

【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 4 区分

【発行日】平成22年11月4日(2010.11.4)

【公表番号】特表2010-506041(P2010-506041A)

【公表日】平成22年2月25日(2010.2.25)

【年通号数】公開・登録公報2010-008

【出願番号】特願2009-530913(P2009-530913)

【国際特許分類】

C 2 3 C 26/00 (2006.01)

B 3 2 B 15/08 (2006.01)

【F I】

C 2 3 C 26/00 C

B 3 2 B 15/08 Q

【手続補正書】

【提出日】平成22年9月14日(2010.9.14)

【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】

- 少なくとも 1 種の両親媒性界面活性剤の存在下で、一般式：

MZ_n (1)、

$R'_x MZ_{n-x}$ (2)、

$L^m_x MZ_{n-m_x}$ (3)、または

$(RO)_{n-1} M-R''-M(OR)_{n-1}$ (4)

〔式 (1)、(2)、(3) および (4) 中、

M は $Al(III)$ 、 $Ce(III)$ 、 $Ce(IV)$ 、 $Zr(IV)$ 、 $Sn(IV)$ 、 $Nb(V)$ 、 $V(V)$ 、 $Ta(V)$ もしくは $Hf(V)$ または希土類金属、好ましくは $Al(III)$ 、 $Ce(III)$ 、 $Ce(IV)$ 、 $Zr(IV)$ 、 $Nb(V)$ 、 $Y(III)$ 、 $La(III)$ または $Eu(III)$ であり、括弧内の数字は M 原子の原子価を表し、

n は M 原子の原子価を示し、

x は 1 から n - 1 までの整数であり、

各 Z は、互いに独立に、ハロゲン原子または -OR 基を表し、

R はアルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 4 を有するアルキル基を表し、

各 R' は、互いに独立に、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；メタクリロイルまたはメタクリルロイルオキシ (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、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； C_{2-10} ハロアルキル基； C_{2-10} ペルハロアルキル基； C_{2-10} メルカプトアルキル基； C_{2-10} アミノアルキル基；(C_{2-10} アミノアルキル) アミノ (C_{2-10} アルキル) 基；ジ (C_{2-10} アルキレン) トリアミノ (C_{2-10} アルキル) 基、およびイミダゾリル (C_{2-10} アルキル) 基の中から選択される非加水分解性基を表し、

L 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を表し、

mは配位子Lのヒドロキシル化数を表し、および

R''は、アルキレン基、好ましくはC₁～C₁₂アルキレン基；N，N-ジ(C₂～C₁₀アルキレン)アミノ基；ビス[N，N-ジ(C₂～C₁₀アルキレン)アミノ]基；C₂～C₁₀メルカプトアルキレン基；(C₂～C₁₀アルキレン)ポリスルフィド基；アルケニレン基、特にC₂～C₄アルケニレン基；アリーレン基、特にC₆～C₁₀アリーレン基；ジ(C₂～C₁₀アルキレン)(C₆～C₁₀アリーレン)基およびN，N'-ジ(C₂～C₁₀アルキレン)ウレイド基；の中から選択される非加水分解性基である]を有する金属アルコキシド型またはハロゲン化金属型の分子金属前駆物質の少なくとも1種からゾルゲル法によって製造された少なくとも1層のメソ構造層と、

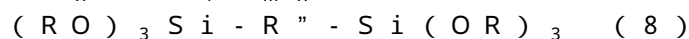
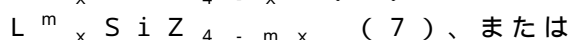
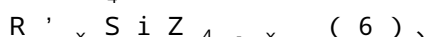
- 金属基板と、を含む構造体。

【請求項2】

ゾルゲル法によるメソ構造層の製造において、一般式(1)、(2)、(3)もしくは(4)の前記分子金属前駆物質が、ケイ素アルコキシド型、有機アルコキシシラン型、またはハロゲン化ケイ素型のケイ素系前駆物質のうち少なくとも1種と組み合わせて使用される、請求項1に記載の構造体。

【請求項3】

前記ケイ素系前駆物質が下記式に対応する、請求項2に記載の構造体：



ただし、式(5)、(6)、(7)および(8)中、Z、R'、x、L、mおよびR''は、請求項1で定義された意味と同一の意味を有する。

【請求項4】

Lがカルボン酸、β-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、ポリアミン、ホスホン酸またはホスホナートを表す、請求項1～3のいずれかに記載の構造体。

【請求項5】

前記両親媒性界面活性剤がイオン性、両性、双性イオン性、またはノニオン性である、請求項1に記載の構造体。

【請求項6】

前記イオン性両親媒性界面活性剤がホスファート、スルファート、スルホナートおよびカルボン酸から選択されるアニオン性界面活性剤である請求項5に記載の構造体。

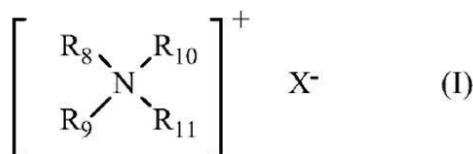
【請求項7】

前記イオン性両親媒性界面活性剤が第四級アンモニウム塩およびホスホニウム塩から選択されるカチオン性界面活性剤である請求項5に記載の構造体。

【請求項8】

前記第四級アンモニウム塩が下記一般式(I)に対応するものの中から選択される、請求項7に記載の構造：

【化1】



ただし、式中、官能基R₈～R₁₁は同一であっても異なってもよく、直鎖または分枝鎖の、炭素数が1～30の脂肪族基であり、Xはハロゲン原子またはスルファートである。

【請求項9】

前記ノニオン性両親媒性界面活性剤が以下に掲げるものから選択される、請求項 5 に記載の構造：

- 酸化エチレン単位を 2 ～ 30 個含むエトキシ化直鎖 $C_{12} \sim C_{22}$ アルコール、
- 炭素数が 12 ～ 22 個である脂肪酸とソルビタンとのエステル、ならびに
- 以下に掲げるものから選択される両親媒性ブロック共重合体：
 - ポリ（（メタ）アクリル酸）を単位とした共重合体、
 - ポリジエンを単位とした共重合体、
 - 水素化ジエンを単位とした共重合体、
 - ポリ（酸化エチレン）を単位とした共重合体、
 - ポリ（酸化プロピレン）を単位とした共重合体、
 - ポリイソブチレンを単位とした共重合体、
 - ポリスチレンを単位とした共重合体、
 - ポリシロキサンを単位とした共重合体、
 - ポリ（2 - ビニルナフタレン）を単位とした共重合体、
 - ポリ（ビニルピリジン - ヨウ化 N - メチルビニルピリジニウム共重合体）を単位とした共重合体、および
 - ポリ（ビニルピロリドン）を単位とした共重合体。

【請求項 10】

前記両親媒性界面活性剤が、前記分子金属前駆物質の総モル数に対して、0.05 ～ 2 モル%、好ましくは 0.2 ～ 1 モル%の量で使用される、請求項 1 に記載の構造体。

【請求項 11】

前記メソ構造層の製造中にラテックスが存在する、請求項 1 に記載の構造体。

【請求項 12】

前記メソ構造層が官能化されている、請求項 1 に記載の構造体。

【請求項 13】

前記メソ構造層のゾルゲル法による製造が少なくとも 1 種の官能化剤の存在下で行われる、または前記メソ構造層は少なくとも 1 種の官能化剤で処理される、請求項 12 に記載の構造体。

【請求項 14】

前記官能化剤が、耐食性、耐引掻き性および耐擦れ性、もしくは機械的強度を付与する薬品、ハロゲン化合物を捕獲する蛍光プローブもしくは pH 感受性プローブを構成する薬品、または着色を施す薬品から選択される、請求項 13 に記載の構造体。

【請求項 15】

前記官能化剤が、アゾール型、アミン型、メルカプタン型、カルボキシラート型およびホスホナート型の有機防食剤；非酸化性イオン型の無機防食剤；チタンまたはアルミニウムのアルコキシドおよびシリカまたはアルミナのナノ粒子；酸化ジルコニウム；イミダゾリウム基を含有するアントラセン分子からなる薬品；メチルオレンジおよびフェノールフタレイン；ローダミン、フルオレセイン、キニザリン、メチレンブルーおよびエチルパイオレットから選択される、請求項 14 に記載の構造体。

【請求項 16】

メソ構造層の製造において開始成分が以下の順序で添加される、請求項 1 に記載の構造体：

- (1) 請求項 1 または 4 で定義された式 (1)、(2)、(3) または (4) の分子金属前駆物質、
- (2) 場合によっては請求項 3 または 4 で定義された式 (5)、(6)、(7) または (8) のケイ素アルコキシドまたはハロゲン化ケイ素、
- (3) 両親媒性界面活性剤、
- (4) 水性媒質または水/アルコール媒質、好ましくは、水/エタノール媒質、および
- (5) 場合によっては官能化剤、および場合によってはラテックス。

【請求項 17】

前記金属基板は、チタン、アルミニウムもしくはこれらそれぞれの合金、マグネシウム合金またはスチールから作製される、請求項 1 に記載の構造体。

【請求項 18】

数層のメソ構造層を含み、各メソ構造層の気孔率が勾配をなす、請求項 1 に記載の構造体。

【請求項 19】

同じ一つのメソ構造層において気孔率が勾配をなす、請求項 1 に記載の構造体。

【請求項 20】

ナノビルディングブロックと、ポリマーまたは有機／無機ハイブリッドマトリックスとを含む少なくとも 1 層の高密度層を含む、請求項 1 に記載の構造体。

【請求項 21】

前記ナノビルディングブロックは少なくとも 1 種の金属酸化物を主成分とし、前記有機／無機ハイブリッドマトリックスは、溶媒および場合によっては触媒の存在下に少なくとも 2 種の金属アルコキシドまたはハロゲン化金属を重縮合させることによって得られる、請求項 20 に記載の構造体。

【請求項 22】

以下に掲げる工程を含む、請求項 1 または 2 に記載の構造体の製造方法：

(a) 請求項 1 および 4 で定義された式 (1)、(2)、(3) または (4)：

$$M Z_n \quad (1)、$$

$$R'_x M Z_{n-x} \quad (2)$$

$$L^m_x M Z_{n-m_x} \quad (3) \text{ または}$$

$$(RO)_{n-1} M - R'' - M(OR)_{n-1} \quad (4)$$

の分状子金属前駆物質のうち少なくとも 1 種を、場合によっては請求項 3 および 4 で定義された下記式 (5)、(6)、(7) または (8)：

$$Si Z_4 \quad (5)$$

$$R'_x Si Z_{4-x} \quad (6)$$

$$L^m_x Si Z_{4-m_x} \quad (7) \text{ または}$$

$$(RO)_3 Si - R'' - Si(OR)_3 \quad (8)$$

のケイ素アルコキシド型、有機アルコキシシラン型またはハロゲン化ケイ素型のケイ素前駆物質の少なくとも 1 種と組み合わせ、水性または水／アルコール媒質中で、少なくとも 1 種の両親媒性界面活性剤、さらに場合によっては少なくとも 1 種の官能化剤、さらに場合によってはラテックスの存在下で、加水分解／縮合することによってゾルゲル材料を製造する工程、

(b) 工程 (a) で得られた材料を金属基板に積層する工程、

(c) 被覆された基板を熱的に、化学的にもしくは紫外線放射でまたはその代わりにこれら 3 種の処理を組み合わせ、処理し、網状組織を高密度化し、洗浄する工程、

(d) 場合によっては熱処理もしくは化学抽出またはこれら 2 種の手法の組み合わせによって界面活性分子を除去する工程、および

(e) 場合によっては官能化する工程。

【請求項 23】

前記ゾルゲル材料が工程 (a) において開始成分を以下の順序で添加することによって製造される、請求項 22 に記載の製造方法：

(1) 請求項 1 および 4 で定義した式 (1)、(2)、(3) または (4) の分子金属前駆物質、

(2) 場合によっては請求項 3 および 4 で定義した式 (5)、(6)、(7) または (8) のケイ素アルコキシドまたはハロゲン化ケイ素、

(3) 両親媒性界面活性剤、

(4) 水性媒質または水／アルコール媒質、ならびに

(5) 場合によっては官能化剤、および場合によってはラテックス。

【請求項 24】

工程（b）における積層が、浸漬塗布、回転する基板への積層、スプリンクル塗布、スプレー塗布、層流塗布またはブラシでの積層により行われる、請求項 2 2 または 2 3 に記載の製造方法。

【請求項 2 5】

航空機または航空宇宙機の技術分野における、金属基板の耐食性、耐引掻き性および耐擦れ性、機械的強度、プローブ、着色および / または疎水性を向上させるための、請求項 1 または 2 に記載の構造体の使用。