

明 細 書

発明の名称：

表面修飾ナノダイヤモンド、ナノダイヤモンド分散組成物、及び表面修飾
ナノダイヤモンドの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、表面修飾ナノダイヤモンド、ナノダイヤモンド分散組成物、及び表面修飾ナノダイヤモンドの製造方法に関する。より詳細には、本発明は、表面修飾ナノダイヤモンド、上記表面修飾ナノダイヤモンドを含むナノダイヤモンド分散組成物、及び上記表面修飾ナノダイヤモンドの製造方法に関する。本願は、2019年3月6日に日本に出願した特願2019-040189号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] ナノサイズの微細な物質は、バルク状態では発現し得ない新しい特性を有することが知られている。例えば、ナノダイヤモンド粒子（＝ナノサイズのダイヤモンド粒子）は、機械的強度、高屈折率、熱伝導性、絶縁性、酸化防止性、樹脂等の結晶化を促進する作用等を有する。しかし、ナノダイヤモンド粒子は、一般に、表面原子の割合が大きいため、隣接粒子の表面原子間で作用し得るファンデルワールス力の総和が大きく、凝集（aggregation）しやすい。これに加えて、ナノダイヤモンド粒子の場合、隣接結晶子の結晶面間クーロン相互作用が寄与して非常に強固に集成する凝着（agglutination）という現象が生じ得る。そのため、ナノダイヤモンド粒子を一次粒子の状態で有機溶媒や樹脂中に分散させることは非常に困難であった。そこで、ナノダイヤモンド粒子の表面を修飾することによりナノダイヤモンド粒子に分散性を付与し、凝集を抑制することが行われている。

[0003] 表面修飾ナノダイヤモンドとしては、例えば、ポリエチレングリコール鎖が表面修飾したナノダイヤモンド（ポリエチレングリコール鎖表面修飾ナノダイヤモンド）が知られている。ポリエチレングリコール鎖で表面修飾する

ことにより、ナノダイヤモンドに両親媒性を付与することなどができる。

[0004] 例えば、非特許文献1には、カルボキシル基を表面に有するナノダイヤモンドと塩化チオニルとを反応させてナノダイヤモンド表面に酸クロライドを形成させ、さらにポリエチレングリコール鎖を有するアルコール若しくはアミンを反応させて、ポリエチレングリコール鎖表面修飾ナノダイヤモンドを製造する方法が開示されている。

[0005] また、非特許文献1には、ナノダイヤモンドと2-ブロモイソブチリルブロミドを反応させ、ナノダイヤモンド表面にブロモ基を導入し、さらにポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート（PEGMA）を反応・重合させて、ポリ（PEGMA）が表面修飾したナノダイヤモンドを製造する方法が開示されている。

[0006] また、非特許文献2には、ナノダイヤモンド表面に特定の連鎖移動剤を導入し、さらにPEGMAを反応・重合させて、ポリ（PEGMA）が表面修飾したナノダイヤモンドを製造する方法が開示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Zhang, Xiaoyong et al., Polymer, 53, 3178-3184:2012.

非特許文献2：Zhang, Xiaoyong et al., Applied Surface Science 357, 2147-2153:2015.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、非特許文献1に開示の塩化チオニルを用いる反応は危険性を伴う。また、反応時間も長時間となる傾向があった。一方、非特許文献1及び2に開示のPEGMAを用いる方法は、重合反応を伴うため反応の制御が困難であった。このように、従来の方法でポリエチレングリコール鎖表面修飾ナノダイヤモンドを製造する場合、危険性がある、生産性が劣るといった問題があった。

[0009] 従って、本発明の目的は、製造時の安全性に優れ、生産性に優れるポリオキシアルキレン鎖表面修飾ナノダイヤモンドを提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記表面修飾ナノダイヤモンドが分散したナノダイヤモンド分散組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、安全性及び生産性に優れるポリオキシアルキレン鎖表面修飾ナノダイヤモンドの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、ナノダイヤモンドを表面修飾するポリオキシアルキレン鎖含有原料としてポリオキシアルキレン鎖を有するシランカップリング剤を用いることにより、製造時の安全性に優れ、生産性に優れる方法でポリオキシアルキレン鎖表面修飾ナノダイヤモンドを製造できることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

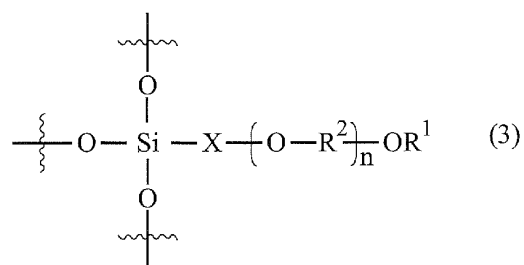
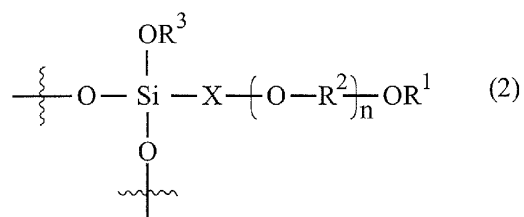
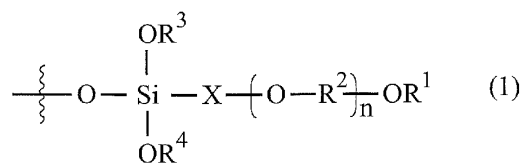
[0011] すなわち、本発明は、ナノダイヤモンド粒子と、上記ナノダイヤモンド粒子を表面修飾する、ポリオキシアルキレン鎖及びケイ素原子を有する表面修飾基とを含む、表面修飾ナノダイヤモンドを提供する。

[0012] 上記表面修飾基はウレタン結合を含むことが好ましい。

[0013] 上記表面修飾基におけるポリオキシアルキレン鎖は、ポリオキシアルキレンとしての数平均分子量で500以上であることが好ましい。

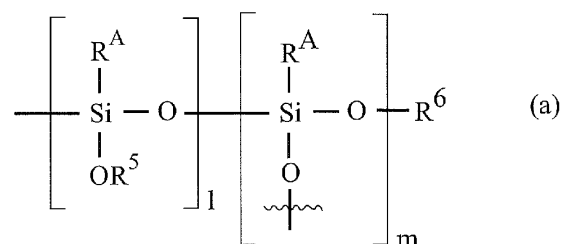
[0014] 上記表面修飾基は、下記式（1）で表される基、下記式（2）で表される基、及び下記式（3）で表される基からなる群より選択される1以上の基であることが好ましい。

[化1]



[式中、 R^1 は、水素原子又は脂肪族炭化水素基を示す。 R^2 はアルキレン基を示し、複数の R^2 はそれぞれ同一であってもよく異なってもよい。 R^3 、 R^4 は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、又は下記式(a)で表される基を示す。 X は単結合又は連結基を示す。 n は2以上の整数を示す。式中の波線が付された結合手はナノダイヤモンド粒子の表面に結合する。

[化2]



(式(a)中、 R^A は上記式(1)～(3)における $[-X-(O-R^2)_n-OR^1]$ を示す。 R^5 、 R^6 は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～3の

脂肪族炭化水素基を示す。l、mは、同一又は異なって、0以上の整数を示す。なお、ケイ素原子から左に伸びる結合手が酸素原子に結合する。式中の波線が付された結合手はナノダイヤモンド粒子の表面に結合する。lが付された構成単位とmが付された構成単位の結合順序は限定されない。l及びmの一方が1以上の整数であり他方が2以上の整数である場合、lが付された構成単位とmが付された構成単位の結合方法は、ランダム、交互、ブロックのいずれであってもよい。)]

[0015] 上記Xはウレタン結合を含むことが好ましい。

[0016] また、本発明は、上記表面修飾ナノダイヤモンドと、上記表面修飾ナノダイヤモンドに付着したジルコニアとを含む表面修飾ナノダイヤモンド複合体を提供する。

[0017] また、本発明は、分散媒と、上記分散媒中に分散している上記表面修飾ナノダイヤモンドとを含む、ナノダイヤモンド分散組成物を提供する。

[0018] 上記ナノダイヤモンド分散組成物は、さらにジルコニアを含んでいてもよい。

[0019] また、本発明は、ナノダイヤモンド粒子とポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤とを反応させる修飾化工程を含む上記表面修飾ナノダイヤモンドの製造方法を提供する。

発明の効果

[0020] ポリオキシアルキレン鎖が表面修飾した本発明の表面修飾ナノダイヤモンドは、製造時の安全性に優れ、生産性に優れる方法で製造することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の表面修飾ナノダイヤモンドの一例を示す拡大模式図であり、表面修飾ND [1]は、ND粒子(部分) [2]の表面に、ポリオキシアルキレン鎖含有基 [4]を備えた表面修飾基 [3]を有する。

発明を実施するための形態

[0022] [表面修飾ナノダイヤモンド]

本発明の表面修飾ナノダイヤモンド（以後、ナノダイヤモンドを「ND」と称する場合がある）は、ナノダイヤモンド粒子と、上記ナノダイヤモンド粒子を表面修飾する、ポリオキシアルキレン鎖及びケイ素原子を有する表面修飾基とを含む。なお、本明細書において、上記ポリオキシアルキレン鎖及びケイ素原子を有する基を「本発明の表面修飾基」と称する場合がある。本発明の表面修飾NDは、本発明の表面修飾基を一種のみ有していてもよいし、二種以上を有していてもよい。

[0023] 図1は本発明の表面修飾NDの一例を示す拡大模式図であり、表面修飾ND[1]は、ND粒子[2]の表面に、ポリオキシアルキレン鎖含有基[4]を備えた表面修飾基（本発明の表面修飾基）[3]を有する。

[0024] 表面修飾NDを構成するND粒子は、ナノダイヤモンドの一次粒子を含むことが好ましい。その他、上記一次粒子が数個～数十個程度凝集（凝着）した二次粒子を含んでいてもよい。また、表面修飾NDの表面には、本発明の表面修飾基以外にも、その他の表面官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基など）を一種又は二種以上有していてもよい。

[0025] 上記ND粒子としては、例えば、爆轟法ND（すなわち、爆轟法によって生成したND）や、高温高压法ND（すなわち、高温高压法によって生成したND）を使用することができる。中でも、分散媒中の分散性がより優れる点で、すなわち一次粒子の粒子径が一桁ナノメートルである点で、爆轟法NDが好ましい。

[0026] 上記爆轟法NDには、空冷式爆轟法ND（すなわち、空冷式爆轟法によって生成したND）と水冷式爆轟法ND（すなわち、水冷式爆轟法によって生成したND）が含まれる。中でも、空冷式爆轟法NDが水冷式爆轟法NDよりも一次粒子が小さい点で好ましい。

[0027] 本発明の表面修飾基は、ポリオキシアルキレン鎖及びケイ素原子を有する基である。本発明の表面修飾基において、上記ケイ素原子は、上記ポリオキシアルキレン鎖と表面修飾されるND粒子との間に存在することが好ましい。上記ケイ素原子は、Si-O結合として本発明の表面修飾基に存在するこ

とが好ましい。本発明の表面修飾NDは、本発明の表面修飾基におけるケイ素原子が酸素原子を介してND粒子と結合した構造を有することが好ましい。

[0028] 上記ポリオキシアルキレン鎖としては、例えば、ポリエチレングリコール鎖、ポリプロピレングリコール鎖、ポリテトラメチレングリコール鎖、ポリブチレングリコール鎖などが挙げられる。また、それぞれの本発明の表面修飾基において、上記ポリオキシアルキレン鎖は、一種のみのオキシアルキレンからなるものであってもよいし、二種以上のオキシアルキレンからなるものであってもよい。二種以上のオキシアルキレンからなるポリオキシアルキレン鎖としては、例えば、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコール鎖などが挙げられる。本発明の表面修飾基が二種以上のオキシアルキレンからなるものである場合、上記二種以上のオキシアルキレンの結合形態は、ランダム、交互、ブロックのいずれであってもよい。

[0029] 本発明の表面修飾基は、ポリオキシアルキレン鎖の末端が脂肪族炭化水素基で封止された構造を有することが好ましい。すなわち、ポリオキシアルキレン鎖の一方の末端のヒドロキシル基における水素原子が脂肪族炭化水素基に置換されていることが好ましい。

[0030] 上記ポリオキシアルキレン鎖の末端を封止する脂肪族炭化水素基としては、好ましくは炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、より好ましくは炭素数1～6の脂肪族炭化水素基である。炭素数1～10の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基等の直鎖又は分岐鎖状アルキル基；ビニル、アリル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基；エチニル基、プロピニル基等のアルキニル基などが挙げられる。中でも、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましい。

[0031] 本発明の表面修飾基におけるポリオキシアルキレン鎖は、ポリオキシアルキレンとしての数平均分子量で、好ましくは100以上（例えば100～1

0000)、より好ましくは200以上(例えば200~5000)、さらに好ましくは300以上(例えば300~4000)、さらに好ましくは400以上(例えば400~2500)、特に好ましくは500以上(例えば500~3000)である。

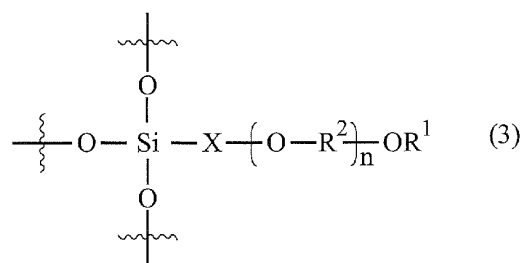
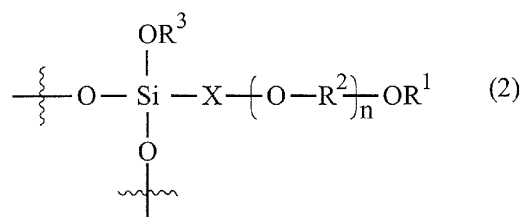
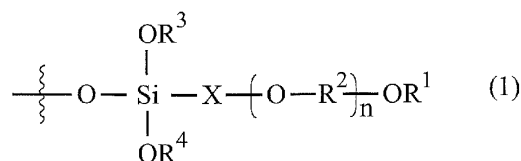
[0032] 上記ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシアルキレン基の平均重合度(数平均重合度)は、2~50が好ましく、より好ましくは4~45、さらに好ましくは6~40である。上記平均重合度が2以上であると、本発明の表面修飾基同士の立体障害が充分となり分散媒中で分散しやすい。nが50以下であると、本発明の表面修飾基同士が絡まり合うのを抑制し、分散媒中で分散しやすい。また、ダイヤモンド材料としての特性を損ないにくい。

[0033] 本発明の表面修飾基は、ウレタン結合を含むことが好ましい。上記ウレタン結合は、本発明の表面修飾基中のケイ素原子とポリオキシアルキレン鎖の間に有することが好ましい。

[0034] 本発明の表面修飾基は、下記式(1)で表される基、下記式(2)で表される基、及び下記式(3)で表される基からなる群より選択される1以上の基であることが好ましい。下記式(1)~(3)中の波線が付された結合手はナノダイヤモンド粒子の表面に結合する。

[0035]

[化3]



[0036] 上記式(1)～(3)中、 R^1 は、水素原子又は脂肪族炭化水素基を示す。

上記脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、より好ましくは炭素数1～6の脂肪族炭化水素基である。炭素数1～10の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基等の直鎖又は分岐鎖状アルキル基；ビニル、アリル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基；エチニル基、プロピニル基等のアルキニル基などが挙げられる。中でも、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましい。

[0037] 上記式(1)～(3)中、 R^2 は、アルキレン基を示し、好ましくは炭素数1～4のアルキレン基である。炭素数1～4のアルキレン基としては、エチレン基、イソプロピレン基、イソブチレン基、テトラメチレン基などが挙げられる。中でも、エチレン基、イソプロピレン基が好ましい。複数の R^2 はそれぞれ同一であってもよく異なってもよい。複数の R^2 が異なる場合、上

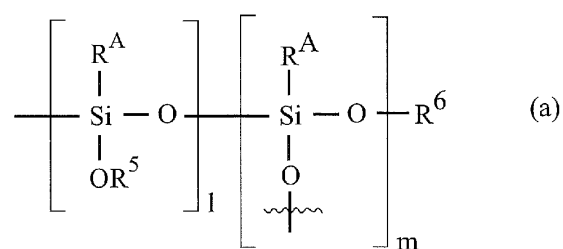
記オキシアルキレン鎖 ($-O-R^2$) の結合形態は、ランダム、交互、ブロックのいずれであってもよい。

- [0038] 上記式 (1) ~ (3) 中、 n は、オキシアルキレン鎖 ($-O-R^2$) の平均重合度 (数平均重合度) であり、2 以上の整数を示す。 n は、好ましくは 2 ~ 50 の整数、より好ましくは 4 ~ 45 の整数、さらに好ましくは 6 ~ 40 の整数である。 n が 2 以上であると、本発明の表面修飾基同士の立体障害が充分となり分散媒中で分散しやすい。 n が 50 以下であると、本発明の表面修飾基同士が絡まり合うのを抑制し、分散媒中で分散しやすい。また、ダイヤモンド材料としての特性を損ないにくい。
- [0039] 上記式 (1) ~ (3) 中、 X は単結合又は連結基 (1 以上の原子を有する二価の基) を示す。上記連結基としては、例えば、二価の炭化水素基、ウレタン結合、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、カーボネート基、アミド基、これら一種以上が複数個連結した基などが挙げられる。
- [0040] 上記二価の炭化水素基としては、炭素数が 1 ~ 18 の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基、二価の脂環式炭化水素基などが挙げられる。炭素数が 1 ~ 18 の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基などが挙げられる。上記二価の脂環式炭化水素基としては、例えば、1, 2-シクロペンチレン基、1, 3-シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等のシクロアルキレン基 (シクロアルキリデン基を含む) などが挙げられる。上記二価の炭化水素基における炭素数は、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 2 ~ 6 である。
- [0041] 上記 X における連結基としては、特に、ウレタン結合を含むことが好ましく、二価の炭化水素基 (特に、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基) とウレタン結合が連結した基がより好ましい。また、上記式 (1) ~ (3) 中のケイ素原子と X 中の二価の炭化水素基 (特に、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基) とが直接結合していることが好ましい。具体的には、 X は、 $-(CH_2)_k$

—NH—C(=O)—（左端のCはケイ素原子に、右端のCはポリオキシアルキレン鎖中のOにそれぞれ結合）であることが好ましい。なお、上記式中、 k は1～18の整数を示し、好ましくは1～6の整数、より好ましくは1～3の整数である。

[0042] 上記式（1）中、 R^3 、 R^4 は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、又は下記式（a）で表される基を示す。上記炭素数1～3の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基；ビニル、アリル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基；エチニル基、プロピニル基等のアルキニル基などが挙げられる。中でも、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましい。なお、式（2）中の R^3 も式（1）中の R^3 と同様である。

[0043] [化4]



[0044] 上記式（a）中、 R^A は、 $[-X-(O-R^2)_n-OR^1]$ を示す。 R^A における X 、 R^1 、 R^2 、及び n は、それぞれ、上記式（1）～（3）について例示及び説明したものと同様であり、好ましい態様も同様である。また、 $(O-R^2)$ を二種以上有する場合の結合形態についても上述の通りである。なお、ケイ素原子から左に伸びる結合手が酸素原子に結合する。式中の波線が付された結合手はナノダイヤモンド粒子の表面に結合する。

[0045] 上記式（a）中、 R^5 、 R^6 は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～3の脂肪族炭化水素基を示す。上記炭素数1～3の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基；ビニル、アリル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基；エチニル基、プロピニル基等のアルキニル基などが挙げられる。中でも、

直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましい。

- [0046] 上記式 (a) 中、 l 、 m は、同一又は異なって、0以上の整数を示す。 l が付された構成単位と m が付された構成単位の結合順序は特に限定されない。すなわち、式 (1) 又は (2) 中の酸素原子と結合する式 (a) 中のケイ素原子は、 l が付された構成単位におけるケイ素原子であってもよく、 m が付された構成単位におけるケイ素原子であってもよい。同様に、式 (a) 中の R^6 と結合する式 (a) 中の酸素原子は、 l が付された構成単位における酸素原子であってもよく、 m が付された構成単位における酸素原子であってもよい。また、 l 及び m のうち一方が1以上の整数である他方が2以上の整数である場合、 l が付された構成単位と m が付された構成単位の結合形態は、ランダム、交互、ブロックのいずれであってもよい。
- [0047] 本発明の表面修飾NDが複数の $R^1 \sim R^6$ 、 X 、 l 、 m 、又は n を有する場合、上記複数の $R^1 \sim R^6$ 、 X 、 l 、 m 、及び n は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0048] なお、上記式 (1) 及び (2) 中、 R^3 、 R^4 が水素原子である構造は、ND粒子と結合した本発明の表面修飾基中の未反応のアルコキシシリル基が加水分解した構造などを示すものである。また、 R^3 、 R^4 が炭素数1～3の脂肪族炭化水素基である構造は、ND粒子と結合した本発明の表面修飾基中の未反応のアルコキシシリル基が残存している構造などを示すものである。また、 R^3 、 R^4 が上記式 (a) で表される基である構造は、ND粒子と結合した本発明の表面修飾基中の未反応のアルコキシシリル基と、未反応の後述のポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤及び／又はND粒子と脱水縮合により結合した他の本発明の表面修飾基中のアルコキシシリル基とが反応した構造などを示すものである。
- [0049] 本発明の表面修飾NDは、ジルコニアが付着（固着）していてもよい。ジルコニアが本発明の表面修飾ナノダイヤモンドに付着したものを「本発明の表面修飾ナノダイヤモンド複合体」と称する場合がある。すなわち、本発明の表面修飾ND複合体は、本発明の表面修飾ナノダイヤモンドと、本発明の

表面修飾ナノダイヤモンドに付着したジルコニアとを含む。なお、ジルコニアの付着状態は、物理的付着（固着、接着など）であってもよいし、化学的付着（ND粒子又は本発明の表面修飾基との共有結合、分子間力による結合、水素結合、イオン結合など）であってもよいし、これらの両方であってもよい。ジルコニアは、一種のみを用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。

[0050] 本発明の表面修飾NDは、本発明の表面修飾基が親水的なND粒子の表面を修飾し、これによって水、有機溶媒のいずれにも親和性を示すことで両親媒性を示すこととなり、あるいは、ポリオキシアルキレン鎖の分岐構造若しくはアルキレン鎖の長さの調整などによりND粒子の極性をコントロールすることで、様々な分散媒に対する分散性と樹脂に対する親和性が実現される。このため、CMP向け研磨剤やドレッサー用材料、燃料電池向け耐腐食性電極メッキ材料、切削工具等の高硬度表面コーティング層形成材料、高耐熱・高熱伝導材料など、工学応用分野で使用できる。また、本発明の表面修飾NDは、高塩濃度下での分散性にも優れ、医療用途で利用することにも適する。

[0051] 本発明の表面修飾NDの粒子径（D50）は、例えば400nm以下であり、好ましくは300nm以下、より好ましくは100nm以下、さらに好ましくは50nm以下である。表面修飾NDの粒子径（D50）の下限は、例えば5nmである。また、粒子径（D90）は、例えば500nm以下であり、好ましくは180nm以下、より好ましくは170nm以下である。表面修飾NDの粒子径（D90）の下限は、例えば50nmである。表面修飾NDの粒子径が小さいほど、後述の複合材料において高い透明性が得られる点で好ましい。なお、表面修飾NDの（平均）粒子径は、動的光散乱法によって測定することができる。

[0052] [ナノダイヤモンド分散組成物]

本発明のナノダイヤモンド分散組成物（ND分散組成物）は、分散媒と、上記分散媒中に分散している本発明の表面修飾NDとを含む。

- [0053] 上記分散媒は、本発明の表面修飾NDを分散させるための媒体であり、水、有機溶媒、イオン液体などが挙げられる。上記分散媒は、一種のみを用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。
- [0054] 上記有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素（特に、直鎖状飽和脂肪族炭化水素）；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン等の鎖状又は環状エーテル；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル；メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン等の鎖状ケトン；アセトニトリル等のニトリルなどが挙げられる。中でも、環状エーテル又は鎖状ケトンが、本発明の表面修飾NDの分散性に特に優れる点で好ましく、特に好ましくは鎖状ケトンである。
- [0055] 本発明のND分散組成物はジルコニアを含んでいてもよい。本発明のND分散組成物がジルコニアを含む場合、本発明のND分散組成物は、本発明の表面修飾NDとジルコニアとを別々に含んでいてもよいし、これらを本発明の表面修飾ND複合体として含んでいてもよい。ジルコニアは、一種のみを用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。
- [0056] 本発明のND分散組成物中のND粒子の含有割合は、特に限定されないが、例えば0.1質量ppm～10質量%である。
- [0057] 上記ND粒子の含有割合は、350nmにおける吸光度より算出することができる。なお、表面修飾NDの含有割合が低濃度（例えば2000質量ppm以下）である場合、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP発光分光分析法）によりND粒子を表面修飾している化合物を検出し、その検出量に基づき求めることもできる。

- [0058] 本発明のND分散組成物中の分散媒の含有量は、例えば90～99.99質量%である。なお、上限は100質量%である。
- [0059] 本発明のND分散組成物中のジルコニアの含有割合は、例えば0.001～10質量%、好ましくは0.01～1.0質量%、より好ましくは0.05～0.5質量%である。
- [0060] ジルコニアの含有割合は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP発光分光分析法）によりZrを検出し、含有割合が既知である分散液を基準としてZrの検出量に基づき求めることができる。
- [0061] 本発明のND分散組成物におけるジルコニアと上記表面修飾ND粒子の質量比〔前者／後者〕は、例えば0.01～1.0であり、好ましくは0.05～0.75、より好ましくは0.1～0.5である。上記質量比が0.2以上であると、ジルコニアを含むことによる効果をより充分に発揮することができる。上記質量比が3.0以下であると、上記表面修飾ND粒子による効果をより充分に発揮することができる。
- [0062] 本発明のND分散組成物は、本発明の表面修飾ND及び分散媒のみからなるものであってもよく、その他の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、例えば、上述したジルコニアの他、界面活性剤、増粘剤、カップリング剤、分散剤、防錆剤、腐食防止剤、凝固点降下剤、消泡剤、耐摩耗添加剤、防腐剤、着色料などが挙げられる。上記その他の成分の含有割合は、本発明のND分散組成物総量に対して、例えば30質量%以下、好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下、特に好ましくは1質量%以下である。従って、本発明の表面修飾ND及び分散媒の合計の含有割合は、本発明のND分散組成物総量に対して、例えば70質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、特に好ましくは99質量%以上である。
- [0063] 本発明のND分散組成物は、本発明の表面修飾NDを高分散状態で含有する。本発明のND分散組成物中におけるND粒子の平均分散粒子径（D50

)は、例えば100nm以下であり、好ましくは60nm以下、より好ましくは50nm以下、さらに好ましくは30nm以下である。上記ND粒子の平均分散粒子径の下限は、例えば10nmである。

[0064] 本発明のND分散組成物は、ヘイズ値が5以下であることが好ましく、より好ましくは3以下、さらに好ましくは1以下である。本発明のND分散組成物は本発明の表面修飾NDの分散性に優れるため、上記ヘイズ値のND分散組成物を得ることができる。上記ヘイズ値は、JIS K 7136に基づいて測定することができる。

[0065] 本発明のND分散組成物は、例えば、微細なND粒子が有する特性（例えば、機械的強度、高屈折率、熱伝導性、絶縁性、酸化防止性、結晶化促進作用、デンドライト抑制作用等）を樹脂など（例えば、熱若しくは光硬化性樹脂や熱可塑性樹脂等）に付与する、複合材料の添加剤として好ましく使用することができる。そして、本発明のND分散組成物を樹脂に添加して得られる組成物は、例えば、機能性ハイブリッド材料、熱的機能（耐熱、蓄熱、熱電導、断熱等）材料、フォトンクス（有機EL素子、LED、液晶ディスプレイ、光ディスク等）材料、バイオ・生体適合性材料、コーティング材料、フィルム（タッチパネルや各種ディスプレイ等のハードコートフィルム、遮熱フィルム等）材料、シート材料、スクリーン（透過型透明スクリーン等）材料、フィラー（放熱用フィラー、機械特性向上用フィラー等）材料、耐熱性プラスチック基板（フレキシブルディスプレイ用基板等）材料、リチウムイオン電池等材料として好ましく使用することができる。また、本発明のND分散組成物は、その他、医療用途や、機械部品（例えば、自動車や航空機等）の摺動部などに適用する減摩剤又は潤滑剤としても使用できる。

[0066] [表面修飾ナノダイヤモンド、ナノダイヤモンド分散組成物の製造方法]

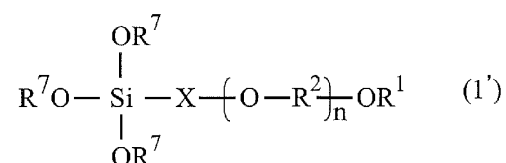
本発明の表面修飾NDは、例えば、ND粒子とポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤とを反応させる修飾化工程を経て製造することができる。

[0067] 上記シランカップリング剤と反応させるND粒子は、表面にヒドロキシル

基を有することが好ましい。なお、表面修飾されていないND粒子は、通常表面にヒドロキシル基（—OH）を有する。上記ND粒子は、一種のみを用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。

[0068] 上記ポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤は、下記式（1'）で表される化合物であることが好ましい。上記ポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤は、一種のみを用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。

[0069] [化5]



[0070] 上記式（1'）中、R¹、R²、X、及びnは、それぞれ、上記式（1）～（3）中におけるものとして例示及び説明されたものと同様であり、好ましい態様も同様である。二種以上の上記式（1'）で表される化合物を用いる場合、複数のR¹、R²、X、及びnは、それぞれ同一であってもよいし異なってもよい。

[0071] 上記式（1'）中、R⁷は、同一又は異なって、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基を示す。上記炭素数1～3の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基；ビニル、アリル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基；エチニル基、プロピニル基等のアルキニル基などが挙げられる。中でも、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましい。

[0072] 上記修飾化工程は、溶媒中で行うことが好ましい。上記溶媒としては、上記分散媒として例示及び説明されたものが挙げられる。中でも、上述のND分散組成物に使用する溶媒や、環状エーテル（例えばTHF）、鎖状ケトン（例えばMEK、MIBK）が好ましい。上記溶媒は、一種のみを用いてもよく、二種以上を用いてもよい。

- [0073] 上記修飾化工程は、乾燥ナノダイヤモンドと、シランカップリング剤と、溶媒とを含む混合溶液を、反応容器内で攪拌して行う。
- [0074] 上記修飾化工程において、ND粒子中にND粒子が凝着して二次粒子を形成したND粒子凝集体（凝着体）が含まれる場合には、上記ポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤とND粒子との反応を、ND粒子を解砕若しくは分散化しつつ行ってもよい。これにより、ND粒子凝集体を一次粒子にまで解砕することができ、ND一次粒子の表面を修飾することができ、ND粒子の分散性を向上することが可能となる。
- [0075] ND粒子を解砕若しくは分散化する方法としては、例えば、高剪断ミキサー、ハイシアーミキサー、ホモミキサー、ボールミル、ビーズミル、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミル、ジェットミルなどにより処理する方法が挙げられる。中でも、解砕メディア（例えば、ジルコニアビーズなど）の存在下で超音波処理を施すことが好ましい。なお、解砕メディアとしてジルコニアビーズを用いることで結果として本発明の表面修飾ND複合体や、ジルコニアを含むND分散組成物を得ることもできる。超音波処理によりキャビテーション（微小気泡）が発生し、そのキャビテーションの崩壊時に生じるジェット噴流によって解砕メディアが極めて大きな運動エネルギーを得、当該解砕メディアがND凝集体に衝突して、衝撃エネルギーを与えることにより、ND凝集体からND粒子が解かれ（解砕）、乖離状態にあるND粒子にシランカップリング剤が作用して結合する。ND粒子にND粒子が凝着したND凝着体が含まれる場合にはこのND凝着体を一次粒子にまで解砕することができ、ND一次粒子の表面を修飾することができ、分散性に優れた表面修飾NDが得られるからである。
- [0076] 上記解砕メディア（例えば、ジルコニアビーズなど）の直径は、例えば15～500 μm 、好ましくは15～300 μm 、特に好ましくは15～100 μm である。
- [0077] 反応に供するND粒子と上記シランカップリング剤との比率（前者：後者、質量比）は、例えば2：1～1：80である。また、溶媒中におけるND

粒子の濃度は、例えば0.5～10質量%であり、溶媒中における上記シランカップリング剤の濃度は、例えば5～60質量%である。

[0078] ND粒子と上記シランカップリング剤の反応時間は、例えば4～20時間である。また、反応は、発生する熱を氷水などを用いて冷却しながら行うことが好ましい。

[0079] 以上のようにして、本発明の表面修飾ND、及び分散媒中に本発明の表面修飾NDが分散している本発明のND分散組成物が得られる。なお、反応終了後にND凝着体が残存する場合には、反応終了後の液を静置した後にその上清液を採取し、これをND分散組成物とすることが好ましい。また、修飾化工程において表面処理のための反応に有利な溶媒を用いた場合、一旦上記表面修飾ND粒子の分散液を得た後で、エバポレーターなどで分散液中の分散媒を留去した後、新たな分散媒を混合して攪拌する、すなわち溶媒の交換によっても本発明のND分散組成物を製造することができる。

[0080] なお、上記ND粒子は、例えば爆轟法によって製造することができる。上記爆轟法には、空冷式爆轟法、水冷式爆轟法が挙げられる。中でも、空冷式爆轟法が水冷式爆轟法よりも一次粒子が小さいND粒子を得ることができる点で好ましい。

[0081] 爆轟は大気雰囲気下で行ってもよく、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、二酸化炭素雰囲気などの不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。

[0082] ND粒子の製造方法の一例を以下に説明するが、本発明で使用するND粒子は以下の製造方法によって得られるものに限定されない。

[0083] (生成工程)

成形された爆薬に電気雷管が装着されたものを爆轟用の耐圧性容器の内部に設置し、容器内において大気組成の常圧の気体と使用爆薬とが共存する状態で、容器を密閉する。容器は例えば鉄製で、容器の容積は例えば0.5～40m³である。爆薬としては、トリニトロトルエン(TNT)とシクロトリメチレントリニトロアミンすなわちヘキソーゲン(RDX)との混合物を使用することができる。TNTとRDXの質量比(TNT/RDX)は、例え

ば40/60～60/40の範囲である。

- [0084] 生成工程では、次に、電気雷管を起爆させ、容器内で爆薬を爆轟させる。爆轟とは、化学反応に伴う爆発のうち反応の生じる火炎面が音速を超えた高速で移動するものをいう。爆轟の際、使用爆薬が部分的に不完全燃焼を起こして遊離した炭素を原料として、爆発で生じた衝撃波の圧力とエネルギーの作用によってND粒子が生成する。生成したND粒子は、隣接する一次粒子ないし結晶子の間がファンデルワールス力の作用に加えて結晶面間クーロン相互作用が寄与して非常に強固に集成し、凝着体を形成する。
- [0085] 生成工程では、次に、室温において24時間程度放置することにより放冷し、容器及びその内部を降温させる。この放冷の後、容器の内壁に付着しているND粒子粗生成物（上述のようにして生成したND粒子の凝着体及び煤を含む）をヘラで掻き取る作業を行い、ND粒子粗生成物を回収する。以上のような方法によって、ND粒子の粗生成物（ND粒子粗生成物）を得ることができる。また、以上のようなナノダイヤモンド生成工程を必要回数行うことによって、所望量のND粒子粗生成物を取得することが可能である。
- [0086] （酸処理工程）

酸処理工程では、原料であるND粒子粗生成物に例えば水溶媒中で強酸を作用させて金属酸化物を除去する。爆轟法で得られるND粒子粗生成物には金属酸化物が含まれやすく、この金属酸化物は、爆轟法に使用される容器などに由来するFe、Co、Niなどの酸化物である。例えば水溶媒中で強酸を作用させることにより、ND粒子粗生成物から金属酸化物を溶解・除去することができる（酸処理）。この酸処理に用いられる強酸としては、鉱酸が好ましく、例えば、塩酸、フッ化水素酸、硫酸、硝酸、王水が挙げられる。上記強酸は、一種を用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。酸処理で使用される強酸の濃度は例えば1～50質量%である。酸処理温度は例えば70～150℃である。酸処理時間は例えば0.1～24時間である。また、酸処理は、減圧下、常圧下、又は加圧下で行うことが可能である。このような酸処理の後、例えばデカンテーションにより、固形分（ナノダイヤモンド

凝着体を含む) の水洗を行う。沈殿液のpHが例えば2～3に至るまで、デカンテーションによる当該固形分の水洗を反復して行うのが好ましい。爆轟法で得られるND粒子粗生成物における金属酸化物の含有量が少ない場合には、以上のような酸処理を省略してもよい。

[0087] (酸化処理工程)

酸化処理工程は、酸化剤を用いてND粒子粗生成物からグラファイトを除去する工程である。爆轟法で得られるND粒子粗生成物にはグラファイト(黒鉛)が含まれるが、このグラファイトは、使用爆薬が部分的に不完全燃焼を起こして遊離した炭素のうちND粒子結晶を形成しなかった炭素に由来する。ND粒子粗生成物に、水溶媒中で酸化剤を作用させることにより、ND粒子粗生成物からグラファイトを除去することができる。また、酸化剤を作用させることにより、ND粒子表面にカルボキシル基やヒドロキシル基などの酸素含有基を導入することができる。

[0088] この酸化処理に用いられる酸化剤としては、例えば、クロム酸、無水クロム酸、二クロム酸、過マンガン酸、過塩素酸、硝酸、これらの混合物や、これらから選択される少なくとも1種の酸と他の酸(例えば硫酸など)との混酸、これらの塩が挙げられる。中でも、混酸(特に、硫酸と硝酸との混酸)を使用することが、環境に優しく、且つグラファイトを酸化・除去する作用に優れる点で好ましい。

[0089] 上記混酸における硫酸と硝酸との混合割合(前者/後者;質量比)は、例えば60/40～95/5であることが、常圧付近の圧力(例えば、0.5～2atm)の下でも、例えば130℃以上(特に好ましくは150℃以上)。なお、上限は、例えば200℃)の温度で、効率よくグラファイトを酸化して除去することができる点で好ましい。下限は、好ましくは65/35、より好ましくは70/30である。また、上限は、好ましくは90/10、より好ましくは85/15、さらに好ましくは80/20である。上記混合割合が60/40以上であると、高沸点を有する硫酸の含有量が高いため、常圧付近の圧力下では、反応温度が例えば120℃以上となり、グラファイ

トの除去効率が向上する傾向がある。上記混合割合が95/5以下であると、グラファイトの酸化に大きく貢献する硝酸の含有量が多くなるため、グラファイトの除去効率が向上する傾向がある。

[0090] 酸化剤（特に、上記混酸）の使用量は、ND粒子粗生成物1質量部に対して例えば10～50質量部、好ましくは15～40質量部、より好ましくは20～40質量部である。また、上記混酸中の硫酸の使用量は、ND粒子粗生成物1質量部に対して例えば5～48質量部、好ましくは10～35質量部、より好ましくは15～30質量部である。また、上記混酸中の硝酸の使用量は、ND粒子粗生成物1質量部に対して例えば2～20質量部、好ましくは4～10質量部、より好ましくは5～8質量部である。

[0091] また、酸化剤として上記混酸を使用する場合、混酸と共に触媒を使用してもよい。触媒を使用することにより、グラファイトの除去効率を一層向上させることができる。上記触媒としては、例えば、炭酸銅（II）などが挙げられる。触媒の使用量は、ND粒子粗生成物100質量部に対して例えば0.01～10質量部程度である。

[0092] 酸化処理温度は例えば100～200℃である。酸化処理時間は例えば1～24時間である。酸化処理は、減圧下、常圧下、又は加圧下で行うことが可能である。

[0093] （アルカリ過水処理工程）

上記酸処理工程を経た後であっても、ND粒子に除去しきれなかった金属酸化物が残存する場合は、一次粒子間が非常に強く相互作用して集成している凝着体（二次粒子）の形態をとる。このような場合には、ND粒子に対して水溶媒中でアルカリ及び過酸化水素を作用させてもよい。これにより、ND粒子に残存する金属酸化物を除去することができ、凝着体から一次粒子の分離を促進することができる。この処理に用いられるアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウムなどが挙げられる。アルカリ過水処理において、アルカリの濃度は例えば0.1～10質量%であり、過酸化水素の濃度は例えば1～15質量%であり、処理温度は例えば

40～100℃であり、処理時間は例えば0.5～5時間である。また、アルカリ過水処理は、減圧下、常圧下、又は加圧下で行うことが可能である。

[0094] 上記酸化処理工程あるいは上記アルカリ過水処理工程の後、例えばデカンテーションにより上澄みを除去することが好ましい。また、デカンテーションの際には、固形分の水洗を行うことが好ましい。水洗当初の上澄み液は着色しているが、上澄み液が目視で透明になるまで、当該固形分の水洗を反復して行うことが好ましい。

[0095] (解砕処理工程)

ND粒子には、必要に応じて、解砕処理を施してもよい。解砕処理には、例えば、高剪断ミキサー、ハイシアーミキサー、ホモミキサー、ボールミル、ビーズミル、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミルなどを使用することができる。なお、解砕処理は湿式（例えば、水等に懸濁した状態での解砕処理）で行ってもよいし、乾式で行ってもよい。乾式で行う場合は、解砕処理前に乾燥工程を設けることが好ましい。また、解砕処理工程は、酸化処理又は水素化処理を行う場合はこれらの後に行ってもよい。

[0096] (乾燥工程)

上記アルカリ過水処理工程の後、乾燥工程を設けることが好ましい。例えば、上記アルカリ過水処理工程を経て得られたND粒子含有溶液から噴霧乾燥装置やエバポレーターなどを使用して液分を蒸発させた後、これによって生じる残留固形分を乾燥用オーブン内での加熱乾燥によって乾燥させる。加熱乾燥温度は、例えば40～150℃である。このような乾燥工程を経ることにより、ND粒子が得られる。

[0097] また、ND粒子には、必要に応じて、気相にて酸化処理（例えば酸素酸化）や還元処理（例えば水素化処理）を施してもよい。気相にて酸化処理を施すことにより、表面にC=O基を多く有するND粒子が得られる。また、気相にて還元処理を施すことにより、表面にC-H基を多く有するND粒子が得られる。

実施例

[0098] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。

[0099] 実施例 1

下記工程を経て、表面修飾ND粒子及びナノダイヤモンド分散組成物を製造した。

[0100] (表面修飾ND粒子の作製)

まず、爆轟法によるナノダイヤモンドの生成工程を行った。本工程では、まず、成形された爆薬に電気雷管が装着されたものを爆轟用の耐圧性容器の内部に設置して容器を密閉した。容器は鉄製で、容器の容積は15 m³である。爆薬としては、TNTとRDXとの混合物0.50 kgを使用した。この爆薬におけるTNTとRDXの質量比(TNT/RDX)は、50/50である。次に、電気雷管を起爆させ、容器内で爆薬を爆轟させた(爆轟法によるナノダイヤモンドの生成)。次に、室温での24時間の放置により、容器及びその内部を降温させた。この放冷の後、容器の内壁に付着しているナノダイヤモンド粗生成物(上記爆轟法で生成したND粒子の凝着体と煤を含む)をヘラで掻き取る作業を行い、ナノダイヤモンド粗生成物を回収した。

[0101] 上述のような生成工程を複数回行うことによって取得されたナノダイヤモンド粗生成物に対し、次に、酸処理工程を行った。具体的には、当該ナノダイヤモンド粗生成物200 gに6 Lの10質量%塩酸を加えて得られたスラリーに対し、常圧条件での還流下で1時間の加熱処理を行った。この酸処理における加熱温度は85～100℃である。次に、冷却後、デカンテーションにより、固形分(ナノダイヤモンド凝着体と煤を含む)の水洗を行った。沈殿液のpHが低pH側から2に至るまで、デカンテーションによる当該固形分の水洗を反復して行った。

[0102] 次に、酸化処理工程を行った。具体的には、酸処理後のデカンテーションを経て得た沈殿液(ナノダイヤモンド凝着体を含む)に、6 Lの98質量%硫酸と1 Lの69質量%硝酸とを加えてスラリーとした後、このスラリーに対し、常圧条件での還流下で48時間の加熱処理を行った。この酸化処理に

おける加熱温度は140～160℃である。次に、冷却後、デカンテーションにより、固形分（ナノダイヤモンド凝着体を含む）の水洗を行った。水洗当初の上澄み液は着色しているところ、上澄み液が目視で透明になるまで、デカンテーションによる当該固形分の水洗を反復して行った。

[0103] 次に、上述の水洗処理を経て得られた沈殿液（ナノダイヤモンド凝着体を含む液）について、乾燥工程を行って乾燥粉体（ナノダイヤモンド凝着体）を得た。乾燥工程における乾燥処理の手法としては、エバポレーターを使用して行う蒸発乾固を採用した。

[0104] 次に、ポリアルキレングリコール（商品名「ユニオックスM-1000」、日油株式会社製）10mmolをTHF100mLに溶解させ、トリエチルアミン60mmolをゆっくり添加した。さらにイソシアネートプロピルトリメトキシシラン（3-(Trimethoxysilyl)propyl isocyanate）（東京化成工業株式会社製）10mmolを加え、還流管を取り付け80℃48時間の条件で反応させた。反応終了後、エバポレーターによる減圧蒸留でTHFを留去し、さらに真空乾燥機内で110℃24時間静置することでトリエチルアミンを完全に除去し、ポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤（ $[(MeO)_3SiC_3H_6NHC(=O)-PEG]$ 、末端：脂肪族炭化水素基、ポリオキシアルキレンとしての数平均分子量：1000）を得た。

[0105] 上記乾燥工程を経て得られたナノダイヤモンド凝着体0.30gを反応容器に量り取り、メチルエチルケトン15cc、上記ポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤8gとジルコニアボール（東ソー株式会社製、登録商標「YTZ」、直径30μm）15gを添加した。添加後、氷水中で冷やしながら超音波分散機（株式会社エスエムテ社製、型式「UH-600S」）を用い、超音波分散機の振動子の先端を反応容器内の溶液に浸けた状態で15時間超音波処理して、ナノダイヤモンド粒子とポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤を反応させた。最初は灰色であったが、徐々に小粒子径化し分散状態もよくなり最後は均一で黒い液体となった。これは、ナノダイヤモンド凝着体から順次にナノダイヤモンド粒子が解かれ（解砕

）、解離状態にあるナノダイヤモンド粒子にポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤が作用して結合し、表面修飾されたナノダイヤモンド粒子がトルエン溶媒中で分散安定化しているためであると考えられる。得られた分散液に対して13000G、15分の条件で遠心分離を行い、上澄み液を得た。このようにして表面修飾ナノダイヤモンド分散液が得られた。得られた表面修飾ナノダイヤモンド分散液の上記方法で測定した表面修飾ナノダイヤモンド粒子のメディアン径（粒径D50）は、32nmであった。

[0106] 続いて、得られた表面修飾ナノダイヤモンド分散液1mlに対して、アセトニトリル5mlを添加した後に超音波洗浄器で5分間攪拌を行い、1日静置後の外観を観察したところ、良好な分散状態を保っていた。アセトニトリルの代わりにN-メチルピロリドンを使用した場合についても同様の操作を行ったところ、良好な分散状態を保っていることを確認できた。

[0107] 実施例2

ポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤として、実施例1の修飾化工程で用いた商品名「ユニオックスM-1000」（日油株式会社製）10mmolの代わりに、商品名「ユニオックスM-2000」（日油株式会社製）10mmolを用いて合成したポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤（ $[(MeO)_3SiC_3H_6NHC(=O)-PEG]$ 、末端：脂肪族炭化水素基、ポリオキシアルキレンとしての数平均分子量：2000）8gを用いたこと、及び、メチルエチルケトン15ccの代わりにテトラヒドロフラン15ccを用いたこと以外は実施例1と同様にして、15時間超音波処理してナノダイヤモンド粒子とポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤を反応させた。15時間超音波処理後、得られた分散液に対して13000G、15分の条件で遠心分離を行い上澄み液を得た。上記方法で測定した表面修飾ナノダイヤモンド粒子のメディアン径（粒径D50）は、80nmであった。

[0108] 続いて、得られた表面修飾ナノダイヤモンド分散液1mlに対して、アセトニトリル5mlを添加した後に超音波洗浄器で5分間攪拌を行い、1日静

置後の外観を観察したところ、良好な分散状態を保っていた。アセトニトリルの代わりにN-メチルピロリドンを使用した場合についても同様の操作を行ったところ、良好な分散状態を保っていることを確認できた。

[0109] 実施例3

ポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤として、実施例1の修飾化工程で用いた商品名「ユニオックスM-1000」（日油株式会社製）10mmolの代わりに、商品名「ユニーブMB-7」（日油株式会社製）10mmolを用いて合成したポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤（ $[(MeO)_3Si-C_3H_6NHC(=O)-PPG]$ 、末端：脂肪族炭化水素基、ポリオキシアルキレンとしての数平均分子量：700）4gを用いたこと以外は実施例1と同様にして、15時間超音波処理してナノダイヤモンド粒子とポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤を反応させた。15時間超音波処理後、得られた分散液に対して13000G、15分の条件で遠心分離を行い上澄み液を得た。上記方法で測定した表面修飾ナノダイヤモンド粒子のメディアン径（粒径D50）は、35nmであった。

[0110] 続いて、得られた表面修飾ナノダイヤモンド分散液1mlに対して、アセトニトリル5mlを添加した後に超音波洗浄器で5分間攪拌を行い、1日静置後の外観を観察したところ、良好な分散状態を保っていた。アセトニトリルの代わりにN-メチルピロリドンを使用した場合についても同様の操作を行ったところ、良好な分散状態を保っていることを確認できた。

[0111] 実施例4

ポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤として、実施例1の修飾化工程で用いた商品名「ユニオックスM-1000」（日油株式会社製）10mmolの代わりに、商品名「ユニーブMB-11」（日油株式会社製）10mmolを用いて合成したポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤（ $[(MeO)_3Si-C_3H_6NHC(=O)-PPG]$ 、末端：脂肪族炭化水素基、ポリオキシアルキレンとしての数平均分子量：1000）4gを用いたこと以外は実施例1と同様にして、15時間超音波処理してナノ

ダイヤモンド粒子とポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤を反応させた。15時間超音波処理後、得られた分散液に対して13000G、15分の条件で遠心分離を行い上澄み液を得た。上記方法で測定した表面修飾ナノダイヤモンド粒子のメディアン径（粒径D50）は、104nmであった。

[0112] 続いて、得られた表面修飾ナノダイヤモンド分散液1mlに対して、アセトニトリル5mlを添加した後に超音波洗浄器で5分間攪拌を行い、1日静置後の外観を観察したところ、良好な分散状態を保っていた。アセトニトリルの代わりにN-メチルピロリドンを使用した場合についても同様の操作を行ったところ、良好な分散状態を保っていることを確認できた。

[0113] 実施例5

ポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤として、実施例1の修飾化工程で用いた商品名「ユニオックスM-1000」（日油株式会社製）10mmolの代わりに、商品名「ユニループMB-370」（日油株式会社製）10mmolを用いて合成したポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤（ $[(MeO)_3SiC_3H_6NHC(=O)-PPG]$ 、末端：脂肪族炭化水素基、ポリオキシアルキレンとしての数平均分子量：2300）8gを用いたこと、及び、メチルエチルケトン15ccの代わりにテトラヒドロフラン15ccを用いたこと以外は実施例1と同様にして、15時間超音波処理してナノダイヤモンド粒子とポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤を反応させた。15時間超音波処理後、得られた分散液に対して13000G、15分の条件で遠心分離を行い上澄み液を得た。上記方法で測定した表面修飾ナノダイヤモンド粒子のメディアン径（粒径D50）は、328nmであった。

[0114] 続いて、得られた表面修飾ナノダイヤモンド分散液1mlに対して、アセトニトリル5mlを添加した後に超音波洗浄器で5分間攪拌を行い、1日静置後の外観を観察したところ、良好な分散状態を保っていた。アセトニトリルの代わりにN-メチルピロリドンを使用した場合についても同様の操作を

行ったところ、良好な分散状態を保っていることを確認できた。

[0115] 実施例 6

ポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤として、実施例 1 の修飾工程で用いた商品名「ユニオックス M-1000」（日油株式会社製）10 mmol の代わりに、商品名「ユニオックス M-550」（日油株式会社製）10 mmol を用いて合成したポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤（ $[(MeO)_3SiC_3H_6NHC(=O)-PPG-PEG]$ 、末端：脂肪族炭化水素基、ポリオキシアルキレンとしての数平均分子量：550、PPG と PEG の結合形態：ブロック）8 g を用いたこと、及び、メチルエチルケトン 15 cc の代わりにテトラヒドロフラン 15 cc を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、15 時間超音波処理してナノダイヤモンド粒子とポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤を反応させた。15 時間超音波処理後、得られた分散液に対して 13000 G、15 分の条件で遠心分離を行い上澄み液を得た。上記方法で測定した表面修飾ナノダイヤモンド粒子のメディアン径（粒径 D50）は、48 nm であった。

[0116] 続いて、得られた表面修飾ナノダイヤモンド分散液 1 ml に対して、アセトニトリル 5 ml を添加した後に超音波洗浄器で 5 分間攪拌を行い、1 日静置後の外観を観察したところ、良好な分散状態を保っていた。アセトニトリルの代わりに N-メチルピロリドンを使用した場合についても同様の操作を行ったところ、良好な分散状態を保っていることを確認できた。

[0117] 実施例 7

ポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤として、実施例 1 の修飾工程で用いた商品名「ユニオックス M-1000」（日油株式会社製）10 mmol の代わりに、商品名「ユニループ 50MB-11」（日油株式会社製）10 mmol を用いて合成したポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤（ $[(MeO)_3SiC_3H_6NHC(=O)-PPG-PEG]$ 、末端：脂肪族炭化水素基、ポリオキシアルキレンとしての数平均分子量：1000、PPG と PEG の結合形態：ブロック）4 g を用いたこと以外は

実施例 1 と同様にして、15 時間超音波処理してナノダイヤモンド粒子とポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤を反応させた。15 時間超音波処理後、得られた分散液に対して 13000 G、15 分の条件で遠心分離を行い上澄み液を得た。上記方法で測定した表面修飾ナノダイヤモンド粒子のメディアン径（粒径 D50）は、63 nm であった。

[0118] 続いて、得られた表面修飾ナノダイヤモンド分散液 1 ml に対して、アセトニトリル 5 ml を添加した後に超音波洗浄器で 5 分間攪拌を行い、1 日静置後の外観を観察したところ、良好な分散状態を保っていた。アセトニトリルの代わりに N-メチルピロリドンを使用した場合についても同様の操作を行ったところ、良好な分散状態を保っていることを確認できた。

[0119] 実施例 8

実施例 1 で用いたポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤 8 g の代わりに、商品名「Dynasylan 4150」（Evonik Industries 製、 $[(\text{MeO})_3\text{SiC}_3\text{H}_6-\text{PEG}]$ 、末端：脂肪族炭化水素基、ポリオキシアルキレンとしての数平均分子量：500）3 g を用いたこと、及び、メチルエチルケトン 15 cc の代わりにテトラヒドロフラン 15 cc を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、15 時間超音波処理してナノダイヤモンド粒子とポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤を反応させた。15 時間超音波処理後、得られた分散液に対して 13000 G、15 分の条件で遠心分離を行い上澄み液を得た。上記方法で測定した表面修飾ナノダイヤモンド粒子のメディアン径（粒径 D50）は、140 nm であった。

[0120] 続いて、得られた表面修飾ナノダイヤモンド分散液 1 ml に対して、アセトニトリル 5 ml を添加した後に超音波洗浄器で 5 分間攪拌を行い、1 日静置後の外観を観察したところ、良好な分散状態を保っていた。アセトニトリルの代わりに N-メチルピロリドンを使用した場合についても同様の操作を行ったところ、ND 粒子は凝集し、沈殿していることを確認した。

[0121] 比較例 1

実施例 1 で用いたポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤 8 g の代わりに、ヘキシルトリメトキシシラン 1.2 g を用いたこと、及び、メチルエチルケトン 15 cc の代わりにテトラヒドロフラン 15 cc を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、15 時間超音波処理してナノダイヤモンド粒子とアルキル鎖含有シランカップリング剤を反応させた。15 時間超音波処理後、得られた分散液に対して 13000 G、15 分の条件で遠心分離を行い上澄み液を得た。上記方法で測定した表面修飾ナノダイヤモンド粒子のメディアン径（粒径 D50）は、21 nm であった。

[0122] 続いて、得られた表面修飾ナノダイヤモンド分散液 1 ml に対して、アセトニトリル 5 ml 添加した後に超音波洗浄器で 5 分間攪拌を行い、1 日静置後の外観を観察したところ、ND 粒子は凝集し沈殿していることを確認した。アセトニトリルの代わりに N-メチルピロリドンを使用した場合についても同様の操作を行ったところ、ND 粒子は凝集し、沈殿していることを確認した。

[0123] 〈粒径 D50〉

上述のようにして得られた実施例及び比較例のナノダイヤモンド分散液のメディアン径（粒径 D50）は、動的光散乱法によって得られたナノダイヤモンドの粒度分布から測定した。上記粒度分布は、具体的には、Malvern 社製の装置（商品名「ゼータサイザー ナノ ZS」）を使用して、ナノダイヤモンドの粒度分布を動的光散乱法（非接触後方散乱法）によって測定した。

[0124] 以上のまとめとして、本発明の構成及びそのバリエーションを以下に付記しておく。

[付記 1] ナノダイヤモンド粒子と、上記ナノダイヤモンド粒子を表面修飾する、ポリオキシアルキレン鎖及びケイ素原子を有する表面修飾基とを含む、表面修飾ナノダイヤモンド。

[付記 2] 上記ケイ素原子は Si-O 結合として上記表面修飾基に存在する付記 1 に記載の表面修飾ナノダイヤモンド。

〔付記 3〕 上記ケイ素原子は酸素原子を介して上記ナノダイヤモンド粒子と結合した構造を有する付記 1 又は 2 に記載の表面修飾ナノダイヤモンド。

〔付記 4〕 上記ポリオキシアルキレン鎖はポリエチレングリコール鎖、ポリプロピレングリコール鎖、ポリテトラメチレングリコール鎖、及びポリブチレングリコール鎖からなる群より選択される 1 以上を含む付記 1 ～ 3 のいずれか 1 つに記載の表面修飾ナノダイヤモンド。

〔付記 5〕 上記表面修飾基は上記ポリオキシアルキレン鎖の末端が脂肪族炭化水素基で封止された構造を有する付記 1 ～ 4 のいずれか 1 つに記載の表面修飾ナノダイヤモンド。

〔付記 6〕 上記脂肪族炭化水素基は炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基（好ましくは炭素数 1 ～ 6 の脂肪族炭化水素基、より好ましくは直鎖状又は分岐鎖状アルキル基）である付記 5 に記載の表面修飾ナノダイヤモンド。

〔付記 7〕 上記表面修飾基がウレタン結合を含む付記 1 ～ 6 のいずれか 1 つに記載の表面修飾ナノダイヤモンド。

〔付記 8〕 上記ウレタン結合は上記表面修飾基中のケイ素原子とポリオキシアルキレン鎖の間に有する付記 7 に記載の表面修飾ナノダイヤモンド。

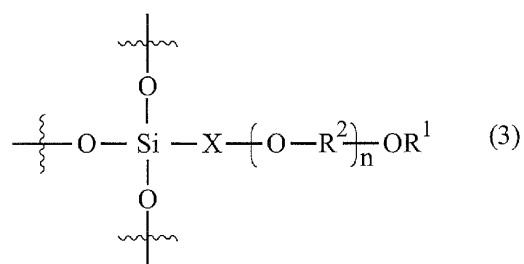
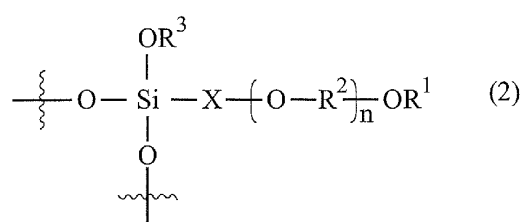
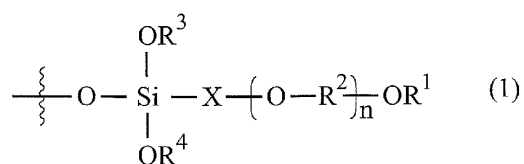
〔付記 9〕 上記表面修飾基におけるポリオキシアルキレン鎖は、ポリオキシアルキレンとしての数平均分子量で 100 以上（（例えば 100 ～ 1000）、好ましくは 200 以上（例えば 200 ～ 5000）、より好ましくは 300 以上（例えば 300 ～ 4000）、さらに好ましくは 400 以上（例えば 400 ～ 2500）、特に好ましくは 500 以上（例えば 500 ～ 3000））である付記 1 ～ 8 のいずれか 1 つに記載の表面修飾ナノダイヤモンド。

〔付記 10〕 上記ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシアルキレン基の平均重合度（数平均重合度）は 2 ～ 50（好ましくは 4 ～ 45、より好ましくは 6 ～ 40）である付記 1 ～ 9 のいずれか 1 つに記載の表面修飾ナノダイヤモンド。

〔付記 11〕 上記表面修飾基が、下記式（1）で表される基、下記式（2）

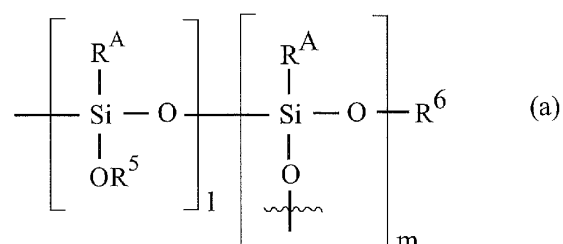
で表される基、及び下記式（３）で表される基からなる群より選択される１以上の基である付記１～１０のいずれか１つに記載の表面修飾ナノダイヤモンド。

〔化１〕



〔式中、 R^1 は、水素原子又は脂肪族炭化水素基を示す。 R^2 はアルキレン基を示し、複数の R^2 はそれぞれ同一であってもよく異なってもよい。 R^3 、 R^4 は、同一又は異なって、水素原子、炭素数１～３の脂肪族炭化水素基、又は下記式（a）で表される基を示す。 X は単結合又は連結基を示す。 n は２以上の整数を示す。式中の波線が付された結合手はナノダイヤモンド粒子の表面に結合する。〕

[化2]



(式(a)中、 R^{A} は上記式(1)～(3)における $[-\text{X}-(\text{O}-\text{R}^2)_n-\text{OR}^1]$ を示す。 R^5 、 R^6 は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～3の脂肪族炭化水素基を示す。1、 m は、同一又は異なって、0以上の整数を示す。なお、ケイ素原子から左に伸びる結合手が酸素原子に結合する。式中の波線が付された結合手はナノダイヤモンド粒子の表面に結合する。1が付された構成単位と m が付された構成単位の結合順序は限定されない。1及び m の一方が1以上の整数であり他方が2以上の整数である場合、1が付された構成単位と m が付された構成単位の結合方法は、ランダム、交互、ブロックのいずれであってもよい。)]

[付記12] 上記Xがウレタン結合を含む付記11に記載の表面修飾ナノダイヤモンド。

[付記13] 上記ナノダイヤモンド粒子は爆轟法ナノダイヤモンド(好ましくは空冷式爆轟法ナノダイヤモンド)を含む付記1～12のいずれか1つに記載の表面修飾ナノダイヤモンド。

[付記14] 粒子径(D50)が400nm以下(好ましくは300nm以下、より好ましくは100nm以下、さらに好ましくは50nm以下)である付記1～13のいずれか1つに記載の表面修飾ナノダイヤモンド。

[付記15] 粒子径(D90)が500nm以下(好ましくは180nm以下、より好ましくは170nm以下)である付記1～14のいずれか1つに記載の表面修飾ナノダイヤモンド。

[付記16] 付記1～15のいずれか1つに記載の表面修飾ナノダイヤモンドと、上記表面修飾ナノダイヤモンドに付着したジルコニアとを含む表面修

飾ナノダイヤモンド複合体。

〔付記 17〕分散媒と、上記分散媒中に分散している付記 1～15 のいずれか 1 つに記載の表面修飾ナノダイヤモンドとを含む、ナノダイヤモンド分散組成物。

〔付記 18〕さらにジルコニアを含む付記 17 に記載のナノダイヤモンド分散組成物。

〔付記 19〕ナノダイヤモンド粒子とポリオキシアルキレン鎖含有シランカップリング剤とを反応させる修飾化工程を含む付記 1～15 のいずれか 1 つに記載の表面修飾ナノダイヤモンドの製造方法。

符号の説明

- [0125] 1 表面修飾ナノダイヤモンド
2 ナノダイヤモンド粒子
3 本発明の表面修飾基
4 ポリオキシアルキレン鎖含有基