画かつ多機能の膜を容易に製造しようと考えたことを不可能にする。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 2 】

10

【 特許文献 1 】 国際公開第 0 3 / 0 1 4 2 3 4 号パンフレット

【 特許文献 2 】 米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 0 2 7 0 1 1 号明細書

【 発明の概要 】

【 0 0 1 3 】

出願人は、少なくとも一つの防食剤が塗布された高分子電解質の多層構造体を特定の一つの多層のバリアと組み合わせて利用することが、基板、好ましくは金属製の基板の耐食性を改善することを可能にすることを発見した。この少なくとも一つの防食剤が塗付され、多層バリアに包まれた多層構造体は、主要コンパートメントを構成する。

【 0 0 1 4 】

これらの高分子電解質の多層構造体は、例えば、ディップコーティング、回転している基板上への堆積（または、スピンコーティング）、散布、噴霧、層状コーティング、およびブラシコーティングなどの「一層ずつ」に堆積する技術によって堆積され、これらの方法によって、一般的に 1 から 1 0 0 n m、ある特定の堆積条件下では、数マイクロメートルを上限とする厚さを有する、均一で、対象を覆う、瑕疵のない膜を得ることが可能となる。この技術では、堆積される層の厚さを精密に制御することができる。

20

【 0 0 1 5 】

さらに、このような膜を得るために利用される化合物は、毒性が低く、利用も容易である。これらの化合物は環境に関する規制に即しており、特に、多くの場合、水性溶媒と用いられるという付加的な利点を有する。

【 0 0 1 6 】

30

さらには、そのような主要コンパートメントを有するコーティングは、防食剤とは異なる少なくとも一つの機能性添加剤または、その代替として少なくとも一つの別の、「補助的コンパートメント」として知られる部分を有していて、補助的コンパートメントにおいては防食剤は別の機能性添加剤と置き換えられている。このことは、一つだけ、または数個の部分にコーティングをすることができ、このコーティングは、金属製基板に対して高い粘着性を示すと同時に、多官能性であり、つまりは、機械的強度、耐ひっかき性、摩擦抵抗性、色彩、疎水性、生体適合性および / または殺菌性等の防食性以外の特性を持つことができる。

【 0 0 1 7 】

このように、これらのコーティングは、いくつかの異なった機能が同時に存在することを可能にする。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 8 】

【 図 1 】 図 1 は本発明に従ったナノ構造防食コーティングの実施の一例を示している。

【 図 2 】 図 2 は本発明に従ったナノ構造防食コーティングが金属基板に堆積された一例を示している。

【 図 3 】 図 3 は本発明に従った構造の実施例を示している。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 9 】

本発明の目的において、「機能性添加剤」という言葉は、耐食性、機械的強度、耐ひっ

50

かき性、摩擦抵抗性、着色、疎水性、生体適合性および／または殺菌性等の特性を与える物質を意味している。

【0020】

このように、本発明の主題は、高分子電解質ベースのナノ構造防食コーティングであり、このコーティングは、下記を含む主要部を少なくとも一つ含む：

- 少なくとも一つの防食剤を塗布された高分子電解質多層構造体、および
- ドーパントの拡散に対してバリアとして機能し、その上側の表面が主要コンパートメントの上側の表面と接する上方の多層構造体。

【0021】

用語「ナノ構造コーティング」は、その構造がnm尺度で制御されているコーティングを意味している。この構造は、特に、X線反射率測定および小角度X線散乱、透過顕微鏡法（すなわちTEM）または原子間力顕微鏡法（すなわちAFM）によって確認される。

10

【0022】

本発明の目的において、「ドーパント」は、ドーパントが塗付された多層構造体を形成する高分子電解質に対して少量の化学種を意味する。ドーパントは、特に、ドーパントが塗付された多層構造体に特定の特性を与えることができる。主要コンパートメントのドーパントは、防食剤であり、そして下記に示す通り、他の選択肢として、防食剤以外の機能性添加剤がある。補助的コンパートメントでは、ドーパントは、下記に示すとおり防食剤以外の機能性添加剤である。

【0023】

20

好ましくは、少なくとも一つの防食剤は、金属酸化物または金属塩のナノパーティクル、さらに好ましくは、例えば、TEMでの測定値が1～50nm、より好ましくは2～10nmのサイズを持つ金属酸化物のナノパーティクルの形状をしている。

【0024】

特に記載されるべきナノパーティクルの例は、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化コバルト、リン酸塩酸化合物、酸化鉛、酸化モリブデンもしくは酸化バナジウムのナノパーティクル、もしくはCe、Nd、Pr、LaもしくはSmのような希土類金属のナノパーティクル、またはこれらの混合物を含む。

【0025】

例えば、セバシン酸ナトリウム、フタル酸カリウム、ヒドロキシアパタイト、安息香酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、ヒドロキシキノリン、メチルフェノテアジン、例えば、ベンゾトリアゾールまたはトリアゾール、またはテトラクロロ-p-ベンゾキノン（またはクロラニル）のようなアゾール類のような有機剤のような、他の防食剤は、単なる共吸着によって添加される。

30

【0026】

少なくとも一つの防食剤を塗布された高分子電解質の多層構造体は、陰イオン高分子電解質、または陽イオン高分子電解質を有するか、または、陰イオン高分子電解質と陽イオン高分子電解質が交互になっている構造を有している。

【0027】

40

例えば、少なくとも一つの防食剤を塗布されたこの高分子電解質多層構造体は、陰イオン（または陽イオン）高分子電解質の堆積と、陰性（または陽性）に帯電している金属酸化物ナノパーティクル防食剤の堆積が連続してなされることで製造される。

【0028】

別の例としては、防食剤を陰イオンまたは陽イオン高分子電解質と同時に堆積するというものがある。

【0029】

腐食抑制剤として機能するナノパーティクルと同時に、陰イオン高分子電解質と陽イオン高分子電解質を交互に堆積させることは、中性、陰性、または陽性ナノパーティクルを分散させることができるという利点を有する。そのような実施には、架橋剤が存在する環境で、陰イオン高分子電解質および陰イオン高分子電解質を架橋させることができるとい

50

う利点をも有する。特に、このように架橋した層は、捕捉されたナノパーティクルの流動を制限するということを可能する。

【0030】

好ましくは、少なくとも一つの防食剤を塗布された高分子電解質多層構造体は、陽イオン高分子電解質を含む。

【0031】

本発明の実施形態の一つでは、主要コンパートメントが、ドーブされた種の拡散に対するバリアとして機能する下層を有し、その下層の下側の表面は、主要コンパートメントの下側の表面と一致している。

【0032】

主要コンパートメントはまた、防食剤以外に少なくとも一つの機能性添加剤を有している。この、またはこれらの機能性添加剤は、防食剤として、同じ多層構造体に含まれてもよく、高分子電解質の1以上の他の多層構造体に含まれてもよく、または、上記二つの状態が同じコーティングの中に存在しても良い。

【0033】

本発明に従って、コーティング内で使用されている防食剤以外の機能性添加剤は、防食とは異なった特性、例えば、耐ひっかき性および摩擦抵抗性、機械的強度、疎水性、色彩、または殺菌効果を、主要コンパートメントに与える。

【0034】

耐ひっかき性および摩擦抵抗性、および/または機械的強度を層に与える機能性添加剤の例としては、チタニウムもしくはアルミニウムのアルコキシド、シリカもしくはアルミナのナノパーティクル、チタニウムもしくはジルコニウムの酸化物、剥離クレーのプレートレットもしくはリーフレット、カーボンナノチューブまたは無機もしくはセラミックのナノパーティクルが挙げられる。

【0035】

疎水性を与える機能性添加剤の例には、特に、酸化ジルコニウム、およびフッ化ポリマーまたはコポリマーがある。

【0036】

色彩を与える機能性添加剤の例としては、特に、ナイルブルー、クマリン類、フルオレセイン類、フタロシアニン類またはピレン類のような、顔料または有機もしくは無機の色素が挙げられる。

【0037】

特に挙げられる殺菌剤の例は、抗菌ペプチドおよび、例えば銀塩などの、金属塩を含む。

【0038】

本発明に従った防食コーティングは、一つまたは二つ以上の補助的コンパートメントを有含んでもよく、各々下記のものを含む：

- 上記されたもののような、防食剤以外の少なくとも1種類の機能性添加剤でドーブされた高分子電解質多層構造体、および
- ドーパントの拡散に対するバリアとして機能し、その上側の表面が補助的コンパートメントの上側の表面と一致する、上側の多層構造体。

【0039】

上記記載のドーパントの拡散に対してバリアとして機能する多層構造体は、好ましくは、架橋している陰イオン高分子電解質および架橋している陽イオン高分子電解質を含む。好ましい方法は、ポリ酸およびポリアミンを使用し、ポリ酸およびポリアミンを架橋させ、アミド結合を形成する。

【0040】

これらのバリアとして機能する多層構造体は、ほぼ完全に、または完全に主要コンパートメントと補助的コンパートメントの間、および補助的コンパートメント間でドーパントの拡散を制限することを可能にする。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

高分子電解質多層構造物を架橋させるには、様々な方法があり、例として、熱処理で、または一つ以上の架橋剤が存在する中で架橋させることが挙げられる。架橋は、アクリル酸重合体およびポリアリルアミンの場合の 1 - エチル - 3 - ジメチルアミノプロピルカルボジイミドおよび N - ハイドロキシスクシンイミドのようなアミド化剤というように、高分子電解質の化学的性質に基づいて選択された架橋剤が存在する中で行われてもよい。架橋剤の他の例としては、アセトニトリルまたは N , N - ジメチルホルムミドのようなエーテル化剤、または 2 - ピリドンまたは 2 - オキサゾリンのようなイミド化剤が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

バリア多層構造物は、一つ以上の架橋剤が存在するなかで、陰イオン高分子電解質と陽イオン高分子電解質を交互に堆積させることで作られる。

【 0 0 4 3 】

本発明のコーティングで使用される陽イオン高分子電解質の例としては、例えばポリアリルアミン塩酸塩、ポリエチレンイミン、またはキトサンのようなアミン基を含むポリマー；例えば、ポリジアリルジメチルアンモニウム塩化物およびポリビニルベンジルトリメチルアンモニウム塩化物のような第四級アンモニウム基を含むポリマー；例えば、ポリ N - メチルビニルピリジンのようなピリジンまたはピリジニウム基を含むポリマーが挙げられる。

【 0 0 4 4 】

本発明のコーティングで使用される陰イオン高分子電解質の例としては、例えば、アクリル酸重合体またはポリメタクリル酸のようなポリ酸；例えば、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリビニルスルホン酸塩、スルホン化ポリエーテルケトンのようなスルホン酸基を含むポリマー；特にポリビニルスルホン酸ネートのような硫酸基を含むポリマー；リン酸塩またはリン酸基を含むポリマー；そして陰イオン多糖類が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

防食コーティングは、後続表面処理層の粘着性を高める層を含んでいても良い。この層は例えば、上記に記載した高分子電解質をベースにしているものが好ましい。

【 0 0 4 6 】

本発明の目的において、用語「後続表面処理」は、一般的にエポキシベースである、帯電した有機マトリクスから形成される塗料の主要層である。この塗料の主要層は、一般的に、エポキシまたはポリウレタンをベースとしている仕上げの塗装で保護されている。この最終コーティングは、特に、環境的な攻撃、極端な天候条件、紫外線、そして様々な汚染、および装飾に対して物理的なバリアを提供する。

【 0 0 4 7 】

さらに、後続表面処理層の下にある多層コーティングの存在は、包括的な耐食特性を強化することを可能にする。

【 0 0 4 8 】

上記に記載したコーティングは、航空学および航空宇宙工学の分野において、基板の耐食性、耐引っかかり性、摩擦抵抗性、機械的強度、疎水性および / または色彩を改善するために利用されることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

本発明のもう一つの主題は、下記を含む構造である：

- 基板、および
- 上記に定義された高分子電解質をベースとするナノ構造防食コーティング。

【 0 0 5 0 】

基板は金属でも非金属でもよい。

【 0 0 5 1 】

本発明で使用されてもよい金属製の基板は、好ましくは、アルミニウムもしくはその合金、例えば、2000番台のアルミニウム、より詳細には、めっきされている、もしくはは

10

20

30

40

50

めっきされていないアルミニウム 2 0 2 4、7 0 0 0 番台のアルミニウム、およびさらに詳細には A 1 7 0 7 5 または 7 1 7 5、および 6 0 0 0 もしくは 5 0 0 0 番台のアルミニウムから製造される、またはチタニウムもしくはマグネシウムから製造される。

【 0 0 5 2 】

非金属の基板、特に、複合基板の例としては、熱硬化性プラスチック、または熱可塑性物質のような、カーボンファイバーで強化されたプラスチック（すなわち、「カーボンファイバー強化プラスチック」（CFRP））が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

いくつかの材料で構成される航空学的構造においては、本発明に記載されるコーティングは、上記に記載されたすべての基板と適合性がある。例えば、前記コーティングはこれらの基板に対して、これら基板の強度および主要塗料インターフェースに強度を与える。

10

【 0 0 5 4 】

前記構造はまた、高分子電解質をベースとしている基板に粘着するための層を、基板と防食コーティングの間に有している。基板への粘着は、静電相互作用だけでなく、例えば、有機金属複合体が基板と結合するような、化学作用によっても起こる。この基板に粘着する層は、例えば、上記に記載された陰イオンまたは陽イオン高分子電解質から選択されたもの、より好ましくは、アクリル酸重合体を含む。

【 0 0 5 5 】

本発明のまた別の主題は、金属または非金属の基板を耐食性、耐引っかき性、摩擦抵抗性、機械的強度、疎水性および/または色彩を、航空学的または航空宇宙学的分野において、改善するために、前記コーティングを本発明に従って利用することである。

20

【 0 0 5 6 】

上記に記載された構造を製造する方法も本発明の主題である。この製造方法は、上記記載の主要コンパートメントを製造する下記の工程を含む：

(a) 少なくとも一つの防食剤を塗布された高分子電解質構造体が一層ずつ堆積される方法を用いて基板に堆積される工程、および

(b) ドーパントの拡散に対してバリアとして機能する上方の多層構造体が一層ずつ堆積される方法を用いて堆積される工程。

【 0 0 5 7 】

本発明に従った製造方法は、工程 (a) の前に、別の工程を 1 つ含み、その工程では基板に粘着する層が堆積される。

30

【 0 0 5 8 】

この方法では、例えば同時吸着により、防食剤以外に少なくとも一つの機能性添加剤を、少なくとも一つの防食剤を塗布された電解質多層構造体に塗付することができる。

【 0 0 5 9 】

本発明に従った製造方法は、補助的コンパートメントを製造する工程を含んでもよく、この工程では、

(c) 防食剤以外の、少なくとも一つの機能性添加剤を塗布された多層構造体は、製造されたバリア多層構造体の上に、例えば、工程 (b) または (d) において、一層ずつ堆積する技術で堆積される工程、および

40

(d) 一層ずつ堆積する技術で、ドーパントの拡散に対してバリアとして機能する上方の多層構造体が堆積される工程、を含み、

これら二つの (c) および (d) の工程は、複数回ずつ繰り返される、すなわち、層に与えられるべき機能の数だけ繰り返されるのである。

【 0 0 6 0 】

本発明に従った製造方法は、後続表面処理層の吸着力を増すための層が堆積される工程を含む。

【 0 0 6 1 】

上記に定義される構造を製造する製造方法において、下記の行程を含む方法によって各多層構造体は堆積される：

50

(i) 以下のものを準備する工程：

- エタノール、イソプロパノール、ジメチルスルホキシドのような極性溶媒を一つ以上含む第 1 の水溶液または溶液、好ましくは水溶液であって、高分子電解質を含む第 1 の溶液、および

- エタノール、イソプロパノール、ジメチルスルホキシドのような極性溶媒を一つ以上含む第 2 の水溶液または溶液、好ましくは水溶液であって、少なくとも一つの、第 1 の溶媒の高分子電解質とは反対の極性のドーバント、第 1 の溶液の高分子電解質と反対の極性の高分子電解質、または、それらの混合物を含む第 2 の溶液、

(i i) 行程 (i) で製造された第 1 の溶媒の層をカバーされるべき表面の上に吸着させる工程、

(i i i) 第 1 の溶液の余分を除くために、第 1 の溶液で使用された溶媒中で表面を洗浄する工程、

(i v) 特に、熱処理によって、フィルター処理された圧縮空気または圧縮窒素のような中性ガスのストリームを用いて、またはそれら二つの技術を組み合わせて層を乾燥させる工程、

(v) 工程 (i) で製造された第 2 の溶液を堆積させる工程、

(v i) 第 2 の溶液の余分を除くため、第 2 の溶液で使用された溶媒中で洗浄する工程

(v i i) 特に、熱処理によって、フィルター処理された圧縮空気または圧縮窒素のような中性ガスを用いて、またはそれら二つの技術を組み合わせて層を乾燥させる工程、

(v i i i) 行程 (i i) から (i v) を繰り返す工程、ならびに

(i x) 選択的に、所望の厚さを得られるまで行程 (i i) から (i v) を繰り返す工程。

【 0 0 6 2 】

好ましくは、行程 (i i) から (v i i) (行程 (v i i i)) を 1 から 2 0 回繰り返し、より良くは、1 から 1 0 回、さらにより良くは 5 から 1 0 回繰り返す。この繰り返しおよび、最後の選択的な行程 (i i) から (i v) (行程 (i x)) により、2 から 1 0 0 n m、好ましくは 2 から 5 0 n m の厚さの多層構造体を得ることが可能である。

【 0 0 6 3 】

上記行程 (i i)、(i i i)、(v)、および (v i) は、特に、ディッピング除去、噴霧、散布、または回転する基板上に堆積させることによって行われる。

【 0 0 6 4 】

モノマーと表記された行程 (i) で製造された溶液中の高分子電解質の濃度は、好ましくは 10^{-3} から $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (または M) の範囲内である。

【 0 0 6 5 】

行程 (i) で製造された第 2 の溶液に選択的に存在するドーバントの濃度は、好ましくは、1 0 から 5 0 g / l そしてより好ましくは、3 0 から 4 0 g / l の範囲内である。

【 0 0 6 6 】

好ましくは、基板に粘着する層および後続表面処理層の粘着性を促進する層は、上記行程 (i) から (i v) に従って堆積される。それらの層は、好ましくは 1 から 2 0 n m、より好ましくは、1 から 1 0 n m の範囲の厚さである。

【 0 0 6 7 】

他の目的、特性、および利点は下記のとおりである。下記の記載は、単に限定のない例であり、添付の図面に則している。

【 0 0 6 8 】

高分子分電解質ベースのナノ構造の防食コーティングは、主要コンパートメントとされている最初の単位の繰り返しによって形成されても良い。図 1 に示されているように、主要コンパートメントは防食剤をコーティングされた多層構造体 1 および防食剤の拡散に対するバリアとしての多層構造体 2 を含んでいる。

【 0 0 6 9 】

防食剤を塗布された多層構造体 1 は、好ましくは、1 から 50 nm、より好ましくは 2 から 10 nm の範囲のサイズのナノパーティクルの形状の防食剤 4 を蓄えた高分子電解質マトリクス 3 を有している。この場合の防食剤 4 は、ドーパントである。

【0070】

例えば、この少なくとも一つの防食剤を塗布された高分子電解質の多層構造体 1 は、ポリアリルアミン塩酸塩のような陽イオン高分子電解質および負に帯電している金属酸化物のナノパーティクルの形状の防食剤を連続して堆積させることによって製造されても良い。

【0071】

ドーパントの拡散に対するバリアとなる多層構造体 2 a は架橋した高分子電解質を含んでいる。

【0072】

ドーパントの拡散に対するバリアとなる多層構造体 2 a は、一般的に、陽イオン高分子電解質および陽イオン高分子電解質を架橋剤が存在するなかで交互に堆積されることで製造される。架橋剤により、反対する電荷の二つの高分子電解質の鎖間の共有結合により維持される架橋が作られる。この層は、浸透性が低下したコンパートメントの製造につながる。このような、多層構造体 2 a によって、他の機能を有する多層構造体に対しての耐食多層構造体のナノパーティクルの拡散を限定することができる。

【0073】

架橋剤は、すべての堆積の工程で、または、いくつかの堆積の行程のいずれかで、同時吸着される。拡散防止層は、1 - エチル - 3 - ジメチルアミノプロピルカルボジイミド (EDC)、または N - ハイドロキシ - スクシンイミド (NHS) のような架橋剤が存在する中で、例えば、アクリル酸重合体 (PPA) とポリアリルアミン塩酸塩 (PAH) を交互に堆積させることで製造されても良い。

【0074】

この、ナノ構造防食コーティングは、金属製の基板に堆積されても良い。この場合、良いインターフェースを促進することが望まれ、第 1 には、ナノ構造防食コーティングと基板間、第 2 には、ナノ構造防食コーティングとその後続く処理層間に、良好なインターフェースを促進することが望まれる。これは図 2 に示されている。

【0075】

このためには、本発明に従って、基板 5 とナノ構造防食コーティング間に粘着層 6 が挿入される。

【0076】

上記粘着層 6 の上側の表面はナノ構造防食コーティングの堆積と互換性を有するという特性を持つ。上記粘着層 6 の下側の表面は、基板 5 の表面の原子との結合を形成する。上記結合は、一般的に静電タイプまたは錯体形成タイプである。基板 5 の化学的性質および粘着層 6 を形成するのに使用された高分子電解質の化学的性質によっては、有機金属錯体による、基板の表面のペンダント原子との結合が得られても良い。この場合、粘着層 6 と基板 5 間の相互作用はより良いものである。層 6 は、例えば、アクリル酸重合体 (PPA) のような陰イオン高分子電解質から形成される。

【0077】

基板、例えば金属製基板の保護は、一般的に、塗布行程のような、別の行程が後に続く。ナノ構造防食コーティングと後続の処理との適合性を確実にするために、後続処理層の粘着性を高めるための層 7 はナノ構造防食コーティングの上の表面に堆積される。

【0078】

後続する層の粘着性を高めるための層 7 の上側の表面は、後続処理層の堆積を促進する特性を持つように適応させても良い。従って、例えば、疎水性または親水性という特性、化学的親和性、極性、プロトン性、重合化または架橋を促進する特定の化学種、硬度または機械的強度などの特性を持っても良い。層 7 は、適応性のあるポリマーを含んでも良く、すなわち、そのポリマーは、pH 値、温度、イオン化の強さまたは明るさなどの環

10

20

30

40

50

境からくるストレスに応じて所定の反応を示すポリマーであっても良い。このように得られた層 7 は、与えられた媒体に対して反応した形態学的特性を変えてもよく、または、そのドーパントを制御しながら放出しても良い。このような適合性のあるポリマーは、S. A. Sukhishvili, Curr. Opin. Coll. Interf., Sci., 2005 年, 第 10 巻, p. 37 - 44. Examples に記載されていて、その例は、pH 感受性のポリアミンおよびポリ酸；ポリイソプロピルアクリルアミド、例えば、カラギーナン、または、ポリジメチルグリコールメチルエーテルメタクリレート、またはポリメチルビニルエーテルのような多糖類を含む高分子電解質ブロックおよび熱感受性ブロックを含むコポリマーなどである。

【0079】

10

図 3 は、ナノ構造防食コーティングが主要コンパートメントに加えて二つの補助的な部分を有する別の実施形態を表す。最初の補助的コンパートメントは多層構造体 8 および 2 b を含み、第 2 の補助的コンパートメントは多層構造体 11 および 2 c を含む。

【0080】

この場合、粘着性を促進する層 7 は、最後のバリア層の上に堆積されるが、この場合は 2 c 層の上に堆積される。

【0081】

各補助的コンパートメントは、少なくとも一つの官能化層を有している。この「官能化層」という言葉は、特筆すべき化学的、物理的、または生物学的特性を有する層を示している。それは純粋な例として、化学親和力、疎水性、硬度、機械的強度、生体適合性または殺菌性という特性である。

20

【0082】

図 3 では、機械的強度補強多層構造体 8 は、剥離クレーリーフレット 9 を含む高分子電解質マトリクス 10 を含む。このような多層構造体では、剥離クレーリーフレット 9 の機械的強度特性は、高分子電解質マトリクス 10 を通して、機械的強度補強層構造体 8 に与えられる。例えば、カーボンナノチューブまたはセラミックナノパーティクルのような機械的強度を与える他の機能性添加剤が使用されても良い。

【0083】

機械的に強度を増す多層構造体 8 は、例えば、PAH のような陽イオン高分子電解質と例えばモンモリロナイト、または、適切な機械的特性を有した帯電した剥離可能な無機化合物の堆積を交互に行うことによって作られても良い。

30

【0084】

図 3 の構造は、着色多層構造体 11 という別の機能を持つ多層構造体を含んでいる。高分子電解質マトリクス 13 のようなものは、ナノパーティクル状の有機または無機の顔料 12 を含んでいる。

【0085】

着色多層構造体 11 は、PAH のような陽イオン高分子電解質と PAA のような陰イオン高分子電解質を交互に堆積して作られても良い。着色顔料の性質によって高分子電解質と同時に吸着されるか、または形成された多層構造体のなかに拡散される。着色顔料は、例えば、ナノパーティクルの形状をしており、ナイルブルーであるか、荷電したクマリン類、フルオレセイン類、フタロシアニン類、ピレン類、有機または無機のナノパーティクルが例としてあげられ、それらの色はそれらのサイズによる。

40

【0086】

複数のコンパートメントは、拡散に対するバリアとなる多層構造体 2 a, 2 b, および 2 c によって仕切られ、これらのバリア多層構造体はドーパントが一つの多層構造体から別の多層構造体に移動するのを防ぐ。この実施例の中に存在するドーパントとしては、防食剤、機械的強度を高める添加剤および顔料がある。

【0087】

多層構造体は、一層ずつ堆積する技術で製造される。一つの多層構造体は、少なくとも一つのマトリクスを含み、一つ以上の機能性添加剤を含んでも良い。

50

【 0 0 8 8 】

本発明に従った構造を製造する工程は、それぞれ異なった官能化の役割を持つ複数の多層構造体を基板に堆積させることを含む。それぞれに多層構造体は、前記記載の工程 (i) から (i x) を含む、一層ずつ堆積する堆積工程によって作られる。

【 0 0 8 9 】

本発明に従った構造の製造方法は一続きの工程を含み、その一続きの工程では、前記記載の堆積工程が、製造される層の特性によって、異なった第 1 または第 2 の堆積溶液を用いて行われる。

【 0 0 9 0 】

本発明の実施形態の一つは、図 3 に示されるように、前記記載の方法によって、多層構造は基板 5 の上に作られ、例えば、アルミニウムで作られる。

10

【 0 0 9 1 】

粘着層 6 は基板 5 に対する良好な粘着性を確実にする高分子電解質 (陰イオン性または陽イオン性) の層である。粘着性は、一方において静電相互作用によって促進され、また一方では、化学相互作用によって促進される。例えば、ポリアクリル酸 (P A A) は、天然の酸化アルミニウムと鎖体を形成しても良い。層 6 は、前記工程 (i) 、 (i i) 、 (i i i) 、および (i v) に従って、高分子電解質の溶液から堆積される。

【 0 0 9 2 】

防食剤を塗布された多層構造体 1 は、ポリアリルアミン塩酸塩 (P A H) のような陽イオン高分子電解質と防食剤 4 を連続して堆積することによって作られる。防食剤は、例えば、 CeO_2 のような、負に帯電している金属酸化物のナノパーティクルでも良い。防食剤を塗布された多層構造体 1 の堆積は、下記の工程を経て行われる：

20

(i ') 第 1 の高分子電解質の第 1 の溶液 (I) 、第 1 の高分子電解質と反対の極性に帯電した防食剤の第 2 の溶液 (I I) 、または第 1 の高分子電解質と反対の極性を帯電した第 2 の高分子電解質と防食剤の混合物を含む第 2 の溶液 (I I ') が製造される工程、
(i i ') 工程 (i ') で製造された溶液 (I) の層が、例えば、覆われた基板をディッピングにより除去する方法で、粘着層 6 に吸着される工程、

(i i i ') 表面が、過剰な溶液 (I) を除去するため、溶液 (I) で使用された溶媒中で洗浄される工程、

(i v ') 層を乾燥する工程、

30

(v ') 工程 (i ') で製造された溶液 (I I) または (I I ') が、例えば、ディッピングによる除去の方法で、堆積される工程、

(v i ') 過剰な溶液 (I I) または (I I ') を除去するため、溶液 (I I) または (I I ') で使用された溶媒中で洗浄が行われる工程、

(v i i ') 乾燥が行われる工程、

(v i i i ') 工程 (i i ') から (v i i ') が n 回繰り返される工程、および

(i x ') 最後の層は溶液 (I) を用いて、(i i ') 、(i i i ') 、および (i v ') の工程を行うことにより堆積される工程。

【 0 0 9 3 】

特定の 1 0 n m から 1 0 0 n m 、好ましくは、1 0 n m から 5 0 n m の範囲の厚さで防食剤を塗布された高分子電解質層 1 が得られる。工程 (i i ') から (v i i ') が n 回繰り返され、n は、5 から 2 0 、好ましくは 5 から 1 0 、より好ましくは、1 0 である。

40

【 0 0 9 4 】

例えば、第 1 の溶液 (I) は、例えば、ポリアリルアミン塩酸塩 (P A H) の陽イオン高分子電解質の水溶液で、第 2 の溶液は、負に帯電した金属酸化物ナノパーティクルの水溶液 (I I) 、または P A A のような陰イオン高分子電解質と結合したこれらの負に帯電した金属酸化物ナノパーティクルの水溶液 (I I ') でも良い。

【 0 0 9 5 】

単純な同時吸着によって、他の水分散性防食剤が添加されても良い。

50

【0096】

架橋した高分子電解質を含む拡散バリア多層構造体2aは、多層構造体1の上に堆積される。多層構造体2aは、複数の官能性コンパートメント間で、ドーパントの拡散を制限するバリアとして働く。

【0097】

多層構造体2aの堆積は、下記の工程を経ることとなる：

(i') 例えばPAAのような陰イオン高分子電解質の高分子電解質の第1の溶液(III)および、第1の溶液とは反対の極性を帯電している、例えばPAHのような陽イオン高分子電解質の高分子電解質の第2の溶液(IV)が準備される。モノマーとして、表
10
わされる高分子電解質の濃度は、好ましくは 10^{-3} から $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (またはM)の範囲である。例えば、0.01Mのモノマーと等しくても良い。

(ii') 工程(i')で準備された溶液(III)の層が、例えば覆われた基板をデ
ィッピングすることにより除去する方法によって、多層構造体1の上に吸着される工程、

(iii') 表面が、過剰な溶液(III)を除去するために、溶液(III)に使用
された溶媒中で洗浄される工程、

(iv') 層を乾燥する工程、

(v') 工程(i')で準備された溶液(IV)を堆積する工程、

(vi') 過剰な溶液(IV)を除去するために、溶液(IV)で使用された溶媒中で
洗浄を行う工程、

(vii') 乾燥を行う工程
20

(viii') 工程(ii')から(vii')をm回繰り返す工程、および

(ix') 溶液(III)を用いて、工程(ii')、(iii')、(iv')を行
うことにより、最後の層を堆積する工程。

【0098】

好ましくは、2から50nm、より好ましくは、2から20nmの範囲の厚さの多層構
造体2aが得られる。工程(ii')から(vii')をm回繰り返すが、mは、好まし
くは1から20、より好ましくは1から10、さらに好ましくは1から5の範囲である。

【0099】

例えば、1-エチル-3-ジメチルアミノプロピルカルボジイミド(EDC)およびN
-ヒドロキシ-スクシンイミド(NHS)という架橋剤が存在する中で層の堆積は行わ
30
れる。これらの架橋剤(EDCおよびNHS)はすべての堆積工程で添加されても、また
は、それらの工程のうちあるときだけ添加されても良い。

【0100】

機械的強度を改善するための機械的強度補強多層構造体8は、陽イオン高分子電解質お
よび、機械的強度強化9を与える作用物質(agent)とを連続して堆積することで作
られる。例えばPAHのような陽イオン高分子電解質および機械的強度強化9を与える作
用物質(agent)は、モンモリロナイトまたは別の無機化合物から作られるクレー
ーフレット9でも良い。多層構造体8は、工程(i)で最初に陽イオン高分子電解質の水
溶液を準備し、機械的強度を与える作用物質(agent)の水溶液を準備し、上記のよ
うに工程(ii)から(vii)を連続でp回繰り返し、そして工程(ix)を行う。こ
40
こでpと記されている工程(ii)から(vii)を繰り返す回数は、例えば、5から2
0、好ましくは、5から10の範囲であり、さらに好ましくは、pは10である。

【0101】

様々な機能のコンパートメント間でドーパントの拡散を防ぐバリアとして働く、多層構
造体2bは、多層構造体2aの堆積方法と同様の方法で堆積される。

【0102】

図3にある、着色多層構造体11は、PAAのような陰イオン高分子電解質およびPA
Hのような陽イオン高分子電解質を、顔料12が存在している中で、連続して堆積す
ることによって製造される。顔料12は、有機物で、例えば、ナノパーティクルの形状をして
いても良い。顔料12は、同時吸着によって堆積される。そのような着色多層構造体11
50

を堆積するには、P A HおよびP A Aが、例えば、ナイルブルー、荷電したクマリン類、フルオレセイン類、または上記記載の他の化合物と一緒に使用されても良い。着色顔料の性質によっては、高分子電解質と同時に吸着されても良く、または、形成された多層構造体中に拡散によって導入されても良い。

【0103】

上記のように、堆積は工程(i)から行われ、すなわち、P A AおよびP A Hの水溶液を別々に準備することから始まり、その後工程(ii)から(vii)をr回繰り返し、選択的に工程(ix)が行われる。上記にrと記されている工程(ii)から(vii)を繰り返す回数は、例えば、5から20、好ましくは、5から10回であり、さらに好ましくは、rは、10である。

10

【0104】

様々な機能のコンパートメント間でドーパントの拡散を防ぐバリアとして働く、多層構造体2cは、多層構造体2aおよび2bの堆積方法と同様の方法で堆積される。

【0105】

そして、多層構造体2cと選択的後続処理(すなわちトップコート)の間の粘着性を高める層7が堆積される。そのような層は陰イオン高分子電解質または、陽イオン高分子電解質、さらに特定の、P A Hおよびエポキシ系ワニスを含んでも良い。堆積は、上記のように工程(ii)、(iii)、および(iv)を連続して繰り返すことによって行われる。

20

【0106】

本発明の他の実施形態では、複数の層の形成に使用されている機能性添加剤が、一つのコンパートメントにおいて結合されても良い。例えば、一層ずつ堆積する技術によって、下記のもので堆積される：

- 基板へ粘着するための最初の層であって、その基板が、例えば、アルミニウム製である層、
- ドーパントの拡散に対するバリアである最初の多層構造体、
- コンパートメントに腐食剤と染料を同時吸着させる、P A Hおよびクレーの小板を基礎とした多層構造体、
- ドーパントの拡散に対するバリアである第2の多層構造体、および
- ワニス粘着層。

30

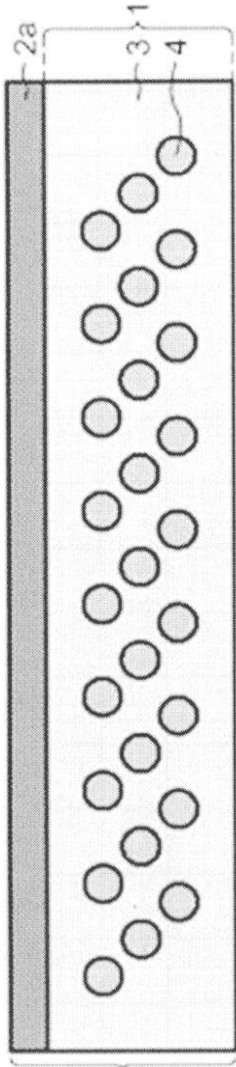
【符号の説明】

【0107】

- 1, 8, 11 高分子電解質多層構造体
- 2a 多層構造体
- 2b, 2c 上方多層構造体
- 4 防食剤
- 5 基板
- 6 高分子電解質ベースの層
- 7 後続表面処理層の粘着性を高める層

【図 1】

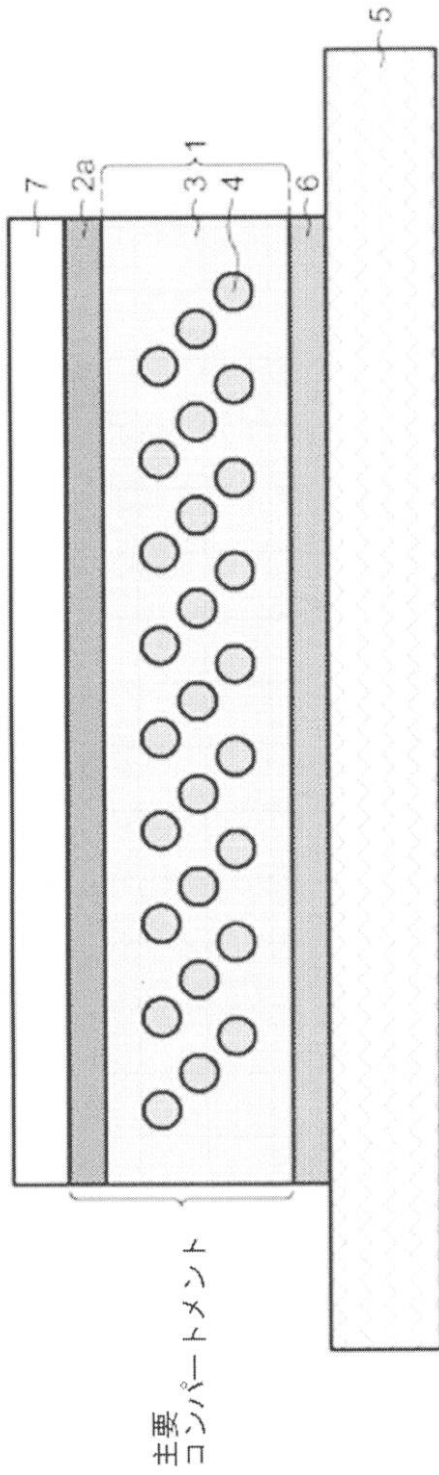
図 1



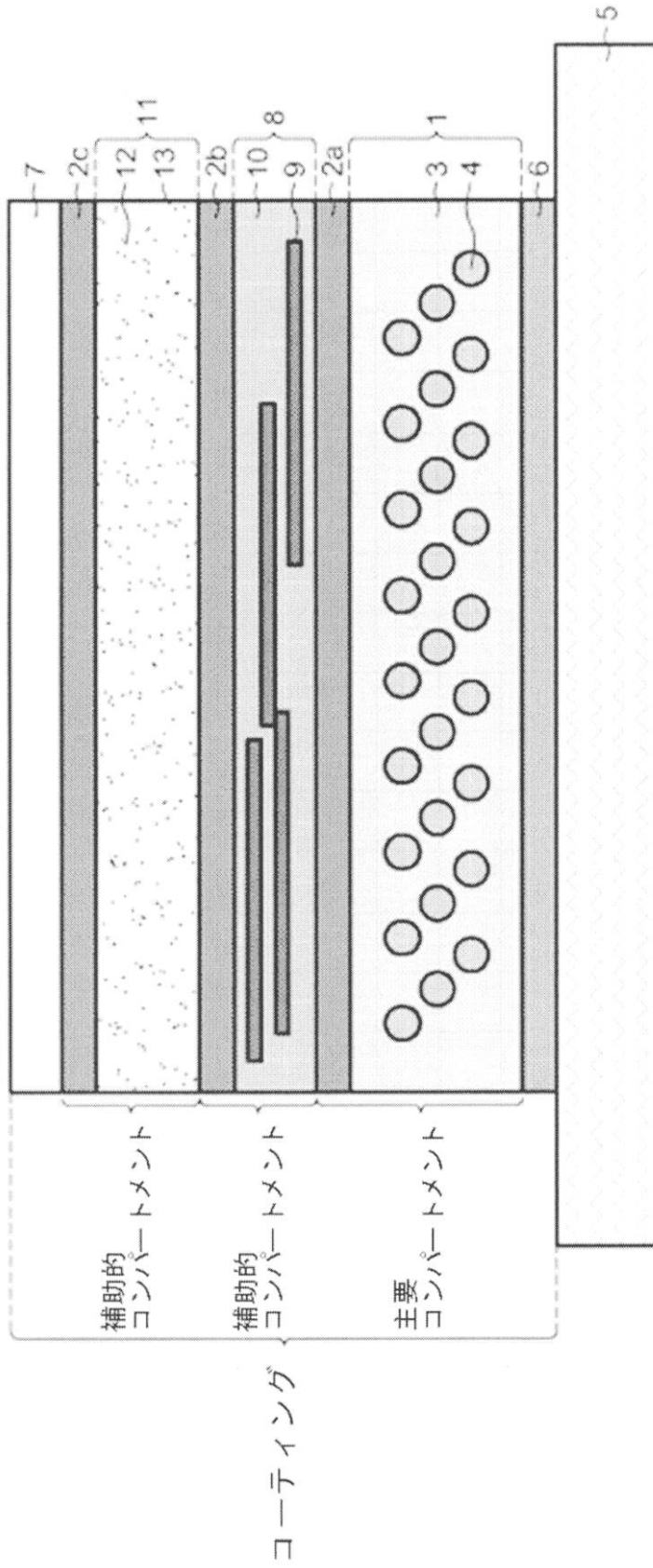
開口部
ハット型
トレンチ

【図 2】

図 2



【図 3】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/050022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D5/08 C23C28/00 C23F11/18		
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) C09D C23C C23F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/027011 A1 (KOTOV NICHOLAS [US] ET AL) 6 February 2003 (2003-02-06) cited in the application	1,5-8, 16-18, 25,26
Y	page 1, paragraph 8-11 page 2, paragraphs 18,23; claims; examples	2-4
Y	WO 03/014234 A (UNIV FLORIDA STATE RES FOUND [US]; SCHLENOFF JOSEPH B [US]) 20 February 2003 (2003-02-20) cited in the application page 5, line 19 - page 6, line 10 page 16, line 17 - line 35	2-4
A	US 4 836 768 A (WILSON ALAN D [GB] ET AL) 6 June 1989 (1989-06-06) examples	2-4
-/--		
☒ 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 document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 juin 2009		Date of mailing of the international search report 29/06/2009
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 Masson, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2009/050022

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005/103229 A1 (TANAKA KAZUYA [JP] ET AL) 19 May 2005 (2005-05-19) examples	16
A	----- DATABASE WPI Week 200736 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-378339 XP002490621 & CN 1 903 956 A (UNIV SHANGHAI) 31 January 2007 (2007-01-31) abstract	1-36
A	----- EP 0 065 609 A (QUEST UNION CHIM IND [FR]) 1 December 1982 (1982-12-01) page 4, line 5 - page 11, line 10 -----	1-36

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/050022

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003027011 A1	06-02-2003	NONE	
WO 03014234 A	20-02-2003	NONE	
US 4836768 A	06-06-1989	EP 0180431 A2 GB 2166144 A JP 61130495 A	07-05-1986 30-04-1986 18-06-1986
US 2005103229 A1	19-05-2005	AU 2003201868 A1 CN 1615375 A WO 03060190 A1 JP 4081276 B2 JP 2003201576 A	30-07-2003 11-05-2005 24-07-2003 23-04-2008 18-07-2003
CN 1903956 A	31-01-2007	NONE	
EP 0065609 A	01-12-1982	AT 15817 T DE 3172413 D1	15-10-1985 31-10-1985

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/050022

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV. C09D5/08	C23C28/00	C23F11/18
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09D C23C C23F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2003/027011 A1 (KOTOV NICHOLAS [US] ET AL) 6 février 2003 (2003-02-06) cité dans la demande	1,5-8, 16-18, 25,26
Y	page 1, alinéa 8-11 page 2, alinéas 18,23; revendications; exemples	2-4
Y	WO 03/014234 A (UNIV FLORIDA STATE RES FOUND [US]; SCHLENOFF JOSEPH B [US]) 20 février 2003 (2003-02-20) cité dans la demande page 5, ligne 19 - page 6, ligne 10 page 16, ligne 17 - ligne 35	2-4
A	US 4 836 768 A (WILSON ALAN D [GB] ET AL) 6 juin 1989 (1989-06-06) exemples	2-4
----- -/--		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 19 juin 2009		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 29/06/2009
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Masson, Patrick

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Demande internationale n°
 PCT/FR2009/050022

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2005/103229 A1 (TANAKA KAZUYA [JP] ET AL) 19 mai 2005 (2005-05-19) exemples	16
A	----- DATABASE WPI Week 200736 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-378339 XP002490621 & CN 1 903 956 A (UNIV SHANGHAI) 31 janvier 2007 (2007-01-31) abrégé	1-36
A	----- EP 0 065 609 A (OUEST UNION CHIM IND [FR]) 1 décembre 1982 (1982-12-01) page 4, ligne 5 - page 11, ligne 10 -----	1-36

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale n°

PCT/FR2009/050022

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003027011	A1	06-02-2003	AUCUN	
WO 03014234	A	20-02-2003	AUCUN	
US 4836768	A	06-06-1989	EP 0180431 A2 GB 2166144 A JP 61130495 A	07-05-1986 30-04-1986 18-06-1986
US 2005103229	A1	19-05-2005	AU 2003201868 A1 CN 1615375 A WO 03060190 A1 JP 4081276 B2 JP 2003201576 A	30-07-2003 11-05-2005 24-07-2003 23-04-2008 18-07-2003
CN 1903956	A	31-01-2007	AUCUN	
EP 0065609	A	01-12-1982	AT 15817 T DE 3172413 D1	15-10-1985 31-10-1985

フロントページの続き

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

(74)代理人 100090217

弁理士 三和 晴子

(72)発明者 カンパツィ エリーザ

フランス国 F - 9 2 1 0 0 ブローニュ ビランクール リュ ルイ パスツール 1 7

(72)発明者 ジョナ アラン

ベルギー国 B - 1 3 4 8 ルヴァン - ラ - ヌーヴ アヴニユ ド レケール 4 / 0 0 1

(72)発明者 ニスタン ペルナール

ベルギー国 B - 5 0 3 0 ソヴニエール リュ デュ トリション 5 6

(72)発明者 ブラン セドリック

ベルギー国 B - 1 3 2 0 ボヴシャン リュ ロング 9 8

F ターム(参考) 4D075 AA01 AB01 AC19 AC64 AE03 BB24Z BB33Z CA02 CA12 CA33

CA36 CA45 CB00 DB01 DB07 DC08 EB22 EC02 EC08 EC15