

【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 23C 26/00 (2006.01)

【FI】

C 23C 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：



ここに、化学式 (1)、(2)、(3) および (4) において：

M は Al (III)、Ce (III)、Ce (IV)、Si (IV)、Zr (IV)、Sn (IV)、Hf (IV)、Nb (V)、V (V)、Ta (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 Si (IV) または Sn (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 Sn 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 Sn 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<sub>1-10</sub> のアルキル基、C<sub>6-10</sub> のアリール基または C<sub>7-16</sub> 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<sub>1-4</sub> アルキル基；アルケニル基、特に C<sub>2-4</sub> アルケニル基；アルキニル基、特に C<sub>2-4</sub> アルキニル基；アリール基、特に C<sub>6-10</sub> 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；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  $C_{1-10}$  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； $C_{2-10}$  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、から選択される；

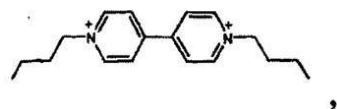
L は単座または多座の、好ましくは多座の錯体生成配位子を表す；

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  $C_{1-12}$  アルキレン基、アルキニレン基、好ましくは  $C_{1-12}$  アルキニレン基、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：

- ・ 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

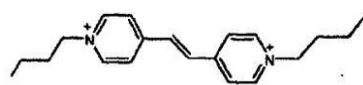
#### 【化 1】



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  $Nd^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ce^{3+}$  および  $Ce^{4+}$  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 100 nm 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。

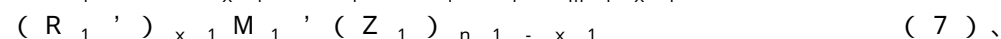
#### 【請求項 3】

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<sub>1</sub> 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 - アミノカブロン酸、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 -メルカプトベンゾチアゾール、メルカプ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 - アミノエチルピペリジン、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<sub>2</sub>、=NOH、-SH、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、-PO<sub>2</sub>H、=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 10】

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 11】

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 12】

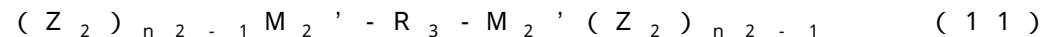
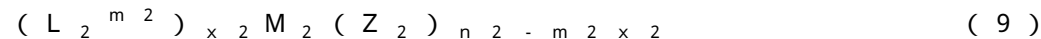
前記高密度層が請求項 3 から 7 の何れかで定義された基本的ナノブロック、および高分子または有機 / 無機のハイブリッドマトリックスを含むことを特徴とする、請求項 11 に記載の構造体。

【請求項 13】

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 14】

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；

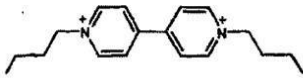
$R_2$  は非加水分解性の 1 価の基を表し、好ましくは  $C_{1-4}$  のアルキル基、特に  $C_{2-4}$  のアルケニル基、特に  $C_{2-4}$  のアルキニル基、特に  $C_{6-10}$  のアリール基、メタクリルおよびメタクリロキシ ( $C_{1-10}$  アルキル) 基、およびエポキシアルキルまたはエポキシアルコキシアルキル基でそのアルキル基が直鎖状、枝分かれまたは環状の  $C_{1-10}$  で、さらにアルコキシ基が 1 から 10 の炭素原子を持つもの、から選択される。

$R_3$  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  $C_{6-10}$  のアリールレン、 $C_{6-10}$  の ジ ( $C_{2-10}$  アルキレン) アリールレン、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

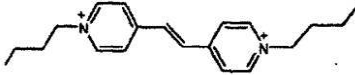
【化 3】



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 1 4 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、の中で、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で処理し、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 1 5 の何れかに定義されたメソ構造体層の使用。