

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-24158
(P2009-24158A)

(43) 公開日 平成21年2月5日(2009.2.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9D 183/04 (2006.01)	CO9D 183/04	4G048
B82B 1/00 (2006.01)	B82B 1/00	4G072
B82B 3/00 (2006.01)	B82B 3/00	4G076
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	4J002
CO1B 33/159 (2006.01)	CO1B 33/159	4J038

審査請求 未請求 請求項の数 27 O L 外国語出願 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-99280 (P2008-99280)
 (22) 出願日 平成20年4月7日 (2008.4.7)
 (31) 優先権主張番号 0754375
 (32) 優先日 平成19年4月6日 (2007.4.6)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 507346236
 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 イーズ フランス
 EUROPEAN AERONAUTIC DEFENCE AND SPACE COMPANY EADS FRANCE
 フランス共和国, エフ-75116 パリ, ブルヴァール ドゥ モンモランシー 37
 (71) 出願人 507416908
 ユニヴェルシテ ピエール エ マリ キュリー パリ 6
 フランス国 F-75252 パリ セデックス 05 プラス ジュシー 4
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属表面保護被膜として独得なナノ構造材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 航空機及び航空宇宙機用の金属表面保護被膜の構成成分としてのナノ構造材料とその製造方法の提供。

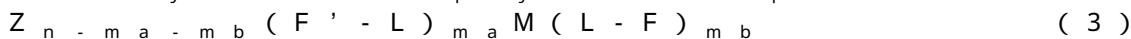
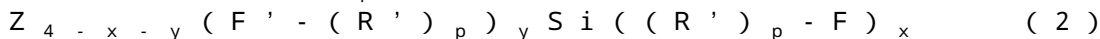
【解決手段】 式(1)、(2)または(3)： $Z_{4-x}Si((R')_p-F)_x(1)$
 $Z_{4-x-y}(F'-(R')_p)_ySi((R')_p-F)_x(2)$
 $n-m_a-m_b(F'-L)_{m_a}M(L-F)_{m_b}(3)$ の官能化剤を少なくとも2種用いて官能化された、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化チタンまたは酸化セリウム(IV)を主成分とする少なくとも1種のナノビルディングブロックを含む。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)、(2)または(3)：



〔式中、

各Zは互いに独立にハロゲン原子または-O R基であり、

Rはアルキル基、好ましくはC₁~4アルキル基であり、

xおよびyは1から3までの整数であり、ただし式(1)では4-x=1、式(2)では4-x-y=0であり、

各R'は互いに独立に、アルキレン基、好ましくはC₁~4アルキレン基、アルケニレン基、特にC₂~4アルケニレン基、およびC₆~10アリレン基の中から選択される有機スパーサー基であり、

pは0または1であり、

各Fは、アルキル基、特にC₁~4アルキル基、アルケニル基、特にC₂~4アルケニル基、アルキニル基、特にC₂~4アルキニル基、アリール基、特にC₆~10アリール基、メタクリルまたはメタクリルオキシ(C₁~10アルキル)基、エポキシアルキルまたはエポキシアルコキシアルキル基であってそのアルキル基が直鎖、分枝鎖または環状のC₁~10アルキル基であり、アルコキシ基は炭素数1~10であるもの、C₂~10ハロアルキル基、C₂~10ペルハロアルキル基、C₂~10メルカプトアルキル基、C₂~10アミノアルキル基、アミノ(C₂~10アルキル)アミノ(C₂~10アルキル)基、ジ(C₂~10アルキレン)トリアミノ(C₂~10アルキル)基、およびイミダゾリル(C₂~10アルキル)基の中から選択され、

各F'および各Lはそれぞれ単座または多座の錯化配位子、好ましくは多座錯化配位子であり、

MはAl(III)、Ce(III)、Ce(IV)、Zr(IV)、Ti(IV)、Sn(IV)、Nb(V)、V(V)、Ta(V)、Hf(V)、またはY(III)、La(III)およびEu(III)などの希土類元素であり、括弧内の数字はM原子の原子価を示し、

nはM原子の配位状態を表わし、

mはキレート化剤Lと金属Mとの間の配位結合の数であり、

aおよびbはm_a+m_b=nとなるような整数である〕

の官能化剤を少なくとも2種用いて官能化された、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化チタンまたは酸化セリウム(IV)を主成分とする少なくとも1種のナノビルディングブロックを含むナノ構造材料。

【請求項2】

MがAl(III)、Ce(III)、Ce(IV)、Zr(IV)またはTi(IV)であることを特徴とする請求項1に記載のナノ構造材料。

【請求項3】

Rがメチルまたはエチル基であり、

R'はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ビニレン基、1-プロペニレン基、ブテニレン基、フェニレン基およびナフチレン基の中から選択される有機スパーサー基であり、

Fはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、ブテニル基、アセチレニル基、プロパルギル基、フェニル基、ナフチル基、メタクリル基、メタクリルオキシプロピル基、グリシジル基、グリシジルオキシ(C₁~10アルキル)基、クロロプロピル基、ペルフルオロプロピル基、メルカプトプロピル基、3-アミノプロピル基、3-[(2-アミノエチル)アミノ]プロピル基および3-[ジエチレントリアミノ]プロピル基の中から選択される非加水分解性基であり、

10

20

30

40

50

F' および L はカルボン酸、 - ジケトン、 - ケトエステル、 - および - ヒドロキシ酸、アミノ酸、ポリアミン、ホスホン酸ならびにホスホネートの中から選択されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のナノ構造材料。

【請求項 4】

ナノブロックがクラスター状であるか、またはナノ粒子の形態であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載のナノ構造材料。

【請求項 5】

ナノ粒子の大きさが 2 ~ 100 nm であることを特徴とする請求項 4 に記載のナノ構造材料。

【請求項 6】

ナノ粒子の大きさが 2 ~ 50 nm であることを特徴とする請求項 5 に記載のナノ構造材料。

【請求項 7】

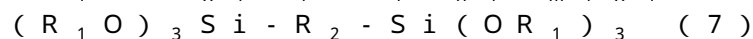
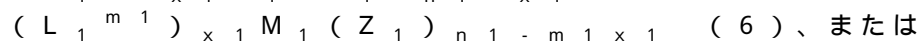
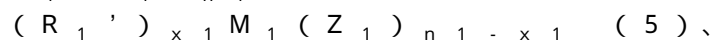
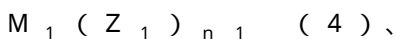
ナノビルディングブロックが金属塩から沈澱により合成されることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載のナノ構造材料。

【請求項 8】

ナノビルディングブロックがケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタンまたはセリウム (IV) の少なくとも 1 種のアルコキシドまたはハロゲン化物から加水分解処理または非加水分解処理によって得られることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載のナノ構造材料。

【請求項 9】

加水分解処理で用いられる前記アルコキシドまたはハロゲン化物が次式：



に対応し、式 (4)、(5)、(6) および (7) 中、

M_1 は Al (III)、Ce (IV)、Si (IV)、Zr (IV) または Ti (IV) であり、括弧内の数字は M_1 原子の原子価を示し、

n_1 は M_1 原子の原子価を示し、

x_1 は 1 から $n_1 - 1$ までの整数であり、

Z_1 はハロゲン原子または -OR₁ であり、

R_1 はアルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、

R_1' は、アルキル基、特に C₁ ~ 4 アルキル基、アルケニル基、特に C₂ ~ 4 アルケニル基、アルキニル基、特に C₂ ~ 4 アルキニル基、アリール基、特に C₆ ~ 10 アリール基、メタクリルまたはメタクリルオキシ (C₁ ~ 10 アルキル) 基、エポキシアルキルまたはエポキシアルコキシアルキル基であってそのアルキル基が直鎖、分枝鎖または環状の C₁ ~ 10 アルキル基であり、アルコキシ基は炭素数 1 ~ 10 であるものの中から選択される非加水分解性基であり、

L_1 は単座または多座の錯化配位子、好ましくは多座錯化配位子であり、

m_1 は配位子 L_1 のヒドロキシル化度を表わし、

R_2 は、アルキレン基、好ましくは C₁ ~ 4 アルキレン基、アルケニレン基、特に C₂ ~ 4 アルケニレン基、アルキニレン基、特に C₂ ~ 4 アルキニレン基、アリーレン基、特に C₆ ~ 10 アリーレン基、メタクリルおよびメタクリルオキシ (C₁ ~ 10 アルキル) 基、エポキシアルキルまたはエポキシアルコキシアルキル基であってそのアルキル基が直鎖、分枝鎖または環状の C₁ ~ 10 アルキル基であり、アルコキシ基は炭素数 1 ~ 10 であるものの中から選択される 2 価の非加水分解性基である

ことを特徴とする請求項 8 に記載のナノ構造材料。

【請求項 10】

R_1 がメチルまたはエチル基であり、 R_1' は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブ

10

20

30

40

50

チル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、ブテニル基、アセチレニル基、プロパルギル基、フェニル基、ナフチル基、メタクリル基、メタクリルオキシプロピル基、グリシジル基およびグリシジルオキシ(C₁~₁₀アルキル)基の中から選択される非加水分解性基であり、L₁は、カルボン酸、 α -ジケトン、 α -ケトエステル、 α -および β -ヒドロキシ酸、アミノ酸、ホスホン酸ならびにホスホネートの中から選択される錯化配位子であることを特徴とする請求項9に記載のナノ構造材料。

【請求項11】

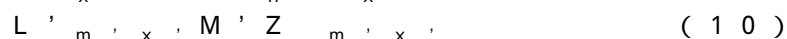
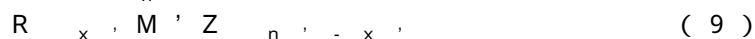
ポリマーまたは有機/無機ハイブリッドマトリックスをさらに含む、請求項1から10のいずれかに記載のナノ構造材料。

【請求項12】

マトリックスが、溶媒および場合によっては触媒の存在下に少なくとも1種の金属アルコキシドまたは金属ハロゲン化物を重縮合させることによって得られる有機/無機ハイブリッドマトリックスであることを特徴とする請求項11に記載のナノ構造材料。

【請求項13】

金属アルコキシドまたは金属ハロゲン化物が一般式：



〔式中、

n'はM'金属原子の原子価を示し、好ましくは3、4または5であり、

x'は1からn'-1までの整数であり、

M'はAlなどの三価金属原子、Si、Ce、ZrおよびTiなどの四価金属原子、またはNbなどの五価金属原子であり、

Zは、ハロゲン原子、アルコキシ基、好ましくはC₁~₄アルコキシ基、アリーロキシ基、特にC₆~₁₀アリーロキシ基、アシルオキシ基、特にC₁~₄アシルオキシ基、およびC₁~₁₀アルキルカルボニル基の中から選択される加水分解性基であり、

Rは、アルキル基、好ましくはC₁~₄アルキル基、アルケニル基、特にC₂~₄アルケニル基、アルキニル基、特にC₂~₄アルキニル基、アリール基、特にC₆~₁₀アリール基、(メタ)アクリルまたはメタクリルオキシ(C₁~₁₀アルキル)基、およびエポキシアルキルまたはエポキシアルコキシアルキル基であってそのアルキル基が直鎖、分枝鎖または環状のC₁~₁₀アルキル基であり、アルコキシ基は炭素数1~10であるものの中から選択される1価の非加水分解性基であり、

R'は、アルケレン基、好ましくはC₁~₄アルケレン基、アルケニレン基、特にC₂~₄アルケニレン基、アルキニレン基、特にC₂~₄アルキニレン基、アリーレン基、特にC₆~₁₀アリーレン基、メタクリルまたはメタクリルオキシ(C₁~₁₀アルキル)基、およびエポキシアルキルまたはエポキシアルコキシアルキル基であってそのアルキル基が直鎖、分枝鎖または環状のC₁~₁₀アルキル基であり、アルコキシ基は炭素数1~10であるものの中から選択される2価の非加水分解性基であり、

L'は、好ましくは多座の錯化配位子であり、

mは配位子L'のヒドロキシル化度を表わす]

を有することを特徴とする請求項12に記載のナノ構造材料。

【請求項14】

n'が4であり、

x'は1から3までの整数であり、

M'はケイ素、セリウムまたはジルコニウム原子であり、

Z'は、ClおよびBr、ならびにメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基およびアセチル基の中から選択される加水分解性基であり、

Rは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ビニル基、1-プロペニル基、2

10

20

30

40

50

- プロペニル基、ブテニル基、アセチレニル基、プロパルギル基、フェニル基、ナフチル基、メタクリル基、メタクリルオキシプロピル基、グリシジル基およびグリシジルオキシ(C₁ - C₁₀アルキル)基の中から選択される1価の非加水分解性基であり、
R は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ビニレン基、1-プロペニレン基、2-プロペニレン基、ブテニレン基、アセチレニレン基、プロパルギレン基、フェニレン基、ナフチレン基、メタクリル基、メタクリルオキシプロピル基、グリシジル基およびグリシジルオキシ(C₁ - C₁₀アルキル)基の中から選択される2価の非加水分解性基であり、
L' はカルボン酸、 α -ジケトン、 α -ケトエステル、 α -もしくは β -ヒドロキシ酸、アミノ酸、ホスホン酸、またはホスホネートである
ことを特徴とする請求項13に記載のナノ構造材料。

10

【請求項15】

溶媒が主として水から成ることを特徴とする請求項12から14のいずれかに記載のナノ構造材料。

【請求項16】

溶媒が溶媒総重量に対して80~100重量%の水を含み、場合によってはC₁ - C₄アルコールをも含むことを特徴とする請求項15に記載のナノ構造材料。

【請求項17】

触媒が酸、好ましくは酢酸、またはCO₂であることを特徴とする請求項12から16のいずれかに記載のナノ構造材料。

20

【請求項18】

少なくとも1種の、請求項1に定義したものとは異なる官能化ナノビルディングブロックまたは非官能化ナノビルディングブロックをさらに含む、請求項1から17のいずれかに記載のナノ構造材料。

【請求項19】

請求項1から18のいずれかに記載のナノ構造材料の製造方法であって、
(a) 少なくとも1種の請求項9および10に定義したような金属アルコキシドまたは金属ハロゲン化物からナノビルディングブロックを加水分解処理または非加水分解処理により製造する工程、および
(b) ナノビルディングブロックを請求項1に定義したような官能化剤で官能化する工程を含む製造方法。

30

【請求項20】

請求項11から17のいずれかに記載のナノ構造材料の製造方法であって、請求項19に記載の製造方法と、
(c) 少なくとも1種の請求項13または14に定義したような金属アルコキシドから有機/無機ハイブリッドマトリックスを、溶媒および場合によっては触媒の存在下にゾルゲル法を行なうことにより製造する工程、および
(d) 工程b)で得られた官能化ナノビルディングブロックと工程c)で得られたマトリックスとを混合する工程とを含む製造方法。

40

【請求項21】

工程a)もしくは工程d)、または工程a)およびd)の両方において少なくとも1種の添加剤を添加することを特徴とする請求項19または20に記載の製造方法。

【請求項22】

添加剤が工程a)において添加され、工程d)によってもたらされる最終材料はコア/シェル型であり、そのコアは添加剤で構成され、シェルはナノビルディングブロックで構成されることを特徴とする請求項21に記載の製造方法。

【請求項23】

添加剤が、金属支持体に対するゾルの湿潤性を改善するための界面活性剤、着色剤、架橋剤、カップリング剤、腐食抑制剤、およびこれらの混合物の中から選択されることを特

50

徴とする請求項 2 1 または 2 2 に記載の製造方法。

【請求項 2 4】

請求項 1 から 1 8 のいずれかに記載のナノ構造材料の航空機産業および航空宇宙機産業における金属表面保護被膜としての使用方法。

【請求項 2 5】

金属支持体と、少なくとも 1 種の請求項 1 から 1 8 のいずれかに記載のナノ構造材料から成る少なくとも一つの被膜とを含むことを特徴とする物品。

【請求項 2 6】

金属支持体がチタン、アルミニウム、またはこれらの合金の一つで形成されていることを特徴とする請求項 2 5 に記載の物品。

10

【請求項 2 7】

少なくとも 1 種の請求項 1 から 1 8 のいずれかに記載のナノ構造材料を、浴に浸漬するか、スピン塗布、スプレー塗布もしくは層流塗布により支持体にデポジットするか、またはブラシを用いてデポジットする工程を含むことを特徴とする、請求項 2 5 または 2 6 に記載の物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

本発明は、特に航空機および航空宇宙機用の金属表面保護被膜の構成成分としてのナノ構造材料とその製造方法に係わる。

20

航空機産業の分野において腐食からの保護は通常、例えばクロム陽極酸化法もしくは化成被覆法を用いるクロム(VI)利用の表面処理によって行なわれる。

しかし、クロム(VI)は有毒で、発癌性を有し、かつ環境に害を及ぼすことが判明しており、その使用は早晚禁止されよう。

従って、腐食からの保護のみならず掻き傷などからの保護も実現する、既存の系と同等以上に高性能の新たな系を見出さなければならない。

当該技術分野では、ゾルゲル法で製造される有機/無機ハイブリッド材料がすでに構想されている。

例えば、米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 2 4 4 3 2 号には、酢酸などの有機触媒の存在下にアルコキシジルコニウムなどの有機金属塩、オルガノシラン、およびボレート、亜鉛またはホスフェート官能基を有する 1 種以上の化合物から出発するゾルゲル法により製造される、耐食性を具えた被膜が記載されている。

30

米国特許第 6 , 2 6 1 , 6 3 8 号および欧州特許第 1 0 9 7 2 5 9 号には、多官能シランを主成分とする処理溶液の適用、および鎖中に数個の硫黄原子を有する二官能シランを主成分とする処理溶液の適用を含む金属腐食防止方法がそれぞれ記載されている。

しかし、これらの材料はマイクロ構造またはナノ構造を有しないという欠点があり、すなわち当該材料中での有機領域および無機領域の分布をマイクロメートルレベルまたはナノメートルレベルで制御することができない。このようにランダムな分布は材料の諸特性の再現性を損いかねない。

ゾルゲル法の利点の一つは、穏和条件と称される条件下に、すなわち水中、または従来
の表面処理に用いられるものほど環境を害しない水/溶媒媒質中で 2 0 0 度より低温で開始前駆物質から三次元網状構造を構築できることである。

40

ゾルゲル法で通常用いられる開始前駆物質は、1 個以上の加水分解性基を有する金属アルコキシドである。金属アルコキシドの例としては、単独物質または混合物としてのケイ素またはジルコニウムアルコキシドを特に挙げることができる。

論文 "The self-assembled nanophase particle (SNAP) process: a nanoscience approach to coatings", M. S. Donley et al., Progress in Organic Coatings, 47, 401-415, 2003 には、テトラメトキシシランおよびグリシドプロピルトリメトキシシランを含む水溶

50

液から出発して穏和条件下に得られる非晶質材料製被膜が記載されている。前記材料には腐食抑制剤が導入される。

米国特許第6,929,826号には、アルコキシシラン、エポキシアルコキシシランおよび水を含む水性組成物から出発して金属表面を処理する方法が記載されている。この方法は特に、組成物の成分同士を混合する工程、得られた組成物を熟成させる工程、架橋剤、界面活性剤、および場合によっては水を添加する工程、最終組成物を金属支持体に塗布する工程、および前記支持体を乾燥する工程を含む。

【0002】

驚くべきことに、ナノスケールレベルで構造を制御すれば新規な巨視的特性が得られることを、本願出願人は見出した。巨視的特性とは、随意に調節できる機械的強度、膜の厚みおよび品質、密度、色ならびに疎水性といった、各成分の特性の総和として得られる特性のみでなく、実際に新規な特性のこともである。そのような特性はナノスケールレベルでの成分同士の相乗作用によって得られる。しかも、ナノスケールレベルでの構造制御によって諸特性が再現可能となる。

上記制御はナノ構造材料によって達成される。

「ナノ構造材料」という文言は、その構造がナノスケールレベルで制御された材料を意味するものと理解される。そのような材料の構造は、特に小角X線散乱およびX線回折、透過型電子顕微鏡(TEM)検査、または原子間力電子顕微鏡(AFM)検査によって確認され得る。

上記のような材料は、論文“Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks” by C. Sanchez et al., Chem. Mater., 2001, 13, 3061-3083から公知であり、明確に定義されたナノスケールサイズのビルディングブロック(もしくはナノビルディングブロック(NBB))であって好ましくは前官能化または後官能化されたものと、ポリマーまたは有機/無機ハイブリッド樹脂とから合成される。

この材料の一方の部分、すなわちゾルゲル法によって得られるマトリックスなどは非晶質であるが、他方の部分はナノスケールサイズの結晶質領域から構成される。

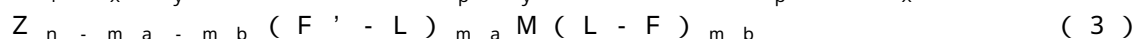
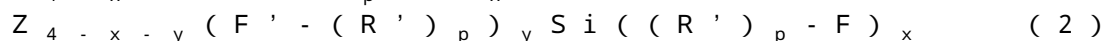
この材料は、金属支持体への良好な付着を確実にすると共に、支持体(もしくは表面)、特に例えばアルミニウム合金またはチタン合金に対して腐食からの保護、耐引掻き性の付与、優れた機械的強度の付与、および/または着色を行なうことを可能にする様々な機能を有し得る。

しかもこの材料は、通常は共存しない幾つかの異なる機能の共存を可能にし得、また例えば浴に浸漬する、スピン塗布、スプレー塗布または層流塗布(laminar-flow coating)により支持体にデポジットする、ブラシでデポジットするなどといった通常手法のいずれかで塗布され得る。個々の成分を、その貯蔵寿命が工業生産サイクルに適合するように、例えば12ヵ月以上となるように形成し、それらを材料適用の直前に混合することも可能である。この材料の調製には、環境規制に抵触しない成分が用いられ、特に主として水性媒質中で用いられるという付加的な利点も有る。

本発明は、金属支持体に確実に付着しつつ、腐食から保護されている、耐引掻き性を有する、機械的強度に優れる、および/または着色されている、といった、より優れた特性を付与し得る新規なナノ構造材料を主題の一つとする。

本発明によるナノ構造材料は、

式(1)、(2)または(3)：



{式中、

各Zは互いに独立に、F、Cl、BrもしくはIといったハロゲン原子、好ましくはClもしくはBrであるか、または-OR基であり、

10

20

30

40

50

R はアルキル基、好ましくはメチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、s - ブチルまたは t - ブチルといった C₁ - 4 アルキル基であり、好ましくはメチルまたはエチル基であり、

x および y は 1 から 3 までの整数であり、ただし式 (1) では 4 - x = 1、式 (2) では 4 - x - y = 0 であり、

各 R' は互いに独立に、アルキレン基、好ましくは C₁ - 4 アルキレン基、例えばメチレン、エチレン、プロピレンまたはブチレン基；アルケニレン基、特にビニレン基、1 - プロペニレン基およびブテニレン基などの C₂ - 4 アルケニレン基；ならびにフェニレン基およびナフチレン基などの C₆ - 10 アリーレン基の中から選択される有機スペーサー基であり、

p は 0 または 1 であり、

各 F は、アルキル基、特に C₁ - 4 アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピルまたはブチル基；アルケニル基、特にビニル基、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基およびブテニル基などの C₂ - 4 アルケニル基；アルキニル基、特にアセチレニル基およびプロパルギル基などの C₂ - 4 アルキニル基；アリール基、特にフェニル基およびナフチル基などの C₆ - 10 アリール基；メタクリルオキシプロピル基などのメタクリルまたはメタクリルオキシ (C₁ - 10 アルキル) 基；グリシジル基およびグリシジルオキシ (C₁ - 10 アルキル) 基などの、エポキシアルキルまたはエポキシアルコキシアルキル基であってそのアルキル基が直鎖、分枝鎖または環状の C₁ - 10 アルキル基であり、アルコキシ基は炭素数 1 ~ 10 であるもの；クロロプロピル基などの C₂ - 10 ハロアルキル基；ペルフルオロプロピル基などの C₂ - 10 ペルハロアルキル基；メルカプトプロピル基などの C₂ - 10メルカプトアルキル基；3 - アミノプロピル基などの C₂ - 10 アミノアルキル基；3 - [(2 - アミノエチル) アミノ] プロピル基などのアミノ (C₂ - 10 アルキル) アミノ (C₂ - 10 アルキル) 基；3 - [ジエチレントリアミノ] プロピル基などのジ (C₂ - 10 アルキレン) トリアミノ (C₂ - 10 アルキル) 基；およびイミダゾリル (C₂ - 10 アルキル) 基の中から選択され、

各 F' および各 L はそれぞれ単座または多座の錯化配位子、好ましくは多座錯化配位子で、例えば酢酸などのカルボン酸、アセチルアセトンなどの β - ジケトン、アセト酢酸メチルなどの α - ケトエステル、乳酸などの α - または β - ヒドロキシ酸、アラニンなどのアミノ酸、(3 - トリトメトキシシリルプロピル) ジエチレントリアミン (すなわち DET A) などのポリアミン、ホスホン酸、およびホスホネートであり、

M は Al (I I I)、Ce (I I I)、Ce (I V)、Zr (I V)、Ti (I V)、Sn (I V)、Nb (V)、V (V)、Ta (V)、Hf (V)、好ましくは Al (I I I)、Ce (I I I)、Ce (I V)、Zr (I V) もしくは Ti (I V) であるか、または Y (I I I)、La (I I I) および Eu (I I I) などの希土類元素であり、括弧内の数字は M 原子の原子価を示し、

n は M 原子の配位状態を表わし、

m はキレート化剤 L と金属 M との間の配位結合の数であり、

a および b は $ma + mb = n$ となるような整数である]

の官能化剤を少なくとも 2 種用いて官能化された、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化チタンまたは酸化セリウム (I V) を主成分とする少なくとも 1 種のナノビルディングブロックを含む。

式 (1) および (2) において、各 ((R')_p - F)、および ((R')_p - F') は非加水分解性基であり、F は、好ましくは任意の有機またはハイブリッドマトリックスに対して親和性を有する官能基であり、F' は、好ましくはナノビルディングブロックの表面に対して親和性を有する官能基である。

式 (3) の (L - F) および (L - F') は、いずれも L を介して金属 M を錯化する基であり、好ましくは任意の有機またはハイブリッドマトリックスに対して親和性を有する官能基 F、および好ましくはナノビルディングブロックの表面に対して親和性を有する官能基 F' をそれぞれ有する。

10

20

30

40

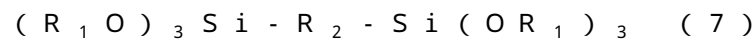
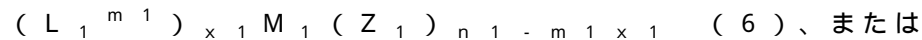
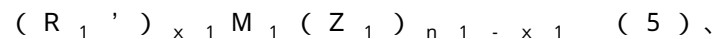
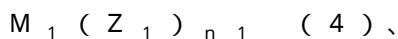
50

ナノビルディングブロックはクラスター状、またはナノ粒子の形態であり得、ナノ粒子の大きさは好ましくは2～100nmで、2～50nmであればなお好く、2～20nmであればさらに好い。ナノ粒子の直径は、小角X線散乱およびX線回折、透過型電子顕微鏡(TEM)検査、または光散乱によって測定され得る。

ナノビルディングブロックは主として少なくとも1種の金属酸化物を主成分とし、この金属酸化物は、例えばアルミニウム、セリウム(IV)、ケイ素、ジルコニウムおよびチタンの酸化物の中から選択される。ナノビルディングブロックの製造には幾つかの合成方法を用いることができる。

第1の方法では、ナノビルディングブロックを金属塩から沈澱によって合成する。例えばカルボン酸、 α -ジケトン、 β -ケトエステル、 α -または β -ヒドロキシ酸、ホスホネート、ポリアミンおよびアミノ酸などの単座または多座錯化剤でナノブロックの表面の80～100%を官能化することにより、形成されるナノビルディングブロックの大きさを制御して該ブロックの溶媒中での分散を確実にするべく、反応媒質中に錯化剤を導入してもよい。無機成分と有機成分との重量比は、特に20～95%とする。

ナノビルディングブロックを、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタンまたはセリウム(IV)の少なくとも1種のアルコキシドまたはハロゲン化物から加水分解処理または非加水分解処理によって得ることも可能である。加水分解処理では、一般式：



を有するケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタンまたはセリウム(IV)の少なくとも1種のアルコキシドまたはハロゲン化物に対して制御加水分解を行なう。式(4)、(5)、(6)および(7)中、

M_1 はAl(III)、Ce(IV)、Si(IV)、Zr(IV)またはTi(IV)であり、括弧内の数字は M_1 原子の原子価を示し、

n_1 は M_1 原子の原子価を示し、

x_1 は1から n_1-1 までの整数であり、

Z_1 はハロゲン原子または $-OR_1$ であり、

R_1 はアルキル基、好ましくは炭素数1～4のアルキル基であり、

R_1' は、アルキル基、特に C_{1-4} アルキル基、アルケニル基、特に C_{2-4} アルケニル基、アルキニル基、特に C_{2-4} アルキニル基、アリール基、特に C_{6-10} アリール基、メタクリルまたはメタクリルオキシ(C_{1-10} アルキル)基、エポキシアルキルまたはエポキシアルコキシアルキル基であってそのアルキル基が直鎖、分枝鎖または環状の C_{1-10} アルキル基であり、アルコキシ基は炭素数1～10であるものの中から選択される非加水分解性基であり、

L_1 は単座または多座の錯化配位子、好ましくは多座錯化配位子であり、

m_1 は配位子 L_1 のヒドロキシル化度を表わし、

R_2 は、アルキレン基、好ましくは C_{1-4} アルキレン基、アルケニレン基、特に C_{2-4} アルケニレン基、アルキニレン基、特に C_{2-4} アルキニレン基、アリーレン基、特に C_{6-10} アリーレン基、メタクリル基およびメタクリルオキシ(C_{1-10} アルキル)基、エポキシアルキルまたはエポキシアルコキシアルキル基であってそのアルキル基が直鎖、分枝鎖または環状の C_{1-10} アルキル基であり、アルコキシ基は炭素数1～10であるものの中から選択される2価の非加水分解性基である。

好ましくは、 R_1 はメチルまたはエチル基であり、 R_1' は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ピニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、ブテニル基、アセチレニル基、プロパルギル基、フェニル基、ナフチル基、メタクリル基、メタクリルオキシプロピル基、グリシジル基およびグリシジルオキシ(C_{1-10} アルキル)基の中から選択される非加水分解性基であり、 L_1 は、カルボン酸、 α -ジケトン、 β -ケトエステル、 α -および β -ヒドロキシ酸、アミノ酸ならびにホスホネートの中から選択される

10

20

30

40

50

錯化配位子である。

「制御加水分解」という文言は、前駆物質の反応性を低下させるべく、媒質中に導入する水の量を制御し、かつ場合によっては、中心金属原子に作用する錯化剤を導入することにより、形成される種の成長を制限することを意味すると理解される。

ナノビルディングブロックは、好ましくは非晶質または結晶質のナノ粒子の形態を取る。ナノビルディングブロックの官能化は先に定義したような官能化剤の存在下に、ナノビルディングブロック合成時に直接行なうか、または合成に続く第2の工程の間に行ない、好ましくは第2の工程の間に行なう。これらの官能化のことを、前官能化および後官能化とそれぞれ呼称する。

本発明によれば、官能化度は50%を上回ることが好ましく、80%を越えればなお好

10

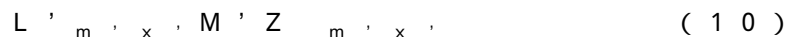
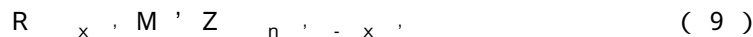
い。上記に定義したような本発明のナノ構造材料は、ポリマーまたは無機/有機ハイブリッドマトリックス、好ましくはゾル/ゲル型のハイブリッドマトリックスをさらに含み得る。

合成し、官能化を終えたナノビルディングブロックを上記マトリックス中に導入することができる。マトリックスが結合剤(connector)として機能し、その結果ビルディングブロックは三次元網状構造を構成する。

無機/有機ハイブリッドマトリックスは典型的には、溶媒および場合によっては触媒の存在下に少なくとも1種の金属アルコキシドまたは金属ハロゲン化物を重縮合させることによって得られる。用いられる金属アルコキシドまたは金属ハロゲン化物は好ましくは、

20

一般式：



を有するものの中から選択される。上記式中、

n' は M' 金属原子の原子価を示し、好ましくは3、4または5であり、

x' は1から $n' - 1$ までの整数であり、

M' はAlなどの三価金属原子、Si、Ce、ZrおよびTiなどの四価金属原子、またはNbなどの五価金属原子である。好ましくは、 M' はケイ素($n' = 4$)、セリウム($n' = 4$)またはジルコニウム($n' = 4$)で、より好ましくはケイ素である。

30

Z は、ハロゲン原子、例えばF、Cl、BrおよびI、好ましくはClおよびBr；アルコキシ基、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基およびブトキシ基などの C_{1-4} アルコキシ基；アリーロキシ基、特にフェノキシ基などの C_{6-10} アリーロキシ基；アシルオキシ基、特にアセトキシ基およびプロピオニルオキシ基などの C_{1-4} アシルオキシ基；およびアセチル基などの C_{1-10} アルキルカルボニル基の中から選択される加水分解性基である。好ましくは、 Z はアルコキシ基、特にエトキシまたはメトキシ基である。

R は、アルキル基、好ましくは C_{1-4} アルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基；アルケニル基、特にビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基およびブテニル基などの C_{2-4} アルケニル基；アルキニル基、特にアセチレニル基およびプロパルギル基などの C_{2-4} アルキニル基；アリール基、特にフェニル基およびナフチル基などの C_{6-10} アリール基；メタクリルオキシプロピル基などのメタクリルまたはメタクリルオキシ(C_{1-10} アルキル)基；グリシジル基およびグリシジロキシ(C_{1-10} アルキル)基などの、エポキシアルキルまたはエポキシアルコキシアルキル基であってそのアルキル基が直鎖、分枝鎖または環状の C_{1-10} アルキル基であり、アルコキシ基は炭素数1~10であるものの中から選択される1価の非加水分解性基である。 R は好ましくはメチル基、またはグリシジロキシプロピル基などのグリシジロキシ(C_{1-10} アルキル)基であり、

40

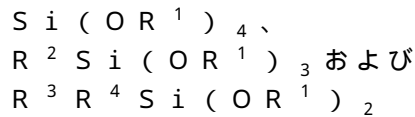
R は、アルキレン基、好ましくは C_{1-4} アルキレン基、例えばメチレン基、エチレ

50

ン基、プロピレン基およびブチレン基；アルケニレン基、特にビニレン基、1-プロペニレン基、2-プロペニレン基およびブテニレン基などの C_{2-4} アルケニレン基；アルキニレン基、特にアセチレニレン基およびプロパルギレン基などの C_{2-4} アルキニレン基；アリーレン基、特にフェニレン基およびナフチレン基などの C_{6-10} アリーレン基；メタクリルオキシプロピル基などのメタクリルまたはメタクリルオキシ(C_{1-10} アルキル)基；グリシジル基およびグリシジルオキシ(C_{1-10} アルキル)基などの、エポキシアルキルまたはエポキシアルコキシアルキル基であってそのアルキル基が直鎖、分枝鎖または環状の C_{1-10} アルキル基であり、アルコキシ基は炭素数1~10であるものの中から選択される2価の非加水分解性基である。R は好ましくはメチレン基、またはグリシジルオキシプロピル基などのグリシジルオキシ(C_{1-10} アルキル)基であり

L' は、好ましくは多座の錯化配位子であり、
m は配位子L'のヒドロキシル化度を表わし、L'が単座配位子の場合は $m' = 1$ 、L'が多座配位子の場合は $m' = 2$ である。

好ましい一実施形態において、マトリックスは少なくとも3種のケイ素アルコキシド：



の混合物から得られ、前記式中、

R¹はメチルまたはエチル基であり、

R²およびR³はそれぞれ、(メタ)アクリレート基、ビニル基、エポキシアルキルまたはエポキシアルコキシアルキル基であってそのアルキル基が直鎖、分枝鎖および/または環状の C_{1-10} アルキル基であり、アルコキシ基は炭素数1~10であるもの、例えば3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基、またはグリシジルオキシプロピル基などのグリシジルオキシ(C_{1-10} アルキル)基であり、

R⁴はメチル基などの C_{1-10} アルキル基である。

好ましくは、前駆物質 $R^2Si(OR^1)_3$ が比率において半ばを越え、その際前駆物質 $R^3R^4Si(OR^1)_2$ の比率は半ばに満たず、例えば前駆物質混合物の総重量に対して5~30重量%である。

特定の一実施形態では、前駆物質混合物の総重量に対して例えば10重量%、60重量%および30重量%の比率でそれぞれ用いられる3種のケイ素アルコキシド $R^3R^4Si(OR^1)_2$ 、 $R^2Si(OR^1)_3$ および $Si(OR^1)_4$ からマトリックスが製造され得る。

溶媒は主として水から成る。好ましくは、溶媒は溶媒総重量に対して80~100重量%の水を含み、場合によっては C_{1-4} アルコール、好ましくはエタノールまたはイソプロパノールをも含む。

触媒は好ましくは酸または CO_2 であり、酸は酢酸であればなお好い。

デポジション液は主として、液の総重量に対して例えば5~30重量%、好ましくは20重量%前後のシランの混合物から成り得る。酸のケイ素に対するモル比は、好ましくは1%前後である。付加的な官能化ナノビルディングブロックのケイ素に対するモル比は、好ましくは20%未満である。例えば酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムの場合、好ましくはそれぞれ5%および10%である。

上述のようなナノ構造材料は、先に定義したナノビルディングブロックとは異なるナノビルディングブロックであって、官能化されているかまたはされていないものをさらに含んでもよい。

本発明は、本発明によるナノ構造材料を製造する方法もその主題とする。

本発明によるナノ構造材料は、特に、

a) 少なくとも1種の上述のような金属アルコキシドからナノビルディングブロックを加水分解処理または非加水分解処理により製造する工程、および

b) ナノビルディングブロックを上述のような官能化剤で官能化する工程

10

20

30

40

50

を含み、場合によっては

c)先に定義したような3種のケイ素アルコキシドから有機/無機ハイブリッドマトリックスを、上述のような溶媒および場合によっては触媒の存在下にゾルゲル法を行なうことにより製造する工程をも含み、その場合、

d)工程b)で得られた官能化ナノビルディングブロックと工程c)で得られたマトリックスとを混合する工程

を任意に含む方法によって製造することができる。

好ましくは、官能化工程b)では下記成分：

1)溶媒中、好ましくは水中に分散させた、工程a)で得られたナノビルディングブロック、

2)懸濁液のpHを酸性pH、例えば3~4に調節するための酸、好ましくは硝酸、および

3)好ましくは滴下される、少なくとも2種の官能化剤の混合物

を記載したとおりの順序で混合し、得られた懸濁液を、好ましくは少なくとも24時間攪拌する。

場合によっては少なくとも1種の上記のような添加剤を工程a)もしくは工程d)、または工程a)およびd)の両方において添加してもよい。

添加剤を工程a)で添加すると、工程d)によってもたらされる最終材料は、添加剤で構成されたコアと、ナノビルディングブロックで構成されたシェルとを有するコア/シェル型となり得る。

本発明で用い得る添加剤は特に、3Mから商標FC 4432およびFC 4430の下に販売されているノニオン性フルオロポリマーなどの、金属支持体に対するゾルの湿潤性を改善するための界面活性剤；着色剤、例えばローダミン、フルオレセイン、メチレンブルーおよびエチルバイオレット；(3-トリメトキシシリルプロピル)ジエチレントリアミン(DETA)などの架橋剤；アミノプロピルトリエトキシシラン(APTS)などのカップリング剤；ナノ顔料；ベンゾトリアゾールなどの腐食抑制剤；またはこれらの混合物である。

上記方法は穏和と称される条件下に、すなわち20~25 前後の周囲温度および大気圧の下で実施される。

例えばチタン、アルミニウム、またはこれらの合金の一つで形成された金属支持体と、少なくとも1種の先に定義したようなナノ構造材料から成る少なくとも一つの被膜とを含む物品も、本発明の主題である。

上述のナノ構造材料で被覆するべく用いられる金属支持体の例としては、チタン、アルミニウム、およびこれらそれぞれの合金、例えばTA6Vチタン、2000系アルミニウム、特にめっきされたかまたはされていないAl 2024、7000系アルミニウム、特にAl 7075または7175、および6000または5000系アルミニウムなどが挙げられる。

上記金属の表面に設けられた、上述のようなナノ構造材料から得られる被膜は金属支持体表面に良好に付着すると共に、随意に調節可能な、腐食からの保護、耐引掻き性、色および疎水性の獲得を特に可能にする。

そのうえこの被膜は、例えば浴への浸漬、スピン塗布、スプレー塗布もしくは層流塗布による支持体へのデポジション、またはブラシでのデポジションといった、実施し易い手法を用いて金属表面に設けられる。しかも、そのような手法では環境に配慮した製品が用いられる。

本発明による物品は、通常の被覆方法であって、少なくとも1種の先に定義したようなナノ構造材料の浴に浸漬するか、該材料をスピン塗布、スプレー塗布もしくは層流塗布により支持体にデポジットするか、またはブラシを用いてデポジットする工程を含む方法によって製造することができる。

本発明とその利点は、実施形態を例示する以下の実施例からより良く理解される。

【0003】

10

20

30

40

50

実施例

< 実施例 1 >

SiO₂ / GPTMS / DMDES から製造されるナノ粒子溶液の調製 (NBB1)

市販のシリカナノ粒子懸濁液 (水中に 30 wt % コロイダルシリカ; Sigma-Aldrich が商標 Ludox^(R) の下に販売; 平均粒径 12 nm) 10 g を 50 g の脱塩水で稀釈した。得られたシリカ懸濁液の pH を HNO₃ 溶液 (1 mol / l (もしくは M)) の添加によって 4 に調節した。この懸濁液に、30.3 g の 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMS) と 4 g のジメチルジエトキシシラン (DMDES) との混合物を滴下した。その後、全混合物を室温で 24 時間攪拌した。

< 実施例 2 >

SiO₂ - NH₂ / GPTMS / DMDES から製造されるナノ粒子溶液の調製 (NBB2)

市販のシリカナノ粒子懸濁液 (水中に 30 wt % コロイダルシリカ; Sigma-Aldrich が商標 Ludox^(R) の下に販売; 平均粒径 12 nm) 10 g を 60 g の脱塩水中に分散させた。得られたシリカ懸濁液の pH を (1 M) HCl 溶液の添加によって 9 に調節した。混合物の総重量に対して 20 重量 % のアミノプロピルトリエトキシシランを添加した。懸濁液を室温で 2 時間攪拌した。粒子を濾別し、遠心 (10,000 rpm で 3 × 20 分間実施) によりエタノールで洗浄し、最後に室温で 8 時間乾燥した。

3 g の NBB2 官能化ナノ粒子を 60 g の脱塩水中に分散させた。得られたシリカ懸濁液の pH を HNO₃ 溶液 (1 M) の添加によって 4 に調節した。この懸濁液に、30.3 g の GPTMS と 4 g の DMDES との混合物を滴下した。その後、全混合物を室温で 24 時間攪拌した。

< 実施例 3 >

Al₂O₃ / GPTMS / DMDES から製造されるナノ粒子溶液の調製 (NBB3)

Al₂O₃ ナノ粒子 (粉末状; 商標 Meliorum Technologies の下に販売; 平均粒径 10 nm) 3 g を 50 g の脱塩水中に分散させた。得られた酸化アルミニウム懸濁液の pH を HNO₃ 溶液 (1 M) の添加によって 4 に調節した。この懸濁液に、30.3 g の GPTMS と 4 g の DMDES との混合物を滴下した。その後、全混合物を室温で 24 時間攪拌した。

< 実施例 4 >

ZrO₂ / GPTMS / DMDES から製造されるナノ粒子溶液の調製 (NBB4)

市販の酸化ジルコニウムナノ粒子懸濁液 (10 wt % 水中コロイド懸濁液; Applied Nanoworks が商標 Pinnacle Zirconium Dioxide^(R) の下に販売; 平均粒径 3 ~ 5 nm) 30 g を 20 g の脱塩水中に分散させた。得られた懸濁液に、30.3 g の GPTMS と 4 g の DMDES との混合物を滴下した。その後、全混合物を室温で 24 時間攪拌した。

< 実施例 5 >

SiO₂ / GPTMS / DMDES + CeO₂ - NH₂ から製造されるナノ粒子溶液の調製 (NBB5)

1.65 g の 6 - アミノカプリン酸を、Rhodia から販売されている酸化セリウムナノ粒子液 (商標 Rhodigard W200; pH 8.5) 9.65 ml に添加した (カルボキシレート / Ce モル比 = 1)。4 時間後、得られた懸濁液 8 ml を、実施例 1 で得られた NBB1 の液に添加した。

< 実施例 6 >

SiO₂ - NH₂ / GPTMS / DMDES + CeO₂ - NH₂ から製造されるナノ粒子溶液の調製 (NBB6)

NBB1 の液を実施例 2 で得られた NBB2 の液に替えた以外は実施例 5 の手順に倣った。

< 実施例 7 >

Al₂O₃ / GPTMS / DMDES + CeO₂ - NH₂ から製造されるナノ粒子溶液の

10

20

30

40

50

調製 (N B B 7)

N B B 1 の液を実施例 3 で得られた N B B 3 の液に替えた以外は実施例 5 の手順に倣った。

< 実施例 8 >

Z r O ₂ / G P T M S / D M D E S + C e O ₂ - N H ₂ から製造されるナノ粒子溶液の調製 (N B B 8)

N B B 1 の液を実施例 4 で得られた N B B 4 の液に替えた以外は実施例 5 の手順に倣った。

< 実施例 9 >

S i O ₂ / G P T M S / D M D E S + C e O ₂ - N H ₂ + Z r O ₂ から製造されるナノ粒子溶液の調製

テトラプロポキシジルコニウム (T P O Z) / C H ₃ C O O H / H ₂ O 混合物 (9 . 7 5 g / 5 g / 3 . 7 5 g) を 3 0 分攪拌後、実施例 5 で得られた液に添加した。

< 実施例 1 0 >

S i O ₂ / G P T M S / D M D E S + C e O ₂ - N H ₂ + Z r O ₂ + D E T A + 着色剤から製造されるナノ粒子溶液の調製

架橋剤、すなわち式 (O M e) ₃ S i (C H ₂) ₃ N H (C H ₂) ₂ N H (C H ₂) ₂ N H ₂ を有する (3 - トリメトキシシリルプロピル) ジエチレントリアミン (D E T A) の溶液 6 . 6 3 g を滴下し、得られた不透明な液を、該液が再び透明となるように激しくかつ規則的な攪拌下に室温で一晩放置した。最後に、デポジション直前の液に 5 0 m g の着色剤すなわちローダミン B を、最終液中でのその濃度が 1 0 ⁻³ M 前後となるような量で添加した。

めっきされていない合金 A l 2 0 2 4 T 3 から成り、デポジション直前に 1 d m ² の総表面積を与える 1 2 5 m m × 8 0 m m × 1 . 6 m m の寸法を有する支持体を、アルカリ脱脂とこれに続く酸洗いなどの当業者に公知の方法に従って準備した。

取り出し速度 0 . 6 8 c m / s ⁻¹ での 2 分間の浸漬塗布によって支持体上に膜をデポジットし、その後オープン内で 1 1 0 ° で 1 時間乾燥した。

< 実施例 1 1 >

T M O S / G P T M S / D M D E S マトリックス + Z r O ₂ + D E T A + 着色剤を製造する観点からの液の調製

6 5 m l の 0 . 0 5 M 酢酸水溶液に 9 . 3 g のテトラメトキシシラン (T M O S) と、3 7 . 4 g の 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (G P T M S) と、4 . 9 g のジメチルジエトキシシラン (D M D E S) との混合物を、室温で攪拌下に滴下した。得られた溶液を室温で 1 日攪拌した。

次に、重量比 1 1 . 7 g / 6 g / 4 . 5 g のプロパノール / C H ₃ C O O H / H ₂ O を溶媒とするテトラプロポキシジルコニウム (T P O Z) の 7 0 % 溶液から成る混合物を 3 0 分攪拌した後添加した。最終液を室温で 3 0 分攪拌し、その後架橋剤として (3 - トリメトキシシリルプロピル) ジエチレントリアミンを 7 . 9 6 g 滴下した。全混合物を激しくかつ規則的な攪拌下に室温で 1 5 時間放置した。次いで、ローダミン B を、最終液中でのその濃度が 1 0 ⁻³ M 前後となる 6 0 m g の量で添加した。

実施例 1 0 と同様にして支持体を準備し、直後にデポジションを行なった。

取り出し速度 0 . 6 8 c m / s ⁻¹ での 2 分間の浸漬塗布によって支持体上に膜をデポジットし、その後オープン内で 1 1 0 ° で 1 時間乾燥した。

10

20

30

40

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 1 F	7/02	(2006.01)	C 0 1 F	7/02 Z
C 0 1 G	25/02	(2006.01)	C 0 1 G	25/02

(71)出願人 508106611
 サントル ナシオナル ド ラ ルシェルシュ シアンティフィック (セーエヌエールエス)
 フランス国 7 5 0 1 6 パリ リュ ミッシェル アンジュ 3

(74)代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望稔

(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 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 ランセル - ベルトラン
 フランス国 9 2 3 4 0 ブール - ラ - レーヌ リュ フェルディナン ジャマン 2 4 ベーア
 ーテ . B 2

(72)発明者 サンシェ クレマン
 フランス国 9 1 4 4 0 ブール シュール イヴェット アヴニユ デュ マレシャル フォッ
 シュ 4 8

F ターム(参考) 4G048 AA02 AB04 AC08 AD02 AD10 AE05 AE07 AE08
 4G072 AA25 BB09 EE01 FF04 GG02 HH14 JJ44 JJ46 QQ06 UU30
 4G076 AA02 AA24 AB02 AB11 AB13 BF03 BF06 CA15 DA14
 4J002 DE098 DE099 DE139 DE147 DJ016 FB086 FB087 FB088 FB089 FB096
 FB097 FB098 FB099 FB166 FB167 FB168 FB169 FD099 FD319 GH01
 GH02 HA06
 4J038 DL031 DL071 DL081 DL091 GA15 HA161 HA441 JA37 JC30 JC38
 JC39 KA03 KA04 KA06 KA08 KA09 KA20 MA02 MA08 MA14
 PA06 PB07 PC02

【外国語明細書】

1 . Title of Invention

Particular nanostructured material, as protective coating for metallic surfaces

2 . Detailed Description of Invention

【0001】

The present invention relates to nanostructured materials as constituents of protective coatings for metallic surfaces, in particular for aeronautic and aerospace applications, and to their preparation methods.

In the aeronautics field, protection against corrosion is generally provided by surface treatments based on chromium VI, for example, using a chromium anodizing method, or conversion coating.

However, chromium VI has been found to be toxic, carcinogenic and dangerous for the environment. In time its use will be prohibited.

There is therefore a need to find another system that provides protection, for example, against corrosion but also against scratches or other things, which is at least as high-performance as those that exist.

Hybrid organic/inorganic materials prepared by a sol-gel process have already been envisaged in the art.

For example, document US 2003/024432 describes a coating having anti-corrosive properties, prepared by a sol-gel process starting from an organometallic salt such as an alkoxy zirconium, from an organosilane and from one or more compounds bearing a borate, zinc or phosphate functional group, in the presence of an organic catalyst such as acetic acid.

Documents US 6 261 638 and EP 1 097 259 themselves describe methods for preventing metal corrosion, comprising the application of a treatment solution based on polyfunctional silanes and on difunctional silanes that comprise several sulphur atoms in their chain, respectively.

However, these materials have the drawback of not being microstructured or nanostructured, that is to say that the distribution of the organic and inorganic domains in the material cannot be controlled at the micrometric or nanometric level. This random distribution may result in properties that are unreproducible from one material to another.

An advantage of the sol-gel process consists in constructing a three-dimensional network from initial precursors under conditions referred to as mild conditions, that is to say at a temperature below 200°C and in a water or water/solvent medium that is less harmful for the environment than those used for conventional surface treatments.

The initial precursors generally used in said sol-gel process are metal alkoxides comprising one or more hydrolysable groups. As examples of metal alkoxides, mention may especially be made of silicon or zirconium alkoxides, alone or as a mixture.

The article "The self-assembled nanophase particle (SNAP) process: a nanoscience approach to coatings", M. S. Donley et al, *Progress in Organic Coatings*, 47, 401-415, 2003, describes coatings made from an amorphous material, obtained under mild conditions, starting from an aqueous solution comprising tetramethoxysilane and glycidopropyltrimethoxysilane. A corrosion inhibitor is then introduced into the material.

Patent US 6 929 826 describes a method for treating metallic surfaces starting from an aqueous composition comprising an alkoxysilane, an epoxyalkoxysilane and water. This method comprises, in particular, the steps of mixing the ingredients of the composition, ageing said composition, addition of a crosslinking agent, a surfactant and optionally water, then application of the final composition to a metallic substrate and drying of said substrate.

[0 0 0 2]

The Applicant has surprisingly discovered that control of the structure at the nanoscale level makes it possible to obtain novel macroscopic properties which are not only the sum of the properties of each of the components, such as mechanical strength, film thickness and quality, density, colouring and hydrophobic character that can be adjusted at will, but are actually novel properties. They result from the synergy of these components at the nanoscale level. Moreover, this control of the structure at the nanoscale level results in a reproducibility of the properties.

This control is achieved due to the nanostructured materials.

The expression "nanostructured materials" is understood to mean materials whose structure is controlled at the nanoscale level. This structure may be verified, in particular, by small-angle X-ray scattering and X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) or atomic force microscopy (AFM).

Such materials are known from the article "Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks" by C. Sanchez et al., *Chem. Mater.*, 2001, 13, 3061-3083, and are synthesized from well-defined, preferably pre- or post-functionalized, nanoscale-sized building blocks (or nano-building blocks (NBBs)) and from a polymer or hybrid organic/inorganic resin.

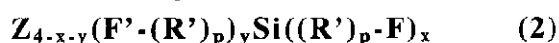
One part of these materials, such as the matrix obtained by the sol/gel process is amorphous, whereas the other part is formed from nanoscale-sized crystalline domains.

These materials may comprise various functionalities that make it possible to give a substrate (or surface), especially an aluminium or titanium alloy for example, protection against corrosion, scratch resistance, good mechanical strength and/or colouring while ensuring good adhesion to the metallic substrate.

Moreover, these materials may allow the coexistence of several different functionalities that normally do not coexist, and may be applied by any conventional technique such as, for example, by dipping in a bath, depositing on a substrate by spin, spray or laminar-flow coating and depositing with a brush. The individual components may be formed so as to have a shelf life that is compatible with industrial cycles, for example greater than or equal to 12 months, and may be mixed just before their application. Their formulation has the additional advantage of using components that are compatible with environmental regulations, and especially of being predominantly in an aqueous medium.

One subject of the present invention is novel nanostructured materials that make it possible to impart better properties such as protection against corrosion, scratch resistance, good mechanical strength and/or colouring while ensuring good adhesion to a metallic substrate.

The nanostructured materials according to the invention comprise at least one nano-building block based on silica, alumina, zirconia, titanium oxide or cerium (IV) oxide, functionalized with at least two functionalizing agents of formula (1), (2) or (3):



in which:

each Z represents, independently of one another, a halogen atom, such as F, Cl, Br or I, preferably Cl or Br, or an -OR group;

R represents an alkyl, preferably C₁₋₄ alkyl, such as methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, s-butyl or t-butyl, preferably methyl or ethyl group;

x and y are integers ranging from 1 to 3 on condition that 4-x ≥ 1 for the formula (1) and 4-x-y ≥ 0 for the formula (2);

each R' represents, independently of one another, an organic spacer group chosen from alkylene, preferably C₁₋₄ alkylene, for example, methylene, ethylene, propylene or butylene groups; alkenylene, especially C₂₋₄ alkenylene, such as vinylene, 1-propenylene, and butenylene groups; and C₆₋₁₀ arylene, such as phenylene and naphthylene groups;

p is equal to 0 or 1;

each **F** is chosen from alkyl groups, especially C_{1-4} alkyl groups, for example, methyl, ethyl, propyl or butyl groups ; alkenyl groups, in particular C_{2-4} alkenyl groups, such as vinyl, 1-propenyl, 2-propenyl and butenyl groups ; alkynyl groups, in particular C_{2-4} alkynyl groups, such as acetylenyl and propargyl groups ; aryl groups, in particular C_{6-10} aryl groups, such as phenyl

and naphthyl groups ; methacryl or methacryloxy(C_{1-10} alkyl), such as methacryloxypropyl, groups; epoxyalkyl or epoxyalkoxyalkyl groups in which the alkyl group is linear, branched or cyclic, and is a C_{1-10} alkyl group, and the alkoxy group comprises from 1 to 10 carbon atoms, such as glycidyl and glycidyloxy (C_{1-10} alkyl) groups; C_{2-10} haloalkyl, such as chloropropyl, groups; C_{2-10} perhaloalkyl, such as perfluoropropyl, groups; C_{2-10} mercaptoalkyl, such as mercaptopropyl, groups; C_{2-10} aminoalkyl, such as 3-aminopropyl, groups; amino(C_{2-10} alkyl)amino(C_{2-10} alkyl), such as 3-[(2-aminoethyl)amino]propyl, groups; di(C_{2-10} alkylene)triamino(C_{2-10} alkyl), such as 3-[diethylenetriamino]propyl, groups and imidazolyl(C_{2-10} alkyl) groups;

each **F'** and **L** are, each one, a monodentate or polydentate complexing ligand, preferably a polydentate complexing ligand, for example a carboxylic acid such as acetic acid, a β -diketone such as acetylacetone, a β -keto ester such as methyl acetoacetate, an α - or β -hydroxy acid such as lactic acid, an amino acid such as alanine, a polyamine such as (3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (or DETA), phosphonic acid and a phosphonate;

M represents Al(III), Ce(III), Ce(IV), Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Nb(V), V(V), Ta(V), Hf(V), preferably Al(III), Ce(III), Ce(IV), Zr(IV) or Ti(IV), or a rare earth such as Y(III), La(III) and Eu(III), the number between brackets being the valency of the **M** atom;

n represents the coordination state of the **M** atom;

m represents the number of coordination bonds between the chelating agent **L** and the metal **M**;

a and **b** are integers such that $ma + mb = n$.

In the formulae (1) and (2), each $((R')_p-F)$ and $((R')_p-F')$ are non-hydrolysable groups, **F** being a functional group that preferably has an affinity for an optional organic or hybrid matrix, and **F'** being a functional group that preferably has an affinity for the surface of the nano-building blocks.

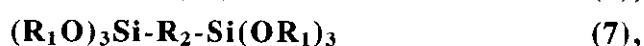
In the formula (3), $(L-F)$ and $(L-F')$ each represent a group that complexes the metal **M** via **L** and respectively have a function **F** that preferably has an affinity for an optional organic or hybrid matrix, and a functional group **F'** that preferably has an affinity for the surface of the nano-building blocks.

The nano-building block or blocks may be in cluster form or in the form of nanoparticles, preferably nanoparticles having a size ranging from 2 to 100 nm, better still from 2 to 50 nm and even better from 2 to 20 nm, the diameter of these nanoparticles possibly being measured by small-angle X-ray scattering and X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) or light scattering.

These nano-building blocks are mainly based on at least one metal oxide, the metal oxide being chosen, for example, from aluminium, cerium IV, silicon, zirconium and titanium oxides. Several methods of synthesis may be used to prepare them.

A first method consists in synthesizing them from metal salts, by precipitation. Complexing agents may be introduced into the reaction medium in order to control the size of the nano-building blocks formed and ensure their dispersion in the solvent by functionalizing 80 to 100% of the surface of the nanoblocks with monodentate or polydentate complexing agents, such as for example, carboxylic acid, β -diketone, β -keto ester, α - or β -hydroxy acid, phosphonate, polyamine and amino acid. The weight ratio between the mineral and organic components is especially between 20 and 95%.

The nano-building blocks may also be obtained from at least one alkoxide or halide of silicon, aluminium, zirconium, titanium or cerium (IV), via hydrolytic or non-hydrolytic processes. In the case of a hydrolytic process, the controlled hydrolysis is carried out of at least one alkoxide or halide of silicon, aluminium, zirconium, titanium or cerium (IV) of general formula:



formulae (4), (5), (6) and (7) in which:

M_1 represents Al(III), Ce(IV), Si(IV), Zr(IV) or Ti(IV), the number between brackets being the valency of the M_1 atom;

n_1 represents the valency of the M_1 atom;

x_1 is an integer ranging from 1 to n_1-1 ;

Z_1 represents a halogen atom or $-OR_1$;

R_1 represents an alkyl group, preferably comprising 1 to 4 carbon atoms;

R_1' represents a non-hydrolysable group chosen from alkyl groups, especially C_{1-4} alkyl groups, alkenyl groups, in particular C_{2-4} alkenyl groups, alkynyl groups, in particular C_{2-4} alkynyl groups, aryl groups, in particular C_{6-10} aryl groups, methacryl or methacryloxy(C_{1-10} alkyl) groups, epoxyalkyl or epoxyalkoxyalkyl groups in which the alkyl group is linear, branched or cyclic, and is a C_{1-10} alkyl group, and the alkoxy group comprises from 1 to 10 carbon atoms;

L_1 is a monodentate or polydentate complexing ligand, preferably a polydentate complexing ligand;

m_1 represents the degree of hydroxylation of the ligand L_1 ; and

R_2 represents a divalent non-hydrolysable group chosen from alkylene groups, preferably C_{1-4} alkylene groups, alkenylene groups, in particular C_{2-4} alkenylene groups, alkynylene groups, in particular C_{2-4} alkynylene groups, arylene groups, in particular C_{6-10} arylene groups, methacryl and methacryloxy(C_{1-10} alkyl) groups, epoxyalkyl or epoxyalkoxyalkyl groups in which the alkyl group is linear, branched or cyclic, and is a C_{1-10} alkyl group, and the alkoxy group comprises from 1 to 10 carbon atoms.

Preferably, R_1 represents a methyl or ethyl group; R_1' represents a non-hydrolysable group chosen from methyl, ethyl, propyl, butyl, vinyl, 1-propenyl, 2-propenyl, butenyl, acetylenyl, propargyl, phenyl, naphthyl, methacryl, methacryloxypropyl, glycidyl and glycidyoxy(C_{1-10} alkyl) groups; and L_1 is a complexing ligand chosen from carboxylic acids, β -diketones, β -keto esters, α - and β -hydroxy acids, amino acids and phosphonates.

The expression "controlled hydrolysis" is understood to mean a limitation of the growth of species formed by control of the amount of water introduced into the medium and optionally by introducing a complexing agent for the central metal atom, this being in order to reduce the reactivity of the precursors.

The nano-building blocks are preferably in the form of amorphous or crystalline nanoparticles. Their functionalization is carried out either directly during their synthesis, or in the course of a second step following their synthesis, in the presence of a functionalizing agent such as defined above, and preferably in the course of a second step. These are referred to as pre- or post-functionalization respectively.

According to the invention, the degree of functionalization is preferably greater than 50%, better still greater than 80%.

The nanostructured materials according to the invention, such as defined above, may comprise, in addition, a polymer or hybrid inorganic/organic matrix, preferably a hybrid sol/gel type matrix.

Once the nano-building blocks are synthesized and functionalized, they may be introduced into the said matrix. This matrix will serve as a connector, owing to which the building blocks will form a three-dimensional network.

The hybrid inorganic/organic matrices are typically obtained by polycondensation of at least one metal alkoxide or metal halide, in the presence of a solvent, and optionally a catalyst. The metal alkoxides or metal halides used are preferably chosen from those having the general formulae:



in which:

n' represents the valency of the M' metal atom, preferably 3, 4 or 5;

x' is an integer ranging from 1 to $n'-1$;

M' represents a metal atom of valency III such as Al, of valency IV such as Si, Ce, Zr and Ti, or of valency V such as Nb. Preferably, M' is silicon ($n' = 4$), cerium ($n' = 4$) or zirconium ($n' = 4$), and more preferably still silicon.

Z' represents a hydrolysable group chosen from halogen atoms, for example F, Cl, Br and I, preferably Cl and Br; alkoxy groups, preferably C_{1-4} alkoxy groups, such as methoxy, ethoxy, n-propoxy, i-propoxy and butoxy groups; aryloxy groups, in particular C_{6-10} aryloxy groups, such as phenoxy groups; acyloxy groups, in particular C_{1-4} acyloxy groups, such as acetoxy and propionyloxy groups; and C_{1-10} alkylcarbonyl groups, such as an acetyl group. Preferably, Z' represents an alkoxy group, and more particularly an ethoxy or methoxy group.

R'' represents a monovalent non-hydrolysable group chosen from alkyl groups, preferably C_{1-4} alkyl groups, for example methyl, ethyl, propyl and butyl groups; alkenyl groups, in particular C_{2-4} alkenyl groups, such as vinyl, 1-propenyl, 2-propenyl and butenyl groups; alkynyl groups, in particular C_{2-4} alkynyl groups, such as acetylenyl and propargyl groups; aryl groups, in particular C_{6-10} aryl groups, such as phenyl and naphthyl groups; methacryl or methacryloxy(C_{1-10} alkyl) groups, such as a methacryloxy propyl group; epoxyalkyl or epoxyalkoxyalkyl groups in which the alkyl group is linear, branched or cyclic, and is a C_{1-10} alkyl group, and the alkoxy group comprises from 1 to 10 carbon atoms, such as glycidyl and glycidyloxy(C_{1-10} alkyl) groups. R'' preferably represents a methyl group or a glycidyloxy(C_{1-10} alkyl) group such as a glycidyloxypropyl group;

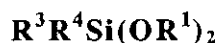
R''' represents a divalent non-hydrolysable group chosen from alkylene groups, preferably C_{1-4} alkylene groups, for example methylene, ethylene, propylene and butylene groups; alkenylene groups, in particular C_{2-4} alkenylene groups, such as vinylene, 1-propenylene, 2-propenylene and butenylene groups; alkynylene groups, in particular C_{2-4} alkynylene groups, such as acetylenylene and propargylene groups; arylene groups, in particular C_{6-10} arylene groups, such as phenylene and naphthylene groups; methacryl or methacryloxy(C_{1-10} alkyl) groups, such as a methacryloxypropyl group; epoxyalkyl or epoxyalkoxyalkyl groups in which the alkyl group is linear,

branched or cyclic, and is a C₁₋₁₀ alkyl group, and the alkoxy group comprises from 1 to 10 carbon atoms, such as glycidyl and glycidyloxy(C₁₋₁₀ alkyl) groups. R'' preferably represents a methylene group or a glycidyloxy(C₁₋₁₀ alkyl) group such as a glycidyloxypropyl group; and

L' represents a preferably polydentate complexing ligand;

m' represents the degree of hydroxylation of the ligand L', with m' = 1 when L' is a monodentate ligand and m' = 2 when L' is a polydentate ligand.

In a preferred embodiment, the matrix is obtained from a mixture of at least three silicon alkoxides:



in which:

R¹ represents a methyl or ethyl group;

R² and R³ each represent a (meth)acrylate, vinyl, epoxyalkyl or epoxyalkoxyalkyl group in which the alkyl group is linear, branched and/or cyclic, and is a C₁₋₁₀ alkyl group, and the alkoxy group comprises from 1 to 10 atoms, for example the 3,4-epoxycyclohexylethyl group or glycidyloxy(C₁₋₁₀ alkyl) group such as a glycidyloxypropyl group; and

R⁴ represents a C₁₋₁₀ alkyl group, such as a methyl group.

Preferably, the proportion of the R²Si(OR¹)₃ precursor is in the majority, whilst that of the R³R⁴Si(OR¹)₂ precursor is in the minority, for example from 5 to 30% by weight relative to the total weight of the mixture of precursors.

In one particular embodiment, the matrix may be prepared from three silicon alkoxides R³R⁴Si(OR¹)₂, R²Si(OR¹)₃ and Si(OR¹)₄, for example in a respective proportion of 10%, 60% and 30% by weight relative to the total weight of the mixture of precursors.

The solvent is mainly composed of water. Preferably, it comprises 80 to 100% by weight of water relative to the total weight of the solvent, and optionally a C₁₋₄ alcohol, preferably ethanol or isopropanol.

The catalyst is preferably an acid, better still acetic acid, or CO₂.

The solution to be deposited may be predominantly composed of a mixture of silanes, for example from 5 to 30% by weight, preferably around 20% by weight relative to the total weight of the solution. The molar ratio of acid relative to the silicon is preferably around 1%. The molar ratios of the functionalized nano-building blocks added relative to the silicon are preferably less than 20%. For example, they are preferably 5% and 10% for the cerium oxide and the zirconium oxide respectively.

The nanostructured materials such as described above, may comprise, in addition, other functionalized or non-functionalized nano-building blocks, different from those defined above.

Another subject of the invention consists of a method for preparing nanostructured materials according to the invention.

The nanostructured materials according to the invention may be prepared according to a method comprising, in particular, the steps consisting in:

on the one hand

- a) preparing the nano-building blocks by a hydrolytic or non-hydrolytic process from at least one metal alkoxide such as described above; and**
- b) functionalizing the nano-building blocks by means of a functionalizing agent, such as described above;**

optionally, on the other hand, in:

- c) preparing the hybrid organic/inorganic matrix by a sol-gel process, from three silicon alkoxides such as defined above, the preparation by a sol-gel process being carried out in the presence of a solvent, and optionally a catalyst such as described above;**

then optionally in

- d) mixing the functionalized nano-building blocks obtained in step b) and the matrix obtained in step c).**

Preferably, in the functionalizing step b) are mixed the following ingredients in the order indicated below:

- 1) the nano-building blocks obtained in step a), dispersed in the solvent, preferably water,**
- 2) an acid, preferably nitric acid, in order to adjust the pH of the suspension to an acid pH, for example of between 3 and 4, and**
- 3) the mixture of at least two functionalizing agents, preferably added dropwise ,**

then the suspension is kept stirring, preferably for at least 24 hours.

At least one additive such as described above may optionally be added during step a) or during step d) or during both of steps a) and d).

In the case where an additive is added during step a), it may form a final material from step d) of core/shell type, the core being formed from the additive and the shell being formed from of a nano-building block.

The additives which may be used in the invention are especially surfactants in order to improve the wettability of the sol on to the metallic substrate, such as the non-ionic fluoropolymers sold under the trade marks FC 4432 and FC 4430 by 3M; colorants, for example rhodamine, fluorescein, methylene blue and ethyl violet; crosslinking agents such as (3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (DETA); coupling agents such as aminopropyltriethoxysilane (APTS); nanopigments; corrosion inhibitors such as benzotriazole; or mixtures thereof.

This method is carried out under conditions referred to as mild, that is to say at ambient temperature around 20 to 25°C and at atmospheric pressure.

Another subject of the invention is an article comprising a metallic substrate, for example made of titanium, aluminium or one of their alloys, and at least one coating composed of at least one nanostructured material such as defined above.

Examples of metallic substrates used in order to be coated by the nanostructured material described above are titanium, aluminium and their respective alloys, such as for example TA6V titanium, aluminium from the 2000 family, more particularly plated or unplated Al 2024, aluminium from the 7000 family, more particularly Al 7075 or 7175 and aluminium from the 6000 or 5000 family.

The coatings of such metallic surfaces, obtained from nanostructured materials such as described above, make it possible, in particular, to obtain protection against corrosion, scratch resistance, colouring and hydrophobic character that can be adjusted at will, while adhering well to the surface of the metallic substrate.

Moreover, these coatings are deposited by using techniques that are simple to implement on metallic surfaces, for example by dipping in a bath, depositing on to the substrate by spin, spray or laminar-flow coating or depositing with a brush. Furthermore, these techniques use environmentally friendly products.

The article according to the invention may be prepared by a conventional coating method that comprises a step of dipping in a bath, depositing on to the substrate by spin, spray or laminar-flow coating or depositing using a brush, at least one nanostructured material such as defined above.

The invention and the advantages that it provides will be better understood thanks to the exemplary embodiments given below by way of indication.

{ 0 0 0 3 }

EXAMPLES

Example 1: Preparation of a solution for producing nanoparticles from SiO₂/GPTMS/DMDES (NBB1).

10 g of a commercial suspension of silica nanoparticles (30 wt% colloidal silica in water, sold under the trade mark Ludox® by Sigma-Aldrich, average particle diameter = 12 nm) were diluted with 50 g of demineralised water. The pH of the silica suspension was adjusted to 4 by addition of a solution of HNO₃ (1 mol/l (or M)). Next, a mixture of 30.3 g of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and 4 g of dimethyldiethoxysilane (DMDES) was added dropwise to the suspension. Then the whole mixture was left stirring at ambient temperature for 24 hours.

Example 2: Preparation of a solution for producing nanoparticles from SiO₂-NH₂/GPTMS/DMDES (NBB2).

10 g of a commercial suspension of silica nanoparticles (30 wt% colloidal silica in water, sold under the trade mark Ludox® by Sigma-Aldrich, average particle diameter = 12 nm) were dispersed in 60 g of demineralised water. The pH of the silica suspension was adjusted to 9 by addition of a (1M) HCl solution. 20% by weight of aminopropyltriethoxysilane, relative to the total weight of the mixture, was added. The suspension was kept stirring for 2 h at ambient temperature. The particles were isolated by filtration then they were washed with ethanol by centrifuging (3 × 20 min at 10,000 rpm) and finally dried at ambient temperature for 8 h.

3 g of NBB2 functionalised nanoparticles were dispersed in 60 g of demineralised water. The pH of the silica suspension was adjusted to 4 by addition of a solution of HNO₃ (1M). Next, a mixture of 30.3 g of GPTMS and 4 g of DMDES was added dropwise to the suspension. Then the whole mixture was left stirring at ambient temperature for 24 hours.

Example 3: Preparation of a solution by production of nanoparticles from Al₂O₃/GPTMS/DMDES (NBB3)

3 g of Al₂O₃ nanoparticles (in powder form sold under the trade mark Meliorum Technologies, average particle diameter = 10 nm) were dispersed in 50 g of demineralised water. The pH of the aluminium oxide suspension was adjusted to 4 by addition of a solution of HNO₃ (1M). Next, a mixture of 30.3 g of GPTMS and 4 g of DMDES was added dropwise to the suspension. Then the whole mixture was left stirring at ambient temperature for 24 hours.

Example 4: Preparation of a solution for producing nanoparticles from $\text{ZrO}_2/\text{GPTMS}/\text{DMDES}$ (NBB4)

30 g of a commercial suspension of zirconium oxide nanoparticles (10 wt% colloidal suspension in water, sold under the trade mark Pinnacle Zirconium Dioxide® by Applied Nanoworks, average particle diameter = 3-5 nm) were dispersed in 20 g of demineralised water. Next, a mixture of 30.3 g of GPTMS and 4 g of DMDES were added dropwise to the suspension. Then the whole mixture was left stirring at ambient temperature for 24 hours.

Example 5: Preparation of a solution for producing nanoparticles from $\text{SiO}_2/\text{GPTMS}/\text{DMDES} + \text{CeO}_2\text{-NH}_2$ (NBB5).

1.65 g of 6-aminocaproic acid were added to 9.65 ml of a solution of cerium oxide nanoparticles sold by Rhodia (under the trade mark Rhodigard W200, pH = 8.5) (carboxylate/Ce molar ratio = 1). After 4 hours, 8 ml of this suspension was added to the solution of the NBB1 from Example 1.

Example 6: Preparation of a solution for producing nanoparticles from $\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{GPTMS}/\text{DMDES} + \text{CeO}_2\text{-NH}_2$ (NBB6).

The procedure from Example 5 was followed but replacing the solution of NBB1 by the solution of NBB2 from Example 2.

Example 7: Preparation of a solution for producing nanoparticles from $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GPTMS}/\text{DMDES} + \text{CeO}_2\text{-NH}_2$ (NBB7).

The procedure from Example 5 was followed but replacing the solution of NBB1 by the solution of NBB3 from Example 3.

Example 8: Preparation of a solution for producing nanoparticles from $\text{ZrO}_2/\text{GPTMS}/\text{DMDES} + \text{CeO}_2\text{-NH}_2$ (NBB8).

The procedure from Example 5 was followed but replacing the solution of NBB1 by the solution of NBB4 from Example 4.

Example 9: Preparation of a solution for producing nanoparticles from $\text{SiO}_2/\text{GPTMS}/\text{DMDES} + \text{CeO}_2\text{-NH}_2 + \text{ZrO}_2$.

A tetrapropoxyzirconium (TPOZ)/ $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$ mixture (9.75 g/5 g/3.75 g) was stirred for 30 minutes before being added to the solution obtained in Example 5.

Example 10: Preparation of a solution for producing nanoparticles from $\text{SiO}_2/\text{GPTMS}/\text{DMDES} + \text{CeO}_2\text{-NH}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{DETA} + \text{colorant}$.

6.63 g of a solution of crosslinking agent, (3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (DETA) of formula $(\text{OMe})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, were added dropwise then the opaque solution was left overnight at ambient temperature with vigorous and regular stirring in order to become clear again. Finally, just before the deposition, 50 mg of a colorant, Rhodamine B, were added to the solution in an amount such that its concentration in the final solution was around 10^{-3}M .

A substrate made of an unplated alloy Al 2024 T3 with dimensions of 125 mm × 80 mm × 1.6 mm to give a total surface area of 1 dm² just before the deposition, was prepared according to a methodology known to a person skilled in the art such as alkaline degreasing followed by acid pickling.

The film was deposited on the substrate by dip coating for 2 minutes with a removal rate of 0.68 cm/s⁻¹, then it was dried in an oven for 1 hour at 110°C.

Example 11: Preparation of a solution in view of producing a $\text{TMOS}/\text{GPTMS}/\text{DMDES}$ matrix + $\text{ZrO}_2 + \text{DETA} + \text{colorant}$.

Added dropwise, with stirring, at ambient temperature, to 65 ml of a 0.05M aqueous solution of acetic acid was the mixture of 9.3 g of tetramethoxysilane (TMOS), 37.4 g of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and 4.9 g of dimethyldiethoxysilane (DMDES). This solution was kept stirring at ambient temperature for one day.

Next, a mixture composed of a 70% solution of tetrapropoxyzirconium (TPOZ) in propanol/ $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$ in a weight ratio of 11.7 g/6 g/4.5 g, previously stirred for 30 minutes, was added. The final solution was stirred at ambient temperature for 30 minutes, then 7.96 g of (3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine were added dropwise as a crosslinking agent. The whole mixture was left for 15 hours at ambient temperature with vigorous and regular stirring. Next, 60 mg of rhodamine B were added in an amount such that its concentration in the final solution was around 10^{-3}M .

A substrate was prepared just before the deposition in the same manner as in Example 10.

A film was deposited on the substrate by dip coating for 2 minutes with a removal rate of 0.68 cm/s⁻¹, then it was dried in an oven for 1 h at 110°C.

1. Nanostructured material comprising at least one nano-building block based on silica, alumina, zirconia, titanium oxide or cerium (IV) oxide, functionalized with at least two functionalizing agents of formula (1), (2) or (3):



in which:

each Z represents, independently of one another, a halogen atom or an -OR group;

R represents an alkyl, preferably C₁₋₄ alkyl, group;

x and y are integers ranging from 1 to 3 on condition that 4-x ≥ 1 for the formula (1) and 4-x-y ≥ 0 for the formula (2);

each R' represents, independently of one another, an organic spacer group chosen from alkylene, preferably C₁₋₄ alkylene, groups, alkenylene, especially C₂₋₄ alkenylene, groups and C₆₋₁₀ arylene groups;

p is equal to 0 or 1;

each F is chosen from alkyl groups, especially C₁₋₄ alkyl groups, alkenyl groups, in particular C₂₋₄ alkenyl groups, alkynyl groups, in particular C₂₋₄ alkynyl groups, aryl groups, in particular C₆₋₁₀ aryl groups, methacryl or methacryloxy(C₁₋₁₀ alkyl) groups, epoxyalkyl or epoxyalkoxyalkyl groups in which the alkyl group is linear, branched or cyclic, and is a C₁₋₁₀ alkyl group, and the alkoxy group comprises from 1 to 10 carbon atoms, C₂₋₁₀ haloalkyl groups, C₂₋₁₀ perhaloalkyl groups, C₂₋₁₀ mercaptoalkyl groups, C₂₋₁₀ aminoalkyl groups, amino(C₂₋₁₀ alkyl)amino(C₂₋₁₀ alkyl) groups, di(C₂₋₁₀ alkylene)triamino(C₂₋₁₀ alkyl) groups and imidazolyl(C₂₋₁₀ alkyl) groups;

each F' and L are, each one, a monodentate or polydentate complexing ligand, preferably a polydentate complexing ligand;

M represents Al(III), Ce(III), Ce(IV), Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Nb(V), V(V), Ta(V), Hf(V), or a rare earth such as Y(III), La(III) and Eu(III), the number between brackets being the valency of the M atom;

n represents the coordination state of the M atom;

m represents the number of coordination bonds between the chelating agent L and the metal M;

a and b are integers such that ma + mb = n.

2. Nanostructured material according to Claim 1, characterized in that M represents Al(III), Ce(III), Ce(IV), Zr(IV) or Ti(IV).

3. Nanostructured material according to Claim 1 or 2, characterized in

that:

R represents a methyl or ethyl group;

R' represents an organic spacer group chosen from methylene, ethylene, propylene, butylene, vinylene, 1-propenylene, butenylene, phenylene and naphthylene groups;

F represents a non-hydrolysable group chosen from methyl, ethyl, propyl, butyl, vinyl, 1-propenyl, 2-propenyl, butenyl, acetylenyl, propargyl, phenyl, naphthyl, methacryl, methacryloxypropyl, glycidyl, glycidyoxy(C₁₋₁₀ alkyl), chloropropyl, perfluoropropyl, mercaptopropyl, 3-aminopropyl, 3-[(2-aminoethyl)amino]propyl and 3-[diethylenetriamino]propyl groups; and

F' and **L** are chosen from carboxylic acids, β -diketones, β -keto esters, α - and β -hydroxy acids, amino acids, a polyamine, phosphonic acid and phosphonates.

4. Nanostructured material according to any one of the preceding claims, characterized in that the nanoblock is in cluster form or in the form of nanoparticles.

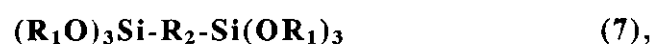
5. Nanostructured material according to Claim 4, characterized in that the nanoparticles have a size ranging from 2 to 100 nm.

6. Nanostructured material according to Claim 5, characterized in that the nanoparticles have a size ranging from 2 to 50 nm.

7. Nanostructured material according to any one of the preceding claims, characterized in that the nano-building block or blocks are synthesized from metal salts, by precipitation.

8. Nanostructured material according to any one of Claims 1 to 6, characterized in that the nano-building blocks are obtained from at least one alkoxide or halide of silicon, aluminium, zirconium, titanium or cerium (IV), via a hydrolytic or non-hydrolytic process.

9. Nanostructured material according to Claim 8, characterized in that said alkoxide or halide used in a hydrolytic process corresponds to one of the following formulae:



formulae (4), (5), (6) and (7) in which:

M₁ represents Al(III), Ce(IV), Si(IV), Zr(IV) or Ti(IV), the number between brackets being the valency of the **M₁** atom;

n₁ represents the valency of the **M₁** atom;

x₁ is an integer ranging from 1 to **n₁-1**;

Z₁ represents a halogen atom or **-OR₁**;

R₁ represents an alkyl group, preferably comprising 1 to 4 carbon atoms;

R_1' represents a non-hydrolysable group chosen from alkyl groups, especially C_{1-4} alkyl groups, alkenyl groups, in particular C_{2-4} alkenyl groups, alkynyl groups, in particular C_{2-4} alkynyl groups, aryl groups, in particular C_{6-10} aryl groups, methacryl or methacryloxy(C_{1-10} alkyl) groups, epoxyalkyl or epoxyalkoxyalkyl groups in which the alkyl group is linear, branched or cyclic, and is a C_{1-10} alkyl group, and the alkoxy group comprises from 1 to 10 carbon atoms;

L_1 is a monodentate or polydentate complexing ligand, preferably a polydentate complexing ligand;

m_1 represents the degree of hydroxylation of the ligand L_1 ; and

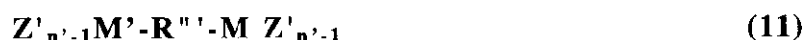
R_2 represents a divalent non-hydrolysable group chosen from alkylene groups, preferably C_{1-4} alkylene groups, alkenylene groups, in particular C_{2-4} alkenylene groups, alkynylene groups, in particular C_{2-4} alkynylene groups, arylene groups, in particular C_{6-10} arylene groups, methacryl and methacryloxy(C_{1-10} alkyl) groups, epoxyalkyl or epoxyalkoxyalkyl groups in which the alkyl group is linear, branched or cyclic, and is a C_{1-10} alkyl group, and the alkoxy group comprises from 1 to 10 carbon atoms.

10. Nanostructured material according to Claim 9, characterized in that R_1 represents a methyl or ethyl group; R_1' represents a non-hydrolysable group chosen from methyl, ethyl, propyl, butyl, vinyl, 1-propenyl, 2-propenyl, butenyl, acetylenyl, propargyl, phenyl, naphthyl, methacryl, methacryloxypropyl, glycidyl and glycidylloxy(C_{1-10} alkyl) groups; and L_1 is a complexing ligand chosen from carboxylic acids, β -diketones, β -keto esters, α - and β -hydroxy acids, amino acids, phosphonic acid and phosphonates.

11. Nanostructured material according to any one of the preceding claims, comprising, in addition, a polymer or hybrid organic/inorganic matrix.

12. Nanostructured material according to Claim 11, characterized in that the matrix is a hybrid organic/inorganic matrix obtained by polycondensation or at least one metal alkoxide or metal halide in the presence of a solvent, and optionally a catalyst.

13. Nanostructured material according to Claim 12, characterized in that the metal alkoxide or metal halide has the general formula:



in which:

n' represents the valency of the M' metal atom, preferably 3, 4 or 5;

x' is an integer ranging from 1 to $n'-1$;

M' represents a metal atom of valency III such as Al, of valency IV such

as Si, Ce, Zr and Ti, or of valency V such as Nb;

Z' represents a hydrolysable group chosen from halogen atoms, alkoxy groups, preferably C₁₋₄ alkoxy groups, aryloxy groups, in particular C₆₋₁₀ aryloxy groups, acyloxy groups, in particular C₁₋₄ acyloxy groups, and C₁₋₁₀ alkylcarbonyl groups;

R'' represents a monovalent non-hydrolysable group chosen from alkyl groups, preferably C₁₋₄ alkyl groups, alkenyl groups, in particular C₂₋₄ alkenyl groups, alkynyl groups, in particular C₂₋₄ alkynyl groups, aryl groups, in particular C₆₋₁₀ aryl groups, (meth)acryl or methacryloxy(C₁₋₁₀ alkyl) groups, and epoxyalkyl or epoxyalkoxyalkyl groups in which the alkyl group is linear, branched or cyclic, and is a C₁₋₁₀ alkyl group, and the alkoxy group comprises from 1 to 10 carbon atoms;

R''' represents a divalent non-hydrolysable group chosen from alkylene groups, preferably C₁₋₄ alkylene groups, alkenylene groups, in particular C₂₋₄ alkenylene groups, alkynylene groups, in particular C₂₋₄ alkynylene groups, arylene groups, in particular C₆₋₁₀ arylene groups, methacryl or methacryloxy(C₁₋₁₀ alkyl) groups, and epoxyalkyl or epoxyalkoxyalkyl groups in which the alkyl group is linear, branched or cyclic, and is a C₁₋₁₀ alkyl group, and the alkoxy group comprises from 1 to 10 carbon atoms; and

L' represents a preferably polydentate complexing ligand;

m' represents the degree of hydroxylation of the ligand L'.

14. Nanostructured material according to Claim 13, characterized in that:

n' is equal to 4;

x' is an integer ranging from 1 to 3;

M' represents a silicon, cerium or zirconium atom;

Z' represents a hydrolysable group chosen from Cl and Br, and methoxy, ethoxy, n-propoxy, i-propoxy, butoxy, phenoxy, acetoxy, propionyloxy and acetyl groups;

R'' represents a monovalent non-hydrolysable group chosen from methyl, ethyl, propyl, butyl, vinyl, 1-propenyl, 2-propenyl, butenyl, acetylenyl, propargyl, phenyl, naphthyl, methacryl, methacryloxypropyl, glycidyl and glycidyloxy(C₁₋₁₀ alkyl) groups;

R''' represents a divalent non-hydrolysable group chosen from methylene, ethylene, propylene, butylene, vinylene, 1-propenylene, 2-propenylene, butenylene, acetylenylene, propargylene, phenylene, naphthylene, methacryl, methacryloxypropyl, glycidyl and glycidyloxy(C₁₋₁₀ alkyl) groups; and

L' represents a carboxylic acid, a β -diketone, a β -keto ester, an α - or β -hydroxy acid, an amino acid, phosphonic acid or a phosphonate.

15. Nanostructured material according to any one of Claims 12 to 14, characterized in that the solvent is mainly composed of water.

16. Nanostructured material according to Claim 15, characterized in that the solvent comprises 80 to 100% by weight of water relative to the total weight of the solvent, and optionally a C₁₋₄ alcohol.

17. Nanostructured material according to any one of Claims 12 to 16, characterized in that the catalyst is an acid, preferably acetic acid, or CO₂.

18. Nanostructured material according to any one of the preceding claims, comprising, in addition, at least one functionalized nano-building block different from that defined in Claim 1, or non-functionalized nano-building block.

19. Method for preparing a nanostructured material according to any one of Claims 1 to 10, comprising the steps consisting in:

- (a) preparing the nano-building blocks by a hydrolytic or non-hydrolytic process from at least one metal alkoxide or metal halide such as defined in Claims 9 and 10; and**
- (b) functionalizing the nano-building blocks by means of a functionalizing agent, such as defined in Claim 1.**

20. Method for preparing a nanostructured material according to any one of Claims 11 to 17, comprising, on the one hand, the method according to Claim 19, and, on the other hand, the steps consisting in:

- (c) preparing the hybrid organic/inorganic matrix by a sol-gel process, from at least one metal alkoxide such as defined in Claim 13 or 14, the preparation by a sol-gel process being carried out in the presence of a solvent, and optionally a catalyst;**

then in

- (d) mixing the functionalized nano-building blocks obtained in step b) and the matrix obtained in step c).**

21. Preparation method according to Claim 19 or 20, characterized in that at least one additive is added during step a) or during step d) or during both steps a) and d).

22. Preparation method according to Claim 21, characterized in that an additive is added during step a) and that the final material from step d) is of the core/shell type, the core being formed from the additive and the shell being formed from a nano-building block.

23. Preparation method according to Claim 21 or 22, characterized in that the additive is chosen from surfactants in order to improve the wettability of the sol on to the metallic substrate, colorants, crosslinking agents, coupling agents, corrosion inhibitors and mixtures thereof.

24. Use of the nanostructured material according to any one of Claims 1

to 18, in aeronautics and the aerospace industry, as a protective coating for metallic surfaces.

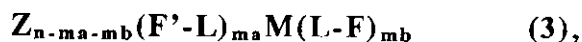
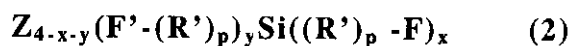
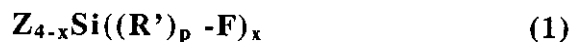
25. Article characterized in that it comprises a metallic substrate and at least one coating composed of at least one nanostructured material according to any one of Claims 1 to 18.

26. Article according to Claim 25, characterized in that the metallic substrate is made of titanium, aluminium or one of their alloys.

27. Method for preparing an article according to Claim 25 or 26, characterized in that it comprises a step of dipping in a bath, depositing on to the substrate by spin, spray or laminar-flow coating or depositing using a brush, at least one nanostructured material according to any one of Claims 1 to 18.

1. Abstract

The invention relates to a novel nanostructured material comprising at least one nano-building block based on silica, alumina, zirconia, titanium oxide or cerium (IV) oxide, functionalized with at least two functionalizing agents of formula (1), (2) or (3):



and its application in the aeronautics or aerospace field as a protective coating for metallic surfaces.

2. Representative Drawing

None