

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-510090

(P2010-510090A)

(43) 公表日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B</b> 15/082 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 1 0 2 Z	4 D 0 7 5
<b>B 0 5 D</b> 7/24 (2006.01)	B 0 5 D 7/24 3 0 2 E	4 F 1 0 0

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2009-537201 (P2009-537201)	(71) 出願人	508124051
(86) (22) 出願日	平成19年11月14日 (2007.11.14)		アキュロン, インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成21年5月28日 (2009.5.28)		アメリカ合衆国 カリフォルニア 921
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/023964		21, サン ディエゴ, ソレント パ
(87) 国際公開番号	W02008/060582		レー ロード 11839
(87) 国際公開日	平成20年5月22日 (2008.5.22)	(74) 代理人	100078282
(31) 優先権主張番号	60/859,194		弁理士 山本 秀策
(32) 優先日	平成18年11月15日 (2006.11.15)	(74) 代理人	100062409
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 安村 高明
		(74) 代理人	100113413
			弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被膜された基材、有機フィルムおよび有機フィルムを基材に塗布する方法

## (57) 【要約】

プラスチック表面を有する基材およびそこに付着した有機金属フィルムであって、この金属が f 軌道に電子を有するか、または二オブである有機金属フィルムを含む被膜物が、開示される。また有機金属フィルムを基材に塗布するための方法およびこの有機金属フィルム自体が、開示される。上記有機金属フィルムは、高分子表面を含む種々の表面に良く付着し、そして疎水性の被膜のような後に塗布される被膜にもまたよく付着する。上記有機金属フィルムは、機能性被膜（例えば、疎水性、曇り止め、帯電防止、導電性など）のアンカーとして、または有機 / 有機界面、有機 / 無機界面で付着促進剤として（例えば、ポリイミド / ポリエステル界面で付着促進剤として）働き得る。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

a) 高分子基材、およびこの高分子基材表面に付着した、  
b) 金属が f 軌道に電子を有するか、またはニオブである有機金属フィルムを含む、被膜物。

**【請求項 2】**

請求項 1 に記載の被膜物であって、前記高分子が、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエポキシド、アクリル高分子および共重合体、ならびにポリシロキサンから選択される、被膜物。

**【請求項 3】**

請求項 1 に記載の被膜物であって、前記金属が L a、H f、T a および W から選択される、被膜物。

**【請求項 4】**

請求項 1 に記載の被膜物であって、前記有機金属フィルムが未反応のアルコキシド基およびヒドロキシル基を有する、被膜物。

**【請求項 5】**

請求項 1 に記載の被膜物であって、異なるフィルムが前記有機金属フィルム上に堆積される、被膜物。

**【請求項 6】**

請求項 5 に記載の被膜物であって、前記異なるフィルムが、前記有機金属フィルムの前記アルコキシド基および/またはヒドロキシル基と反応性である基を有する組成物から誘導される、被膜物。

**【請求項 7】**

請求項 6 に記載の被膜物であって、前記組成物が有機リン含有酸であり、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸（それらの誘導體も含む）から選択される、被膜物。

**【請求項 8】**

請求項 7 に記載の被膜物であって、前記有機リン含有酸またはその誘導體がフッ素化された物質である、被膜物。

**【請求項 9】**

請求項 1 に記載の被膜物であって、該被膜物がアイウェアである、被膜物。

**【請求項 10】**

請求項 1 に記載の被膜物であって、該被膜物が電気光学製品である、被膜物。

**【請求項 11】**

基材に有機金属被膜を堆積させる方法であって、  
(a) 該基材の表面上にフィルムを堆積させるために、該基材の表面を、金属が f 軌道に電子を有するか、またはニオブである金属アルコキシドと接触させる工程、  
(b) 該フィルムを、アルコキシドリガンドおよびヒドロキシルリガンドを有する高分子金属オキシドを形成するのに十分な条件に曝露する工程、  
を包含する、方法。

**【請求項 12】**

請求項 11 に記載の方法であって、前記フィルムが前記アルコキシド基の加水分解および自己縮合が生じる条件に曝露される、方法。

**【請求項 13】**

請求項 12 に記載の方法であって、前記フィルムが湿気を含む雰囲気中に曝露される、方法。

**【請求項 14】**

請求項 11 に記載の方法であって、前記金属が L a、H f、T a および W から選択される、方法。

**【請求項 15】**

請求項 11 に記載の方法であって、前記基材が金属、金属オキシド、半金属、高分子、

10

20

30

40

50

セラミックおよびガラスから選択される、方法。

【請求項 16】

請求項 11 に記載の方法であって、堆積より前の前記基材の表面が、オキシド基および/またはヒドロキシル基を有する、方法。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の方法であって、前記高分子金属オキシドが前記基材に共有結合される、方法。

【請求項 18】

請求項 17 に記載の方法であって、前記共有結合が、前記基材のオキシド基および/またはヒドロキシル基と、前記高分子金属オキシドに結合したアルコキシド基および/またはヒドロキシル基との反応を通して形成される、方法。

【請求項 19】

請求項 11 に記載の方法であって、前記高分子金属オキシドフィルムに異なるフィルムを塗布する、さらなる段階を含む、方法。

【請求項 20】

請求項 19 に記載の方法であって、前記異なるフィルムが有機リン含有酸から堆積される方法。

【請求項 21】

請求項 20 に記載の方法であって、前記有機リン含有酸がホスホン酸である、方法。

【請求項 22】

アルコキシドリガンドおよびヒドロキシルリガンドを有する高分子金属オキシドを含む有機金属フィルムであって、該金属が f 軌道に電子を有するか、またはニオブである、有機金属フィルム。

【請求項 23】

請求項 22 に記載の有機金属フィルムであって、前記金属が La、Hf、Ta および W から選択される、有機金属フィルム。

【請求項 24】

請求項 23 に記載の有機金属フィルムであって、該有機金属フィルム上に堆積された異なるフィルムを有する、有機金属フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願への相互参照)

本出願は 2006 年 11 月 15 日に提出された米国特許仮出願第 60/859,194 号に対して優先権を主張する。

【0002】

(発明の分野)

本発明は有機フィルムで被膜された高分子基材、有機フィルムおよび有機フィルムを基材に塗布する方法に関連する。

【背景技術】

【0003】

様々な基材上に自己集合したフィルムまたは層は、当該分野において周知である。これらのフィルムまたは層は、代表的に、基材表面上の対応する官能基 (functional group) に結合する官能基 (頭部基 (head group))、および層 (単数または複数) 中の隣接する分子または表面に対していくらかの相互引力を有する有機基を有する。上記自己集合したフィルムは、医療用途および電氣的用途のような、様々な適用において用いられる。医療における適用において、自己集合したフィルムは、チタン製整形外科インプラントとその周辺の身体組織との間の界面層を形成するのに用いられる。電氣的適用においては、自己集合したフィルムは、有機発光ダイオードに見られるもののような有機 - 無機界面を組み込むデバイスの性能の改善のために有用である。自己集合

10

20

30

40

50

した有機層の一例は、特許文献1に開示されており、チタン金属アルコキシドまたはジルコニウム金属アルコキシドのような有機化合物が、天然のオキシド表面を有する金属のような基材に塗布されている。このアルコキシド基は、オキシド基と反応し、しっかりとした表面結合を形成する。遊離の、すなわち未反応のアルコキシド基は、後に塗布される層中の酸基のような反応性の基との反応に利用できる。

【0004】

残念ながら、そのような有機金属被膜は、しばしば耐久性に乏しかったり、多数の基材、特にポリカーボネートおよびポリオキシシランのような高分子基材から容易に除去される。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第6,645,644号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

より良い耐久性、および様々な基材、特に高分子基材への付着性を有する遷移金属アルコキシド由来の有機金属被膜を提供することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0007】

20

本発明は、以下：

(a) 高分子基材、およびこの高分子基材表面に付着した、

(b) 金属がf軌道に電子を有するか、またはニオブである、有機金属フィルムを含む被膜物を提供する。

【0008】

上記有機金属フィルムは、高分子表面を含む種々の表面に良く付着し、そして疎水性の被膜のような後に塗布される被膜にもまたよく付着する。

【0009】

上記有機金属フィルムは、機能性被膜（例えば、疎水性、曇り止め、帯電防止、導電性など）のアンカーとして、または有機/有機界面、有機/無機界面で付着促進剤として（例えば、ポリイミド/ポリエステル界面で付着促進剤として）働き得る。

30

【0010】

本発明はまた、基材に有機金属被膜、または有機金属フィルムを堆積させる、以下を含む方法を提供する。

【0011】

(a) 表面上にフィルムを堆積させるために、上記基材の表面を、金属がf軌道に電子を有するか、またはニオブである金属アルコキシドと接触させること、

(b) 上記フィルムをアルコキシドおよびヒドロキシル基を有する高分子金属オキシドを形成するのに十分な条件に曝露させること。

【0012】

40

本発明はまた、アルコキシドおよびヒドロキシル基を有する高分子金属オキシドを含む有機金属フィルムであって、上記金属がf軌道に電子を有するか、またはニオブである、有機金属フィルムを提供する。

【発明を実施するための形態】

【0013】

(詳細な説明)

基材の例は、有機金属被膜に結合した官能基と反応する基を、それらの表面上に有するものである。そのような基の例は、オキシド基および/またはヒドロキシル基である。他の基の例は、カルボニル、カーボネートおよびアミドである。そのような基材の非限定的な例は、本質的にそのような基を表面に有するもの、あるいは環境への曝露またはプラズ

50

マ処理のような後の処理によってそのような基を形成するものである。周囲条件への曝露の際に、金属オキシド表面を形成する材料の例は、ステンレス鋼を含む鋼、鉄、ならびに周囲環境への曝露の際に非侵食性を有する金属、例えば、タンタル、チタン、チタン合金、アルミニウムおよびアルミニウム合金が挙げられる。周囲条件への曝露の際にオキシド層を有する材料の追加の例は、セラミック材料、例えば、窒化ケイ素である。また本発明の方法で適しているのは、オキシド被膜、例えば、半導体デバイスにおけるシックフィルムオキシド絶縁体 ( *thick film oxide insulator* ) が与えられた材料、ならびに酸化表面を有するよう誘導され得る材料、例えばヒ化ガリウム、窒化ガリウムおよび炭化ケイ素である。他の例は、ガラス基材に堆積された、インジウムスズオキシドのような導電性オキシドを含む。また、金属オキシドは、高分子基材の上に堆積され得、例えば、高分子基材上の「堆積された」金属オキシドは抗反射性を提供する。高分子基材の例は、ヒドロキシル基を有する1つ以上のモノマーから製造されるアクリル共重合体のような、OHまたはオキシド基を有するものである。また、添加されたシリカおよび/またはアルミナを有する有機高分子のような複合有機/無機高分子が、利用され得る。意外にも、前述の特許文献1におけるチタンおよびジルコニウム有機金属被膜のような、有機金属被膜にあまり付着しない特定の高分子は、本発明の有機金属被膜に良く付着することが見出された。そのような高分子の例は、芳香族および脂肪族ポリカーボネートを含むポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエポキシド、アクリル高分子およびアクリル共重合体 ( ヒドロキシル基のない ) ならびにポリシロキサンである。上記高分子は、高分子基材または異なる基材上の高分子被膜、例えば高分子表面被膜を有する金属または金属オキシド、および表面にポリシロキサンハードコート ( *hard coat* ) を有する眼用レンズのようなポリカーボネート基材の形態であり得る。

#### 【0014】

好ましくは、上記高分子の表面は、有機金属被膜の塗布の前に、例えば空気存在下でその高分子を大気中のプラズマ処理にさらすことによって、酸化される。

#### 【0015】

上記基材に塗布される有機金属フィルム、または有機金属被膜は、金属が元素周期表の第6周期 ( ランタニド系列 ) から選択される金属のようなf電子軌道に電子を有する、有機金属から誘導される。適切な金属の例は、La、Hf、Ta、およびWが挙げられるが、Taが好ましい。別の適切な金属の例は、ニオブである。この金属の有機部分は好ましくは、1~18個の炭素原子、好ましくはエトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド、ブトキシド、イソブトキシドおよびターシャリーブトキシドのような2~8個の炭素原子を有する、アルコキシドである。上記アルコキシドは、単一のエステル、およびそのエステルの重合体の形態であり得る。例えば、好ましい金属Taに関して、上記単一のエステルは、RがC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アルキルであるTa(OR)<sub>5</sub>である。エステルの重合体は、上で述べられたアルキルエステルの縮合によって得られ、代表的には、Rが上で定義された、およびxが正の整数である構造RO-[Ta(OR)<sub>3</sub>-O-]<sub>x</sub>Rを有する。アルコキシドのほかに、アセチルアセトナート ( *acetyl acetonate* ) のような他のリガンドが存在し得る。また、例えば塩化物、アセチルアセトナート、アルカノールアミン、およびラクタート ( *lactate* ) などのリガンドが存在し得る。

#### 【0016】

上記有機金属化合物は、希釈せず用いられ、そして化学蒸着法の技術により真空下で塗布されてもよいし、あるいは希釈剤中に溶解または分散されて、そして以下に記述した被膜技術により塗布されてもよい。適切な希釈剤の例は、メタノール、エタノールおよびプロパノールのようなアルコール、ヘキサン、イソオクタンおよびデカンのような脂肪族炭化水素、エーテル、(例えば、テトラヒドロフラン)、およびジエチルエーテルのようなジアルキルエーテルである。

#### 【0017】

また、アジュバント物質が有機金属組成物中に存在し得る。例は、立体的に込み入ったアルコールおよび酸のような安定剤、界面活性剤および帯電防止剤である。上記アジュバ

ントが存在する場合、組成物の不揮発性内容物に対して、30重量%までの量で存在する。

【0018】

上記組成物中の有機金属化合物の濃度は特に重大ではないが、通常少なくとも0.01ミリモル濃度、代表的には、0.01~100ミリモル濃度、そしてさらに代表的には、0.1~50ミリモル濃度である。

【0019】

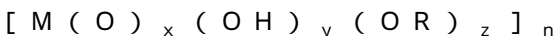
上記有機金属処理組成物は、すべての成分を低剪断混合 (low shear mix) で同時に混合するか、または数段階かけて成分を合わせるにより入手し得る。上記有機金属化合物は湿気と反応性であり、湿気が希釈剤またはアジュバント物質に入らないように、そして混合が実質的に無水雰囲気で行われるように注意すべきである。

10

【0020】

上記有機金属組成物は、フィルムを形成するために、浸漬のような流動浸漬法 (immersion coating)、ロール塗り、吹き付け、またはワイピング (wiping) のような慣習的な方法によって、基材表面に塗布され得る。上記希釈剤は蒸発させることが可能である。このことは、50~200に加熱するか、または20~25である周囲温度への単純な曝露により達成され得る。生じるフィルムは、未反応のアルコキシドおよびヒドロキシル基を有する多層形態の高分子金属オキシドの形態であると考  
えられている。このことは、アルコキシドの加水分解および自己縮合が生じる条件下で、  
上記フィルムを堆積させることにより達成される。これらの反応は、上記フィルムに凝集  
力を提供する、形成された高分子被膜をもたらす。これらの反応が起こるための必要な条  
件は、水存在下、例えば湿気を含む雰囲気中で、フィルムを堆積させることである。上記  
生じるフィルムは、後の反応および上層 (overlayer) の物質との可能な共有結  
合のための、いくらかの未反応のアルコキシド基および/またはヒドロキシル基を有する  
。しかしながら、容易に共反応性の基について、周囲温度 (すなわち、20) が十分で  
あり得る。どのような理論にも束縛されることを意図しないが、上記高分子金属オキシド  
は以下：

20



構造であると考えられている。

ここで、Mが本発明の金属であり、Rが1~30個の炭素原子を有するアルキル基であり  
; Mの原子価Vがx+y+zであり; xが少なくとも1であり、yが少なくとも1であり  
、zが少なくとも1であり; x=V-y-zであり; y=V-x-zであり; z=V-x  
-yであり; nが2~1000のように、2より大きい。

30

【0021】

光学的な用途に関しては、上記生じるフィルムは、代表的には、5~100ナノメートルの厚みを有する。他の用途に関しては、より厚いフィルムが用いられ得る。有機金属化合物が希釈せず用いられ、そして湿気の無い中で化学蒸着法の技術により塗布されるとき、薄い金属アルコキシドフィルムが形成されると考えられている。重合は、いずれかでも起こる場合には最小限にされ、上記フィルムは、単層形状になり得る。上記有機金属化合物が上に記述したような加水分解および自己縮合条件に供される場合は、より厚いフィルムが形成される。

40

【0022】

本発明のプロセスは、連続あるいは不連続の、すなわち上記基材表面上でパターンとなっているフィルムまたは層を提供するために用いられ得る。非限定的な例としては、上記基材の表面上に上記組成物を予め決められていた範囲に吹き付けること (例えばインクジェットプリントまたは孔版印刷 (stenciling) によるもの) が挙げられる。他の方法は、被膜液をパターンで基材上に、刻印すること (stamping)、石版印刷すること、およびグラビア印刷することを含む印刷技術を適応させることによって、提供され得る。

【0023】

50

上述のように、上層または別のフィルムは、上記有機金属フィルムへ塗布され得る。そのような上層の物質は、好ましくは、ヒドロキシ基または酸基あるいはそれらの誘導体のような上記アルコキシドおよび/またはヒドロキシ基と反応性である基を有する。

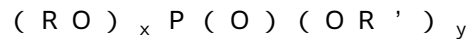
【0024】

好ましくは、上記上層は有機酸またはその誘導体である。この酸はカルボン酸、スルホン酸、あるいはリン酸（オルトリン酸）、ホスホン酸、またはホスフィン酸のようなリン含有酸（phosphorus acid）であり得る。酸の誘導体は、酸塩、酸エステルおよび酸錯体のような酸として同様に働く官能基を意味する。上記酸の有機基は、モノマー、オリゴマーまたはポリマーであり得る。例えば、上記有機酸は、モノマーのオルトリン酸、ホスホン酸、またはホスフィン酸であり得る。

10

【0025】

モノマーのリン酸の例は、以下の構造を有する化合物または以下の構造を有する化合物の混合物であり：



ここで、 $x$  は 1 ~ 2 であり、 $y$  は 1 ~ 2 であり、そして  $x + y = 3$  であり、 $R$  は総数 1 ~ 30 個、好ましくは 6 ~ 18 個の炭素を有する基であり、ここで  $R'$  は H、アルカリ金属（例えば、ナトリウムまたはカリウム）のような金属、1 ~ 50 個の炭素、好ましくはメチルまたはエチルのような 1 ~ 4 個の炭素を有する置換アルキルを含むアルキル、6 ~ 50 個の炭素を有する置換アリールを含むアリールである；好ましくは、 $R'$  の部分は H である。上記リン酸の有機成分（ $R$ ）は、不飽和炭素鎖（例えば、オレフィン）を含む脂肪族化合物（例えば、2 ~ 20 個、好ましくは 6 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキル）であり得るか、あるいはアリールまたはアリールで置換された部分であり得る。

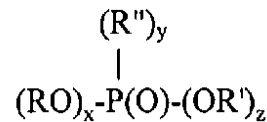
20

【0026】

モノマーのホスホン酸の例は、以下の式を有する化合物または以下の式を有する化合物の混合物であり：

【0027】

【化1】



30

ここで、 $x$  は 0 ~ 1 であり、 $y$  は 1 であり、 $z$  は 1 ~ 2 であり、そして  $x + y + z$  は 3 である。好ましくは、 $R$  および  $R''$  は各々独立して、総数 1 ~ 30 個、好ましくは 6 ~ 18 個の炭素を有する基である。 $R'$  は H、アルカリ金属（例えば、ナトリウムまたはカリウム）のような金属、またはアミンまたは 1 ~ 50 個の炭素原子を有する置換アルキルを含むアルキル、好ましくはメチルまたはエチルのような 1 ~ 4 個の炭素を有する低級アルキル、あるいは 6 ~ 50 個の炭素を有する置換アリールを含むアリールである。好ましくは、少なくとも  $R'$  の部分は H である。上記ホスホン酸の有機成分（ $R$  および  $R''$ ）は、不飽和炭素鎖（例えば、オレフィン）を含む脂肪族化合物（例えば、2 ~ 20 個、好ましくは 6 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキル）であり得るか、あるいはアリールまたはアリールで置換された部分であり得る。

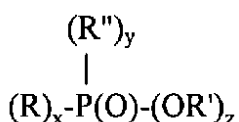
40

【0028】

モノマーのホスフィン酸の例は、以下の式を有する化合物または以下の式を有する化合物の混合物であり：

【0029】

【化2】



50

ここで、 $x$  は 0 ~ 2 であり、 $y$  は 0 ~ 2 であり、 $z$  は 1 であり、そして  $x + y + z$  は 3 である。好ましくは、 $R$  および  $R'$  は各々独立して、総数 1 ~ 30 個、好ましくは 6 ~ 18 個の炭素を有する基である。 $R'$  は H、アルカリ金属（例えば、ナトリウムまたはカリウム）のような金属、またはアミンまたは 1 ~ 50 個の炭素原子を有する置換アルキルを含むアルキル、好ましくはメチルまたはエチルのような 1 ~ 4 個の炭素を有する低級アルキル、あるいは 6 ~ 50 個の炭素を有する置換アリールを含むアリールである。好ましくは、 $R'$  の部分は H である。上記ホスフィン酸の有機成分 ( $R$ 、 $R'$ ) は、不飽和炭素鎖（例えば、オレフィン）を含む脂肪族化合物（例えば、2 ~ 20 個、好ましくは 6 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキル）であり得るか、あるいはアリールまたはアリールで置換された部分であり得る。

10

## 【0030】

$R$  および  $R'$  を含み得る有機基の例としては、長鎖および短鎖の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、および置換脂肪族炭化水素ならびに置換芳香族炭化水素が挙げられる。置換基の例はカルボン酸のようなカルボキシル、ヒドロキシル、アミノ、イミノ、アミド、チオ、シアノ、およびフルオロが挙げられる。

## 【0031】

上記有機リン含有酸 (organophosphorous acid) の代表例は、以下のとおりである：アミノトリスメチレンホスホン酸、アミノベンジルホスホン酸、3-アミノプロピルホスホン酸、O-アミノフェニルホスホン酸、4-メトキシフェニルホスホン酸、アミノフェニルホスホン酸、アミノホスホノ酪酸 (aminophosphonobutyric acid)、アミノプロピルホスホン酸、ベンズヒドリルホスホン酸 (benzhydrylphosphonic acid)、ベンジルホスホン酸、ブチルホスホン酸、カルボキシエチルホスホン酸、ジフェニルホスフィン酸、ドデシルホスホン酸、エチリデンジホスホン酸 (ethylidenediphosphonic acid)、ヘプタデシルホスホン酸、メチルベンジルホスホン酸、ナフチルメチルホスホン酸、オクタデシルホスホン酸、オクチルホスホン酸、ペンチルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、フェニルホスホン酸、ビス-(ペルフルオロヘプチル)ホスフィン酸、ペルフルオロヘキシルホスホン酸、スチレンホスホン酸、ドデシルビス-1, 12-ホスホン酸、ポリ(ヘキサフルオロプロピル)ホスホン酸。

20

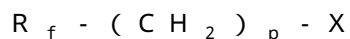
## 【0032】

モノマーの上記有機リン含有酸 (organophosphorous acid) に加えて、各々のモノマーの酸の自己縮合から生じるオリゴマーの、またはポリマーの有機リン含有酸 (organophosphorous acid) が用いられ得る。

30

## 【0033】

上記上層に疎水性の性質を提供するために、上記有機酸またはその誘導体は、好ましくはフッ素化物質、代表的に 2000 未満の数平均分子量を有する過フッ素化オリゴマーである。過フッ素化物質は、下記の構造を有する過フッ素化炭化水素であり得る：



ここで、 $R_f$  は過フッ素化アルキル基または過フッ素化アルキレンエーテル基であり、そして  $p$  は 2 ~ 4、好ましくは 2 である。

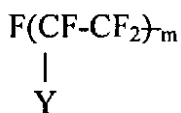
40

## 【0034】

ペルフルオロアルキル基の例は、下記の構造を有するものであり：

## 【0035】

## 【化3】



ここで、 $Y$  は F または  $C_n F_{2n+1}$  であり； $m$  は 4 ~ 20 であり、そして  $n$  は 1 ~ 6 である。

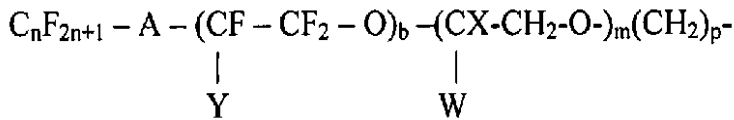
50

【 0 0 3 6 】

ペルフルオロアルキレンエーテル基の例は、以下の構造を有するものであり：

【 0 0 3 7 】

【 化 4 】



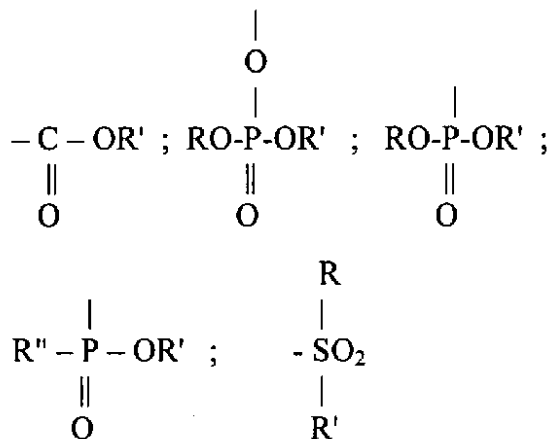
ここで、Aは酸素基または化学結合であり；nは1～6であり；YはFまたは $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ であり；WはH、F、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ または $\text{C}_n\text{F}_{2n}$ であり；bは2～10であり、mは0～6であり、そしてpは0～18である。 10

【 0 0 3 8 】

Xは酸基または酸誘導体である。好ましくは、Xは：

【 0 0 3 9 】

【 化 5 】



20

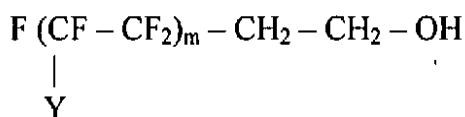
であり、ここでRおよびR'は200個まで、例えば1～30個および6～20個の炭素を有する炭化水素基または置換炭化水素基であり、Rはまた上で述べられたペルフルオロアルキル基を含み得、そしてR'はH、ナトリウムまたはカリウムのような金属、またはアミンまたは脂肪族の基（例えば、1～50個の炭素を有する置換アルキルを含むアルキル、好ましくはメチルまたはエチルのような1～4個の炭素を有する低級アルキル）、あるいは6～50個の炭素を有する置換アリールを含むアリールである。 30

【 0 0 4 0 】

フッ素化物質の例は、以下の構造を有するアルコールのような過フッ素化されたアルコールのエステルであり：

【 0 0 4 1 】

【 化 6 】



40

ここで、YはFまたは $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ であり；mは4～20であり、そしてnは1～6である。

【 0 0 4 2 】

適切なエステルの例は、そのようなアルコールのステアリン酸エステルおよびクエン酸エステルである。そのような物質は、商標ZONYL FTSおよびZONYL TBCのもとにE. I. du Pont de Nemours and Companyから入手可能である。 50

## 【0043】

上記基材表面上への塗布のために、上記上層の物質は液体希釈剤に溶解される。この上層の物質の濃度は、代表的には希薄（例えば、固体の上層の物質に対して重量/体積ベースで10パーセント以下、そして油および液体の上層の物質に対して体積/体積ベースで10パーセント、そして好ましくは、0.01~1.0パーセントの範囲内である）である。この百分率は溶液の総重量または総体積に基づいている。

## 【0044】

適切な希釈剤の例は、ヘキサン、イソオクタンおよびトルエンのような炭化水素；メチルエチルケトンのようなケトン；メタノールおよびエタノールのようなアルコール；テトラヒドロフランのようなエーテルである。3M Innovative Products 10  
によって提供される、ノナフルオロブチルメチルエーテルのようなフッ素化溶媒およびHFE-7100として入手可能であるフッ素化溶媒、ならびに商標GALDENのもとにSolvay Solexisによって提供される過フッ素化エーテルが、上記フッ素化物質との使用に好ましい。このフッ素化溶媒は、上述の他の溶媒との混合物で用いられ得る。上記フッ素化溶媒または希釈剤はフィルム形成要素ではないが、上記フッ素化化合物はフィルム形成要素であるという点で、このフッ素化溶媒または希釈剤は上記フッ素化物質と異なる。好ましくは、希釈剤の蒸気圧は高く、このことが室温（20~25）での急速な蒸発を可能にする。上記上層の物質は、この上層の物質を希釈剤に加える際に、容易に溶解され得る。

## 【0045】

上記上層の物質の溶液は、浸漬、ロール塗り、吹き付け、またはワイピングによって、光学製品（optical article）の表面に塗布され得る。この上層の物質の塗布後、蒸発の間ワイピング有りまたはワイピング無しで、好ましくは周囲温度で、または任意に熱の利用によって、上記希釈剤を蒸発させることが可能となる。 20

## 【0046】

生じる層は、代表的には薄く、約10~100ナノメートルまたはそれ未満の厚みを有する。上記フッ素化された上層は疎水性であり、70°より大きく、代表的には75~130°の水接触角を有する。この水接触角は、TANTEC contact angle meter Model CAM-MICROのような接触角測角器を用いて測定され得る。 30

## 【実施例】

## 【0047】

下記の実施例は、本発明に従う種々の被膜物およびそれらの調製法を示す。指示が無い限り、すべての部は重量によるものである。

## 【0048】

## （実施例1）

イソプロパノール中タンタルイソプロポキシドの0.25%溶液1ミリリットルを、ティッシュペーパー（Kimberly Clark製の「Kimwipe」）上に分散し、ポリシロキサンベースのハードコートを有するポリカーボネートレンズに5秒間すり込んだ。次いで、5% HFE-7100（3M Innovative Products 40）、94% Soltrol-10（CP Chem）および1% オレンジオイル香料（Citrus and Allied）中ポリ（ヘキサフルオロプロピレンオキシド）-モノホスホン酸（p(HFPO)PA）の0.2%溶液1ミリリットルを、上記タンタルアルコキシドで被膜されたレンズ表面に吹きつけた。30秒の期間の後に、このフルオロポリマー被膜がタンタルアルコキシドと反応したので、溶媒層はレンズ表面から分かれ始めた。次いで、任意の明らかに残っている被膜または溶媒を、極細繊維の布（Hilco Optiwipe）を用いて、優しくこの表面からふき取った。最初に、そして極細繊維の布（Hilco Optiwipe）を用い150g/cm<sup>2</sup>でその表面を磨耗した後、水接触角（WCA）測定を行った（表1）。

## 【0049】

10

20

30

40

50

上記有機タンタル被膜が、磨耗後になお活性であることを示すために、上記 p ( H F P O ) P A 被膜を再塗布し、W C A が増加して最初のレベルに戻った ( 表 1 ) 。

【 0 0 5 0 】

( 実施例 2 ( 比較 ) )

イソプロパノール中アルミニウムイソプロポキシドの 0 . 2 5 % 溶液 1 ミリリットルを、ティッシュペーパー ( K i m b e r l y C l a r k 製の「 K i m w i p e 」) 上に分散し、ポリシロキサンベースのハードコートを有するポリカーボネートレンズに 5 秒間すり込んだ。次いで、5 % H F E - 7 1 0 0 ( 3 M I n n o v a t i v e P r o d u c t s )、9 4 % エタノール ( U n i v a r ) および 1 % オレンジオイル香料 ( C i t r u s a n d A l l i e d ) 中ポリ ( ヘキサフルオロプロピレンオキシド ) - モノホスホン酸の 0 . 2 % 溶液 1 ミリリットルを、上記アルミニウムアルコキシドで被膜されたレンズ表面に吹きつけた。3 0 秒の期間の後に、このフルオロポリマー被膜がアルミニウムアルコキシド層と反応したので、溶媒層はレンズ表面から分かれ始めた。次いで、任意の明らかに残っている被膜または溶媒を、極細繊維の布 ( H i l c o O p t i w i p e ) を用いて、優しくこの表面からふき取った。最初に、そして極細繊維の布 ( H i l c o O p t i w i p e ) を用い 1 5 0 g / c m <sup>2</sup> でその表面を磨耗した後に、水接触角測定を行った ( 表 1 ) 。

10

【 0 0 5 1 】

上記有機アルミニウム被膜が、磨耗後に不活性であることを示すために、上記 p ( H F P O ) P A 被膜を再塗布し、W C A は増加しなかった ( 表 1 ) 。

20

【 0 0 5 2 】

( 実施例 3 ( 比較 ) )

イソプロパノール中ジルコニウムプロポキシドの 0 . 2 5 % 溶液 1 ミリリットルを、ティッシュペーパー ( K i m b e r l y C l a r k 製の「 K i m w i p e 」) 上に分散し、ポリシロキサンベースのハードコートを有するポリカーボネートレンズに 5 秒間すり込んだ。次いで、5 % H F E - 7 1 0 0 ( 3 M I n n o v a t i v e P r o d u c t s )、9 4 % エタノール ( U n i v a r ) および 1 % オレンジオイル香料 ( C i t r u s a n d A l l i e d ) 中ポリ ( ヘキサフルオロプロピレンオキシド ) - モノホスホン酸の 0 . 2 % 溶液 1 ミリリットルを、上記ジルコニウムアルコキシドで被膜されたレンズ表面に吹きつけた。3 0 秒の期間の後に、このフルオロポリマー被膜がジルコニウムアルコキシド層と反応したので、溶媒層はレンズ表面から分かれ始めた。次いで、任意の明らかに残っている被膜または溶媒を、極細繊維の布 ( H i l c o O p t i w i p e ) を用いて、優しくこの表面からふき取った。最初に、そして極細繊維の布 ( H i l c o O p t i w i p e ) を用い 1 5 0 g / c m <sup>2</sup> でその表面を磨耗した後に、水接触角測定を行った ( 表 1 ) 。

30

【 0 0 5 3 】

上記有機ジルコニウム被膜が、磨耗後に不活性であることを示すために、上記 p ( H F P O ) P A 被膜を再塗布し、W C A は増加しなかった ( 表 1 ) 。

【 0 0 5 4 】

( 実施例 4 ( 比較 ) )

イソプロパノール中チタン n - ブトキシドの 0 . 5 % 溶液 1 ミリリットルを、ティッシュペーパー ( K i m b e r l y C l a r k 製の「 K i m w i p e 」) 上に分散し、ポリシロキサンベースのハードコートを有するポリカーボネートレンズに 5 秒間すり込んだ。次いで、5 % H F E - 7 1 0 0 ( 3 M I n n o v a t i v e P r o d u c t s )、9 4 % エタノール ( U n i v a r ) および 1 % オレンジオイル香料 ( C i t r u s a n d A l l i e d ) 中ポリ ( ヘキサフルオロプロピレンオキシド ) - モノホスホン酸の 0 . 2 % 溶液 1 ミリリットルを、上記チタンアルコキシドで被膜されたレンズ表面に吹きつけた。3 0 秒の期間の後に、このフルオロポリマー被膜がチタンアルコキシド層と反応したので、溶媒層はレンズ表面から分かれ始めた。次いで、任意の明らかに残っている被膜または溶媒を、極細繊維の布 ( H i l c o O p t i w i p e ) を用いて、優しくこの表面

40

50

からふき取った。最初に、そして極細繊維の布 (Hilco Optiwipe) を用い  $150 \text{ g/cm}^2$  でその表面を磨耗した後に、水接触角測定を行った (表 1)。

【0055】

上記有機チタン被膜が、磨耗後に不活性であることを示すために、上記 p(HFPO) PA 被膜を再塗布し、WCA は増加しなかった (表 1)。

【0056】

(実施例 5 (比較))

この実施例では、有機金属を被膜する段階を用いなかった。5% HFE-7100 (3M Innovative Products)、94% エタノール (Univar) および 1% オレンジオイル香料 (Citrus and Allied) 中ポリ (ヘキサフルオロプロピレンオキシド) - モノホスホン酸の 0.2% 溶液 1 ミリリットルを、ポリシロキサンベースのハードコートを有するポリカーボネートレンズに吹きつけた。溶媒を蒸発させ (30 秒)、次いで、任意の明らかに残っている被膜または溶媒を、極細繊維の布 (Hilco Optiwipe) を用いて、優しくこの表面からふき取った。最初に、そして極細繊維の布 (Hilco Optiwipe) を用い  $150 \text{ g/cm}^2$  でその表面を磨耗した後に、水接触角測定を行った (表 1)。

【0057】

【表 1】

表 1

実施例	被膜	初期 WCA <sup>1</sup>	摩耗試験 <sup>2</sup>					再塗布
			10 サイクル	30 サイクル	50 サイクル	100 サイクル	250 サイクル	
1	p(HFPO)PA	110	109	106	104	102	100	110
2	p(HFPO)PA	107	105	97	90	N/A	N/A	87
3	p(HFPO)PA	112	106	97	90	N/A	N/A	85
4	p(HFPO)PA	113	110	100	90	N/A	N/A	85
5	p(HFPO)PA	85	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

<sup>1</sup> 接触角測角器 TANTEC Contact Angle Meter、Mode 1 CAM-MICRO を用いて測定した水接触角。

【0058】

<sup>2</sup> 極細繊維の布を用い、約  $150 \text{ g/cm}^2$  の圧力で前後に擦ること (1 サイクル) によって、摩耗試験を行った。

【手続補正書】

【提出日】平成 21 年 5 月 28 日 (2009.5.28)

【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】

a) 高分子基材、およびこの高分子基材表面に付着した、

b) 金属が f 軌道に電子を有し、かつ元素周期表の第 6 周期から選択される、有機金属フィルム

を含む、被膜物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の被膜物であって、前記高分子が、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエポキシド、アクリル高分子および共重合体、ならびにポリシロキサ

ンから選択される、被膜物。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の被膜物であって、前記金属が La、Hf、Ta および W から選択される、被膜物。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の被膜物であって、前記有機金属フィルムが未反応のアルコキシド基およびヒドロキシル基を有する、被膜物。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の被膜物であって、異なるフィルムが前記有機金属フィルム上に堆積される、被膜物。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の被膜物であって、前記異なるフィルムが、前記有機金属フィルムの前記アルコキシド基および/またはヒドロキシル基と反応性である基を有する組成物から誘導される、被膜物。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の被膜物であって、前記組成物が有機リン含有酸であり、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸（それらの誘導体も含む）から選択される、被膜物。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の被膜物であって、前記有機リン含有酸またはその誘導体がフッ素化された物質である、被膜物。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の被膜物であって、該被膜物がアイウェアである、被膜物。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の被膜物であって、該被膜物が電気光学製品である、被膜物。

【請求項 11】

基材に有機金属被膜を堆積させる方法であって、

(a) 該基材の表面上にフィルムを堆積させるために、該基材の表面を、金属が f 軌道に電子を有し、元素周期表の第 6 周期から選択される金属アルコキシドと接触させる工程

、

(b) 該フィルムを、アルコキシドリガンドおよびヒドロキシルリガンドを有する高分子金属オキシドを形成するのに十分な条件に曝露する工程、

を包含する、方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の方法であって、前記フィルムが前記アルコキシド基の加水分解および自己縮合が生じる条件に曝露される、方法。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の方法であって、前記フィルムが湿気を含む雰囲気<sup>1</sup>に曝露される、方法。

【請求項 14】

請求項 11 に記載の方法であって、前記金属が La、Hf、Ta および W から選択される、方法。

【請求項 15】

請求項 11 に記載の方法であって、前記基材が金属、金属オキシド、半金属、高分子、セラミックおよびガラスから選択される、方法。

【請求項 16】

請求項 11 に記載の方法であって、堆積より前の前記基材の表面が、オキシド基および/またはヒドロキシル基を有する、方法。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の方法であって、前記高分子金属オキシドが前記基材に共有結合される、方法。

## 【請求項 18】

請求項 17 に記載の方法であって、前記共有結合が、前記基材のオキシド基および/またはヒドロキシル基と、前記高分子金属オキシドに結合したアルコキシド基および/またはヒドロキシル基との反応を通して形成される、方法。

## 【請求項 19】

請求項 11 に記載の方法であって、前記高分子金属オキシドフィルムに異なるフィルムを塗布する、さらなる段階を含む、方法。

## 【請求項 20】

請求項 19 に記載の方法であって、前記異なるフィルムが有機リン含有酸から堆積される方法。

## 【請求項 21】

請求項 20 に記載の方法であって、前記有機リン含有酸がホスホン酸である、方法。

## 【請求項 22】

アルコキシドリガンドおよびヒドロキシルリガンドを有する高分子金属オキシドを含む有機金属フィルムであって、該金属が f 軌道に電子を有し、元素周期表の第 6 周期から選択される、有機金属フィルム。

## 【請求項 23】

請求項 22 に記載の有機金属フィルムであって、前記金属が La、Hf、Ta および W から選択される、有機金属フィルム。

## 【請求項 24】

請求項 23 に記載の有機金属フィルムであって、該有機金属フィルム上に堆積された異なるフィルムを有する、有機金属フィルム。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本発明はまた、アルコキシドおよびヒドロキシル基を有する高分子金属オキシドを含む有機金属フィルムであって、上記金属が f 軌道に電子を有するか、またはニオブである、有機金属フィルムを提供する。

本発明は、例えば、以下の項目を提供する。

(項目 1)

a) 高分子基材、およびこの高分子基材表面に付着した、

b) 金属が f 軌道に電子を有するか、またはニオブである有機金属フィルムを含む、被膜物。

(項目 2)

項目 1 に記載の被膜物であって、上記高分子が、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエポキシド、アクリル高分子および共重合体、ならびにポリシロキサンから選択される、被膜物。

(項目 3)

項目 1 に記載の被膜物であって、上記金属が La、Hf、Ta および W から選択される、被膜物。

(項目 4)

項目 1 に記載の被膜物であって、上記有機金属フィルムが未反応のアルコキシド基およびヒドロキシル基を有する、被膜物。

(項目 5)

項目 1 に記載の被膜物であって、異なるフィルムが上記有機金属フィルム上に堆積される、被膜物。

(項目6)

項目5に記載の被膜物であって、上記異なるフィルムが、上記有機金属フィルムの上記アルコキシド基および/またはヒドロキシル基と反応性である基を有する組成物から誘導される、被膜物。

(項目7)

項目6に記載の被膜物であって、上記組成物が有機リン含有酸であり、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸(それらの誘導體も含む)から選択される、被膜物。

(項目8)

項目7に記載の被膜物であって、上記有機リン含有酸またはその誘導體がフッ素化された物質である、被膜物。

(項目9)

項目1に記載の被膜物であって、その被膜物がアイウェアである、被膜物。

(項目10)

項目1に記載の被膜物であって、その被膜物が電気光学製品である、被膜物。

(項目11)

基材に有機金属被膜を堆積させる方法であって、

(a)その基材の表面上にフィルムを堆積させるために、その基材の表面を、金属がf軌道に電子を有するか、またはニオブである金属アルコキシドと接触させる工程、

(b)そのフィルムを、アルコキシドリガンドおよびヒドロキシルリガンドを有する高分子金属オキシドを形成するのに十分な条件に曝露する工程、  
を包含する、方法。

(項目12)

項目11に記載の方法であって、上記フィルムが上記アルコキシド基の加水分解および自己縮合が生じる条件に曝露される、方法。

(項目13)

項目12に記載の方法であって、上記フィルムが湿気を含む雰囲気<sup>o</sup>に曝露される、方法

(項目14)

項目11に記載の方法であって、上記金属がLa、Hf、TaおよびWから選択される、方法。

(項目15)

項目11に記載の方法であって、上記基材が金属、金属オキシド、半金属、高分子、セラミックおよびガラスから選択される、方法。

(項目16)

項目11に記載の方法であって、堆積より前の上記基材の表面が、オキシド基および/またはヒドロキシル基を有する、方法。

(項目17)

項目16に記載の方法であって、上記高分子金属オキシドが上記基材に共有結合される、方法。

(項目18)

項目17に記載の方法であって、上記共有結合が、上記基材のオキシド基および/またはヒドロキシル基と、上記高分子金属オキシドに結合したアルコキシド基および/またはヒドロキシル基との反応を通して形成される、方法。

(項目19)

項目11に記載の方法であって、上記高分子金属オキシドフィルムに異なるフィルムを塗布する、さらなる段階を含む、方法。

(項目20)

項目19に記載の方法であって、上記異なるフィルムが有機リン含有酸から堆積される方法。

(項目21)

項目 2 0 に記載の方法であって、上記有機リン含有酸がホスホン酸である、方法。

( 項目 2 2 )

アルコキシドリガンドおよびヒドロキシルリガンドを有する高分子金属オキシドを含む有機金属フィルムであって、その金属が f 軌道に電子を有するか、またはニオブである、有機金属フィルム。

( 項目 2 3 )

項目 2 2 に記載の有機金属フィルムであって、上記金属が L a、H f、T a および W から選択される、有機金属フィルム。

( 項目 2 4 )

項目 2 3 に記載の有機金属フィルムであって、その有機金属フィルム上に堆積された異なるフィルムを有する、有機金属フィルム。

**【 発明を実施するための形態 】**

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2007/023964
---

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B05D7/02 C08J7/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B05D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004 026986 A (KOBE STEEL LTD) 29 January 2004 (2004-01-29) the whole document -& DATABASE WPI Week 200429 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-308331 XP002478209 & JP 2004 026986 A (KOBE STEEL LTD) 29 January 2004 (2004-01-29) abstract	1-24
A	WO 2005/014742 A (LEIBNIZ INST FUER NEUE MATERIA [DE]; CANON KK [JP]; SCHMIDT HELMUT [DE] 17 February 2005 (2005-02-17) page 11, line 31 ----- -/-	1-24
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
6 April 2009	15/04/2009	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Brothier, J	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/US2007/023964

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/058913 A (ELAM T LTD [GB]; KATHIRGAMANATHAN POOPATHY [GB]; PRICE RICHARD [GB]; G) 15 July 2004 (2004-07-15) page 22, line 12 - line 17 page 2, line 24 - line 25; claims 3,6,10	1-24

International Application No. PCT/US2007/023964

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: 1-24(partially)

The present claims 1, 11 relates to an extremely large number of possible products and methods. Support and disclosure in the sense of Article 6 and 5 PCT is to be found however for only a very small proportion of the products and methods claimed, see paragraph [0013]. The non-compliance with the substantive provisions is to such an extent, that the search was performed taking into consideration the non-compliance in determining the extent of the search of claims 1 and 11 (PCT Guidelines 9.19 and 9.23).

The search of claim 1 and 11 was restricted to those claimed products and methods which appear to be supported namely wherein the metal having electrons in the f orbital is chosen from the group of La, Hf, Ta, and W.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.2), should the problems which led to the Article 17(2)PCT declaration be overcome.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2007/023964**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: 1-24(partially)  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:  
1-24(partially) subjects 1 and 3
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2007 /023964

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-24(partially)

Coated article according to claim 1 wherein the metal is La.  
Process according to claim 11 wherein the metal is La.  
---

2. claims: 1-24(partially)

Coated article according to claim 1 wherein the metal is Hf.  
Process according to claim 11 wherein the metal is Hf.  
---

3. claims: 1-24(partially)

Coated article according to claim 1 wherein the metal is Ta  
or Nb.  
Process according to claim 11 wherein the metal is Ta or Nb.  
---

4. claims: 1-24(partially)

Coated article according to claim 1 wherein the metal is W.  
Process according to claim 11 wherein the metal is W.  
---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2007/023964

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2004026986 A	29-01-2004	NONE	
WO 2005014742 A	17-02-2005	AU 2003254564 A1 CN 1703473 A EP 1601733 A1 JP 2007515498 T US 2006153993 A1	25-02-2005 30-11-2005 07-12-2005 14-06-2007 13-07-2006
WO 2004058913 A	15-07-2004	AT 406426 T AU 2003294130 A1 EP 1585797 A1 JP 2006512436 T US 2006072053 A1	15-09-2008 22-07-2004 19-10-2005 13-04-2006 06-04-2006

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ハンソン, エリック エル.

アメリカ合衆国 カリフォルニア 92130, サン ディエゴ, カーメル クリーク ロード 11784 ナンバーピー202

Fターム(参考) 4D075 CA02 CA04 CA36 CA38 DA04 DA06 DB01 DB34 DB48 DC21  
DC30 EA05 EA10 EA23 EB22 EB33 EB35 EB38 EB42 EC08  
4F100 AB40B AH08B AK25A AK41A AK45A AK45K AK51A AK52A AK53A BA02K  
EH46K EJ85K EK04K GB51K JB05K JB06K JG01K JK09K JL11K