

【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24年5月24日(2012.5.24)

【公表番号】特表2011-516727(P2011-516727A)

【公表日】平成23年5月26日(2011.5.26)

【年通号数】公開・登録公報2011-021

【出願番号】特願2011-502427(P2011-502427)

【国際特許分類】

C 23 C 26/00 (2006.01)

【F I】

C 23 C 26/00 C

【手続補正書】

【提出日】平成24年3月29日(2012.3.29)

【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】

次のものを含む構造体：

金属製素地、および

次の化学式の、金属アルコキシド型もしくは金属ハロゲン化物型の、好ましくは金属アルコキシド型の、またはアルキニル金属型の、1つ以上の加水分解性基を含む、少なくとも1つの分子状金属前駆物質からゾル・ゲル処理により準備される少なくとも1つのメソ構造層：

$M Z_n$ (1)

$L^m_x M Z_{n-m} x$ (2)

R'_x, M', Z_4-x (3) または

$Z_3 M' - R'' - M' Z_3$ (4)

ここに、化学式(1)、(2)、(3)および(4)において：

M は A_1 (III)、 C_e (III)、 C_e (IV)、 S_i (IV)、 Z_r (IV)、 S_n (IV)、 H_f (IV)、 N_b (V)、 V (V)、 T_a (V) またはレアアースを表し、括弧内の数値は原子 M の原子価である；

n は原子 M の原子価を表す；

x は 1 から $n-1$ の範囲内の整数である；

M' は S_i (IV) または S_n (IV) を表す；

x' は 1 から 3 の範囲内の整数である；

M または M' が S_n を表さない場合、それぞれの Z は互いに独立して、ハロゲン原子または $-OR$ 基を表し；

M または M' が S_n を表す場合、それぞれの Z は互いに独立して、ハロゲン原子または $-OR$ 基、またはアルキニル基 $-C-C-R''$ を表し、ここに R'' はアルキル基、好ましくは C_{1-10} のアルキル基、 C_{6-10} のアリール基または C_{7-16} のアルカリルもしくはアラルキル基を表す；

R はアルキル基、好ましくは1から4個の炭素原子を持つアルキル基を表す；

それぞれの R' は、互いに独立して、非加水分解性基でアルキル基、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ロキシ

(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そのアルキル基が直鎖状、分岐または環状のC₁₋₁₀アルキル基で、さらにアルコキシ基は1から10の炭素原子を持つ；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；(C₂₋₁₀アミノアルキル)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、から選択される；

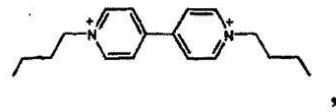
Lは単座または多座の、好ましくは多座の錯体生成配位子を表す；

mは配位子Lの水酸化指数を表す；および

R"は非加水分解性基を表し、アルキレン基、好ましくはC₁₋₁₂アルキレン基、アルキニレン基、好ましくはC₁₋₁₂アルキニレン基、N,N-ジ(C₂₋₁₀アルキレン)アミノ、ビス[N,N-ジ(C₂₋₁₀アルキレン)アミノ]、C₂₋₁₀メルカプトアルキレン、(C₂₋₁₀アルキレン)ポリスルフィド、特にC₂₋₄のアルケニレン、特にC₆₋₁₀のアリーレン、C₆₋₁₀のジ(C₂₋₁₀アルキレン)アリーレン、N,N'-ジ(C₂₋₁₀アルキレン)ウレイド、および次のような基：

- ・チオフェン型のもの、
- ・(ポリ)エーテルまたは(ポリ)チオエーテル型、アリファティックおよびアリーリックC₂₋₂₀、
- ・クラウンエーテル型のもの、
- ・オルガノシラン型のもの、
- ・C₁₋₁₈フルオロアルキレン型のもの、
- ・ビオロゲン型のもの

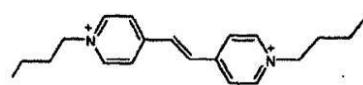
【化1】



または

- ・トランス-1,2-ビス(4-ピリジルプロピル)エテン型のもの

【化2】



から、次のものから選択される少なくとも1つのテキスチャリング剤の存在の下において選択される：

- ・原則的に少なくとも1つの金属酸化物をベースとするクラスターまたはナノ粒子の形の基本的ナノブロック、
- ・界面活性剤が陰イオンの場合は対イオンがNd³⁺、Pr³⁺、Co³⁺、Ce³⁺およびCe⁴⁺から、界面活性剤が陽イオンの場合はバナジウム酸塩、モリブデン酸塩および過マンガン酸塩の陰イオンから選択される、イオン両親媒性界面活性剤、および
- ・追加的に次のものを持つ両親媒性界面活性剤：
 - * 1つ以上の活性有機耐蝕性官能基、および/または
 - * 1つ以上の金属イオンの錯体形成基。

【請求項2】

前記基本的ナノブロックが2から100nmの範囲内の寸法のナノ粒子の形であることを特徴とする、請求項1に記載の構造体。

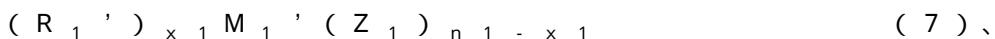
【請求項3】

前記基本的ナノブロックが本質的に少なくとも1つの金属酸化物をベースとしたもので、金属酸化物がアルミニウム、セリウムIIIおよびIV、シリコン、ジルコニウム、チタ

ンおよびスズの酸化物から選択されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の構造体。

【請求項 4】

前記基本的ナノブロックが、次の一般化学式を持つ少なくとも 1 つの金属アルコキシドまたは金属ハロゲン化物の前駆物質の制御された加水分解により得られることを特徴とする、請求項 1 から 3 の何れかに記載の構造体：



ここに、化学式 (5)、(6) および (7) において：

M_1 は $Al(III)$ 、 $Ce(III)$ 、 $Ce(IV)$ 、 $Si(IV)$ 、 $Zr(IV)$ 、 $Ti(IV)$ または $Sn(IV)$ を表し、括弧内の数値は金属原子の原子価であり、

M_1' は $Si(IV)$ または $Sn(IV)$ を表し、

n_1 は M_1 原子の原子価を表し、

x_1 は 1 から $n_1 - 1$ の範囲内の整数で、

x_1' は 1 から 3 の範囲内の整数で、

Z_1 はハロゲン原子または $-OR_1$ を表し；

R_1 はアルキル基を表し、1 から 4 の炭素原子を含むものが好ましく；

R_1' は非加水分解性基を表し、とりわけ C_{1-4} のアルキル基、特に C_{2-4} のアルケニル基、特に C_{2-4} のアルキニル基、特に C_{6-10} のアリール基、メタクリルまたはメタクリロキシ (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ここにそのアルキル基が直鎖状、枝分かれまたは環状の C_{1-10} でアルコキシ基が 1 から 10 の炭素原子を持つ、から選択される；

L_1 は単座または多座の錯化形成配位子で、多座が好ましく；および

m_1 は配位子 L_1 の水酸化指数を表す。

【請求項 5】

前記 L または前記 L_1 がカルボン酸、-ジケトン、-ケトエステル、-ケトアミド、-または - 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ことを特徴とする、請求項 1 から 4 の何れかに記載の構造体。

【請求項 6】

前記基本的ナノブロックの表面が基本的ナノブロック (NBB) 用機能化剤により機能化されていることを特徴とする、請求項 1 から 5 の何れかに記載の構造体。

【請求項 7】

前記 NBB 用機能化剤が 6 - アミノカプロン酸、2 - アミノエチルホスホン酸および 1 つ以上の金属錯体形成基を含む錯化剤から選択されることを特徴とする、請求項 6 に記載の構造体。

【請求項 8】

前記両親媒性界面活性剤の活性有機耐蝕官能基がベンゾトリアゾール、2 - メルカブトベンゾチアゾール、メルカブトベンゾイミダゾール、安息香酸ナトリウム、ニトロクロロベンゼン、クロラニル、8 - ヒドロキシキノリン、N - メチルピリジン、ピペリジン、ピペラジン、1, 2 - アミノエチルピリジン、N - 2 - アミノエチルピペラジン、N - メチルフェノチアジン、イミダゾールおよびピリジンから選択され、さらにこれらが 2 から 30 の酸化エチレンユニットを持つ基を介して直接的または間接的に、 C_{1-20} アルキル基に結合していることを特徴とする、請求項 1 から 7 の何れかに記載の構造体。

【請求項 9】

前記両親媒性界面活性剤の金属イオンの錯化基が $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 、 $=NH$ 、 $=OH$ 、 $-SH$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-PO_2H$ 、 $=O$ 、 $=S$ 、 $=N-$ 、 $-NH-$ から選択された 1 つ以上の官能基で置換された C_1 から C_6 の直鎖状または枝分かれした、または C_3 から C_6 の環状の飽和または不飽和の炭化水素基から選択され、これらの基は直接的または間接的に、2 から 30 の酸化エチレンユニットを介して C_{1-20} アル

キル基に結合されていることを特徴とする、請求項 1 から 8 の何れかに記載の構造体。

【請求項 1 0】

前記金属製素地がチタン、アルミニウムまたはこれらの合金、ステンレススチールまたはマグネシウム合金のものであることを特徴とする、請求項 1 から 9 の何れかに記載の構造体。

【請求項 1 1】

前記構造体がゾル-ゲル処理により製造された少なくとも 1 つの高密度層を含むことを特徴とする、請求項 1 から 10 の何れかに記載の構造体。

【請求項 1 2】

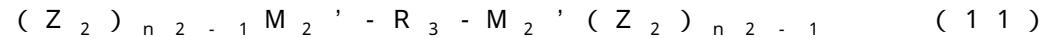
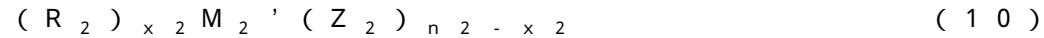
前記高密度層が請求項 3 から 7 の何れかで定義された基本的ナノブロック、および高分子または有機/無機のハイブリッドマトリックスを含むことを特徴とする、請求項 11 に記載の構造体。

【請求項 1 3】

前記マトリックスが、1 つ以上の金属アルコキシドが好ましいが、1 つ以上の金属アルコキシドまたは金属ハロゲン化物を、溶媒、および随意的に触媒の存在の下で重縮合して得られることを特徴とする、請求項 12 に記載の構造体。

【請求項 1 4】

前記金属アルコキシドまたは金属ハロゲン化物が次の一般化学式を持つものから選択されることを特徴とする、請求項 13 に記載の構造体：



ここに：

n_2 は金属原子 M_2 の原子価を表し、3、4 または 5 が好ましい；

x_2 は 1 から $n_2 - 1$ の範囲内の整数である；

M_2 は原子価 III、IV、V の金属原子を表す；

M_2' はシリコン原子を表す；

Z_2 はハロゲン原子、好ましくは C_{1-4} のアルコキシ基、特に C_{6-10} のアリールオキシ基、および C_{1-10} のアルキルカルボニル基、から選択された加水分解性基を表す；

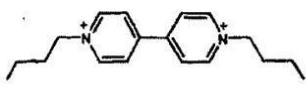
R_2 は非加水分解性の 1 価の基を表し、好ましくは C_{1-4} のアルキル基、特に C_{2-4} のアルケニル基、特に C_{2-4} のアルキニル基、特に C_{6-10} のアリール基、メタクリルおよびメタクリロキシ (C_{1-10} アルキル) 基、およびエポキシアルキルまたはエポキシアルコキシアルキル基でそのアルキル基が直鎖状、枝分かれまたは環状の C_{1-10} で、さらにアルコキシ基が 1 から 10 の炭素原子を持つもの、から選択される。

R_3 は非加水分解性の 2 価の基を表し、好ましくは C_{1-12} のアルキレン基、好ましくは C_{1-12} のアルキニレン、 N, N -ジ (C_{2-10} アルキレン) アミノ、ビス [N, N -ジ (C_{2-10} アルキレン) アミノ]、 C_{2-10} メルカプトアルキレン、(C_{2-10} アルキレン) ポリスルフィド、特に C_{2-4} のアルケニレン、特に C_{6-10} のアリーレン、 C_{6-10} のジ (C_{2-10} アルキレン) アリーレン、 N, N' -ジ (C_{2-10} アルキレン) ウレイドおよび次のような基から選択される：

- ・ チオフェン型のもの、
- ・ (ポリ)エーテルまたは(ポリ)チオエーテル型、アリファティックおよびアリーリック C_{2-20} 、
- ・ クラウンエーテル型のもの、
- ・ オルガノシラン型のもの、
- ・ C_{1-18} フルオロアルキレン型のもの、

・ ビオロゲン型の

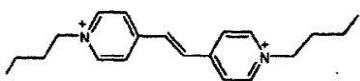
【化3】



のもの、または

・ トランス-1,2-ビス(4-ピリジルプロピル)エテン型の

【化4】



のもの、および

L_2 は多座が好ましいが、単座または多座の錯体形成配位子を表し、および

m_2 は配位子 L_2 の水酸化指数を表す。

【請求項15】

請求項1から14の何れかに定義された構造体を製造する方法で、次のものから成る工程を含むもの：

(a) 酸の存在の下で、水溶性媒体または水／揮発性溶媒、好ましくは水／アルコール、の中に、請求項1で定義した化学式(1)、(2)、(3)または(4)の少なくとも1つの分子状金属前駆物質、請求項1、8または9で定義した少なくとも1つの機能性テキスチャリング剤、および随意的に少なくとも1つの追加的な機能化剤、ならびに随意的にラテックスの存在の下で、加水分解・縮合によりゾル・ゲル材料を製造する、

(b) 工程(a)で得られた材料を金属製素地上に、例えばディップコートにより、堆積し、塗工済みまたは未塗工の素地上に、例えばスピンドルコート、散布、スプレー、層状塗布または刷毛塗りにより堆積する、

(c) 随意的に塗工された素地を熱的に、化学的にまたはUVにより、または3つの処理を組み合わせて処理し、緻密なネットワークに誘導する、および

(d) 随意的に(b)および(c)、または(a)から(c)の工程を繰り返す。

【請求項16】

航空学または航空宇宙産業分野において金属製素地の耐蝕性、ひっかきおよびかじりに対する耐性、機械的耐久性、プローブとしての用途、着色および/または疎水性特性を改善するための、請求項1から15の何れかに定義されたメソ構造体層の使用。