

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成23年6月2日(2011.6.2)

【公開番号】特開2009-24158(P2009-24158A)

【公開日】平成21年2月5日(2009.2.5)

【年通号数】公開・登録公報2009-005

【出願番号】特願2008-99280(P2008-99280)

【国際特許分類】

C 0 9 D 183/04 (2006.01)

B 8 2 B 1/00 (2006.01)

B 8 2 B 3/00 (2006.01)

C 0 8 L 101/00 (2006.01)

C 0 1 B 33/159 (2006.01)

C 0 1 F 7/02 (2006.01)

C 0 1 G 25/02 (2006.01)

【 F I 】

C 0 9 D 183/04

B 8 2 B 1/00

B 8 2 B 3/00

C 0 8 L 101/00

C 0 1 B 33/159

C 0 1 F 7/02 Z

C 0 1 G 25/02

【手続補正書】

【提出日】平成23年4月6日(2011.4.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

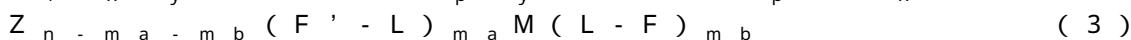
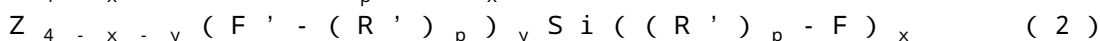
【補正方法】変更

【補正の内容】

【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、C₁₋₄アルキレン基、C₂₋₄アルケニレン基、およびC₆₋₁₀アリー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、C₁₋₄アルキル基、C₂₋₄アルケニル基、C₂₋₄アルキニル基、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、

$C_{2 \sim 10}$ ハロアルキル基、 $C_{2 \sim 10}$ ペルハロアルキル基、 $C_{2 \sim 10}$ メルカプトアルキル基、 $C_{2 \sim 10}$ アミノアルキル基、アミノ($C_{2 \sim 10}$ アルキル)アミノ($C_{2 \sim 10}$ アルキル)基、ジ($C_{2 \sim 10}$ アルキレン)トリアミノ($C_{2 \sim 10}$ アルキル)基、およびイミダゾリル($C_{2 \sim 10}$ 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 $ma + mb = n$ 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 (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。

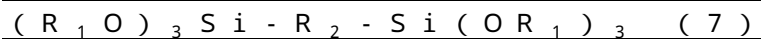
【請求項 2】

ナノブロックが 大きさが 2 ~ 100 nm である ナノ粒子の形態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】

前記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 によって得られることを特徴とし、

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 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、

R_1' は、 $C_{1 \sim 4}$ アルキル基、 $C_{2 \sim 4}$ アルケニル基、 $C_{2 \sim 4}$ アルキニル基、 $C_{6 \sim 10}$ アリール基、メタクリルまたはメタクリルオキシ ($C_{1 \sim 10}$ 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 $C_{1 \sim 10}$ 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、 $C_{1 \sim 4}$ アルキレン基、 $C_{2 \sim 4}$ アルケニレン基、 $C_{2 \sim 4}$ アルキニレン基、 $C_{6 \sim 10}$ アリーレン基、メタクリルおよびメタクリルオキシ ($C_{1 \sim 10}$ 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 $C_{1 \sim 10}$ 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、請求項 1 に記載のナノ構造材料

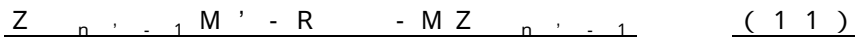
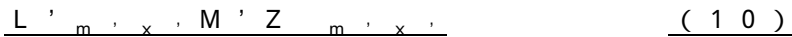
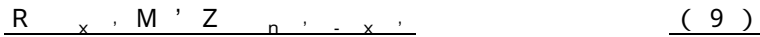
。

【請求項 4】

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

スをさらに含み、

前記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、 C_{1-4} アルコキシ基、 C_{6-10} アリールオキシ基、 C_{1-4} アシルオキシ基、および 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り、

R は、 C_{1-4} アルキル基、 C_{2-4} アルケニル基、 C_{2-4} アルキニル基、 C_{6-10} アリール基、(メタ)アクリルまたはメタクリルオキシ (C_{1-10} 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 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り、

R は、 C_{1-4} アルキレン基、 C_{2-4} アルケニレン基、 C_{2-4} アルキニレン基、 C_{6-10} アリーレン基、メタクリルまたはメタクリルオキシ (C_{1-10} アルキル) 基、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 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、請求項 1 に記載のナノ構造材料。

【請求項 5】

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-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ロキシ (C_{1-10} 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ロキシ (C_{1-10} 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、 β -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 4 に記載のナノ構造材料。

【請求項 6】

前記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 C_{1-4} アルコールをも含むことを特徴とする、請求項 4 または 5 に記載のナノ構造材料。

【請求項 7】

触媒が酸またはCO₂であることを特徴とする、請求項 4 または 5に記載のナノ構造材料。

【請求項 8】

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 または 4に記載のナノ構造材料。

【請求項 9】

請求項 1 または 4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 3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非加水分解処理または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、ならびに、所望により、

(c) 少なくとも1種の請求項 4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

を含む製造方法。

【請求項 10】

工程 a) において、工程 d) において、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 9に記載の製造方法。

【請求項 11】

前記添加剤が、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徴とする、請求項 10に記載の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 または 4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 13】

金属支持体と、少なくとも1種の請求項 1 または 4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 14】

前記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 13に記載の物品。

【請求項 15】

少なくとも1種の請求項 1 または 4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 13に記載の物品の製造方法。