

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5563303号

(P5563303)

(45) 発行日 平成26年7月30日(2014. 7. 30)

(24) 登録日 平成26年6月20日(2014. 6. 20)

(51) Int. Cl. F I
C 2 3 C 26/00 (2006. 01)
B 3 2 B 15/08 (2006. 01)

C 2 3 C 26/00 C
 B 3 2 B 15/08 Q

請求項の数 21 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2009-530913 (P2009-530913)	(73) 特許権者	508228164
(86) (22) 出願日	平成19年9月21日(2007. 9. 21)		ユーロピアン エアロノティック ディフ
(65) 公表番号	特表2010-506041 (P2010-506041A)		ェンス アンド スペース カンパニー
(43) 公表日	平成22年2月25日(2010. 2. 25)		イーエーディーエス フランス
(86) 国際出願番号	PCT/FR2007/051985		フランス国 7 5 0 1 6 パリ ペーエル
(87) 国際公開番号	W02008/040895		デー ド モンモランシー 3 7
(87) 国際公開日	平成20年4月10日(2008. 4. 10)	(73) 特許権者	507416908
審査請求日	平成22年9月14日(2010. 9. 14)		ユニヴェルシテ ピエール エ マリ キ
(31) 優先権主張番号	0608614		ュリー パリ 6
(32) 優先日	平成18年10月2日(2006. 10. 2)		フランス国 F-7 5 2 5 2 パリ セデ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		ックス 0 5 プラス ジュシー 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 航空機および航空宇宙機産業用のメソ構造被膜

(57) 【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：

 $MZ_n \quad (1)$ 、 $R'_x MZ_{n-x} \quad (2)$ 、 $L^m_x MZ_{n-m_x} \quad (3)$ 、または $(RO)_{n-1} M-R''-M(OR)_{n-1} \quad (4)$

〔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、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、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；メタクリロイルまたはメタクリルロイルオキシ(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、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；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

10

20

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、 C_{1-12} アルキレン基;N,N-ジ(C_{2-10} アルキレン)アミノ基;ビス[N,N-ジ(C_{2-10} アルキレン)アミノ]基; C_{2-10} メルカプトアルキレン基;(C_{2-10} アルキレン)ポリスルフィド基; C_{2-4} アルケニレン基; C_{6-10} アリーレン基;ジ(C_{2-10} アルキレン)(C_{6-10} アリーレン)基およびN,N'-ジ(C_{2-10} 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状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、

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、金属基板と、を含む構造体であり、

前記メソ構造層は、少なくとも1種の官能化剤の存在下で、ゾルゲル法により製造される、または少なくとも1種の官能化剤で処理される、

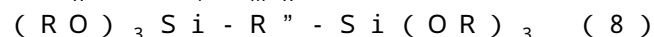
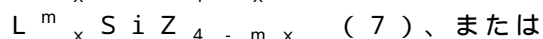
ここで、前記官能化剤は、アゾール型、アミン型、メルカプタン型、カルボキシラート型およびホスホナート型の有機防食剤;非酸化性イオン型の無機防食剤;チタンまたはアルミニウムのアルコキシドおよびシリカまたはアルミナのナノ粒子;酸化ジルコニウム;イミダゾリウム基を含有するアントラセン分子からなる薬品;メチルオレンジおよびフェノールフタレイン;ローダミン、フルオレセイン、キニザリン、メチレンブルーおよびエチルバイオレットから選択される少なくとも1種である、構造体。

【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)の前記分子状金属前駆物質が、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、ジケトン、ケトエステル、もしくはヒドロキシ酸、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、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

10

20

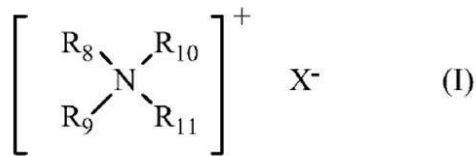
30

40

50

求項 7 に記載の構造体：

【化 1】



ただし、式中、官能基 $R_8 \sim R_{11}$ 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。

10

【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 に記載の構造体：

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。

20

【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

30

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 1 に記載の構造体。

40

【請求項 13】

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、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。

50

【請求項 14】

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 15】

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 16】

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 17】

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 16 に記載の構造体。

【請求項 18】

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)：

$$M Z_n \quad (1)、$$

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

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

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

の分子状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系前駆物質の少なくとも 1 種と組み合わせて、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る処理し、網状組織を高密度化し、洗浄する工程、および

(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、ここで、

少なくとも 1 つの官能化剤が工程 (a) で存在するか、または、

官能化工程を行うことからなる工程 (e) を工程 (d) の後に行う、または、

少なくとも 1 つの官能化剤が工程 (a) で存在し、および官能化工程を行うことからなる工程 (e) を工程 (d) の後に行う。

【請求項 19】

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 18 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) の分子状金属前駆物質、

(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 20】

10

20

30

40

50

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 18 または 19 に記載の製造方法。

【請求項 21】

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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、航空機および航空宇宙機用のメソ構造被膜を有する構造体に係わる。

【背景技術】

【0002】

航空機産業の分野において腐食からの保護は通常、例えばクロム陽極酸化法または化成被覆法を用いるクロム (VI) 利用の表面処理によって行なわれる。

しかし、クロム (VI) は有毒で、発癌性を有し、かつ環境に害を及ぼすことが判明している。その使用はいずれ禁止されよう。

従って、例えば腐食からの保護のみならず掻き傷または摩擦作用などからの保護も実現する、既存の系と同等以上に高性能の新たな系を見出さなければならない。

当該技術分野では、ゾルゲル法で製造される有機 / 無機ハイブリッド材料がすでに構想されている。

20

例えば、特許文献 1 には、酢酸などの有機触媒の存在下にアルコキシジルコニウムなどの有機金属塩、オルガノシラン、およびボラート、亜鉛またはホスファート官能基を有する 1 種以上の化合物から出発するゾルゲル法により製造される、耐食性を具えた被膜が記載されている。

特許文献 2 および特許文献 3 には、それぞれ、鎖中に数個の硫黄原子を有する、多官能シランを主成分とする処理溶液、および二官能シランを主成分とする処理溶液の適用を含む金属腐食防止処理が記載されている。

しかし、これらの材料はマイクロ構造またはナノ構造を有しないという欠点を見せる。すなわち当該材料中での有機領域および無機領域の分布をマイクロメートルスケールまたはナノメートルスケールで制御することができない。このようにランダムな分布は材料の諸特性の再現性を損いかねない。

30

ゾルゲル処理の利点の一つは、「穏和」条件下で、すなわち従来の表面処理に用いられるものほど環境に対して有毒ではない水性媒質、または水性 / 溶媒媒質中で 200 より低温で、開始前駆物質から三次元網状組織を形成できることである。

ゾルゲル処理で通常用いられる開始前駆物質は、1 個以上の加水分解性基を有する金属アルコキシドである。

最近、耐食性を有する上記以外の「メソ構造」被膜の説明が非特許文献 1 に記載された。

しかし、これらの被膜は、チタンアルコキシドから製造された光触媒材料であり、日光にさらされると急激に劣化した。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2003 / 024432 号

【特許文献 2】米国特許第 6,261,638 号

【特許文献 3】欧州特許第 1097259 号

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】TiO_x self-assembled networks pre

50

pared by templating approach as nanostructured reservoirs for self-healing anticorrosion pretreatments」、S.V.Lamaka et al.、Electrochemistry Communications、8、2006、421-428

【発明の概要】

【0005】

驚くべきことに、特定の材料との有機/無機インターフェイスの性質をナノメートルスケールで制御すれば、より高性能な巨視的特性、すなわち、随意に調節できる耐食性、耐引掻き性および耐擦れ性、機械的強度、膜の厚みおよび品質、密度、色ならびに疎水性などを得られ、また、より高性能な再現性が得られることを、本願出願人は見出した。

上記制御は少なくとも1層の特定のメソ構造層と金属基板とを含む構造によって達成される。

ハイブリッドの無機メソ構造層は、特に知られ、L.Nicole et al.の論文「Mesostuctured hybrid organic-inorganic thin films」、J.Mater.Chem.、2005、15、3598-3627に記載されている。

上記のメソ構造層は、気孔率が制御され、すなわち例えばBrunauer、EmmettおよびTeller (BET) 法に従って測定された孔径が2~50nmであり、また、ナノメートルスケールの構造を備えている。

該層は、ゾルゲル前駆物質および界面活性分子から得られる。この具体的な組み合わせが、界面活性分子を囲む無機網状組織またはハイブリッド網状組織の形成を可能とする。網状組織が形成された後に、メソ構造材料を得る。この材料全体に界面活性分子のミセルが定間隔に分布している。

このメソ構造層は、金属基板への良好な付着を示すと共に、金属基板（もしくは表面）、特に例えばアルミニウム合金、チタン合金もしくはマグネシウム合金、またはスチールに対して腐食からの保護、耐引掻き性および耐摩擦性の付与、優れた機械的強度の付与、および/または着色を行なうこと、および/または品質管理用のプローブの形成を可能にする多様な機能を有し得る。

しかもこれらの層は、幾つかの異なる機能の共存を可能にし得、また例えば浸漬塗布、回転する基板への積層（もしくはスピン塗布）、スプリンクル塗布、スプレー塗布または層流塗布 (laminar-flow coating)、およびブラシで積層するなどといった通常手法のいずれかで塗布され得る。個々の成分を、その寿命が工業生産サイクルに適合するように、例えば12ヵ月以上となるように形成し、それらを材料適用の直前に混合することも可能である。この材料の調製には、環境規制に抵触しない成分が、特に主として水性媒質として用いられるという付加的な利点も有る。

【0006】

したがって、本発明の主題は、

- 少なくとも1種の両親媒性界面活性剤の存在下で、

下記式：

MZ_n (1)、

$R'_x MZ_{n-x}$ (2)、

$L^m_x MZ_{n-mx}$ (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)、好ましくはAl (III)、Ce (III)、Ce (IV)、Zr (IV) もしくはNb (V) であるか、またはY (III)、La (III) およびEu (III) などの希土類金属であり、括弧内の数字はM原子の原子価を示し、

nはM原子の原子価を示し、

10

20

30

40

50

x は 1 から $n - 1$ までの整数であり、

各 Z は、互いに独立に、F、Cl、Br および I、好ましくは Cl および Br などのハロゲン原子、または -OR 基であり、

R はアルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 4 を有する、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基または t -ブチル基などのアルキル基であり、好ましくはメチル基またはエチル基、より好ましくはエチル基であり、

【0007】

各 R' は、互いに独立に、アルキル基、特に $C_1 \sim 4$ アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基；アルケニル基、特にビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基およびブテニル基などの $C_2 \sim 4$ アルケニル基；アルキニル基、特にアセチレニル基およびプロパルギル基などの $C_2 \sim 4$ アルキニル基；アリール基、特にフェニル基およびナフチル基などの $C_6 \sim 10$ アリール基；メタクリロイルオキシプロピル基などのメタクリロイルまたはメタクリルロイルオキシ ($C_1 \sim 10$ アルキル) 基；グリシジルおよびグリシジルオキシ ($C_1 \sim 10$ アルキル) 基などの、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 $C_1 \sim 10$ 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；3-クロロプロピル基などの $C_2 \sim 10$ ハロアルキル基；ペルフルオロプロピル基などの $C_2 \sim 10$ ペルハロアルキル基；メルカプトプロピル基などの $C_2 \sim 10$ メルカプトアルキル基；3-アミノプロピル基などの $C_2 \sim 10$ アミノアルキル基；3-[(2-アミノエチル)アミノ]プロピル基などの ($C_2 \sim 10$ アミノアルキル) アミノ ($C_2 \sim 10$ アルキル) 基；3-[ジエチレントリアミノ]プロピル基などのジ ($C_2 \sim 10$ 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る非加水分解性基であり、

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、例えば、酢酸などのカルボン酸、アセチルアセトンなどのジケトン、メチルアセトアセタートなどのケトエステル、乳酸などの または ヒドロキシ酸、アラニンなどのアミノ酸、ジエチレントリアミン (もしくは DETA) などのポリアミン、またはホスホン酸、もしくはホスホナートであり、

【0008】

m は配位子 L のヒドロキシル化数を表わし、

R'' は、アルキレン基、好ましくは $C_1 \sim 12$ アルキレン基、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基およびドデシレン基；N, N-ジエチレンアミノ基などの N, N-ジ ($C_2 \sim 10$ アルキレン) アミノ基；ビス [N- (3-プロピレン) -N-メチレンアミノ] 基などのビス [N, N-ジ ($C_2 \sim 10$ アルキレン) アミノ] 基；メルカプトプロピレン基などの $C_2 \sim 10$ メルカプトアルキレン基；プロピレンジスルフィド基またはプロピレンテトラスルフィド基などの ($C_2 \sim 10$ アルキレン) ポリスルフィド基；アルケニレン基、特にビニレン基などの $C_2 \sim 4$ アルケニレン基；アリーレン基、特にフェニレン基などの $C_6 \sim 10$ アリーレン基；ジ (エチレン) フェニレン基などのジ ($C_2 \sim 10$ アルキレン) ($C_6 \sim 10$ アリーレン) 基；N, N'-ジプロピレンウレイド基などの N, N'-ジ ($C_2 \sim 10$ 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またはハロゲン化金属の分子金属先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、を含む構造体である。

【0009】

本発明の具体的な実施例では、ゾルゲル法でメソ構造層を製造中に、金属分子前駆物質または一般式 (1)、(2)、(3) もしくは (4) の前駆物質に、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 種を組み合わせ用いる。

上記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

10

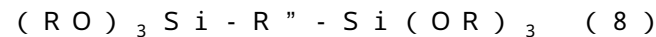
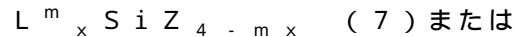
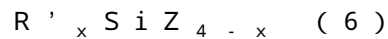
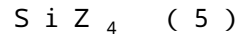
20

30

40

50

ケイ素系前駆物質は、下記化学式：



〔式(5)、(6)、(7)および(8)中のZ、R'、x、L、mおよびR''は、上記で示したのと同じの意味を有する〕で表されるものであることが好ましい。

特に、式(6)の有機アルコキシシランの例として、3-アミノプロピル-トリアルコキシシラン $(\text{RO})_3 \text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH}_2$ 、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル-トリアルコキシシラン $(\text{RO})_3 \text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_2$ 、3-(トリアルコキシシリル)プロピルジエチレントリアミン $(\text{RO})_3 \text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_2$ ；3-クロロプロピル-トリアルコキシシラン $(\text{RO})_3 \text{Si} - (\text{CH}_2)_3 \text{Cl}$ 、3-メルカプトプロピル-トリアルコキシシラン $(\text{RO})_3 \text{Si} - (\text{CH}_2)_3 \text{SH}$ ；またはN-(3-トリアルコキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール型の有機シリルアゾールを挙げる。各式中、Rは、上記と同一の意味を有する。

【0010】

式(8)のビスアルコキシシランの例として、ビス[トリアルコキシシリル]メタン $(\text{RO})_3 \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{Si}(\text{OR})_3$ 、ビス[トリアルコキシシリル]エタン $(\text{RO})_3 \text{Si} - (\text{CH}_2)_2 - \text{Si}(\text{OR})_3$ 、ビス[トリアルコキシシリル]オクタン $(\text{RO})_3 \text{Si} - (\text{CH}_2)_8 - \text{Si}(\text{OR})_3$ 、ビス[トリアルコキシシリルプロピル]アミン $(\text{RO})_3 \text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OR})_3$ 、ビス[トリアルコキシシリルプロピル]エチレンジアミン $(\text{RO})_3 \text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OR})_3$ 、ビス[トリアルコキシシリルプロピル]ジスルフィド $(\text{RO})_3 \text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OR})_3$ 、ビス[トリアルコキシシリルプロピル]テトラスルフィド $(\text{RO})_3 \text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S}_4 - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OR})_3$ 、ビス[トリアルコキシシリルプロピル]尿素 $(\text{RO})_3 \text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OR})_3$ またはビス[トリアルコキシシリルエチル]フェニル $(\text{RO})_3 \text{Si} - (\text{CH}_2)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_2 - \text{Si}(\text{OR})_3$ が好適に用いられる。各式中、Rは、上記と同一の意味を有する。

【0011】

本発明の構造体は、上記に加えて、酸化セリウムまたは酸化ジルコニウムなどの、酸化物型または水酸化物型の粒状前駆物質など、もう一種類の成分をも含み得る。

本発明で利用可能な両親媒性界面活性剤は、アニオン性もしくはカチオン性などのイオン性、両性、双性イオン性、またはノニオン性の両親媒性界面活性剤であり、さらに、光重合性または熱重合性であってもよい。該界面活性剤は、両親媒性分子または両親媒性構造を有するマクロ分子（もしくは高分子）であろう。

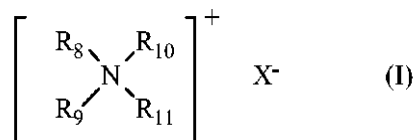
本発明で好適に用いられるアニオン性界面活性剤は、ホスファート、例えば $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、スルファート、例えば $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}\text{OSO}_3\text{Na}$ （式中、 $p = 12, 14, 16$ または 18 ）、スルホナート、例えば $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{H}$ および $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ 、ならびにカルボン酸、例えばステアリン酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{H}$ などのアニオン性両親媒性分子である。

特に、カチオン性両親媒性界面活性剤の例として、第四アンモニウム塩またはホスホニウム塩を挙げる。

具体的な第四アンモニウム塩は、特に、下記一般式(I)：

【0012】

【化 1】



(式中、官能基 $R_8 \sim R_{11}$ 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 のアルキル基であり、
X は塩素原子もしくは臭素原子などのハロゲン原子、またはスルファートである) で表されるものの中から選択される。

【0013】

特に、式 (I) の第四アンモニウム塩のうち、例えばジアルキルジメチルアンモニウムまたはアルキルトリメチルアンモニウムのハロゲン化物など、アルキル官能基の炭素数が約 12 ~ 22 のハロゲン化テトラアルキルアンモニウム、特にベヘニルトリメチルアンモニウム、ジステアリルジメチルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウムまたはベンジルジメチルステアリルアンモニウムのハロゲン化物を挙げる。ハロゲン化物として好ましいのは、塩化物または臭化物である。

特に、両性または双性イオン性の両親媒性界面活性剤の例として、式 $(R_{12})_3 N^+ - CH_2 - CH_2 - COO^-$ (式中、同一または異なる各 R_{12} は、水素原子、またはドデシルなどの C_{12-20} アルキル基である) を有するアミノプロピオン酸、より具体的にはドデシルアミノプロピオン酸を挙げる。

本発明で利用可能な分子ノニオン性両親媒性界面活性剤としては、酸化エチレンを 2 ~ 30 個含むエトキシ化直鎖 C_{12-22} アルコール、または炭素数が 12 ~ 22 個である脂肪酸およびソルピタンのエステルが好ましい。特に、アルドリッチ社から商標 *Br i j* $^{(R)}$ 、*S p a n* $^{(R)}$ および *T w e e n* $^{(R)}$ として販売されている、例えば、*Br i j* $^{(R)}$ 56 および 78、*T w e e n* $^{(R)}$ 20 ならびに *S p a n* $^{(R)}$ 80 を挙げる。

【0014】

高分子ノニオン性両親媒性界面活性剤とは、親水性および疎水性の両性質を有する両親媒性ポリマーである。特に、かかる共重合体の例として、

- フッ化共重合体 $CH_3 - [CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - O]_n - CO - R_1$ (30
式中、 $R_1 = C_4 F_9$ または $C_8 F_{17}$)、

- 例えばポリリシンなどのポリアミノ酸、およびアルギナートなどの生物学的共重合体、
- デンドリマーで、*G . J . A . A . S o l e r - I l l i a , L . R o z e s , M . K . B o g g i a n o , C . S a n c h e z , C . O . T u r r i n , A . M . C a m i n a d e* および *J . P . M a j o r a l , A n g e w . C h e m . I n t . E d . , 2 0 0 0 , 3 9 , N o . 2 3 , 4 2 5 0 - 4 2 5 4* に記載されたものなど、例えば、 $(S =) P [O - C_6 H_4 - CH = N - N(CH_3) - P(=S) - [O - C_6 H_4 - CH = CH - C(=O) - OH]_2]_3$ 、

- ブロックを 2 個、A - B - A 型もしくは A - B - C 型の 3 個または 4 個含むブロック共重合体、および

- 上記以外の、当業者に公知の、両親媒性を有する共重合体、より具体的には、*S . F o r s t e r* および *M . A n t o n i e t t i , A d v . M a t e r . , 1 9 9 8 , 1 0 , 1 9 5 - 2 1 7*、または *S . F o r s t e r* および *T . P l a n t e n b e r g , A n g e w . C h e m . I n t . E d . , 2 0 0 2 , 4 1 , 6 8 8 - 7 1 4*、または *H . C o l f e n , M a c r o m o l . R a p i d C o m m u n . , 2 0 0 1 , 2 2 , 2 1 9 - 2 5 2* に記載されたもの、を挙げる。

本発明において、以下の種類の両親媒性ブロック共重合体を用いることが好ましい。
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、

10

20

30

40

50

ポリ（酸化プロピレン）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（ビニルピリジンおよびN－メチルビニルピリジニウム ヨウ化物）を単位とした共重合体、
 ポリ（ビニルピロリドン）を単位とした共重合体。
 ポリ（酸化アルキレン）鎖からなるブロック共重合体で、各ブロックが１種類のポリ（酸化アルキレン）鎖からなり、アルキレン基の炭素数は鎖毎に異なる共重合体を好適に用いる。

10

【 0 0 1 5 】

例えば、２ブロック共重合体では、２ブロックのうち一方は親水性のポリ（酸化アルキレン）鎖からなり、他のブロックは疎水性のポリ（酸化アルキレン）鎖からなる。３ブロック共重合体では、ブロックのうち２つが親水性であり、それらの間に配置されたもう１つのブロックは疎水性である。３ブロック共重合体において、親水性のポリ（酸化アルキレン）鎖は（PEO）_u および（PEO）_w と記されたポリ（酸化エチレン）鎖であり、疎水性のポリ（酸化ポリアルキレン）鎖は（PPO）_v と記されポリ（酸化プロピレン）鎖、またはポリ（酸化ブチレン）鎖であり、そうでなければ、それぞれ複数の酸化アルキレンモノマーを混合した混合鎖であることが好ましい。３ブロック共重合体を用いる場合、式（PEO）_u - （PPO）_v - （PEO）_w（式中、5 < u < 106、33 < v < 70 および 5 < w < 106）の化合物が用いられる。例を挙げると、BASF社またはアルドリッチ社から販売されているPluronic^{（R）} P123（u = w = 20 および v = 70）またはPluronic^{（R）} F127（u = w = 106 および v = 70）が用いられる。

20

【 0 0 1 6 】

両親媒性界面活性剤または複数の界面活性剤の好適な利用量は、分子金属前駆物質または複数の前駆物質の総モル数に対して、好ましくは0.05～2モル％、より具体的には0.2～1モル％である。分子金属前駆物質または複数の前駆物質の総モル数は、式（1）～（4）の分子金属前駆物質または複数の前駆物質および場合によりシリコン系前駆物質の総モル数を含むものである。

30

メソ構造層を製造している間に、さらにラテックスを追加することもできる。

メソ構造層は官能化される。換言すると、メソ構造層に、巨視的特性、すなわち随意に調節できる耐食性、耐引掻き性および耐擦れ性、機械的強度ならびに疎水性を付与する基、および／または品質管理用のプローブを構成する基が含まれる。

「プローブ」という文言は、例えば、特定のカチオンまたはアニオンに対する選択性を有する光学プローブ、pH感受性プローブ、染料または蛍光プローブを意味する。

官能化が実現されるのは、式（2）、（3）、（4）、（6）、（7）または（8）の開始分子金属前駆物質の少なくとも１種における、機能を付与する基（もしくは、メソ構造層に官能基を付与する基）である基R'、Lおよび／またはR"の存在、またはメソ構造層製造中における、少なくとも１種の官能化剤の添加、またはメソ構造層生成後の、少なくとも１種の官能化剤を用いたメソ構造層の処理、またはこれら３つの可能性の組み合わせによる。

40

「官能化剤」の文言は、本発明の範囲において、メソ構造層に、耐食性、耐引掻き性および耐擦れ性もしくは機械的強度などの機能を付与する薬品、またはpH感受性プローブもしくはハロゲン化合物を捕獲する蛍光プローブを形成する薬品、または着色をほどこす薬品を意味する。

特に、耐食性を付与する薬品の例として、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾールおよびイミダゾールなどのアゾール型、アミノピペリジンもしくはアミノピペラジンなどの

50

アミン型、-SHメルカプタン型、アセタートなどの-COO⁻カルボキシラート型、またはホスホナート型の有機防食剤、ならびにモリブダート、ホスファートおよびボラートなどの非酸化イオン型の無機防食剤を挙げる。

【0017】

耐引掻き性および耐擦れ性を付与する薬品として、チタンアルコキシドもしくはアルミニウムアルコキシド、またはシリカナノ粒子もしくはアルミナナノ粒子が用いられる。

特に、機械的強度を付与する薬品の例として、酸化ジルコニウムを挙げる。

ハロゲン化合物を捕獲する蛍光プローブを構成する薬品は、イミダゾリウム基を含有するアントラセン分子から製剤することができる。

pH感受性プローブを構成する薬品として、メチルオレンジまたはフェノールフタレインが好適に用いられる。

特に、着色をほどこす薬品の例として、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バイオレットを挙げる。

本発明の好ましい実施例では、メソ構造層の製造において、開始成分を下記の順番で添加する。

(1) 上記で定義した式(1)、(2)、(3)または(4)の分子金属前駆物質もしくは複数の前駆物質、

(2) 必要であれば上記で定義した式(5)、(6)、(7)または(8)のケイ素アルコキシド(複数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または複数の界面活性剤、

(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) 必要であれば官能化剤または複数の官能化剤、また、必要であればラテックス。

【0018】

上記の構造体は、複数のメソ構造層、例えば2~10層、を含み、各層の多孔率は勾配をなす。すなわち、4層のメソ構造層がそれぞれ2~50nmの範囲の多孔率P1、P2、P3およびP4を有する場合、P1>P2>P3>P4であり、多孔率P1を有する層が基板と直接接触している。

他にも、同じ一つのメソ構造層内において多孔率が勾配をなす構造体の実施形態が挙げられる。

本発明で利用可能な金属基板は、チタン、アルミニウム、およびこれらそれぞれの合金、例えばTA6Vチタン、2000系アルミニウム、特にめっきされたかもしくはされていないA1 2024、7000系アルミニウム、特にA1 7075もしくは7175、および6000もしくは5000系アルミニウム、またはステンレススチール、例えば35 NCD 16または15-5 PH、またはマグネシウム合金から好適に作製される。

メソ構造層は、例えば浸漬塗布、回転する基板への積層(もしくはスピン塗布)、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といった実施し易い手法、好ましくはスプレー塗布を用いて金属基板に積層される。しかも、そのような手法では環境に配慮した製品が用いられる。

上述のように得られる構造体は、随意に調節可能な、腐食からの保護、耐引掻き性および耐擦れ性、色および/または疎水性を特に有し、メソ構造層および金属基板の間には良好な付着が実現している。

【0019】

本発明の一実施形態は、構造体が、さらにゾルゲル法により調製された少なくとも1層の高密度層、例えば仏国特許出願第2899906号に記載された層、を含むものである。

「高密度層」の文言は、走査型電子顕微鏡(SEM)下で可視のマイクロメートルスケールの気孔率を示さない層、より具体的にはBET法での測定によって1μm未満の気孔率を示す層を意味する。

高密度層は、上述したように、特に、少なくとも1つの金属アルコキシド、ハロゲン化

金属、ケイ素アルコキシドまたはハロゲン化ケイ素から開始してゾルゲル法によって調製される。

この追加された高密度層は、ナノビルディングブロック（NBB）およびポリマーまたは有機／無機ハイブリッドマトリックスを好適に含む。

ナノビルディングブロックはクラスター状、またはナノ粒子の形態であり得、好ましくは2～100nmの大きさのナノ粒子で、2～50nmであればなお好く、2～20nmであればさらに好い。ナノ粒子の直径は、X線回折および小角X線散乱、透過型電子顕微鏡（TEM）検査、または光散乱によって測定され得る。

ナノビルディングブロックは主として少なくとも1種の金属酸化物、例えばアルミニウム、セリウム（III）もしくは（IV）、ケイ素、ジルコニウム、チタンまたはスズの酸化物を主成分とする。

10

【0020】

ナノビルディングブロックの合成における、第1の処理では、ナノビルディングブロックを金属塩から沈澱によって合成する。例えばカルボン酸、ジケトン、ケトエステル、またはヒドロキシ酸、ホスホナート、ポリアミンおよびアミノ酸などの単座または多座錯化剤でナノブロックの表面の80～100%を官能化することにより、形成されるナノビルディングブロックの大きさを制御して該ブロックの溶媒中での分散を確実にするべく、反応媒質中に錯化剤を導入してもよい。無機成分と有機成分との質量比は、特に20～95%とする。

【0021】

20

ナノビルディングブロックを、少なくとも1種の金属アルコキシドまたはハロゲン化金属から加水分解処理または非加水分解処理によって得ることも可能である。加水分解処理では、一般式：

$M_1(Z_1)_{n_1}$ (9)、

$(R_1')_{x_1}M_1(Z_1)_{n_1-x_1}$ (10)、または

$(L_1^{m_1})_{x_1}M_1(Z_1)_{n_1-m_1x_1}$ (11)

〔式(9)、(10)および(11)中、

M_1 はAl(III)、Ce(III)、Ce(IV)、Si(IV)、Zr(IV)、Ti(IV)またはSn(IV)であり、好ましくはZr(IV)またはCe(IV)であり、括弧内の数字は金属原子の原子価を示し、

30

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F、Cl、BrおよびI、好ましくはClおよびBrなどのハロゲン原子または-OR₁であり、

R_1 はアルキル基、好ましくは炭素数1～4の、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基またはブチル基などのアルキル基であり、好ましくはメチル基またはエチル基であり、

R_1' は、アルキル基、特に C_{1-4} アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基；アルケニル基、特にビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基およびブテニル基などの C_{2-4} アルケニル基；アルキニル基、特にアセチレニル基およびプロパルギル基などの C_{2-4} アルキニル基；アリール基、特にフェニル基およびナフチル基などの C_{6-10} アリール基；メタクリロイルオキシプロピル基などのメタクリロイルまたはメタクリロイルオキシ(C_{1-10} アルキル)基；および、グリシジルおよびグリシジルオキシ(C_{1-10} アルキル)基などの、エポキシアルキル基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非加水分解性基であり、

40

L_1 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、例えば、酸などのカルボン酸、アセチルアセトンなどのジケトン、メチルアセトアセタートなどのケトエステル、乳酸などのまたはヒドロキシ酸、アラニンなどのアミノ酸、ジエチレ

50

ントリアミン（もしくはD E T A）などのポリアミン、またはホスホン酸を含むホスホナートであり、

m_1 は配位子 L_1 のヒドロキシル化数を表わし、 L_1 が単座配位子であれば $m_1 = 1$ であり、 L_1 が多座配位子であれば、 $m_1 = 2$ である）を有する少なくとも1種の金属アルコキシドまたはハロゲン化金属前駆物質に対して制御加水分解を行なう。

【0022】

「制御加水分解」という文言は、前駆物質の反応性を低下させるべく、媒質中に導入する水の量を制御し、かつ場合によっては、中心金属原子に作用する錯化剤を導入することにより、形成される物質の成長を制限することを意味すると理解される。

好ましくは非晶質または結晶質のナノ粒子の形態を取るナノビルディングブロックは、表面が官能化され得る。ナノビルディングブロックの官能化はNBB用の官能化剤の存在下に、ナノビルディングブロック合成時に直接行なうか、または合成に続く第2の工程の間に行ない、好ましくは第2の工程の間に行なう。これらの官能化のことを、前官能化および後官能化とそれぞれ呼称する。

後官能化は、NBB用の官能化剤として二官能性分子を選択することにより、化学的方法によって行われる。一方の官能基は、ナノビルディングブロックの表面に親和性を示し、他方の官能基はマトリックスと相互作用するが、ナノビルディングブロックの表面に親和性を示さない。化学的方法による官能化は、そのようにナノブロックの表面の改良を可能とするが、それは特に、ナノビルディングブロックを含む溶液とNBB用の官能化剤を含む溶液とを単純に混合することによる。

特に、ナノブロックの表面に親和性を示す官能基の例として、カルボン酸官能基、ジケトン官能基、またはホスファートもしくはホスホナート官能基を挙げる。

特に、マトリックスと相互作用し得る官能基の例として、 C_{1-8} アルキルアミノ基などの第1級アミン、第2級アミンまたは第3級アミン、およびビニル、アクリラートまたはメタクリラート官能基などの重合性官能基を挙げる。

特に、NBB用の官能化剤として用いられる二官能性分子の例として、6-アミノカプロン酸および2-アミノエチル-ホスホン酸を挙げる。

官能化度は50%を上回ることが好ましく、80%を越えればなお好い。

【0023】

合成し、官能化を終えたナノビルディングブロックをポリマーまたは無機/有機ハイブリッドマトリックス、好ましくはゾル/ゲル型のハイブリッドマトリックス、より好ましくはシリカを主成分とするハイブリッドマトリックス、さらに好ましくはシリカまたはシリカ/ジルコニウムの酸化物に基づくハイブリッドマトリックス中に導入する。マトリックスが結合剤（connector）として機能し、その結果ビルディングブロックは三次元網状構造を構成する。

無機/有機ハイブリッドマトリックスは特に、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。用いられる金属アルコキシドまたはハロゲン化金属は特に、一般式：

$$M_2(Z_2)_{n_2} \quad (12)$$

$$(R_2)_{x_2} M_2(Z_2)_{n_2-x_2} \quad (13)$$

$$(L_2^{m_2})_{x_2} M_2(Z_2)_{n_2-m_2x_2} \quad (14)$$

$$(Z_2)_{n_2-1} M_2-R_3-M_2(Z_2)_{n_2-1} \quad (15)$$

〔式中、 n_2 は M_2 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_2 は1から n_2-1 までの整数であり、

M_2 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る。好ましくは、 M_2 はケイ素（ $n_2 = 4$ ）、セリウム（ $n_2 = 4$ ）またはジルコニウム（ $n_2 = 4$ ）で、より好ましくはケイ素であり、

Z_2 はハロゲン原子、例えばF、Cl、BrおよびI、好ましくはClおよびBr；アルコキシ基、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基およびブトキシ基などの C_{1-4} アルコキシ基；アリールオキシ基、特にフェノキシ基など

10

20

30

40

50

の $C_{6 \sim 10}$ アリールオキシ基；アシルオキシ基、特にアセトキシ基およびプロピオニルオキシ基などの $C_{1 \sim 4}$ アシルオキシ基；およびアセチル基などの $C_{1 \sim 10}$ 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、 Z_2 は好ましくはアルコキシ基、特にエトキシまたはメトキシ基であり、

R_2 はアルキル基、好ましくは $C_{1 \sim 4}$ アルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基；アルケニル基、特にビニル基、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基およびブテニル基などの $C_{2 \sim 4}$ アルケニル基；アルキニル基、特にアセチレニル基およびプロパルギル基などの $C_{2 \sim 4}$ アルキニル基；アリール基、特にフェニル基およびナフチル基などの $C_{6 \sim 10}$ アリール基；メタクリロイルオキシプロピル基などのメタクリロイルまたはメタクリロイルオキシ ($C_{1 \sim 10}$ アルキル) 基；グリシジルおよびグリシジルのオキシ ($C_{1 \sim 10}$ アルキル) 基などの、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の 1 価の基であり、 R_2 は好ましくはメチル基、またはグリシジルオキシプロピル基などのグリシジルのオキシ ($C_{1 \sim 10}$ アルキル) 基であり、

【0024】

R_3 はアルキレン基、好ましくは $C_{1 \sim 4}$ アルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基およびブチレン基；アルケニレン基、特にビニレン基、1 - プロペニレン基、2 - プロペニレン基およびブテニレン基などの $C_{2 \sim 4}$ アルケニレン基；アルキニレン基、特にアセチレニレン基およびプロパルギレン基などの $C_{2 \sim 4}$ アルキニレン基；アリーレン基、特にフェニレン基およびナフチレン基などの $C_{6 \sim 10}$ アリーレン基；メタクリロイルオキシプロピル基などのメタクリロイル ($C_{1 \sim 10}$ アルキル) 基またはメタクリロイルオキシ ($C_{1 \sim 10}$ アルキル) 基；ならびに、グリシジルおよびグリシジルのオキシ ($C_{1 \sim 10}$ アルキル) 基などの、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り、 R_3 は好ましくはメチレン基、またはグリシジルオキシプロピル基などのグリシジルのオキシ ($C_{1 \sim 10}$ アルキル) 基であり、

L_2 は、上記 L_1 について記載されたのと同様の錯化配位子であり、

m_2 は配位子 L_2 のヒドロキシル化数を表わし、 L_2 が単座配位子の場合は $m_2 = 1$ 、 L_2 が多座配位子の場合は $m_2 = 2$ である) を有するものから選択される。

【0025】

マトリックスの調製に用いられた溶媒は主として水から成る。好ましくは、溶媒は溶媒総質量に対して 80 ~ 100 重量 % の水を含み、場合によっては $C_{1 \sim 4}$ アルコール、好ましくはエタノールまたはイソプロパノールをも含む。

触媒は好ましくは酸または CO_2 であり、酸は酢酸であればなお好い。

場合によっては少なくとも 1 種の添加剤を、ナノビルディングブロックを調製する工程もしくは官能化されたナノビルディングブロックとマトリックスとを混合する工程の間、または両工程において添加してもよい。

ナノビルディングブロックを調製する工程中に添加剤を添加すると、もたらされる最終材料は、添加剤で構成されたコアと、ナノビルディングブロックで構成されたシェルとを有するコア/シェル型となり得る。

本発明で用い得る添加剤は特に、3M から商標 FC 4432 および FC 4430 の下に販売されているノニオン性フルオロポリマーなどの、金属基板に対するゾルの湿潤性を改善するための界面活性剤；染料、例えばローダミン、フルオレセイン、メチレンブルーおよびエチルバイオレット；ジエチレントリアミン (DETA) などの架橋剤；アミノプロピルトリエトキシシラン (APTS) などのカップリング剤；ナノ顔料；およびこれらの混合物である。

【0026】

好ましくはナノビルディングブロックおよび有機/無機ハイブリッドマトリックスを含

10

20

30

40

50

む前記高密度層は、特に、一方で、

- 前述のとおり、ナノビルディングブロックを加水分解性処理または非加水分解性処理により調製し、
- 場合によっては官能化しながら、他方で、
- マトリックスを調製し、

その後に、

- 場合によっては官能化されているナノビルディングブロックとマトリックスとを混合することによって、得られる。

さらに、前記高密度層を、上述されたメソ構造層を積層する手法の一つにしたがって積層してもよい。

10

このような高密度層が追加されている場合、メソ構造層は、基板と直接接触するように配置すると好く、それによって活性化した化合物のナノレザーバー (nanoreservoir) の機能を果たす。

特に、該構造体は、上述された少なくとも1層のメソ構造層を含む多層被膜を有し、該多層被膜は、特に、上述された少なくとも1層のメソ構造層と、場合によっては少なくとも1層の上述された高密度層を含む少なくとも2層、好ましくは2～10層、より好ましくは2～5層からなる。該多層被覆の総膜厚は、1～10 μmの範囲であると好い。

【0027】

本発明のもう一つの主題は、上記の構造体の製造方法で、以下の工程を含む。

(a) 上記式(1)、(2)、(3)または(4)の分子金属前駆物質のうち少なくとも1種を、場合によっては上記式(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、好ましくは水/エタノール媒質中で、少なくとも1種の両親媒性界面活性剤および場合によっては少なくとも1種の官能化剤の存在下、ならび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、

20

(b) 工程(a)で得られた材料を、例えば浸漬塗布、回転する基板への積層(もしくはスピン塗布)、スプリンクル塗布、スプレー塗布または層流塗布、またはブラシでの積層により、金属基板に積層する工程、

(c) 被膜を積層した基板に熱処理もしくは例えばアンモニア蒸気による化学処理、または紫外線放射処理を施すか、あるいは、これら3種の処理を組み合わせ、網状組織を高密度化し、例えばエタノールで、酸または塩基などの触媒を含めてまたは含めずに洗浄する工程、

30

(d) 場合によっては、熱処理あるいは化学抽出、または、必要であればこの2種の手法の組み合わせにより界面活性分子を除去する工程、および

(e) 場合によっては腐食からの保護、耐引掻き性および耐擦れ性、機械的強度および着色などの特性を付加するだけではなく、上の層との相溶性を向上させるために、官能化する工程。

省略可能な工程(e)を実現するには、例えば、官能化剤を含有する溶液を調製し、続いて、該溶液に工程(c)または(d)で得られた構造体を数分間から数時間浸漬させて含浸すればよい。溶液の総質量に対して、1～20質量%の官能化剤が好適に用いられる。

40

本発明の好ましい実施形態では、工程(a)でゾルゲル材料を製造する際に、以下の順番で開始成分を添加する。

(1) 上記式(1)、(2)、(3)または(4)の分子金属前駆物質もしくは複数の前駆物質、

(2) 場合によっては上記式(5)、(6)、(7)または(8)のケイ素アルコキシド(複数のケイ素アルコキシド)またはハロゲン化ケイ素(複数のハロゲン化ケイ素)、

(3) 両親媒性界面活性剤または複数の界面活性剤、

(4) 水性または水/アルコール媒質、好ましくは水/エタノール、および

(5) 場合によっては官能化剤または複数の官能化剤、および場合によってはラテックス。

50

分子金属前駆物質の総モル数に対して、好ましくは0.05～2モル%、より具体的には0.2～1モル%の両親媒性界面活性剤が用いられる。

【0028】

本発明のさらなる主題は、航空機および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、ブローブ、着色および/または疎水性を向上させるための本発明に基づく構造体の使用方法である。

本発明とその利点は、実施形態を例示する以下の実施例からより良く理解される。

【実施例】

【0029】

(実施例1)

- $\text{SiO}_2 / \text{ZrO}_2$ + ベンゾトリアゾールによるメソ構造層の製造

前駆物質の混合物から成る溶液を調製した。0.7gの ZrCl_4 を55.5gのエタノールに室温で攪拌しながら添加した。次に、5.62gのテトラエトキシシラン(TEOS)を滴下した。

商標Pluronic^(R)F127の下で販売される、式 $(\text{EO})_{106}(\text{PO})_7$ のトリブロック共重合体を両親媒性界面活性剤として用いた。式中、EOは酸化エチレンであり、POは酸化プロピレンである。この界面活性剤を前述の前駆物質の溶液に2g添加すると、比率 $s = [\text{界面活性剤}] / ([\text{TEOS}] + [\text{ZrCl}_4])$ が0.005となった。

最後に、10.8gの水を添加して、加水分解度 $h = [\text{H}_2\text{O}] / ([\text{Si}] + [\text{Zr}]) = 10$ を得た。該混合物を室温で1時間攪拌した。

膜を積層する数分前に、腐食防止剤として60mgのベンゾトリアゾール($[\text{ベンゾトリアゾール}] / ([\text{Si}] + [\text{Zr}]) = 0.05$)を添加して、組成物1を得た。

加えて、Al₂O₃合金から成る、めっきされていない、80×40×1.6mmの寸法の基板を、アルカリ脱脂に続いて化学的酸洗いを行うなどの当業者に公知の方法で、環境規制に準拠した製剤を用いて準備した。

組成物1中で浸漬塗布することによって、金属基板に膜を積層した。浸漬塗布は、取り出し速度 $0.28 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ で、制御された環境条件($T = 20 \sim 22$ 、相対湿度(またはRH) = 20～25%)下で行われた。膜を積層したすぐ後に、その膜を、室温(20～22)および高湿度(50%)で12時間保管した。熟成後、被膜を60で1時間、高密度化し、続いて、封止された容器内で1mol/l(またはM)のアンモニア蒸気に10分間さらした。

【0030】

(実施例2)

9.3gのテトラメトキシシラン(TMOs)、37.4gの3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPTMS)および4.9gのジメチルジエトキシシラン(DMDES)の混合物を、室温で、65mlの0.05M水性酢酸溶液に滴下して攪拌した。該溶液を、室温で1日攪拌し続けた。

さらに、酸化セリウム(商標Rhodigard^(R)W200の下で販売される、 $\text{pH} = 8.5$) (第1種のNBB)のナノ粒子を6-アミノカプリン酸(カルボキシレート/CEモル比 = 1)で官能化し、4時間後に、前述の溶液に添加した。諸成分を組み合わせた混合物を30分間攪拌した。

また、第2種のNBBを、11.7g/6g/4.5gの質量比を有するプロパノール/ $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$ 中のテトラプロポキシジルコニウム(TPOZ)の70%溶液から成る混合物の形で、予め30分間攪拌して、添加した。その最終溶液を室温で30分間攪拌し、続いて、7.96gの(3-トリメトキシシリルプロピル)ジエチレントリアミンを架橋剤として滴下した。溶液を勢いよく、かつ、均一に攪拌しながら、室温で15時間置いた。

最後に、積層する直前に、該溶液に最終溶液中の濃度が約 10^{-3} M となるように染料、ローダミンBを添加した。

10

20

30

40

50

続いて、NB Bを含有するこのゾルゲル溶液を、浸漬塗布によって環境条件（ $T = 20 \sim 22$ 、 $RH = 20 \sim 25\%$ ）下で実施例1のメソ構造層に塗布した。取り出し速度は $0.68 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ に設定した。続いて、積層された被膜をオープンに入れて60で2時間、高密度化した。

【0031】

（実施例3）

- $\text{SiO}_2 / \text{ZrO}_2$ + メルカプトコハク酸による第1メソ構造層の製造

まず初めに前駆物質の混合物から成る溶液を調製した。 0.7 g の ZrCl_4 を 55.5 g のエタノールに室温で攪拌しながら添加し、続いて 5.62 g のTEOSを滴下した。

商標Pluronic^(R)F127の下で販売されるトリブロック共重合体を、両親媒性界面活性剤として用いた。この界面活性剤を前述の前駆物質の溶液に 2 g 添加すると、比率 $s = [\text{界面活性剤}] / ([\text{TEOS}] + [\text{ZrCl}_4])$ が 0.005 となった。

最後に、 10.8 g の水を添加して加水分解度 $h = [\text{H}_2\text{O}] / ([\text{Si}] + [\text{Zr}]) = 10$ を得、諸成分を組み合わせた混合物を、その積層前に室温で1時間攪拌して組成物2を得た。

実施例1で記載したのと同様の方法で整えられた、 Al_2O_3 合金から成る、めっきされていない、 $80 \times 40 \times 1.6 \text{ mm}$ の寸法の基板に膜を積層した。該積層は、組成物2中で前記基板を、取り出し速度 $0.28 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ で、制御された環境条件下（ $T = 20 \sim 22$ 、 $RH = 20 \sim 25\%$ ）で、浸漬塗布することによって行われた。

膜を積層したすぐ後に、その膜を、室温（ $20 \sim 22$ ）および高湿度（ 50% ）で12時間保管した。熟成後、被膜を 250 で1時間、熱処理して界面活性剤を除去し、UV/O₃オープンで15分間処理した。

次に、処理された層を 0.01 M 水性メルカプトコハク酸溶液に浸漬して数時間攪拌することによってメソ構造被膜を官能化した。浸漬後、層を水で注ぎ、空气中で乾燥させた。

この第1メソ構造層の合成を、別の形で、1工程（または1つの容器）で行うことができる。すなわち、界面活性剤を除去せず、メルカプトコハク酸を溶液に直接導入するのである。

- 第2高密度層の積層

上記の実施例2で記載したNB Bを含有するゾルゲル溶液を、浸漬塗布によって環境条件（ $T = 20 \sim 22$ 、 $RH = 20 \sim 25\%$ ）下で、上記の官能化されたメソ構造層に塗布した。取り出し速度は、 $0.68 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ に設定した。続いて、積層された被膜をオープンに入れて60で2時間、高密度化した。

【0032】

（実施例4）

- $\text{ZrO}_2 / \text{Y}_2\text{O}_3$ による第1メソ構造層の製造

2種の塩化金属 YCl_3 と ZrCl_4 との混合物（ $[\text{Y}] / ([\text{Y}] + [\text{Zr}]) = 20$ ） 0.1 モルを、エタノール中に界面活性剤Pluronic^(R)F127（ $[\text{F127}] / ([\text{Y}] + [\text{Zr}]) = 0.005$ ）を含有する溶液（4モル）に添加して、処理液を調製した。前駆物質の混合物に $[\text{H}_2\text{O}] / ([\text{Y}] + [\text{Zr}]) = 20$ となるように水を添加して、組成物3を得た。

組成物3中で浸漬塗布することによって、実施例1で述べたように表面が予め整えられた Al_2O_3 合金基板に膜を積層した。浸漬塗布は、取り出し速度 $0.5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ で、制御された温度（ $T = 20 \sim 23$ ）および制御された湿度条件（ $RH = 10\%$ ）下で行われた。続いて、膜を短時間（1分間）、高湿度（ $> 75\%$ ）にさらした。

膜を、室内温度（ $20 \sim 22$ ）および高湿度（ $> 50\%$ ）で12時間保管した。熟成後、膜を 110 で1時間、高密度化した。

- 第2高密度層の積層

積層する直前に、上記実施例2に記載したNB Bを含有するゾルゲル溶液中に、8 - ヒ

10

20

30

40

50

ドロキシキノリンを 1.74 g 導入した。続いて、該溶液を、環境条件下 ($T = 20 \sim 22$ 、 $RH = 20 \sim 25$) で、浸漬塗布によってメソ構造層に塗布した。取り出し速度を $0.68 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ に設定した。積層した被膜を、その後、オープンに入れて 60 で 2 時間、高密度化した。

【0033】

(実施例 5)

- $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ + 8 - ヒドロキシキノリンによる第 1 メソ構造層の製造

予め、90 g の水、43.5 g の脱塩水および $110 \mu\text{l}$ の HCl (37%) を含む混合物に、4.2 g の界面活性剤 Pluronic^(R) P123 を攪拌して溶解させておいた。そこに 3.09 g の $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加し、その後、諸成分を組み合わせた混合物を 10 分間攪拌し続け、固体を完全に溶解させた。次に、10.77 g の TEOS を攪拌しながら添加して、諸成分を組み合わせた混合物をさらに 10 分間攪拌し続けた。最後に、0.45 g の 8 - ヒドロキシキノリンを積層処理の 10 分前に添加して、組成物 4 を得た。

組成物 4 中で浸漬塗布することによって、実施例 1 で述べたように表面が予め整えられた金属基板に膜を積層した。浸漬塗布は、取り出し速度 $0.28 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ で、制御された環境条件 ($T = 20 \sim 22$ 、 $RH = 40\%$) 下で行われた。続いて、膜を高湿度 ($> 70\%$) で保管し、その後、80 で 1 時間高密度化した。

- 第 2 高密度層の積層

上記の実施例 2 に記載した NBB を含有するゾルゲル溶液を、環境条件下 ($T = 20 \sim 22$ 、 $RH = 20 \sim 25\%$) で、浸漬塗布によって官能化されたメソ構造層に塗布した。取り出し速度を $0.68 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ に設定した。続いて、積層した被膜を、オープンに入れて 60 で 2 時間、高密度化した。

各実施例において得た被膜は、その総膜厚が、500 nm から数 μm 、特に $1 \sim 6 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の膜だった。

これらの膜は、そのインターフェイス、すなわち、金属基板および積層された層間、ならびに積層された層および塗料を予備積層された被膜間のインターフェイスの安定性が良く、衝撃および屈曲などの機械的ひずみへの耐性が強い。塗料の有無に関わらず、耐食性は、少なくとも塩化系被膜のものに匹敵し、場合によっては、塩化系被膜のものよりずっと強い。

10

20

30

フロントページの続き

(73)特許権者 508106611

サントル ナシオナル ド ラ ルシェルシュ シアンティフィック (セーエヌエールエス)
フランス国 7 5 0 1 6 パリ リュ ミッシェル アンジュ 3

(74)代理人 100080159

弁理士 渡辺 望稔

(74)代理人 100090217

弁理士 三和 晴子

(72)発明者 カンパツィ エリーザ

フランス国 F - 9 2 1 0 0 ブローニュ ビランクール リュ ルイ パスツール 1 7

(72)発明者 ランセル - ベルトラン エマニュエル

フランス国 F - 9 2 2 2 0 バニユー アレ ポール エリュアール 1

(72)発明者 サンシェ クレマン

フランス国 F - 9 1 4 4 0 ブール シュール イヴェット アヴニユ デュ マレシャル フ
オッシュ 4 8

審査官 國方 康伸

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 6 / 0 2 1 6 9 8 (W O , A 1)

特開 2 0 0 3 - 3 3 5 5 0 6 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 3 5 4 4 1 9 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 3 4 5 3 5 5 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 0 6 3 7 6 2 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 3 0 7 8 9 7 (J P , A)

特表 2 0 0 5 - 5 0 3 9 4 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 3 C 2 4 / 0 0 - 3 0 / 0 0

C 2 3 C 4 / 0 0 - 6 / 0 0

C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8

C 2 3 C 1 8 / 0 0 - 2 0 / 0 8

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

F 0 1 D 1 / 0 0 - 1 1 / 1 0

F 0 2 C 1 / 0 0 - 9 / 5 8