(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 4 月 6 日(06.04.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/057636 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 25/02 (2006.01) *C04B 35/628* (2006.01)
C04B 35/48 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/078932

(22) 国際出願日: 2016 年 9 月 29 日(29.09.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-194172 2015 年 9 月 30 日(30.09.2015) JP
特願 2016-039322 2016 年 3 月 1 日(01.03.2016) JP
特願 2016-039323 2016 年 3 月 1 日(01.03.2016) JP
特願 2016-108539 2016 年 5 月 31 日(31.05.2016) JP

(71) 出願人: 株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 八尾　朋侑(YAO, Tomoyuki); 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 木村　純也(KIMURA, Junya); 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 高橋　邦夫(TAKAHASHI, Kunio); 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 赤塚　威夫(AKATSUKA, Takeo); 〒6711292 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１　株式会社日本触媒内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 植木　久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島２丁目１番１６号　フジタ東洋紡ビル９階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) **Title**: ZIRCONIUM OXIDE NANOPARTICLES

(54) 発明の名称 : 酸化ジルコニウムナノ粒子

[図1]

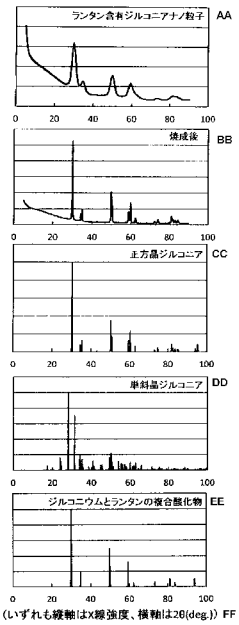


FIG. 1:
AA Lanthanum-containing zirconia nanoparticles
BB After firing
CC Tetragonal zirconia
DD Monoclinic zirconia
EE Composite oxide of zirconium and lanthanum
FF (All vertical axes represent X-ray intensity and all horizontal axes represent 2θ (deg.))

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to easily obtain, without using or using a smaller amount of a sulfate aqueous solution such as a $MgSO_4$ aqueous solution, zirconium oxide particles which include metallic elements such as rare earth oxides (preferably stabilized with a metallic element) and which exhibit good dispersibility with respect to an organic medium. These zirconium oxide nanoparticles are coated with a first carboxylic acid which has three or more carbon atoms and which is at least one type of a primary carboxylic acid and a secondary carboxylic acid. The zirconium oxide nanoparticles include at least one type of metallic element M selected from the group consisting of rare earth elements, Al, Fe, Co, Sn, Zn, In, Bi, Mn, Ni, and Cu.

(57) 要約: ＭｇＳＯ４水溶液等の硫酸塩水溶液を用いることなく、又はその使用量を減らして、希土類酸化物等の金属元素を含み（好ましくは金属元素で安定化され）、有機媒体に対して良好な分散性を示す酸化ジルコニウム粒子を簡便に得ることを目的とする。本発明は、１級カルボン酸及び２級カルボン酸の少なくとも１種であり、炭素数が３以上である第１のカルボン酸で被覆された酸化ジルコニウムナノ粒子であって、前記酸化ジルコニウムナノ粒子は、希土類元素、Ａｌ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｂｉ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群から選択される金属元素Ｍの少なくとも１種を含有する酸化ジルコニウムナノ粒子である。

WO 2017/057636 A1

SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 酸化ジルコニウムナノ粒子

技術分野

[0001] 本発明は、酸化ジルコニウムナノ粒子に関する。

[0002] 近年、金属酸化物のナノ粒子は、光学材料、医薬品、セラミックス、電子部品材料等に様々な機能を発現できる可能性を有しており、各種機能性材料の分野で注目を集めている。しかしながら、金属酸化物単独では有機媒体に対する分散性が不十分なため凝集する場合が多く、透明性の低下や機械強度の低下といった問題を生じていた。有機媒体に対して良好な分散性を付与するため、金属酸化物に有機基を化学的に結合させる方法が提案されている。

[0003] 例えば、特許文献１には、２種以上の被覆剤により被覆されており、当該被覆剤の少なくとも１種がR^1－ＣＯＯＨ（R^1は炭素数６以上の炭化水素基）の式で表されるものである酸化ジルコニウムナノ粒子が開示されており、このような酸化ジルコニウムナノ粒子は、非極性の溶媒等に対する分散性を改善できることが記載されている。上記式で表される被覆剤として、特許文献１の実施例ではネオデカン酸を開示している。

[0004] また、単一金属の酸化物ナノ粒子の機能は限定的であり、より特異な性能を発揮する可能性のある複合酸化物ナノ粒子が注目を集めてきている。

[0005] 近年、金属酸化物粒子を希土類酸化物で安定化させる技術が提案されている。前記した特許文献１に開示されるネオデカン酸は、３級カルボン酸に分類されるが、非特許文献１には３級カルボン酸の金属錯体を出発物質に用いた、希土類酸化物（イットリウム酸化物）で安定化されたジルコニア微粒子が開示されている。非特許文献１では、Ｚｒ（ＩＶ）－カルボキシレートに、Ｙ（ＩＩＩ）－カルボキシレートを所定の割合で混合した溶液を出発物質として、$MgSO_4$水溶液と共に水熱合成することで、ジルコニア粒子が生成することを開示している。

[0006] 更に、複合酸化物ナノ粒子として例えば、特許文献２には、イットリウム等を含む安定化ジルコニア微粒子が開示されている。また、特許文献３には

、安定化元素として、アルミニウム、マグネシウム、チタンまたはイットリウムを含む酸化ジルコニウム分散液が開示されている。

[0007] また、ジルコニアナノ粒子は、セラミックス材料への応用が期待される。例えば、特許文献４～６には、呈色した安定化ジルコニア焼結体が開示されている。特許文献４～６ではいずれも、原料として複数種の金属酸化物を別々に用意し、これらをボールミルなどで混合し、成形して焼結している。しかし、複数種の原料を別々に用意して混合すると、異種原料同士の混合が不均一であったり、またボールミルを用いると、ミルに由来して不純物が混入したり、粒径が不均一になったりする。このような方法で焼結されたセラミックスは粒界に起因して透明性が低下したり、呈色が不均一であるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００８－４４８３５号公報

特許文献2：特開２００８－１８４３３９号公報

特許文献3：特開２０１４－８０３６１号公報

特許文献4：特表２０１０－５０１４６５号公報

特許文献5：特開２０１２－１１６７４５号公報

特許文献6：特開２０１３－２３０９８１号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：「金属カルボキシレートを出発物質とする希土類酸化物安定化ジルコニア微粒子」、化学工学協会、化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集　２００１年３４巻１６頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記した非特許文献１に開示されるＭｇＳＯ$_4$水溶液等の硫酸塩水溶液を用いることなく、又はその使用量を減らして、希土類酸化物等の金

属元素を含み（好ましくは金属元素で安定化され）、有機媒体に対して良好な分散性を示す酸化ジルコニウム粒子を簡便に得ることを第１の目的とする。

[0011] また、特許文献２、３に開示される安定化元素以外の元素については、酸化ジルコニウムと複合化した複合酸化物ナノ粒子が得られるかどうか明らかではない上に、更にこのような複合酸化物ナノ粒子について被覆剤により被覆されたものが実現できるかどうかも明らかではない。

[0012] そこで、本発明では、酸化ジルコニウムナノ粒子と複合化可能な元素を見出し、被覆剤により被覆された複合酸化ジルコニウムナノ粒子を提供することを第２の目的とする。

[0013] 更に、本発明は、好ましい態様において、透明性や呈色の均一性に優れたセラミックスの前駆体（原料）として有用な酸化ジルコニウムナノ粒子を提供することを第３の目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明は、以下の通りである。

（１）１級カルボン酸及び２級カルボン酸の少なくとも１種であり、炭素数が３以上である第１のカルボン酸で被覆された酸化ジルコニウムナノ粒子であって、

前記酸化ジルコニウムナノ粒子は、希土類元素、Ａｌ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｂｉ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群Ｍから選択される少なくとも１種を含有する酸化ジルコニウムナノ粒子。

[0015] （２）前記第１のカルボン酸は、２級カルボン酸、α位以外の炭素原子が枝分かれしたカルボン酸、及び炭素数４～２０の直鎖状カルボン酸よりなる群から選択される少なくとも１種である前記（１）に記載の酸化ジルコニウムナノ粒子。

[0016] （３）前記酸化ジルコニウムナノ粒子は、前記群Ｍに属する元素のうち、Ｙ、Ａｌ、Ｌａ、Ｃｅ及びＩｎよりなる群から選択される少なくとも１種を含有する前記（１）又は（２）に記載の酸化ジルコニウムナノ粒子。

[0017] （４）前記酸化ジルコニウムナノ粒子は、前記群Ｍに属する元素のうち、Ｙを含有すると共に、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群から選択される少なくとも１種を含有する前記（１）又は（２）に記載の酸化ジルコニウムナノ粒子。

[0018] （５）前記酸化ジルコニウム粒子が、前記群Ｍに属する元素のうち、希土類元素及びＡｌよりなる群M_aから選択される少なくとも１種を含有し、前記群M_aに属する元素の合計含有量が、前記群M_aに属する元素及びジルコニウムの合計含有量に対する割合で０．１質量％以上である前記（１）又は（２）に記載の酸化ジルコニウムナノ粒子。

[0019] （６）前記酸化ジルコニウム粒子が、前記群Ｍに属する元素のうち、Ｌａ、Ｃｅ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｂｉ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群M_bから選択される少なくとも１種を含有し、前記群M_bに属する元素の合計含有量が、前記群M_bに属する元素とジルコニウムの合計含有量に対する割合で０．１～２０質量％である前記（１）又は（２）に記載の酸化ジルコニウムナノ粒子。

[0020] （７）前記第１のカルボン酸以外の有機酸、シランカップリング剤、界面活性剤、有機リン化合物及び、有機硫黄化合物よりなる群から選択される少なくとも１種で被覆されている前記（１）～（６）のいずれかに記載の酸化ジルコニウムナノ粒子。

[0021] （８）酸化ジルコニウム焼成体の前駆体である前記（１）～（７）のいずれかに記載の酸化ジルコニウムナノ粒子。

[0022] （９）前記（１）～（８）のいずれかに記載の酸化ジルコニウムナノ粒子を含む分散液。

[0023] （１０）前記（１）～（８）のいずれかに記載の酸化ジルコニウムナノ粒子を含む樹脂組成物。

[0024] （１１）前記（１）～（８）のいずれかに記載の酸化ジルコニウムナノ粒子を含む成型材料。

[0025] （１２）前記（１）～（８）のいずれかに記載の酸化ジルコニウムナノ粒

子から得られるセラミックス材料。

[0026] （１３）前記（１）～（８）のいずれかに記載の酸化ジルコニウムナノ粒子を５００℃以上で焼成することを特徴とするセラミックス材料の製造方法。

[0027] （１４）前記（１）～（８）のいずれかに記載の酸化ジルコニウムナノ粒子を含む組成物を５００℃以上で焼成することを特徴とするセラミックス材料の製造方法。

[0028] （１５）前記（１）～（８）のいずれかに記載の酸化ジルコニウムナノ粒子の製造方法であって、

前記第１のカルボン酸と、ジルコニウム又はジルコニウム含有化合物とから構成されるジルコニウム原料物質と、

前記群Ｍに属する元素及び群Ｍに属する元素を含有する化合物の少なくとも１種と、前記第１のカルボン酸とから構成される前記群Ｍに属する元素の原料物質とを、

$MgSO_4$を用いることなく水熱合成することを特徴とする酸化ジルコニウムナノ粒子の製造方法。

発明の効果

[0029] 本発明によれば、被覆剤で被覆された酸化ジルコニウムナノ粒子であって、希土類元素、Ａｌ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｂｉ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群Ｍから選択される少なくとも１種含有する酸化ジルコニウムナノ粒子が提供できる。

[0030] また、本発明によれば、特定のカルボン酸を用いているため、カルボン酸で被覆され且つ希土類元素等の所定の金属元素を含む酸化ジルコニウムナノ粒子を、$MgSO_4$等を用いることなく、またはその使用量を減らして簡便に得ることができる。このような酸化ジルコニウムナノ粒子は、特定のカルボン酸を用いているため有機媒体に対して良好な分散性を示すと共に、好ましい態様において、前記金属元素のうちの特定の金属元素（アルミニウム、イットリウム、ランタン、セリウム及びインジウムの少なくとも１種）を含む

ことによって安定した結晶構造を有するため、この酸化ジルコニウムナノ粒子を焼成した際、結晶構造の変化を抑制できる。

[0031] 更に、本発明の好ましい態様によれば、イットリウムと共に、遷移金属元素（具体的には、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群から選択される少なくとも１種）を含み、カルボン酸で被覆された酸化ジルコニウムナノ粒子が実現でき、このようなナノ粒子を用いて焼成したセラミックス（焼結されたセラミックスも含む。以下、同じ。）は透明性及び呈色の均一性に優れている。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]図１は、ランタン含有ジルコニアナノ粒子のＸ線回折チャートである。

[図2]図２は、スズ含有ジルコニアナノ粒子のＸ線回折チャートである。

[図3]図３は、亜鉛含有ジルコニアナノ粒子のＸ線回折チャートである。

[図4]図４は、セリウム含有ジルコニアナノ粒子のＸ線回折チャートである。

[図5]図５は、インジウム含有ジルコニアナノ粒子のＸ線回折チャートである。

[図6]図６は、ビスマス含有ジルコニアナノ粒子のＸ線回折チャートである。

[図7]図７は、鉄含有ジルコニアナノ粒子のＸ線回折チャートである。

[図8]図８は、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子を焼成して得られた酸化ジルコニウムセラミックスの吸光度を示すグラフである。

[図9]図９は、実施例及び比較例の焼成後のサンプルのＸ線回折パターンを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0033] 本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子は、特定の第１のカルボン酸で被覆されているため、溶媒や樹脂といった有機媒体に対する分散性が良好である。また、特定の第１のカルボン酸を用いているため、上記した非特許文献１のような３級カルボン酸の金属錯体を出発物質に用いた場合に必要とされ、触媒的機能を果たす$MgSO_4$水溶液を用いなくとも、水熱合成によって酸化ジルコニウムナノ粒子を得ることができる。

[0034] 本発明における第１のカルボン酸とは、１級カルボン酸及び２級カルボン酸の少なくとも１種であり、炭素数が３以上である（ギ酸、酢酸を除く）。第１のカルボン酸の炭素数は、好ましくは４以上、より好ましくは５以上である。炭素数の上限は特に限定されないが、例えば２２以下であり、好ましくは２０以下、より好ましくは１８以下である。１級カルボン酸とはカルボキシル基に隣接した炭素原子が一つの炭素原子及び二つの水素原子と結合しているカルボン酸を意味し、２級カルボン酸とはカルボキシル基に隣接した炭素原子が二つの炭素原子及び一つの水素原子と結合しているカルボン酸を意味し、３級カルボン酸とはカルボキシル基に隣接した炭素原子が三つの炭素原子と結合しているカルボン酸を意味する。

[0035] １級カルボン酸としては、直鎖状１級カルボン酸、分岐状１級カルボン酸（すなわち、α位以外の炭素原子が枝分かれしたカルボン酸）が挙げられ、中でも炭素数が４以上（より好ましくは５以上、更に好ましくは８以上）２０以下の直鎖状カルボン酸、α位以外の炭素原子が枝分かれしたカルボン酸が好ましい。

[0036] 第１のカルボン酸は、２級カルボン酸、α位以外の炭素原子が枝分かれしたカルボン酸、又は炭素数４～２０の直鎖状カルボン酸であることが好ましく、これらの少なくとも１種で被覆されていることが好ましい。このうち、２級カルボン酸及びα位以外の炭素原子が枝分かれしたカルボン酸の少なくとも１種で被覆されていることがより好ましく、２級カルボン酸で被覆されていることが更に好ましい。

[0037] ２級カルボン酸としては、炭素数４～２０の２級カルボン酸が好ましく、炭素数５～１８の２級カルボン酸がより好ましく、具体的にはイソ酪酸、２－メチル酪酸、２－エチル酪酸、２－エチルヘキサン酸、２－メチル吉草酸、２－メチルヘキサン酸、２－メチルヘプタン酸、２－プロピル酪酸、２－ヘキシル吉草酸、２－プロピル酪酸、２－ヘキシルデカン酸、２－ヘプチルウンデカン酸、２－メチルヘキサデカン酸、４－メチルシクロヘキサカルボン酸などが挙げられる。中でも、２－エチルヘキサン酸、２－ヘキシルデカ

ン酸の１種以上であることが好ましく、２－エチルヘキサン酸が特に好ましい。

[0038] α位以外の炭素原子が枝分かれしたカルボン酸とは、すなわち炭化水素基にカルボキシル基が結合したカルボン酸であって、前記炭化水素基のα位以外の炭素原子が枝分かれしたカルボン酸を意味する。このようなカルボン酸の炭素数は４～２０が好ましく、より好ましくは５～１８であり、例えばイソ吉草酸、３，３－ジメチル酪酸、３－メチル吉草酸、イソノナン酸、４－メチル吉草酸、４－メチル－ｎ－オクタン酸、ナフテン酸などが挙げられる。

[0039] 炭素数は４～２０の直鎖状カルボン酸（好ましくは直鎖状飽和脂肪族カルボン酸）の炭素数は、好ましくは５以上、より好ましくは８以上である。炭素数が４～２０の直鎖状カルボン酸としては、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ノナン酸、デカン酸、ラウリン酸、テトラデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸などが挙げられ、好ましくはカプリル酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸である。

[0040] 第１のカルボン酸の量は、第１のカルボン酸で被覆された酸化ジルコニウムナノ粒子に対して、例えば５～４０質量％（下限については、好ましくは８質量％以上、より好ましくは１０質量％以上、更に好ましくは１３質量％以上、上限については、好ましくは３５質量％以下、より好ましくは３０質量％以下、更に好ましくは２５質量％以下）である。本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子が、後述する第１のカルボン酸以外の有機酸で更に被覆される場合には、第１のカルボン酸と、第１のカルボン酸以外の有機酸の合計量が前述の範囲となれば良い。

[0041] なお、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子が第１のカルボン酸で被覆されているとは、第１のカルボン酸が酸化ジルコニウムナノ粒子に化学的に結合した状態及び物理的に結合した状態のいずれをも含む意味であり、第１のカルボン酸及び／又は第１のカルボン酸由来のカルボキシレートで被覆されて

いることを意味する。

[0042] 本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子は、希土類元素、Ａｌ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｂｉ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群Mから選択される少なくとも１種（以下、群Mに属する元素を、金属元素Mと呼ぶ場合がある）を含有していると共に、上記した第１のカルボン酸で被覆されており、このような酸化ジルコニウムナノ粒子は未だ実現されていなかった。本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子は、金属元素Mのうち、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｂｉ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕの少なくとも１種を含むことが好ましい。別の好ましい態様においては、金属元素Mのうち、希土類元素、Ａｌ及びＩｎよりなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、中でも、特にＹ（イットリウム）、Ａｌ、Ｌａ、Ｃｅ及びＩｎよりなる群から選択される少なくとも１種（以下、結晶構造安定化元素と呼ぶ場合がある）を含むことが好ましく、更に好ましくはＹ、Ｌａ及びＣｅの少なくとも１種を含み、これら態様では酸化ジルコニウム結晶における結晶構造が安定している。すなわち、結晶構造安定化元素を含む本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子は、正方晶及び／又は立方晶の割合を高くできると共に、酸化ジルコニウムナノ粒子を焼成した際の正方晶の減少を抑制でき、焼成後の正方晶の割合を高くできる。なお、希土類元素には、Ｓｃ、Ｙ（イットリウム）と、原子番号５７（Ｌａ）～原子番号７１（Ｌｕ）のランタノイド系元素が含まれる。

[0043] 本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子に含まれるジルコニウムの割合は、ジルコニウムナノ粒子に含まれる全金属元素の合計に対して、例えば７０質量％以上であり、好ましくは７３質量％以上であり、より好ましくは７５質量％以上であり、特に８０質量％以上であることが好ましい。また、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子に含まれる金属元素として、ジルコニウム、金属元素M以外の金属元素が含まれていても良い。ジルコニウム、金属元素Mを除く金属元素は、通常、周期表３族以降の金属元素であり、その合計含有量は特に限定されないが、全金属元素の合計に対して、例えば５質量％以下で

あり、３質量％以下が好ましく、２質量％以下がより好ましく、更に好ましくは１質量％以下であり、０質量％であっても良い。

[0044] 本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子が含む金属元素Ｍの好ましい組合わせとしては、（ａ）希土類元素及びＡｌよりなる群から選択される少なくとも１種、（ｂ）Ｌａ、Ｃｅ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｂｉ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群から選択される少なくとも１種、（ｃ）Ｙと、更にＦｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群から選択される少なくとも１種の遷移金属、などが挙げられる。

[0045] （ａ）希土類元素及びＡｌよりなる群から選択される少なくとも１種

本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子は、金属元素Ｍのうち（すなわち、群Ｍに属する元素のうち）、希土類元素及びＡｌよりなる群M_aから選択される少なくとも１種（以下、金属元素M_aと呼ぶ場合がある）を含有することも好ましい。この場合、Ｙ（イットリウム）、Ｌａ及びＣｅの１種以上を必須成分とすることがより好ましく、イットリウムを必須成分とすることが更に好ましく、イットリウムを必須成分とし、Ａｌ及び希土類元素のうち、更にＡｌ、Ｌａ，Ｙｂ、Ｓｃ、Ｃｅ、Ｅｒの一種以上（より好ましくはＡｌ、Ｓｃ，Ｅｒの一種以上）を含んでも良い。

[0046] 特に、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子が、金属元素M_aを含む場合、第１のカルボン酸として２級カルボン酸で被覆されていることが好ましく、酸化ジルコニウムナノ粒子がＡｌ及びＹの少なくとも一方を含む（特にイットリウムを必須で含む）と共に、第１のカルボン酸として２級カルボン酸で被覆されていることがより好ましい。

[0047] 金属元素M_a（Ａｌ及び希土類元素）の含有量（２種以上含む場合には合計の含有量）は、酸化ジルコニウムのジルコニウムと、金属元素M_a（Ａｌ及び希土類元素）の合計量に対する割合で例えば０．１～２０質量％であり、好ましくは０．５質量％以上、より好ましくは１質量％以上、更に好ましくは３質量％以上、特に好ましくは４質量％以上、最も好ましくは５質量％以上である。特に、３質量％以上とすることで、焼成後の正方晶の割合を焼成前

に比べて増加させることができる。

[0048] なお、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子が金属元素M_aを含有する場合、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子に含まれるジルコニウムの割合は、ジルコニウムナノ粒子に含まれる全金属元素の合計に対して、例えば８０質量％以上である。また、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子に含まれる金属元素として、ジルコニウム、Ａｌ及び希土類元素以外の金属元素が含まれていても良い。ジルコニウム、Ａｌ及び希土類元素を除く金属元素は、通常、周期表３族以降の金属元素であり、その合計含有量は特に限定されないが、例えば３質量％以下であり、２質量％以下が好ましく、より好ましくは１質量％以下であり、０質量％であっても良い。

[0049] また、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子が金属元素M_aを含有する場合、第１のカルボン酸の量は、第１のカルボン酸で被覆された酸化ジルコニウムナノ粒子に対して、例えば５～２５質量％（好ましくは１０質量％以上、より好ましくは１３質量％以上）である。

[0050] （ｂ）Ｌａ、Ｃｅ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｂｉ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群M_bから選択される少なくとも１種

本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子は、金属元素Ｍのうち、Ｌａ、Ｃｅ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｂｉ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群M_bから選択される少なくとも１種の金属元素（以下、金属元素M_bと呼ぶ場合がある）を含むことも好ましい（但し、この場合イットリウムは含まないものとする。イットリウムを含まないと共に、Ａｌ、Ｌａ及びＣｅを含まなくても良く、Ａｌ及び希土類元素を含まなくても良い。）。金属元素M_bの合計含有量は、金属元素M_bとジルコニウムの合計含有量に対する割合で０．１～２０質量％であることが好ましく、より好ましくは１～１５質量％である。

[0051] より詳細には、Ｌａの含有量は、Ｌａとジルコニウムの合計に対して０．１～２０質量％が好ましく、より好ましくは１～１５質量％である。

Ｃｅの含有量は、Ｃｅとジルコニウムの合計に対して０．１～２０質量％が好ましく、より好ましくは１～１５質量％である。

Ｆｅの含有量は、Ｆｅとジルコニウムの合計に対して０．１～１５質量％が好ましく、より好ましくは０．５～１０質量％である。

Ｃｏの含有量は、Ｃｏとジルコニウムの合計に対して０．１～２０質量％が好ましく、より好ましくは１～１５質量％である。

Ｓｎの含有量は、Ｓｎとジルコニウムの合計に対して０．１～２０質量％が好ましく、より好ましくは１～１５質量％である。

Ｚｎの含有量は、Ｚｎとジルコニウムの合計に対して０．１～２０質量％が好ましく、より好ましくは１～１５質量％である。

Ｉｎの含有量は、Ｉｎとジルコニウムの合計に対して０．１～２０質量％が好ましく、より好ましくは１～１５質量％である。

Ｂｉの含有量は、Ｂｉとジルコニウムの合計に対して０．１～２０質量％が好ましく、より好ましくは１～１５質量％である。

Ｍｎの含有量は、Ｍｎとジルコニウムの合計に対して０．１～１５質量％が好ましく、より好ましくは０．５～１０質量％である。

Ｎｉの含有量は、Ｎｉとジルコニウムの合計に対して０．１～１５質量％が好ましく、より好ましくは０．５～１０質量％である。

Ｃｕの含有量は、Ｃｕとジルコニウムの合計に対して０．１～１５質量％が好ましく、より好ましくは０．５～１０質量％である。

[0052] 金属元素M_bは、酸化ジルコニウムナノ粒子中で、ジルコニウムと金属元素M_bとの複合酸化物として存在する。この金属元素M_bのうち、特にランタン、セリウム及びインジウムについては、後述する焼成後においても、正方晶酸化ジルコニウムが主として検出されたため、イットリウム同様、酸化ジルコニウムを安定化する効果を有する。

[0053] なお、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子が金属元素M_bを含む場合、酸化ジルコニウムナノ粒子に含まれるジルコニウムの割合は、ジルコニウムナノ粒子に含まれる全金属元素の合計に対して、例えば７０質量％以上であり、好ましくは７３質量％以上であり、より好ましくは７５質量％以上である。また、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子に含まれる金属元素として、上記

した金属元素M_b（Ｌａ、Ｃｅ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｂｉ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕ）以外の他の金属元素が含まれていても良く（但し、イットリウムは含まない）、このような他の金属元素は通常、周期表３族以降の金属元素である。他の金属元素の合計量は、ジルコニウムナノ粒子に含まれる全金属元素の合計に対して、例えば５質量％以下であり、より好ましくは２質量％以下であり、０質量％であっても良い。

[0054] 本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子がM_b群の元素を含む場合、第１のカルボン酸の量は、第１のカルボン酸で被覆された酸化ジルコニウムナノ粒子に対して、例えば５～４０質量％（好ましくは８～３５質量％であり、より好ましくは１０～３０質量％）である。

[0055] また、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子が金属元素M_bを含む場合、この酸化ジルコニウムナノ粒子を焼成して得られるセラミックス材料は粒子サイズが均一であるため透光性、靭性、強度等のセラミックス特性が良好である。

[0056] （ｃ）Ｙと、更にＦｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群から選択される少なくとも１種の遷移金属

本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子は、金属元素Ｍのうち、イットリウムと共に、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群から選択される遷移金属の少なくとも１種を含んでいることも好ましい。本態様では、酸化ジルコニウムナノ粒子は、イットリウムを含んでおり（例えばイットリアとして含まれる）、酸化ジルコニウム結晶における結晶構造が安定している。すなわち、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子中の正方晶及び／又は立方晶の割合を高くできると共に、酸化ジルコニウムナノ粒子を焼成した際の正方晶及び／又は立方晶の減少を抑制でき、焼成後の正方晶及び／又は立方晶の割合を高くできる。更に、本発明では酸化ジルコニウムナノ粒子が遷移金属を含んでいるため、このナノ粒子を焼成して得られるセラミックスが呈色すると共に、酸化ジルコニウムナノ粒子自体が遷移金属を含んでいるため、酸化ジルコニウムと遷移金属の酸化物とを別々に用意して混合して焼成させる場合に

比べて、均一に呈色するだけでなく、他の酸化物との粒界に起因する焼結体の強度低下を防ぐことが可能となる。

[0057] イットリウムの含有量は、酸化ジルコニウムナノ粒子中のジルコニウム、イットリウム、上述の遷移金属の合計質量に対する割合で、０．５～３０質量％であることが好ましく、より好ましくは１～２０質量％であり、更に好ましくは１．５～１５質量％である。イットリウム量が少なすぎると、安定化効果が十分に得られない可能性があり、またイットリウム量が多すぎると酸化ジルコニウム本来の性能を十分に得られない可能性がある。

[0058] 上述の遷移金属の含有量（複数種含む場合には合計の含有量）は、酸化ジルコニウムナノ粒子中のジルコニウム、イットリウム、遷移金属の合計質量に対する割合で、０．０５～２質量％であり、より好ましくは０．１～１質量％、更に好ましくは０．１５～０．６質量％である。遷移金属量が少なすぎると、遷移金属の効果が十分発揮できない可能性があり、焼成後の着色やドーピング効果が十分に発揮されない。一方、遷移金属量が多すぎると、イットリウムの安定化効果が低下し、焼成した後の硬さや靭性に影響が出る。

[0059] なお、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子がイットリウムと共に、上述の遷移金属の少なくとも１種を含む場合、酸化ジルコニウムナノ粒子に含まれるジルコニウムの割合は、ジルコニウムナノ粒子に含まれる全金属元素の合計に対して、例えば６５質量％以上であり、好ましくは６８質量％以上であり、より好ましくは７０質量％以上である。また、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子に含まれる金属元素として、イットリウム、遷移金属以外の他の金属元素が含まれていても良く、このような他の金属元素は通常、周期表３族以降の金属元素である。他の金属元素の合計量は、ジルコニウムナノ粒子に含まれる全金属元素の合計に対して、例えば３質量％以下であり、より好ましくは２質量％以下であり、０質量％であっても良い。

[0060] 本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子がイットリウムと共に、上述の遷移金属の少なくとも１種を含む場合、第１のカルボン酸の量は、第１のカルボン酸で被覆された酸化ジルコニウムナノ粒子に対して、例えば５～４０質量％

（好ましくは８～３５質量％であり、より好ましくは１０～３０質量％）である。

[0061] 本発明の酸化ジルコニウム粒子は、水熱合成反応後に得られた前記第１のカルボン酸で被覆されたものを、更に常温もしくは加熱して表面処理を行うことによって第１のカルボン酸以外の有機酸、シランカップリング剤、界面活性剤、有機リン化合物及び、有機硫黄化合物等で表面修飾されていてもよい。最初に得られたナノ粒子に再度表面処理を施すことにより、他の物質との混合性、成型性等を制御することが可能となり、様々な用途への応用することができるようになる。好ましい有機酸、シランカップリング剤、界面活性剤、有機リン化合物及び、有機硫黄化合物について、以下に説明する。

[0062] ＜有機酸＞

有機酸としては、第１のカルボン酸以外の、カルボキシル基を有するカルボン酸化合物が好ましく用いられる。カルボン酸化合物は酸化ジルコニウムナノ粒子に化学結合するか、或いは水素原子やカチオン性原子と共にカルボン酸やその塩を形成して酸化ジルコニウムナノ粒子に付着するため、本発明において「被覆」とは、カルボン酸化合物が酸化ジルコニウムに化学的に結合した状態、カルボン酸化合物が酸化ジルコニウムに物理的に付着した状態の両方を包含する。

[0063] 第１のカルボン酸以外の、カルボキシル基を有するカルボン酸化合物としては、溶媒への分散性や、酸化ジルコニウムナノ粒子以外の材料の性質で自由に選択可能であるが、（メタ）アクリル酸類、エステル基、エーテル基、水酸基、アミノ基、アミド基、チオエステル基、チオエーテル基、カーボネート基、ウレタン基、およびウレア基からなる群より選ばれる１以上の置換基を有するカルボン酸、炭素数４～２０の直鎖状カルボン酸、分枝鎖状カルボン酸、環状カルボン酸、又は芳香族カルボン酸等の１つ以上（好ましくは１つ）のカルボン酸基を有する炭化水素類が好ましく採用される。

[0064] このようなカルボン酸化合物を具体的に例示すると、（メタ）アクリル酸類（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、３－アクリロイルオキシプロピオ

ン酸等の（メタ）アクリロイロキシC_{1-6}アルキルカルボン酸等）；C_{3-9}脂肪族ジカルボン酸の（メタ）アクリロイロキシC_{1-6}アルキルアルコールによるハーフエステル類（例えば、２－アクリロイロキシエチルコハク酸、２－メタクリロイロキシエチルコハク酸等）、C_{5-10}脂環式ジカルボン酸の（メタ）アクリロイロキシC_{1-6}アルキルアルコールによるハーフエステル類（例えば、２－アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、２－メタクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸等）、C_{8-14}芳香族ジカルボン酸の（メタ）アクリロイロキシC_{1-6}アルキルアルコールによるハーフエステル類（例えば、２－アクリロイロキシエチルフタル酸、２－メタクリロイロキシエチルフタル酸等）等のエステル基を有するカルボン酸；ピバリン酸、２，２－ジメチル酪酸、２，２－ジメチル吉草酸、２，２－ジエチル酪酸、ネオデカン酸等の分枝鎖状カルボン酸；ナフテン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の環状カルボン酸；エーテル基を含有するカルボン酸（メトキシ酢酸、エトキシ酢酸等）；水酸基を含有するカルボン酸（乳酸、ヒドロキシプロピオン酸等）、アミノ基を有するカルボン酸（グリシン、アラニン、システイン等のアミノ酸類等）等が挙げられる。

[0065] カルボン酸化合物の添加量は、酸化ジルコニウムナノ粒子１００質量部に対して、０．１質量部以上、３０質量部以下であることが好ましい。

[0066] ＜シランカップリング剤＞

シランカップリング剤としては、加水分解性基－Ｓｉ－ＯＲ^{9}（なお、Ｒ^{9}はメチル基又はエチル基）を有する化合物が好ましい。このようなシランカップリング剤としては、官能基を有するシランカップリング剤や、アルコキシシラン等が例示できる。

[0067] 官能基を有するシランカップリング剤としては、下記式（１）：

$$[X-(CH_2)_m]_{4-n}-Si-(OR^9)_n \quad \cdots(1)$$

（式中、Ｘは官能基、Ｒ^{9}は前記に同じ、ｍは０～４の整数、ｎは１～３の整数を表す。）で表されるシランカップリング剤が挙げられる。

[0068] Ｘとしては、ビニル基、アミノ基、（メタ）アクリロキシ基、メルカプト

基、グリシドキシ基等が挙げられる。シランカップリング剤を具体的に例示すると、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等の官能基Ｘがビニル基であるシランカップリング剤；３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルトリメトキシシラン等の官能基Ｘがアミノ基であるシランカップリング剤；３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等の官能基Ｘが（メタ）アクリロキシ基であるシランカップリング剤；３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン等の官能基Ｘがメルカプト基であるシランカップリング剤；２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等の官能基Ｘがグリシドキシ基であるシランカップリング剤；等が挙げられる。

[0069] また、アルコキシシランとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン等のアルキル基がアルコキシシランのケイ素原子に直接結合しているアルキル基含有アルコキシシラン；フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ｐ－スチリルトリメトキシシラン等の芳香環がアルコキシシランのケイ素原子に直接結合しているアリール基含有アルコキシシラン；等が挙げられる。

[0070] シランカップリング剤としては、中でも官能基Ｘが（メタ）アクリロキシ

基であるシランカップリング剤及びアルキル基含有アルコキシシランが好ましく、特に好ましくは、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシランである。

[0071] 前記シランカップリング剤は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。シランカップリング剤の量（被覆量）は、酸化ジルコニウムナノ粒子全体１００質量部に対して、０．１質量部以上、３０質量部以下が好ましい。

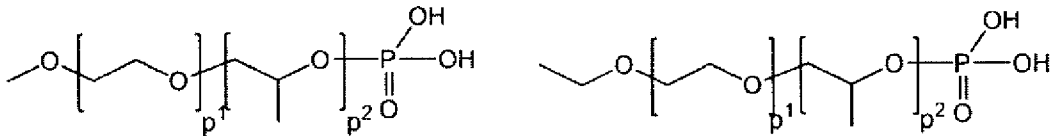
[0072] ＜界面活性剤＞

界面活性剤は、組成物の透明性や分散性を向上させることが可能となる。さらに組成物の低粘度化を達成することもできる。界面活性剤としては、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、両性イオン界面活性剤等のイオン性界面活性剤、あるいは非イオン系界面活性剤が好適に用いられ、陰イオン系界面活性剤としては、例えば、オレイン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム等の脂肪酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、脂肪酸エステルスルフォン酸ナトリウム等の脂肪酸系、アルキルリン酸エステルナトリウム等のリン酸系、アルファオレインスルフォン酸ナトリウム等のオレフィン系、アルキル硫酸ナトリウム等のアルコール系、アルキルベンゼン系等が、陽イオン系界面活性剤としては、例えば、塩化アルキルメチルアンモニウム、塩化アルキルジメチルアンモニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化アルキルジメチルベンジルアンモニウム等が、両性イオン界面活性剤としては、例えば、アルキルアミノカルボン酸塩等のカルボン酸系、フォスフォベタイン等のリン酸エステル系が、非イオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の脂肪酸系、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、脂肪酸アルカノールアミド等が挙げられる。界面活性剤は、組成物の全成分１００質量％に対して、０．１質量％以上５質量％以下添加すると良い。

[0073] ＜有機リン化合物＞

有機リン化合物としては、例えば、下記式：

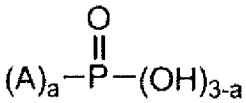
[0074] [化1]



[0075] （上記式中、p^1、p^2は、それぞれ１～１００が好ましく、より好ましくは１～５０であり、更に好ましくは１～３０であり、より好ましくは４～１５である。またp^1+p^2は、１～１００が好ましく、より好ましくは１～５０であり、更に好ましくは１～３０である。）で表されるリン酸モノエステル、及びこれらと同じ置換基を有するリン酸ジエステルが挙げられる。

[0076] また下記式：

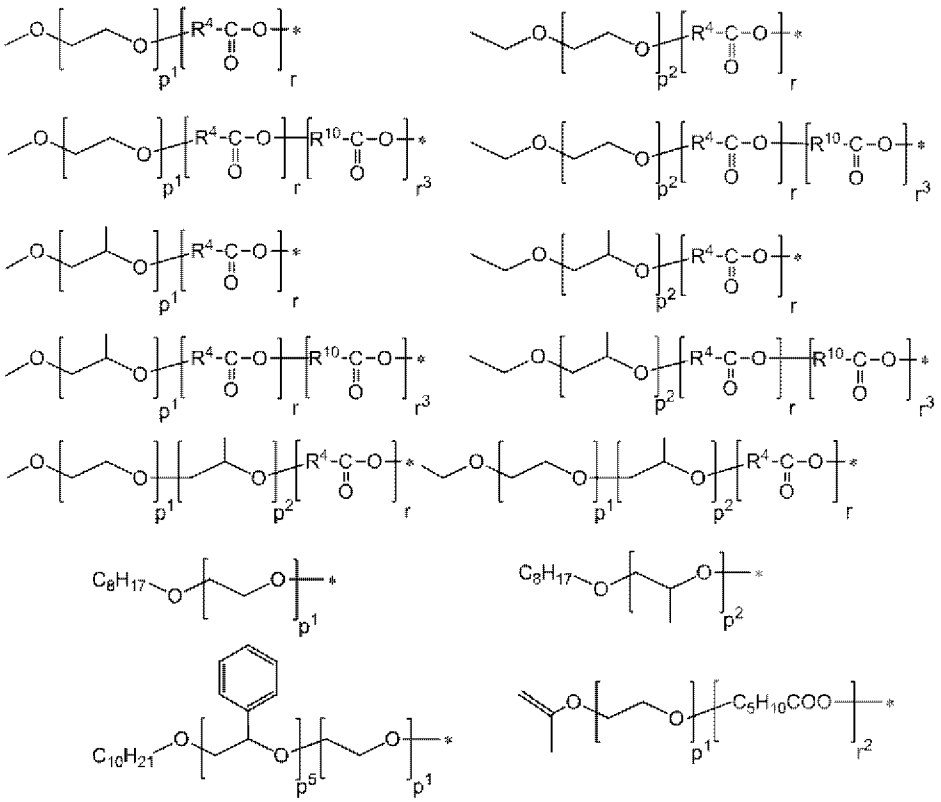
[0077] [化2]



[0078] ［上記式中、ａは１又は２であり、Ａが下記式で表される置換基群：

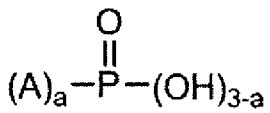
[0079]

[化3]



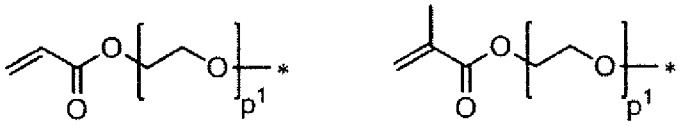
[0080] （上記式中、p^1、p^2、p^5は、それぞれ１～１００が好ましく、より好ましくは１～５０であり、更に好ましくは１～３０であり、より好ましくは４～１５である。また$p^1+p^2+p^5$は、１～１００が好ましく、より好ましくは１～５０であり、更に好ましくは１～３０である。ｒ、r^2、r^3は１～１００が好ましく、より好ましくは１～５０であり、更に好ましくは１～２０である。R^4、R^{10}は炭素数１～１８の２価の炭化水素基、又は、炭素数６～３０の２価の芳香族含有炭化水素基。＊はリン原子との結合部位を示す。）より選択される少なくとも１つ］で表されるリン酸モノエステル又はリン酸ジエステル等の化合物や、下記式：

[0081] [化4]



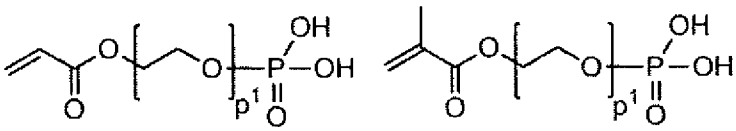
[0082] ［上記式中、ａは１又は２であり、Ａが下記式で表される置換基群：

[0083] [化5]



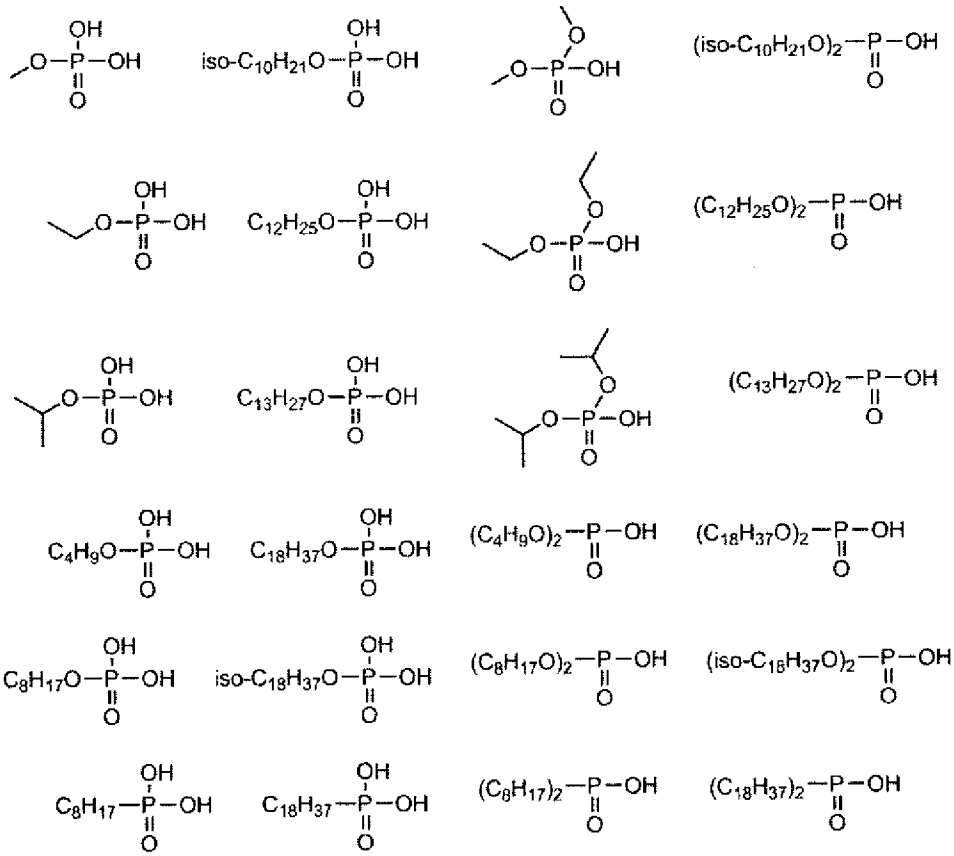
[0084] （上記式中、ｐ[1]は１～１００が好ましく、より好ましくは１～５０であり、更に好ましくは１～３０である。）より選択される少なくとも１つ］で表される化合物（例えば、下記式：

[0085] [化6]



[0086] （上記式中、ｐ[1]は１～１００が好ましく、より好ましくは１～５０であり、更に好ましくは１～３０である。）で表される化合物）や、下記式：

[0087] [化7]



[0088] で表される各種リン酸化合物又はリン酸エステルが例示できる。

[0089] なお本発明では、リン酸モノエステル、リン酸ジエステルなどのように構造が異なる２種以上の有機リン化合物又はその塩を、それぞれ単独で、またはこれらを組み合わせて使用してもよい。

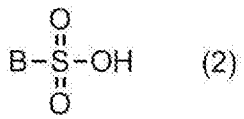
[0090] 前述した有機リン化合物としては、例えば、ニューコール１０００－ＦＣＰ（日本乳化剤社製）、アントックスＥＨＤ－４００（日本乳化剤社製）、Ｐｈｏｓｌｅｘシリーズ（ＳＣ有機化学社製）、ライトアクリレートＰ－１Ａ（共栄社化学社製）、ライトアクリレートＰ－１Ｍ（共栄社化学社製）、ＴＥＧＯ（登録商標） Ｄｉｓｐｅｒｓ６５１、６５５、６５６（エボニック社製）、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１１０、１１１（ビックケミー・ジャパン社製）、ＫＡＹＡＭＥＲＰＭ－２、ＫＡＹＡＭＥＲＰＭ－２１（日本化薬社製）等の市販のリン酸エステルを適宜用いることができる。

[0091] 有機リン化合物の量は、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子含有組成物１００質量部に対して０．５～１０質量部程度である。

[0092] ＜有機硫黄化合物＞

有機硫黄化合物としては、下記式（２）：

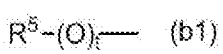
[0093] [化8]



(2)

[0094] ［Ｂは下記式（ｂ１）で表される置換基、又は、下記式（ｂ１）で表される置換基に下記式（ｂ２）で表される連結基の少なくとも１種を含む置換基を表す。なおＢが下記式（ｂ２）で表される連結基を有する場合には、下記式（ｂ２）は酸素原子側で硫黄原子と結合する。

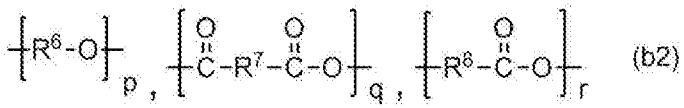
[0095] [化9]



(b1)

[0096] （式中、R^5は、炭素数１～５０の飽和又は不飽和炭化水素基、（メタ）アクリロイル基、炭素数６～１００の芳香族含有炭化水素基を表し、ｔは０又は１である。）

[0097] [化10]



(b2)

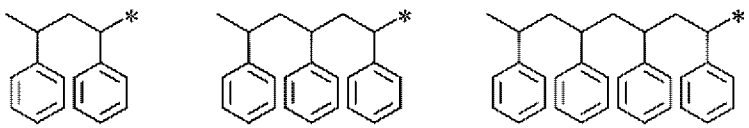
[0098] （式中、R^6、R^7、R^8は炭素数１～１８の２価の炭化水素基、又は、炭素数６～３０の２価の芳香族含有炭化水素基であり、前記R^6、R^7、R^8を構成する水素原子はエーテル基で置換されていてもよい。ｐ、ｑ、ｒはそれぞれ（ｂ１）単位１モルに対する整数のモル比を表し、ｐ＋ｑ＋ｒ＝１～２００、ｐ＝１～２００、ｑ＝１～２００、ｒ＝１～２００である。）］で表される化合物が好ましく用いられる。

[0099] 式（ｂ１）のR^5のうち、炭素数１～５０の飽和又は不飽和炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基（ｎ－プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基など）、ブチル基（ｎ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基など）、ペンチル基（ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基など）、ヘキシル基（ｎ－ヘキシル基、２－メチルペンチル基、３－メチルペンチル基、２，２－ジメチルブチル基、２，３－ジメチルブチル基など）、ヘプチル基（ｎ－ヘプチル基、２－メチルヘキシル基、３－メチルヘキシル基、２，２－ジメチルペンチル基、２，３－ジメチルペンチル基、２，４－ジメチルペンチル基、３－エチルペンチル基、２，２，３－トリメチルブチル基など）、オクチル基（ｎ－オクチル基、メチルヘプチル基、ジメチルヘキシル基、２－エチルヘキシル基、３－エチルヘキシル基、トリメチルペンチル基、３－エチル－２－メチルペンチル基、２－エチル－３－メチルペンチル基、２，２，３，３－テトラメチルブチル基など）、ノニル基（ｎ－ノニル基、メチルオクチル基、ジメチルヘプチル基、３－エチルヘプチル基、４－エチルヘプチル基、トリメチルヘキシル基、３，３－ジエチルペンチル基など）、デシル基、イソデシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ステアリル基、イソステアリル基、等の直鎖又は分岐のアルキル基；ビニル基、プロペニル基（アリル基、１－メチルビニル基など）、ブテニル基（１－ブテニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、１－メ

チルアリル基、２－メチルアリル基など）、ペンテニル基（１，１－ジメチルアリル基など）、ノネニル基、デセニル基、オクタデセニル基、パルミトレイル基、オレイル基、リノイル基、リノレイル基、等の直鎖又は分岐のアルケニル基；が挙げられる。炭化水素基の炭素数は、１～２５がより好ましく、更に好ましくは１～１８であり、特に好ましくは１～１２である。上記例示の中でも好ましくは、炭素数１～１０の直鎖又は分岐のアルキル基又は炭素数２～４の直鎖又は分岐のアルケニル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基（ｎ－プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基など）、ブチル基（ｎ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基など）、オクチル基（ｎ－オクチル基、メチルヘプチル基、ジメチルヘキシル基、２－エチルヘキシル基、３－エチルヘキシル基など）、デシル基、ビニル基、プロペニル基（アリル基、１－メチルビニル基など）、ブテニル基（１－メチルアリル基、２－メチルアリル基など）であり、最も好ましくは、メチル基、エチル基、オクチル基、デシル基、１－メチルビニル基である。

またこれら炭素数１～５０の飽和又は不飽和炭化水素基の水素原子は、後述する炭素数６～１００の芳香族含有炭化水素基で置換されていてもよい。前記飽和又は不飽和炭化水素基の置換基として用いられる炭素数６～１００の芳香族含有炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基が好ましく、より好ましくはフェニル基である。炭素数６～１００の芳香族含有炭化水素基で置換された炭素数１～５０の飽和又は不飽和炭化水素基としては、例えば、下記の置換基が挙げられる（＊は隣接する酸素原子との結合部位を示す）。

[0100] [化11]



[0101] R^5に係る（メタ）アクリロイル基とは、CH_2＝C（CH_3）－CO－＊で表されるメタクリロイル基、及びCH_2＝CH－CO－＊で表されるアクリロイル基の総称である。

[0102] R^5における炭素数６～１００の芳香族含有炭化水素基は、１～５環（より好ましくは１～３環）を有することが好ましく、２環以上の場合は縮環していてもよい。なお２環以上の場合、少なくとも１つの環は芳香環である。また芳香環が２つ以上の場合、これらは縮環している場合の他、シグマボンドによって直接結合していてもよい。

こうした芳香族含有炭化水素基を具体的に例示すると、フェニル基、ナフチル基、ペンタレニル基、インデニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ビフェニレル基等が挙げられ、フェニル基又はナフチル基が好ましく、より好ましくはフェニル基である。またこれら芳香族含有炭化水素基（アリール基など）の水素原子は、炭素数１～５０のアルキル基、炭素数１～５０のアルケニル基、炭素数７～５０のアラルキル基等の置換基で置換されていてもよい。

[0103] 前記芳香族含有炭化水素基の置換基として用いられる炭素数１～５０のアルキル基としては、例えば、直鎖又は分岐のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数１～２５のアルキル基であり、更に好ましくは炭素数５～１５のアルキル基であり、特に好ましくはノニル基、デシル基、イソデシル基、ウンデシル基、ドデシル基である。

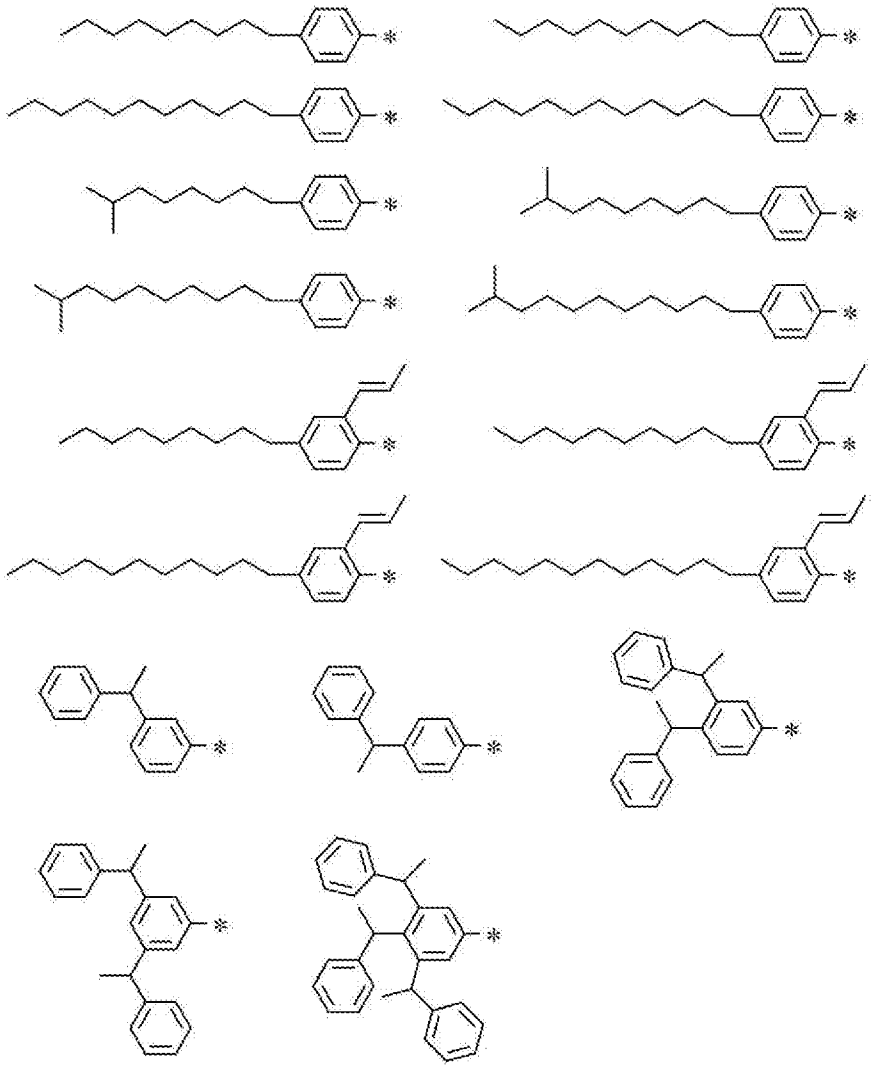
また前記芳香族含有炭化水素基の置換基として用いられる炭素数１～５０のアルケニル基としては、例えば、直鎖又は分岐のアルケニル基が好ましく、より好ましくは炭素数２～４の直鎖又は分岐のアルケニル基であり、更に好ましくはビニル基、プロペニル基（アリル基、１－メチルビニル基など）、ブテニル基（１－ブテニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、１－メチルアリル基、２－メチルアリル基など）である。

また前記芳香族含有炭化水素基の置換基として用いられる炭素数７～５０のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基（例えば、１－フェネチル基、２－フェネチル基）、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基等が挙げられる。中でも、より好ましくはベンジル基、フェネチル基であり、更に好ましくはフェネチル基であり、特に好ま

しくは２－フェネチル基である。

炭素数１～５０のアルキル基、炭素数１～５０のアルケニル基、炭素数７～５０のアラルキル基が結合した芳香族炭化水素基としては、下記のものが例示できる。

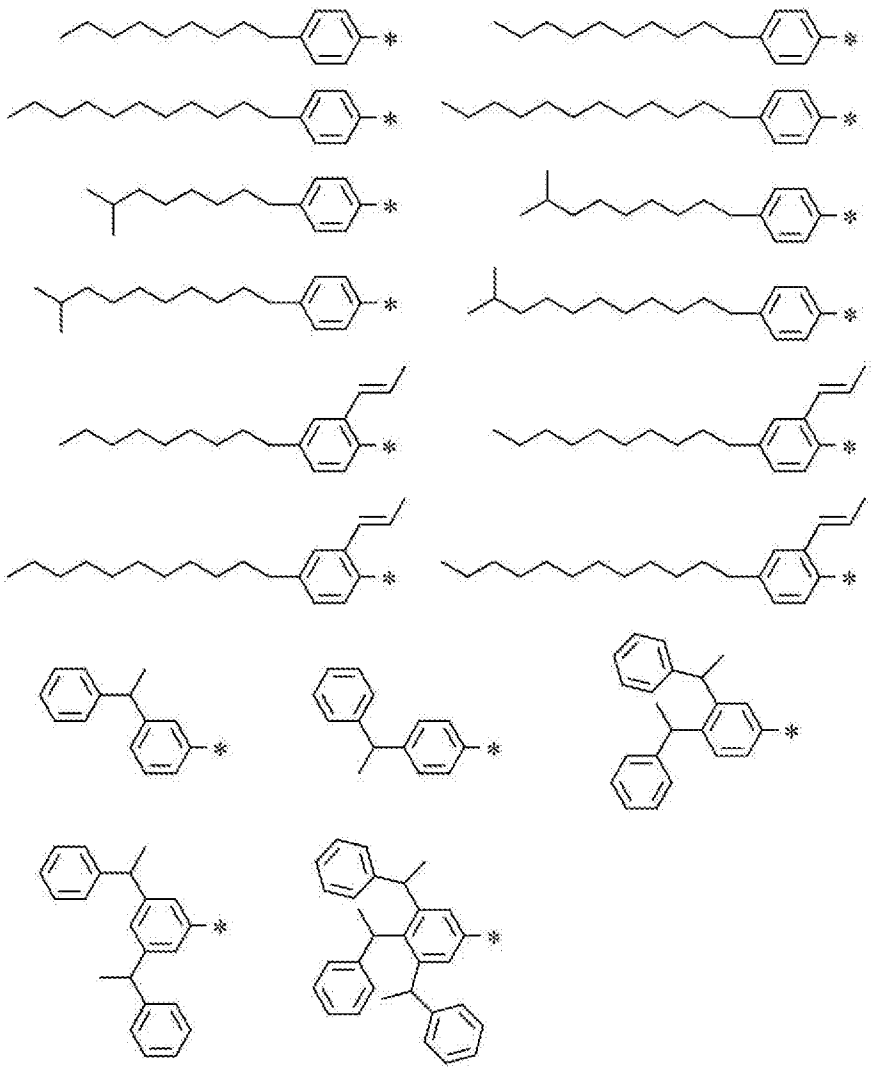
[0104] [化12]



中でもR[5]としては、炭素数１～５０の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数２～５０の直鎖又は分岐のアルケニル基、（メタ）アクリロイル基、もしくは炭素数６～２０の芳香族含有炭化水素基が好ましく、炭素数１～３０の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数２～３０の直鎖又は分岐のアルケニル基、もしくは炭素数６～２０の芳香族含有炭化水素基がより好ましく、炭素数１～２５の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数２～２５の直鎖又は分岐のアル

ケニル基、もしくは炭素数６～１０の芳香族含有炭化水素基が更に好ましい。特に好ましいR[5]は、ビニル基、プロペニル基（アリル基、１－メチルビニル基など）、ブテニル基（１－メチルアリル基、２－メチルアリル基など）、置換されていてもよいフェニル基であり、より好ましくはビニル基、プロペニル基、ブテニル基、下記式で例示される置換基である。

[0105] [化13]

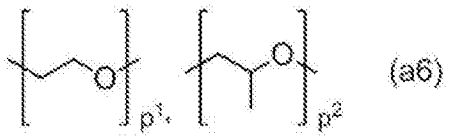


[0106] また、ｐ、ｑ、ｒはそれぞれ（ｂ１）単位１モルに対する整数のモル比を表し、ｐ＋ｑ＋ｒは１～１００が好ましく、ｐ＝１～５０、ｑ＝１～５０、ｒ＝１～５０である。また、ｔは０が好ましい。

[0107] 置換基Ｂは下記式（ａ６）：

[0108]

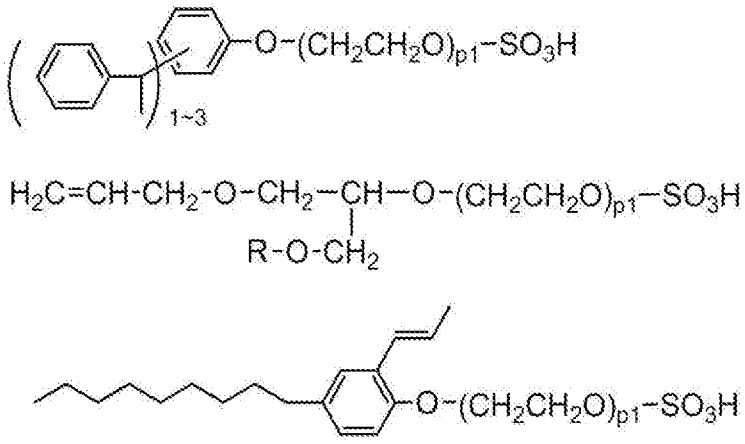
[化14]



[0109] （式中、ｐ[1]、ｐ[2]は上記（ｂ１）単位１モルに対する整数のモル比）で示される連結基のいずれか、又は両方を含むことが分散性・入手性の関連から特に好ましい。ｐ[1]、ｐ[2]は、それぞれ１～２００が好ましく、より好ましくは１～１００であり、更に好ましくは１～５０であり、最も好ましくは１～３０である。またｐ[1]＋ｐ[2]は、１～２００が好ましく、より好ましくは１～１００であり、更に好ましくは１～５０であり、最も好ましくは１～３０である。

[0110] このような有機硫黄化合物としては、例えば、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、メチルスルホン酸、エチルスルホン酸、及び下記式で表される各種有機硫黄化合物等が挙げられる。

[0111] [化15]



[0112] （式中、ｐ[1]は前記に同じであり、Ｒは任意の置換基である。）

[0113] 本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子の結晶構造は、立方晶、正方晶、単斜晶であり、正方晶及び立方晶の合計が結晶構造全体の８０％以上であることが好ましい。正方晶及び立方晶の合計割合は好ましくは８５％以上であり、より好ましくは９０％以上である。正方晶単独又は立方晶単独であっても良い。また、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子が、Ａｌ、希土類元素、又は

Ｉｎを含んでいる場合には特に、正方晶及び／又は立方晶が安定しており、焼成して得られるセラミックス材料の正方晶及び／又は立方晶の割合も高い。本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子を焼成して得られるセラミックス材料の正方晶及び／又は立方晶の割合は、正方晶及び立方晶の合計で例えば２５％以上であり、好ましくは５０％以上、より好ましくは９０％以上である。また、焼成した後の正方晶及び／又は立方晶の減少が抑制されている。焼成前後の正方晶及び立方晶の合計割合の変化量は、焼成前の正方晶及び立方晶の合計割合に対して７０％以下が好ましく、より好ましくは３０％以下、更に好ましくは１０％以下であり、最も好ましくは５％以下である。

[0114] 酸化ジルコニウムナノ粒子の形状としては球状、粒状、楕円球状、立方体状、直方体状、ピラミッド状、針状、柱状、棒状、筒状、りん片状、板状、薄片状等が挙げられる。溶媒等への分散性や焼結した後の物理的強度を考慮すると、前記形状としては、球状、粒状、柱状等が好ましい。

[0115] Ｘ線回折解析により算出される酸化ジルコニウムナノ粒子の結晶子径は、３０ｎｍ以下が好ましく、２０ｎｍ以下であることがより好ましい。このようにすることによって、酸化ジルコニウムナノ粒子を含有する組成物の透明率を向上できる。また、当該粒子の焼成温度の低減、焼成体の透明性向上なども併せて期待できる。該結晶子径は、より好ましくは２０ｎｍ以下であり、更に好ましくは１５ｎｍ以下であり、特に好ましくは１０ｎｍ以下である。該結晶子径の下限は、通常１ｎｍ程度である。

[0116] 酸化ジルコニウムナノ粒子の粒子径は、各種電子顕微鏡によって得られた画像を処理することによって得られる平均粒子径によって評価でき、該平均粒子径（平均一次粒子径）は、５０ｎｍ以下が好ましい。このようにすることによって、酸化ジルコニウムナノ粒子を含有する組成物の透明率を向上できる。平均一次粒子径は、より好ましくは３０ｎｍ以下であり、さらに好ましくは２０ｎｍ以下である。平均一次粒子径の下限は、通常１ｎｍ程度（特に５ｎｍ程度）である。

[0117] 前記平均粒子径は、酸化ジルコニウムナノ粒子を透過型電子顕微鏡（ＴＥ

Ｍ）、電界放射型透過電子顕微鏡（ＦＥ－ＴＥＭ）、電界放射型走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）などで拡大し、無作為に１００個の粒子を選択してその長軸方向の長さを測定し、その算術平均を求めることで決定できる。

[0118] 次に、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子の製造方法について説明する。本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子は、ジルコニウム成分と、金属元素Ｍ成分と、第１のカルボン酸とを水熱反応することによって、第１のカルボン酸で被覆され、金属元素Ｍを含む酸化ジルコニウムナノ粒子を得ることができる。前記ジルコニウム成分としては、第１のカルボン酸と、ジルコニウム又はジルコニウム含有化合物とから構成（好ましくは結合体）されるジルコニウム原料物質を用いることができ、このようなジルコニウム原料物質は第１のカルボン酸成分とも言える。また、金属元素Ｍ成分としては、第１のカルボン酸と、金属元素Ｍ及び金属元素Ｍ含有化合物の少なくとも１種と、から構成（好ましくは結合体）される金属元素Ｍの原料物質を用いることができ、このような第２の金属の原料物質は第１のカルボン酸成分とも言える。この時、前記ジルコニウム成分と第２の金属成分に含まれる第１のカルボン酸は同一であってもよいし異なっていてもよく、複数種類を用いることもできる。本発明では、特定の第１のカルボン酸を用いているため、上記した非特許文献１に用いられているような$MgSO_4$を用いなくても、水熱合成によって酸化ジルコニウムナノ粒子を得ることができる。

[0119] ジルコニウム原料物質として、具体的には、（ｉ）第１のカルボン酸と酸化ジルコニウム前駆体との塩、（ｉｉ）第１のカルボン酸のジルコニウム塩、および（ｉｉｉ）第１のカルボン酸及び酸化ジルコニウム前駆体、から選ばれる少なくとも１種以上が挙げられる。

[0120] 前記した酸化ジルコニウム前駆体としては、例えばジルコニウムの水酸化物、塩化物、オキシ塩化物、酢酸塩、オキシ酢酸物、オキシ硝酸物、硫酸塩、炭酸塩、アルコキシド等が含まれる。すなわち、水酸化ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、オキシ酢酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、炭酸ジルコニ

ウム、およびテトラブトキシジルコニウム等のジルコニウムアルコキシド等である。

[0121] 以下、前記酸化ジルコニウム前駆体として、ジルコニウムのオキシ塩化物等の塩化物やオキシ硝酸物等の硝酸塩等の、水溶性で腐食性の高い酸化ジルコニウム前駆体を原料として用いるときに好適である前記（i）の場合について、詳述する。尚、塩とは、カルボン酸と酸化ジルコニウム前駆体との量論比で構成される単種類の化合物だけでなく、複合塩や、未反応のカルボン酸又は酸化ジルコニウム前駆体が存在する組成物であってもよい。

[0122] 前記（i）において、第１のカルボン酸と酸化ジルコニウム前駆体との塩とは、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属により中和度が０．１～０．８の範囲に中和された第１のカルボン酸由来のカルボン酸塩含有組成物と酸化ジルコニウム前駆体とを反応させて得られた、第１のカルボン酸とジルコニウムとの塩であることが好ましい。

[0123] 前記中和度は０．１～０．８が好ましく、０．２～０．７がより好ましい。０．１未満では第１のカルボン酸化合物の溶解性が低いために前記塩が十分に形成できないことがあり、また０．８を超えるとジルコニウムの水酸化物と推測される多量の白色沈殿が生成して被覆型酸化ジルコニウム粒子の収率が低下する場合がある。前記カルボン酸塩含有組成物を得るために用いるアルカリ金属及びアルカリ土類金属はいずれであってもよいが、水溶性の高いカルボン酸塩を形成する金属が好ましく、アルカリ金属、特にナトリウム及びカリウムが好適である。

[0124] 前記カルボン酸塩含有組成物と前記酸化ジルコニウム前駆体との割合は、酸化ジルコニウム前駆体１モルに対してカルボキシル基が１モル～２０モルであることが好ましく、１．２～１８モルがより好ましく、１．５～１５モルがさらに好ましい。

前記カルボン酸塩含有組成物と前記酸化ジルコニウム前駆体とを反応させるには、水溶液同士又は水溶液と有機溶媒を混合させるのが好ましい。反応温度は水溶液を保持できる温度であれば特に問わないが、室温から１００℃

が好ましく、４０℃～８０℃がより好ましい。

[0125] 前記カルボン酸塩含有組成物と前記酸化ジルコニウム前駆体とを反応させて得られた前記塩は、そのまま水熱反応に供しても良いが、不溶性の副生物を濾過や分液等により取り除いておくのが好ましい。

[0126] 次に（ii）の場合について、詳細に説明する。

（ii）の実施形態では、事前に調製した第１のカルボン酸のジルコニウム塩を用いるものである。上記の様な煩雑な工程を経ることなく、水熱反応に供することが出来る利点がある。但し、容易に入手できる化合物が限られているため、目的とする有機基で被覆された酸化ジルコニウム粒子が得られないことがある。

[0127] （ii）の実施形態で用いることが出来るジルコニウム塩としては、オクタン酸ジルコニウム、２－エチルヘキサン酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム、ラウリン酸ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム、オレイン酸ジルコニウム、リシノール酸ジルコニウム等を例示することが出来る。ジルコニウム塩の純度が低い場合には、精製を施してから用いることもあるが、市販品又は事前に調製した塩をそのまま水熱反応に供することが出来る。

[0128] 前記（iii）で、用いることの出来る前記酸化ジルコニウム前駆体は、上述した酸化ジルコニウム前駆体と同様である。(iii)の場合において、酸化ジルコニウム前駆体は、炭酸ジルコニウムであることが好ましい。前記カルボン酸と前記酸化ジルコニウム前駆体との割合は、酸化ジルコニウム前駆体１モルに対して、カルボン酸が０．５モル～１０モルであることが好ましく、１モル～８モルであることがより好ましく、１．２モル～５モルであることがさらに好ましい。前記カルボン酸と前記酸化ジルコニウム前駆体は、そのまま水熱反応に供してもよいし、水熱反応前にあらかじめ反応させておいてもよい。水熱反応前に反応させるには、カルボン酸と酸化ジルコニウム前駆体を有機溶媒中でスラリーにて反応させることが好ましい。その際、反応時に生じる水を取り除きながら反応させることが、反応速度や収率を向上させる意味でも好ましい。反応時に水を抜き出しながら反応を行うため、反応溶媒

としては沸点が水よりも高い溶媒を用いることが好ましく、より好ましくは後述する水熱反応に用いる溶媒である。また反応温度は、水を抜き出すことができるように、７０℃以上が好ましく、８０℃以上がより好ましい。反応温度上限は、１８０℃以下で、１５０℃以下がより好ましい。温度が高すぎると、副反応が進みカルボン酸の分解が起きてしまう可能性がある。反応時に水の取出しがうまくいかない場合には、反応圧力を下げて水の沸点を下げて反応させることもできる。

[0129] 金属元素M原料物質として、具体的には、（i）第１のカルボン酸と金属元素Mの前駆体との塩、（ii）第１のカルボン酸の金属元素Mの塩、および（iii）第１のカルボン酸及び金属元素Mの前駆体、から選ばれる少なくとも１種以上が挙げられる。（i）～（iii）の好ましい態様は、ジルコニウム原料物質における（i）～（iii）の好ましい態様と同様である。

[0130] より具体的には、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子が金属元素Mのうち上記した（ａ）希土類元素及びＡｌよりなる群から選択される少なくとも１種（金属元素M_a）を含む場合には、Ａｌ又は希土類元素原料物質として、具体的には、（i）第１のカルボン酸と酸化希土類元素等の前駆体との塩、（ii）第１のカルボン酸の希土類元素等の塩、および（iii）第１のカルボン酸及び酸化希土類元素等の前駆体、から選ばれる少なくとも１種以上が挙げられる。

[0131] 本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子が金属元素Mのうち上記した（ｂ）Ｌａ、Ｃｅ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｂｉ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群から選択される少なくとも１種（金属元素M_b）を含む場合には、金属元素M_bの原料物質として、具体的には、（i）第１のカルボン酸と、金属元素M_bの酸化物前駆体との塩、（ii）第１のカルボン酸の金属元素M_bの塩、および（iii）第１のカルボン酸及び金属元素M_bの酸化物前駆体、から選ばれる少なくとも１種以上が挙げられる。

[0132] 本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子が金属元素Mのうち上記したＹと、更にＦｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群から選択される少なくとも１

種の遷移金属を含む場合には、イットリウム原料物質として、具体的には、（i）第１のカルボン酸と酸化イットリウム前駆体との塩、（ii）第１のカルボン酸のイットリウム塩、および（iii）第１のカルボン酸及び酸化イットリウム前駆体、から選ばれる少なくとも１種以上が挙げられる。

[0133] 遷移金属原料物質として、具体的には、（i）第１のカルボン酸と遷移金属酸化物前駆体との塩、（ii）第１のカルボン酸の遷移金属塩、および（iii）第１のカルボン酸及び遷移金属酸化物前駆体、から選ばれる少なくとも１種以上が挙げられる。

[0134] ジルコニウム成分について前記（i）～（iii）の少なくとも１種と、金属元素M成分についての前記（i）～（iii）の少なくとも１種とを、好ましくは水存在下で混合する。この時に、加熱や減圧下で行うことにより、アンモニアや酢酸等の前記酸化ジルコニウム前駆体に含まれる低沸点の化合物を系外へ追い出すことができ、次工程の水熱反応での圧上昇が抑えられるので、好適である。尚、後述の有機溶媒を添加した溶液中で前記反応を行ってもよい。

[0135] 続いて、水熱反応について説明する。

ジルコニウム成分について前記（ｉ）～（iii）の少なくとも１種と、金属元素M成分についての前記（i）～（iii）の少なくとも１種とを水熱反応に供することで酸化ジルコニウムナノ粒子組成物が得られる。前記（ｉ）～（iii）だけでは、粘度が高く水熱反応が効率的に進行しない場合には、該（ｉ）～（iii）に対して良好な溶解性を示す有機溶媒を添加すると良い。本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子を得るためには、特にジルコニウム成分、金属元素M成分として、それぞれ第１のカルボン酸のジルコニウム塩、第１のカルボン酸の金属元素Mの塩を用いる、すなわちジルコニウム成分、金属元素M成分のいずれについても（ii）の態様を用いることが好ましい。但し、ジルコニウム成分、金属元素M成分について（ii）の態様を用いることが難しい成分が少なくとも１つ存在する場合には、もちろん（i）又は（iii）の態様で用いる成分があっても良く、そのような場合には、ジルコニウム成分、

金属元素M成分として用いる原料物質の態様として、(ii)と（i）のみ、（ii）と（iii）のみ、（i）のみ、（iii）のみのいずれかであることが好ましい。ジルコニウム成分、金属元素M成分のいずれについても（iii）の形態で用いる場合には、水熱反応前に酸化ジルコニウム前駆体、金属元素Mの酸化物前駆体と第１のカルボン酸を混合してジルコニウムと金属元素Mを両方含む原料物質を予め合成しても良く、このようにすることで合成の工程数を削減できる。

[0136] 前記有機溶媒としては、炭化水素、ケトン、エーテル、アルコール等を用いることが出来る。水熱反応時に気化する溶媒では十分に反応が進行しない恐れがあるので、常圧下での沸点が１２０℃以上の有機溶媒が好ましく、１４０℃以上がより好ましく、１５０℃以上が更に好ましい。具体的には、デカン、ドデカン、テトラデカン、メシチレン、プソイドクメン、鉱油、オクタノール、デカノール、シクロヘキサノール、テルピネオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、ヘキサンジオール、グリセリン、メタントリメチロール、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）等が例示され、ドデカン、テトラデカン、トリメチルベンゼンが好ましい。

[0137] 前記有機溶媒を添加したことにより２層に分離した場合には、界面活性剤等を添加して均一相状態や懸濁乳化状態にしてもよいが、通常は２層のまま水熱反応に供することが出来る。前記組成物は原料に由来する十分な量の水を含有している場合もあるが、原料中に含まれる水分が無い又は少ない場合には、水熱反応に供する前に水分を添加しておく必要がある。

[0138] 水熱反応の系内に存在する水分量は、系内に存在する酸化ジルコニウム前駆体又はジルコニウムを含む塩（以下、酸化ジルコニウム前駆体等)のモル数に対する水のモル数（水のモル数／酸化ジルコニウム前駆体等のモル数）で１／１以上が好ましく、より好ましくは４／１以上であり、更に好ましくは

８／１以上であり、１００／１以下が好ましく、より好ましくは５０／１以下であり、更に好ましくは３０／１以下である。１／１未満では水熱反応に長時間を要したり、得られた前記酸化ジルコニウム粒子の粒径が大きくなったりすることがある。一方、１００／１超では、系内に存在する酸化ジルコニウム前駆体等が少ないため生産性が低下する以外は特に問題は無い。

[0139] 水のモル数／酸化ジルコニウム前駆体等のモル数の好ましい範囲は以下の通りである。

（ａ）金属元素Ｍのうち、希土類元素及びＡｌよりなる群から選択される少なくとも１種を含む場合には、４／１～１００／１が好ましく、８／１～５０／１がより好ましい。

（ｂ）金属元素Ｍのうち、Ｌａ、Ｃｅ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｂｉ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群から選択される少なくとも１種を含む場合には、１／１～５０／１が好ましく、４／１～３０／１がより好ましい。

（ｃ）金属元素Ｍのうち、Ｙと、更にＦｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群から選択される少なくとも１種の遷移金属を含む場合には、１／１～５０／１が好ましく、４／１～３０／１がより好ましい。

[0140] 水熱反応は、２ＭＰａＧ（ゲージ圧）以下の圧力で行うのが好ましい。２ＭＰａＧ以上でも反応は進行するが、反応装置が高価になるため工業的には好ましくない。一方、圧力が低すぎると反応の進行が遅くなり、また長時間の反応により前記ナノ粒子の粒径が大きくなったり、酸化ジルコニウムが複数の結晶系を持ったりすることがある為、０．１ＭＰａＧ以上の圧力下で行うのが好ましく、０．２ＭＰａＧ以上で行うのがより好ましい。水熱反応の温度は、例えば１５０～２５０℃であり、該温度範囲にて例えば２～２４時間程度保持すれば良い。

[0141] なお、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子を、第１のカルボン酸と、更に第１のカルボン酸以外の有機酸で被覆する場合には、まず初めに第１のカルボン酸で被覆された酸化ジルコニウムナノ粒子を調製し、次いでこの第１のカルボン酸化合物を、前記有機酸で置換することで製造できる。この置換は

、具体的には、第１のカルボン酸で被覆された酸化ジルコニウムナノ粒子と、有機酸とを含む混合物（特に混合液）を攪拌することによって行う。有機酸と、第１のカルボン酸で被覆された酸化ジルコニウムナノ粒子との質量比は、５／１００～２００／１００が好ましい。

[0142] 本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子は、各種媒体に対する分散性が良好であるため、多様な溶媒、モノマー（単官能モノマー及び／又は架橋性モノマー）、オリゴマー、ポリマー等、又はこれらの組み合わせへの添加が可能である。本発明は、酸化ジルコニウムナノ粒子を含有する組成物も包含する。組成物には、酸化ジルコニウムナノ粒子を含有する分散液、及び酸化ジルコニウムナノ粒子を含有する樹脂組成物が含まれる。

[0143] 代表的な溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの変性エーテル類（好ましくはエーテル変性及び／又はエステル変性エーテル類、さらに好ましくはエーテル変性及び／又はエステル変性アルキレングリコール類）；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ミネラルスピリットなどの炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類；ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどのアミド類；水；鉱物油、植物油、ワックス油、シリコーン油などの油類を挙げることができる。これらのうち１種を選択して使用することもできるし、２種以上を選択し混合して用いることもできる。取扱性の面から、常圧での沸点が４０℃以上、２５０℃以下程度の溶媒が好適であり、後述するレジスト用途では、ケトン類、変性エーテル類などが好適である

。

[0144] 単官能モノマーは、重合可能な炭素－炭素二重結合を１つだけ有する化合物であればよく、（メタ）アクリル酸エステル；スチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、α－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－クロロスチレン、ｐ－クロロメチルスチレン等のスチレン系単量体；（メタ）アクリル酸等のカルボキシル基含有単量体；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有単量体等が挙げられる。上記の（メタ）アクリル酸エステルとしては、具体的には、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル；ベンジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アラルキル；グリシジル（メタ）アクリレートなどのグリシジル基を有する（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられるが、メチル（メタ）アクリレートが特に好ましい。これら例示の単官能単量体は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

[0145] 架橋性モノマーは、モノマーが有する炭素－炭素二重結合と共重合可能な炭素－炭素二重結合を複数含有する化合物であればよい。該架橋性モノマーとしては、具体的には、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコールポリ（メタ）アクリレート；ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等のネオペンチルグリコールポリ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ

（メタ）アクリレート等のトリメチロールプロパンポリ（メタ）アクリレート；ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等のペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート；ジビニルベンゼン等の多官能スチレン系単量体；ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の多官能アリルエステル系単量体等が挙げられる。

[0146] 上記モノマーを含む組成物は、硬化性組成物に該当する。該硬化性組成物は、硬化後は、樹脂組成物を構成し、このような硬化性組成物も本発明の樹脂組成物に含まれる。また本発明の組成物は、上記ポリマー（樹脂）を含む樹脂組成物であってもよい。本発明の樹脂組成物を構成する場合、媒体であるポリマーは例えば、６－ナイロン、６６－ナイロン、１２－ナイロンなどのポリアミド類；ポリイミド類；ポリウレタン類；ポリエチレン、ポロプロピレンなどのポリオレフィン類；ＰＥＴ、ＰＢＴ、ＰＥＮなどのポリエステル類；ポリ塩化ビニル類；ポリ塩化ビニリデン類；ポリ酢酸ビニル類；ポリスチレン類；（メタ）アクリル樹脂系ポリマー；ＡＢＳ樹脂；フッ素樹脂；フェノール・ホルマリン樹脂、クレゾール・ホルマリン樹脂などのフェノール樹脂；エポキシ樹脂；尿素樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂などのアミノ樹脂などを挙げることができる。また、ポリビニルブチラール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体系樹脂、エチレン－（メタ）アクリル酸エステル共重合体系樹脂などの軟質樹脂や硬質樹脂、なども挙げられる。上記した中で、ポリイミド類、ポリウレタン類、ポリエステル類、（メタ）アクリル樹脂系ポリマー、フェノール樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂がより好ましい。これらは単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。

[0147] 上記組成物中に占める本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子の濃度は用途に応じて適宜設定することができるが、該組成物が未硬化の場合やポリマー（樹脂）を含む場合、通常、該組成物の全成分（置換被覆型粒子、溶媒、モノ

マー、オリゴマー、ポリマー、及び後述するポリマー前駆体などのうち使用されているもの全ての合計）１００質量％に対して、９０質量％以下である。９０質量％を超えると均一に分散し難くなり未硬化組成物が白濁するおそれがあり得る。一方、下限値は特に制限されないが、溶媒コストを考慮すると、例えば、１質量％以上である。より好ましくは５質量％以上、８５質量％以下、さらに好ましくは１０質量％以上、８０質量％以下である。

[0148] なお、本発明の樹脂組成物には、上記したポリマー（高分子化合物）と、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子との組成物だけでなく、上記ポリマーを構成するモノマー（ポリマー前駆体）、例えば、ジカルボン酸とジアミンの混合物、アクリル酸やメタアクリル酸等の不飽和カルボン酸やそのエステル化合物等と、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子との組成物も含まれる。また、本発明の樹脂組成物は、ポリマーとモノマーを両方含むもの、ポリマーと溶剤を含むもの（コーティング材）であっても良いし、光学フィルムなどの成型材料に用いられる成型用樹脂であっても良い。

[0149] また本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子は、分散性が顕著に優れているため、高濃度の組成物（分散体）であっても、組成物は良好な透明性を有する。酸化ジルコニウムナノ粒子が高濃度に分散された組成物は、例えば、屈折率の向上に有利であり、各種用途に応じた屈折率の調整が可能となる。高濃度の酸化ジルコニウムナノ粒子組成物として用いる場合には、該組成物中の酸化ジルコニウムナノ粒子の量を、２５質量％以上とすることが好ましく、より好ましくは３０質量％以上であり、更に好ましくは６０質量％以上である。上限は特に限定されないものの、該組成物中の酸化ジルコニウムナノ粒子の量は、９０質量％以下とするとよい。

[0150] 本発明の樹脂組成物（硬化後の硬化性組成物を含む）には、酸化ジルコニウムナノ粒子と樹脂の他の添加成分を配合してもよい。かかる添加成分としては、例えば、硬化剤、硬化促進剤、着色剤、離型剤、反応性希釈剤、可塑剤、安定化剤、難燃助剤、架橋剤などを挙げることができる。なお、本発明のナノ粒子は適切な遷移金属を含有することにより着色させることができ、

用途に応じて遷移金属の種類や量を変えることによって、色目を変えることも可能である。

[0151] 本発明の樹脂組成物（硬化後の硬化性組成物を含む）の形状は特に制限されず、例えば、板、シート、フィルム、繊維などの成型材料としても良い。

[0152] 本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子は特定の第１のカルボン酸で被覆されているため、有機媒体中での分散性が良好であり、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子を含む組成物を焼成して得られるセラミックス材料は、透光性、靭性、強度等のセラミックス特性が良好であり、本発明は、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子（第１のカルボン酸で被覆され、金属元素Ｍを含む酸化ジルコニウムナノ粒子）から得られるセラミックス材料も包含する。また、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子は、好ましい態様において、Ｙ、ＡｌＩ、Ｌａ、Ｃｅ及びＩｎの少なくとも１種を含んでいるため、安定した結晶構造を有している。すなわち、このような好ましい態様における本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子を焼成した際に、結晶構造の変化が抑えられ、結晶構造の変化に起因する割れや強度低下などが抑制できる。

[0153] 本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子から得られるセラミックス材料（具体的には、焼成して得られるセラミックス材料）は、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子単独を焼成して得ることができる。また、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子に、アルミナ、スピネル、ＹＡＧ、ムライト、ホウ酸アルミ化合物のような添加剤を含む組成物を焼成して得ることもできる。更に、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子とバインダーからなる組成物を焼成して得ることもできる。この時の焼成温度は５００～１６００℃程度とすれば良い。焼成は、公知の方法で行うことができる。焼成時に焼結を促進するために圧力をかけてもかまわない。また空気中や酸素雰囲気、酸素と空気の混合雰囲気中で焼成してもよく、窒素中、アルゴン中等の不活性雰囲気で焼成してもよい。それぞれ、焼成した後の用途に応じて適切に選択することが可能である。

[0154] 本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子から得られるセラミックス材料には、

通常添加した金属とジルコニウムの複合酸化物か、それぞれの単一酸化物の混合物か、もしくはその両方が含まれている。

[0155] 本願は、２０１５年９月３０日に出願された日本国特許出願第２０１５－１９４１７２号、２０１６年３月１日に出願された日本国特許出願第２０１６－０３９３２２号、２０１６年３月１日に出願された日本国特許出願第２０１６－０３９３２３号、２０１６年５月３１日に出願された日本国特許出願第２０１６－１０８５３９号に基づく優先権の利益を主張するものである。２０１５年９月３０日に出願された日本国特許出願第２０１５－１９４１７２号、２０１６年３月１日に出願された日本国特許出願第２０１６－０３９３２２号、２０１６年３月１日に出願された日本国特許出願第２０１６－０３９３２３号、２０１６年５月３１日に出願された日本国特許出願第２０１６－１０８５３９号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0156] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、前記、後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0157] 実施例で開示される物性及び特性は、以下の方法により測定した。

[0158] （１）結晶構造の解析

酸化ジルコニウム粒子の結晶構造は、Ｘ線回折装置（リガク社製、ＲＩＮＴ－ＴＴＲIII）を用いて解析した。測定条件は以下の通りである。

Ｘ線源：ＣｕＫα（０．１５４ｎｍ）

Ｘ線出力設定：５０ｋＶ、３００ｍＡ

サンプリング幅：０．０２００°

スキャンスピード：１０．０００°／ｍｉｎ

測定範囲：５～９０°

測定温度：２５℃

[0159] （２）正方晶及び／又は立方晶、単斜晶の割合の定量

Ｘ線回折装置（リガク社製、ＲＩＮＴ－ＴＴＲIII）を用いて算出される値を元に、計算ソフト（リガク社製、ＰＤＸＬ）を用いて参照強度比法（ＲＩＰ法）により定量した（ピークの帰属も計算ソフトの指定に従った）。なお、焼成前被覆型ジルコニアナノ粒子のＸ線回折測定では立方晶と正方晶を区別することが難しく、立方晶が存在する場合でもその割合は正方晶の割合としてカウントされる。

[0160] （３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出

酸化ジルコニウム粒子の結晶子径は、Ｘ線回折装置（リガク社製、ＲＩＮＴ－ＴＴＲIII）によって解析及び算出される３０°のピークの半値幅を元に、計算ソフト（リガク社製、ＰＤＸＬ）を用いて算出した。

[0161] （４）重量（質量）減少率の測定

ＴＧ－ＤＴＡ（熱重量－示唆熱分析）装置により、空気雰囲気下、室温から８００℃まで１０℃／分で被覆された酸化ジルコニウム粒子を昇温し、該粒子の重量（質量）減少率を測定した。この重量（質量）減少率により、酸化ジルコニウム粒子を被覆している第１のカルボン酸の割合、及び酸化ジルコニウムの割合を知ることができる。

[0162] （５）^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定

被覆された酸化ジルコニウム粒子を重クロロホルムに分散させて測定試料とし、Ｖａｒｉａｎｎ社製「Ｕｎｉｔｙ　Ｐｌｕｓ」（共鳴周波数：４００ＭＨｚ、積算回数：１６回）を用いて測定した。下記の化学シフト（テトラメチルシラン基準）のピークの積分比に基づき、各化合物のモル比を決定した。

ｉ）２－エチルヘキサン酸（１．０－０．５ｐｐｍ：６Ｈ）

ii）２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレート（１．０－０．５ｐｐｍ：６Ｈ）

iii）２－アクリロイロキシエチルコハク酸（６．７－５．７ｐｐｍ：３Ｈ、４．５－４．０ｐｐｍ：４Ｈ）

iv）３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（６．５－５．５ｐ

ｐｍ：２Ｈ、４．５－４．０ｐｐｍ：２Ｈ、４．０－３．５ｐｐｍ：９Ｈ、１．０－０．５ｐｐｍ：２Ｈ）

[0163] （６）蛍光Ｘ線分析

蛍光Ｘ線分析装置（ＺＳＸ　ＰｒｉｍｕｓII　リガク社製）を用いて、被覆された酸化ジルコニウム粒子中のジルコニウム含有量、金属元素Ｍの含有量を測定した。

[0164] （７）吸光度測定

吸光度測定は、島津製作所製ＵＶ－３１００を用いて硫酸バリウムを用いた積分球での拡散反射測定を行った。測定波長は、２００～８００ｎｍを０．２ｎｍ刻みで行った。

[0165] 実施例１－１

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆された被覆型イットリア安定化酸化ジルコニウムナノ粒子１（被覆型ＹＳＺ粒子１）の製造

２－エチルヘキサン酸ジルコニウムミネラルスピリット溶液（９１．６ｇ、２－エチルヘキサン酸ジルコニウム含有率４４質量％、第一稀元素化学工業社製）に２－エチルヘキサン酸イットリウム（III）（１．３ｇ、イットリウム含有率７．９質量％、三津和化学薬品社製）及び純水（１５．７ｇ）を混合し、２００ｍＬの水熱合成容器に仕込んだ。この容器を１９０℃まで加熱し、該温度で１６時間保持して反応させた。水熱合成の際の圧力は、１．３ＭＰａＧ（ゲージ圧）であった。反応後の混合液を取り出し、底部に溜まった沈殿物を濾別して粘調固体を１５ｇ回収した。この粘調個体をビーカーに取り、７５ｇのメタノールで洗浄した後、桐山ロートで濾過した。得られた固体を室温にて減圧乾燥し、メタノールを除去することで白色のイットリア安定化酸化ジルコニウムナノ粒子１（被覆型ＹＳＺ粒子１）を１１ｇ回収した。

[0166] 得られた被覆型ＹＳＺ粒子１の結晶構造を確認したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、回折線の強度から、正方晶と単斜晶の割

合は９１／９で、その粒子径（結晶子径）は５ｎｍであった。なお、Ｘ線回折測定では立方晶と正方晶を区別することが難しく、立方晶が存在する場合でもその割合は正方晶の割合としてカウントされる。

[0167] さらに上記した「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した被覆型ＹＳＺ粒子１の質量減少率は、１４質量％であった。従って、被覆型ＹＳＺ粒子１を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆型ＹＳＺ粒子１全体の１４質量％であることが分かった。

[0168] さらに上記した「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した被覆型ＹＳＺ粒子１中のジルコニウムとイットリウムの重量存在比は９９／１であった。

[0169] 実施例１－２

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆された被覆型イットリア安定化酸化ジルコニウムナノ粒子２（被覆型ＹＳＺ粒子２）の製造

２－エチルヘキサン酸ジルコニウムミネラルスピリット溶液（８６．７ｇ、２－エチルヘキサン酸ジルコニウム含有率４４質量％、第一稀元素化学工業社製）に２－エチルヘキサン酸イットリウム（III）（４．８ｇ、イットリウム含有率７．９質量％、三津和化学薬品社製）及び純水（１５．０ｇ）を混合し、２００ｍＬの水熱合成容器に仕込んだ。この容器を１９０℃まで加熱し、該温度で１６時間保持して反応させた。水熱合成の際の圧力は、１．３ＭＰａＧ（ゲージ圧）であった。反応後の混合液を取り出し、底部に溜まった沈殿物を濾別して粘調固体を１５ｇ回収した。この粘調固体をビーカーに取り、７５ｇのメタノールで洗浄した後、桐山ロートで濾過した。得られた固体を室温にて減圧乾燥し、メタノールを除去することで白色のイットリア安定化酸化ジルコニウムナノ粒子２（被覆型ＹＳＺ粒子２）を１１ｇ回収した。

[0170] 得られた被覆型ＹＳＺ粒子２の結晶構造を確認したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、回折線の強度から、正方晶と単斜晶の割

合は９４／６で、その粒子径（結晶子径）は４ｎｍであった。

[0171] さらに上記した「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した被覆型ＹＳＺ粒子２の質量減少率は、１４質量％であった。従って、被覆型ＹＳＺ粒子２を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆型ＹＳＺ粒子２全体の１４質量％であることが分かった。

[0172] さらに上記した「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した被覆型ＹＳＺ粒子２中のジルコニウムとイットリウムの重量存在比は９５／４であった。

[0173] 実施例１－３

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆された被覆型イットリア安定化酸化ジルコニウムナノ粒子３（被覆型ＹＳＺ粒子３）の製造

２－エチルヘキサン酸ジルコニウムミネラルスピリット溶液（８０．４ｇ、２－エチルヘキサン酸ジルコニウム含有率４４質量％、第一稀元素化学工業社製）に２－エチルヘキサン酸イットリウム（III）（１１．７ｇ、イットリウム含有率７．９質量％、三津和化学薬品社製）及び純水（１３．８ｇ）を混合し、２００ｍＬの水熱合成容器に仕込んだ。この容器を１９０℃まで加熱し、該温度で１６時間保持して反応させた。水熱合成の際の圧力は、１．３ＭＰａＧ（ゲージ圧）であった。反応後の混合液を取り出し、底部に溜まった沈殿物を濾別して粘調固体を１３ｇ回収した。この粘調固体をビーカーに取り、６５ｇのメタノールで洗浄した後、桐山ロートで濾過した。得られた固体を室温で減圧乾燥し、メタノールを除去することで白色のイットリア安定化酸化ジルコニウムナノ粒子３（被覆型ＹＳＺ粒子３）を１０ｇ回収した。

[0174] 得られた被覆型ＹＳＺ粒子３の結晶構造を確認したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、回折線の強度から、正方晶と単斜晶の割合は１００／０で、その粒子径（結晶子径）は４ｎｍであった。

[0175] さらに上記した「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した被

覆型ＹＳＺ粒子３の質量減少率は、１５質量％であった。従って、被覆型ＹＳＺ粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆型ＹＳＺ粒子３全体の１５質量％であることが分かった。

[0176] さらに上記した「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した被覆型ＹＳＺ粒子３中のジルコニウムとイットリウムの重量存在比は９１／９であった。

[0177] 実施例１－４

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆された被覆型イットリア安定化酸化ジルコニウムナノ粒子４（被覆型ＹＳＺ粒子４）の製造

２－エチルヘキサン酸ジルコニウムミネラルスピリット溶液（８３．０ｇ、２－エチルヘキサン酸ジルコニウム含有率４４質量％、第一稀元素化学工業社製）に２－エチルヘキサン酸イットリウム（III）（６．３ｇ、イットリウム含有率７．９質量％、三津和化学薬品社製）及び純水（１５．８ｇ）を混合し、２００ｍＬの水熱合成容器に仕込んだ。この容器を１９０℃まで加熱し、該温度で８時間保持して反応させた。水熱合成の際の圧力は、１．４ＭＰａＧ（ゲージ圧）であった。反応後の混合液を取り出し、底部に溜まった沈殿物を濾別して粘調固体を１３ｇ回収した。この粘調個体をビーカーに取り、７０ｇのメタノールで洗浄した後、桐山ロートで濾過した。得られた固体を室温にて減圧乾燥し、メタノールを除去することで白色のイットリア安定化酸化ジルコニウムナノ粒子４（被覆型ＹＳＺ粒子４）を１０ｇ回収した。

[0178] 得られた被覆型ＹＳＺ粒子４の結晶構造を確認したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、回折線の強度から、正方晶と単斜晶の割合は９７／３で、その粒子径（結晶子径）は５ｎｍであった。

[0179] さらに上記した「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した被覆型ＹＳＺ粒子４の質量減少率は、１７質量％であった。従って、被覆型ＹＳＺ粒子４を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン

酸由来のカルボキシレートは、被覆型ＹＳＺ粒子４全体の１７質量％であることが分かった。

[0180] さらに上記した「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した被覆型ＹＳＺ粒子４中のジルコニウムとイットリウムの重量存在比は９５／５であった。

[0181] 比較例１－１

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆された被覆型酸化ジルコニウムナノ粒子（被覆型ZrO_2粒子）の製造

２－エチルヘキサン酸ジルコニウムミネラルスピリット溶液（９０．４ｇ、２－エチルヘキサン酸ジルコニウム含有率４４質量％、第一稀元素化学工業社製）に純水（１５．５ｇ）を混合し、２００ｍＬの水熱合成容器に仕込んだ。この容器を１９０℃まで加熱し、該温度で１６時間保持して反応させた。水熱合成の際の圧力は、１．３ＭＰａＧ（ゲージ圧）であった。反応後の混合液を取り出し、底部に溜まった沈殿物を濾別してウェットケーキを１５ｇ回収した。この粘調固体をビーカーに取り、７５ｇのメタノールで洗浄した後、桐山ロートで濾過した。得られた固体を室温にて減圧乾燥し、メタノールを除去することで白色の酸化ジルコニウムナノ粒子（被覆型ZrO_2粒子）を１１ｇ回収した。

[0182] 得られた被覆型ZrO_2粒子の結晶構造を確認したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、回折線の強度から、正方晶と単斜晶の割合は７４／２６で、その粒子径（結晶子径）は５ｎｍであった。

[0183] さらに上記した「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した被覆型ZrO_2粒子の質量減少率は、１４質量％であった。従って、被覆型酸化ジルコニウム粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆型酸化ジルコニウム粒子全体の１４質量％であることが分かった。

[0184] 実施例１－５

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシ

レートと２－アクリロイロキシエチルコハク酸で被覆されたイットリア安定化酸化ジルコニウムナノ粒子５（被覆型ＹＳＺ粒子５）の製造

実施例１－２にて得られた被覆型ＹＳＺ粒子２（１０ｇ）と２－アクリロイロキシエチルコハク酸（１．５ｇ）をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（１２ｇ、以下「ＰＧＭＥＡ」と称する）中で均一分散するまで撹拌混合した。次いで、ｎ－ヘキサン（３６ｇ）を添加することで分散粒子を凝集させて溶液を白濁させ、白濁液から凝集粒子を濾過により分離した。その後、分離した凝集粒子をｎ－ヘキサン（３６ｇ）中に添加、１０分撹拌後、凝集粒子を濾過により分離し、得られた粒子を室温にて真空乾燥することで、２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートと２－アクリロイロキシエチルコハク酸で表面処理されたイットリア安定化酸化ジルコニウムナノ粒子５（被覆型ＹＳＺ粒子５）を得た。

得られた被覆型ＹＳＺ粒子５を重クロロホルムに分散させて測定資料とし、^{1}Ｈ－ＮＭＲによる分析を行なった。その結果、２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートと２－アクリロイロキシエチルコハク酸の存在モル比率が２９：７１であることがわかった。

[0185] さらに上記した「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した被覆型ＹＳＺ粒子５の質量減少率は、１８質量％であった。従って、被覆型酸化ジルコニウム粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレート、及び２－アクリロイロキシエチルコハク酸は、被覆型酸化ジルコニウム粒子全体の１８質量％であることが分かった。

[0186] 実施例１－６

無機酸化物微粒子含有溶液１の製造

実施例１－５で得られた被覆型ＹＳＺ粒子５（７ｇ）及びメチルエチルケトン（３ｇ）を配合し、均一になるまで撹拌することで、無機酸化物微粒子含有溶液１を得た。

[0187] 実施例１－７

無機酸化物微粒子含有溶液２の製造

実施例１－５で得られた被覆型ＹＳＺ粒子５（７ｇ）、メチルエチルケトン（３ｇ）及びリン酸エステルＫＡＹＡＭＥＲＰＭ－２１（日本化薬社製、０．１ｇ）を配合し、均一になるまで撹拌することで、無機酸化物微粒子含有溶液２を得た。

[0188] 実施例１－８

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートと３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで被覆されたイットリア安定化酸化ジルコニウムナノ粒子６（被覆型ＹＳＺ粒子６）の製造

実施例１－２で得られた被覆型イットリア安定化酸化ジルコニウムナノ粒子２（１０ｇ）を、メチルイソブチルケトン（４０ｇ）に分散させて白濁スラリーを調製した。当該溶液に表面処理剤として３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（１．０ｇ、信越化学工業社製、ＫＢＭ－５０３）、水（０．９ｇ）を添加し、８０℃で１時間加熱還流することで透明分散溶液を得た。次いでｎ－ヘキサンを添加することで分散粒子を凝集させて溶液を白濁させた。白濁液から凝集粒子を濾過により分離後、室温で加熱乾燥し、２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートと３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで被覆されたイットリア安定化酸化ジルコニウムナノ粒子６（被覆型ＹＳＺ粒子６）を調製した。

[0189] 得られた被覆型ＹＳＺ粒子５のＴＧ－ＤＴＡ（熱重量－示唆熱分析）により、空気雰囲気下１０℃／分の速度で８００℃まで昇温した時の被覆型ＹＳＺ粒子５の質量減少率を測定したところ、１５質量％の減少率となった。このことから被覆型ＹＳＺ粒子６の有機分量が１５質量％であることが確認された。

[0190] 得られた被覆型ＹＳＺ粒子６を重クロロホルムに分散させて測定資料とし、^{1}Ｈ－ＮＭＲによる分析を行なった。その結果、２－エチルヘキサン酸及び

／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートと３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの存在モル比率が５９：４１であることがわかった。

[0191] 実施例１－９

無機酸化物微粒子含有溶液３の製造

実施例１－８で得られた被覆型ＹＳＺ粒子６（７ｇ）及びメチルエチルケトン（３ｇ）を配合し、均一になるまで撹拌することで、無機酸化物微粒子含有溶液３を得た。

[0192] 実施例１－１０

無機酸化物微粒子含有溶液４の製造

実施例１－８で得られた被覆型ＹＳＺ粒子６（７ｇ）、メチルエチルケトン（３ｇ）、リン酸エステルＰｈｏｓｌｅｘＡ－２０８（１ｇ、ＳＣ有機化学社製）を配合し、均一になるまで撹拌することで、無機酸化物微粒子含有溶液４を得た。

[0193] 実施例１－１１

被覆型ＹＳＺ粒子６のベンジルアクリレート分散体製造

実施例１－１０で得られた無機酸化物粒子含有溶液４（１０ｇ）にベンジルアクリレート（７ｇ、日立化成社製）を加え均一になるまで撹拌した。撹拌は継続したまま、５０℃／減圧条件でメチルエチルケトンを除去することで、被覆型ＹＳＺ粒子６のベンジルアクリレート分散体を１４ｇ得た。

[0194] 実施例１－１２

無機酸化物微粒子含有組成物の製造

上記被覆型ＹＳＺ粒子６のベンジルアクリレート分散体１ｇにイルガキュア１８４を０．０２ｇ加え、均一になるまで撹拌することで、無機酸化物微粒子含有組成物を得た。

[0195] 実施例１－１３

無機酸化物微粒子含有透明硬化膜の製造

実施例１－１２で得た無機酸化物含有組成物をガラス基板の上にのせ、ア

プリケータで１００μｍの膜を塗工し、ＵＶ硬化させることで無機酸化物微粒子含有透明硬化膜を得た。

[0196] 実施例１－１４

被覆型ＹＳＺ粒子１の焼成前後での結晶系変化

実施例１－１で得られた被覆型ＹＳＺ粒子１（１ｇ、正方晶／単斜晶＝９１／９）を燃焼用ボートに計量し、１０００℃で３時間、焼成した。回収した被覆型ＹＳＺ粒子１の灰分の結晶構造を確認したところ、正方晶／単斜晶＝２８／７２であった。

[0197] 実施例１－１５

被覆型ＹＳＺ粒子２の焼成前後での結晶系変化

実施例１－２で得られた被覆型ＹＳＺ粒子２（１ｇ、正方晶／単斜晶＝９４／６）を燃焼用ボートに計量し、１０００℃で３時間、焼成した。回収した被覆型ＹＳＺ粒子２の灰分の結晶構造を確認したところ、正方晶／単斜晶＝９８／２であり、結晶系がほとんど変化していないことを確認した。

[0198] 実施例１－１６

被覆型ＹＳＺ粒子３の焼成前後での結晶系変化

実施例１－３で得られた被覆型ＹＳＺ粒子３（１ｇ、正方晶／単斜晶＝１００／０）を燃焼用ボートに計量し、１０００℃で３時間、焼成した。回収した被覆型ＹＳＺ粒子３の灰分の結晶構造を確認したところ、正方晶／単斜晶＝１００／０であり、結晶系が全く変化していないことを確認した。

[0199] 比較例１－２

被覆型ZrO_2粒子の焼成前後での結晶系変化

比較例１－１で得られた被覆型ZrO_2粒子（１ｇ、正方晶／単斜晶＝７４／２６）を燃焼用ボートに計量し、１０００℃で３時間、焼成した。回収した被覆型ZrO_2粒子の灰分の結晶構造を確認したところ、正方晶／単斜晶＝１２／８８であり、結晶系が大きく変化していることを確認した。

[0200] 実施例２－１

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシ

レートで被覆されたランタン含有ジルコニアナノ粒子の製造

２－エチルヘキサン酸ジルコニウムミネラルスピリット溶液（８３ｇ、ジルコニウム含有率１２質量%、第一稀元素化学工業社製）に、２－エチルヘキサン酸ランタン（III）（１９ｇ、ランタン含有率７質量%、和光純薬工業社製）及び純水（１６ｇ）を混合し、２００ｍＬの水熱合成容器に仕込んだ。この容器を１９０℃まで加熱し、該温度で８時間保持して反応させた。水熱合成の際の圧力は、１．４ＭＰａＧ（ゲージ圧）であった。反応後の混合液を取り出し、溶媒を除去することで、白色のランタン含有酸化ジルコニウムナノ粒子を１４ｇ回収した。

[0201] ランタン含有ジルコニアナノ粒子の結晶構造を、上記した「（１）結晶構造の解析」に従って測定したところ、正方晶又は立方晶に帰属される回折線が検出され、上記「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は３ｎｍであった。

[0202] また、上記「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した、被覆されたランタン含有酸化ジルコニウムナノ粒子の質量減少率は、２４質量%であった。従って、ランタン含有酸化ジルコニウムナノ粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆されたランタン含有酸化ジルコニウムナノ粒子全体の２４質量%であることが分かった。

[0203] 更に、上記「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定したランタン含有酸化ジルコニウム粒子中のジルコニウムとランタンの重量存在比は８９：１０であった。

[0204] 実施例２－２

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆されたスズ含有ジルコニアナノ粒子の製造

実施例２－１の２－エチルヘキサン酸ランタン（III）の代わりに、２－エチルヘキサン酸スズ（II）（４．９ｇ、スズ含有率２９質量%、和光純薬工業社製）を用いた他は、実施例２－１と同様に合成した。反応後、白色のス

ズ含有酸化ジルコニウムナノ粒子を１４ｇ回収した。

[0205] スズ含有ジルコニアナノ粒子の結晶構造を、上記した「（１）結晶構造の解析」に従って測定したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、上記「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は３ｎｍであった。

[0206] また、上記「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した、被覆されたスズ含有酸化ジルコニウムナノ粒子の質量減少率は、２５質量％であった。従って、スズ含有酸化ジルコニウムナノ粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆されたスズ含有酸化ジルコニウムナノ粒子全体の２５質量％であることが分かった。

[0207] 更に、上記「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定したスズ含有酸化ジルコニウム粒子中のジルコニウムとスズの重量存在比は８７：１３であった。

[0208] 実施例２－３－１

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆された亜鉛含有ジルコニアナノ粒子の製造

実施例２－１の２－エチルヘキサン酸ランタン（III）の代わりに、２－エチルヘキサン酸亜鉛（II）（６．６ｇ、亜鉛含有率１５質量％、和光純薬工業社製）を用いた他は、実施例２－１と同様に合成した。反応後、白色の亜鉛含有酸化ジルコニウムナノ粒子を１４ｇ回収した。

[0209] 亜鉛含有ジルコニアナノ粒子の結晶構造を、上記した「（１）結晶構造の解析」に従って測定したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、上記「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は４ｎｍであった。

[0210] また、上記「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した、被覆された亜鉛含有酸化ジルコニウムナノ粒子の質量減少率は、２６質量％であった。従って、亜鉛含有酸化ジルコニウムナノ粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆

された亜鉛含有酸化ジルコニウムナノ粒子全体の２６質量％であることが分かった。

[0211] 更に、上記「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した亜鉛含有酸化ジルコニウム粒子中のジルコニウムと亜鉛の重量存在比は９０：９であった。

[0212] 実施例２－３－２

実施例２－３－１の、２－エチルヘキサン酸亜鉛（II）を０．６６ｇ用いた他は、実施例２－３－１と同様に合成した。反応後、白色の亜鉛含有酸化ジルコニウムナノ粒子を１３ｇ回収した。

[0213] 更に、上記「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した亜鉛含有酸化ジルコニウム粒子中のジルコニウムと亜鉛の重量存在比は９８：１であった。

[0214] 実施例２－３－３

実施例２－３－１の、２－エチルヘキサン酸亜鉛（II）を１．３ｇ用いた他は、実施例２－３－１と同様に合成した。反応後、白色の亜鉛含有酸化ジルコニウムナノ粒子を１４ｇ回収した。

[0215] 更に、上記「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した亜鉛含有酸化ジルコニウム粒子中のジルコニウムと亜鉛の重量存在比は９７：２であった。

[0216] 実施例２－３－４

実施例２－３－１の、２－エチルヘキサン酸亜鉛（II）を２．６ｇ用いた他は、実施例２－３－１と同様に合成した。反応後、白色の亜鉛含有酸化ジルコニウムナノ粒子を１４ｇ回収した。

[0217] 更に、上記「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した亜鉛含有酸化ジルコニウム粒子中のジルコニウムと亜鉛の重量存在比は９５：４であった。

[0218] 実施例２－４

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆されたセリウム含有ジルコニアナノ粒子の製造

実施例２－１の２－エチルヘキサン酸ランタン（III）の代わりに、２－エチルヘキサン酸セリウム（III）ＡＬＦＡ　ＡＥＳＡＲ（１４ｇ、セリウム含有率１２質量％、登録商標、ジョンソン・マッセイ社製）を用いた他は、実

施例２－１と同様に合成した。反応後、黄褐色のセリウム含有酸化ジルコニウムナノ粒子を１５ｇ回収した。

[0219] セリウム含有ジルコニアナノ粒子の結晶構造を、上記した「（１）結晶構造の解析」に従って測定したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、上記「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は４ｎｍであった。

[0220] また、上記「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した、被覆されたセリウム含有酸化ジルコニウムナノ粒子の質量減少率は、２６質量％であった。従って、セリウム含有酸化ジルコニウムナノ粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆されたセリウム含有酸化ジルコニウムナノ粒子全体の２６質量％であることが分かった。

[0221] 更に、上記「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定したセリウム含有酸化ジルコニウム粒子中のジルコニウムとセリウムの重量存在比は８８：１２であった。

[0222] 実施例２－５

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆されたインジウム含有ジルコニアナノ粒子の製造

実施例２－１の２－エチルヘキサン酸ランタン（III）の代わりに、２－エチルヘキサン酸インジウム（III）（２８ｇ、インジウム含有率５質量％、和光純薬工業社製）を用いた他は、実施例２－１と同様に合成した。反応後、白色のインジウム含有酸化ジルコニウムナノ粒子を１４ｇ回収した。

[0223] インジウム含有ジルコニアナノ粒子の結晶構造を、上記した「（１）結晶構造の解析」に従って測定したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、上記「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は５ｎｍであった。

[0224] また、上記「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した、被覆されたインジウム含有酸化ジルコニウムナノ粒子の質量減少率は、２７質量

％であった。従って、インジウム含有酸化ジルコニウムナノ粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆されたインジウム含有酸化ジルコニウムナノ粒子全体の２７質量％であることが分かった。

[0225] 更に、上記「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定したインジウム含有酸化ジルコニウム粒子中のジルコニウムとインジウムの重量存在比は８６：１４であった。

[0226] 実施例２－６

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆されたビスマス含有ジルコニアナノ粒子の製造

実施例２－１の２－エチルヘキサン酸ランタン（III）の代わりに、２－エチルヘキサン酸ビスマス（III）（１０ｇ、ビスマス含有率２５質量％、和光純薬工業社製）を用いた他は、実施例２－１と同様に合成した。反応後、白色のビスマス含有酸化ジルコニウムナノ粒子を１４ｇ回収した。

[0227] ビスマス含有ジルコニアナノ粒子の結晶構造を、上記した「（１）結晶構造の解析」に従って測定したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、上記「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は５ｎｍであった。

[0228] また、上記「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した、被覆されたビスマス含有酸化ジルコニウムナノ粒子の質量減少率は、２５質量％であった。従って、ビスマス含有酸化ジルコニウムナノ粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆されたビスマス含有酸化ジルコニウムナノ粒子全体の２５質量％であることが分かった。

[0229] 更に、上記「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定したビスマス含有酸化ジルコニウム粒子中のジルコニウムとビスマスの重量存在比は８０：２０であった。

[0230] 実施例２－７

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆された鉄含有ジルコニアナノ粒子の製造

実施例２－１の２－エチルヘキサン酸ランタン（III）の代わりに、２－エチルヘキサン酸鉄（III）（３．０ｇ、鉄含有率６質量％、和光純薬工業社製）を用いた他は、実施例２－１と同様に合成した。反応後、赤褐色の鉄含有酸化ジルコニウムナノ粒子を１４ｇ回収した。

[0231] 鉄含有ジルコニアナノ粒子の結晶構造を、上記した「（１）結晶構造の解析」に従って測定したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、上記「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は５ｎｍであった。

[0232] また、上記「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した、被覆された鉄含有酸化ジルコニウムナノ粒子の質量減少率は、２３質量％であった。従って、鉄含有酸化ジルコニウムナノ粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆された鉄含有酸化ジルコニウムナノ粒子全体の２３質量％であることが分かった。

[0233] 更に、上記「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した鉄含有酸化ジルコニウム粒子中のジルコニウムと鉄の重量存在比は９６：３であった。

[0234] 実施例２－８－１

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆されたコバルト含有ジルコニアナノ粒子の製造

実施例２－１の２－エチルヘキサン酸ランタン（III）の代わりに、２－エチルヘキサン酸コバルト（II）（１．８ｇ、コバルト含有率１１質量％、シグマアルドリッチ社製）を用いた他は、実施例２－１と同様に合成した。反応後、紫色のコバルト含有酸化ジルコニウムナノ粒子を１４ｇ回収した。

[0235] コバルト含有ジルコニアナノ粒子の結晶構造を、上記した「（１）結晶構造の解析」に従って測定したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、上記「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定し

た結晶子径は４ｎｍであった。

[0236] また、上記「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した、被覆されたコバルト含有酸化ジルコニウムナノ粒子の質量減少率は、２５質量％であった。従って、コバルト含有酸化ジルコニウムナノ粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆されたコバルト含有酸化ジルコニウムナノ粒子全体の２５質量％であることが分かった。

[0237] 更に、上記「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定したコバルト含有酸化ジルコニウム粒子中のジルコニウムとコバルトの重量存在比は９６：３であった。

[0238] 実施例２－８－２

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆されたコバルト含有ジルコニアナノ粒子の製造

実施例２－１の２－エチルヘキサン酸ランタン（III）の代わりに、２－エチルヘキサン酸コバルト（II）（６．４ｇ、コバルト含有率１１質量％、シグマアルドリッチ社製）を用いた他は、実施例２－１と同様に合成した。反応後、紫色のコバルト含有酸化ジルコニウムナノ粒子を１５ｇ回収した。

[0239] コバルト含有ジルコニアナノ粒子の結晶構造を、上記した「（１）結晶構造の解析」に従って測定したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、上記「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は４ｎｍであった。

[0240] また、上記「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した、被覆されたコバルト含有酸化ジルコニウムナノ粒子の質量減少率は、２５質量％であった。従って、コバルト含有酸化ジルコニウムナノ粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆されたコバルト含有酸化ジルコニウムナノ粒子全体の２５質量％であることが分かった。

[0241] 更に、上記「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定したコバルト含有酸化ジ

ルコニウム粒子中のジルコニウムとコバルトの重量存在比は８９：１０であった。

[0242] 実施例２－９

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆されたマンガン含有ジルコニアナノ粒子の製造

実施例２－１の２－エチルヘキサン酸ランタン（III）の代わりに、２－エチルヘキサン酸マンガン（II）（２．４ｇ、マンガン含有率８質量%、和光純薬工業社製）を用いた他は、実施例２－１と同様に合成した。反応後、紫色のマンガン含有酸化ジルコニウムナノ粒子を１４ｇ回収した。

[0243] マンガン含有ジルコニアナノ粒子の結晶構造を、上記した「（１）結晶構造の解析」に従って測定したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、上記「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は４ｎｍであった。

[0244] また、上記「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した、被覆されたマンガン含有酸化ジルコニウムナノ粒子の質量減少率は、２５質量%であった。従って、マンガン含有酸化ジルコニウムナノ粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆されたマンガン含有酸化ジルコニウムナノ粒子全体の２５質量%であることが分かった。

[0245] 更に、上記「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定したマンガン含有酸化ジルコニウム粒子中のジルコニウムとマンガンの重量存在比は９６：３であった。

[0246] 実施例２－１０

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆されたニッケル含有ジルコニアナノ粒子の製造

実施例２－１の２－エチルヘキサン酸ランタン（III）の代わりに、２－エチルヘキサン酸ニッケル（II）（２．０ｇ、ニッケル含有率１０質量%、日本化学産業社製）を用いた他は、実施例２－１と同様に合成した。反応後、

薄赤色のニッケル含有酸化ジルコニウムナノ粒子を１４ｇ回収した。

[0247] ニッケル含有ジルコニアナノ粒子の結晶構造を、上記した「（１）結晶構造の解析」に従って測定したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、上記「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は４ｎｍであった。

[0248] また、上記「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した、被覆されたニッケル含有酸化ジルコニウムナノ粒子の質量減少率は、２５質量％であった。従って、ニッケル含有酸化ジルコニウムナノ粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆されたニッケル含有酸化ジルコニウムナノ粒子全体の２５質量％であることが分かった。

[0249] 更に、上記「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定したニッケル含有酸化ジルコニウム粒子中のジルコニウムとニッケルの重量存在比は９６：３であった。

[0250] 実施例２－１１－１

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートと、ネオデカン酸及び／又はネオデカン酸由来のカルボキシレートで被覆された銅含有ジルコニアナノ粒子の製造

実施例２－１の２－エチルヘキサン酸ランタン（III）の代わりに、ネオデカン酸銅（II）（４．５ｇ、銅含有率５質量％、日本化学産業社製）を用いた他は、実施例２－１と同様に合成した。反応後、濃緑色の銅含有酸化ジルコニウムナノ粒子を１４ｇ回収した。

[0251] 銅含有ジルコニアナノ粒子の結晶構造を、上記した「（１）結晶構造の解析」に従って測定したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、上記「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は４ｎｍであった。

[0252] また、上記「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した、被覆された銅含有酸化ジルコニウムナノ粒子の質量減少率は、２７質量％であっ

た。従って、銅含有酸化ジルコニウムナノ粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートと、ネオデカン酸及び／又はネオデカン酸由来のカルボキシレートは、被覆された銅含有酸化ジルコニウムナノ粒子全体の２７質量％であることが分かった。

[0253] 更に、上記「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した銅含有酸化ジルコニウム粒子中のジルコニウムと銅の重量存在比は９６：３であった。

[0254] 実施例２－１１－２

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートと、ネオデカン酸及び／又はネオデカン酸由来のカルボキシレートで被覆された銅含有ジルコニアナノ粒子の製造

実施例２－１の２－エチルヘキサン酸ランタン（III）の代わりに、ネオデカン酸銅（II）（１５ｇ、銅含有率５質量％、日本化学産業社製）を用いた他は、実施例２－１と同様に合成した。反応後、濃緑色の銅含有酸化ジルコニウムナノ粒子を１６ｇ回収した。

[0255] 銅含有ジルコニアナノ粒子の結晶構造を、上記した「（１）結晶構造の解析」に従って測定したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、上記「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は４ｎｍであった。

[0256] また、上記「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した、被覆された銅含有酸化ジルコニウムナノ粒子の質量減少率は、２８質量％であった。従って、銅含有酸化ジルコニウムナノ粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートと、ネオデカン酸及び／又はネオデカン酸由来のカルボキシレートは、被覆された銅含有酸化ジルコニウムナノ粒子全体の２８質量％であることが分かった。

[0257] 更に、上記「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した銅含有酸化ジルコニウム粒子中のジルコニウムと銅の重量存在比は９０：９であった。

[0258] 図１～７に、各金属元素Ｍを含有するジルコニアナノ粒子について、上記「（１）結晶構造の解析」に従って解析したＸ線回折チャートを示す。また

、実施例２－１のランタン含有ジルコニアナノ粒子、実施例２－４のセリウム含有ジルコニアナノ粒子、実施例２－５のインジウム含有ジルコニアナノ粒子については、これら粒子を１０００℃で２時間焼成して得られたセラミックス材料についても、結晶構造を解析した。

[0259] いずれの金属元素Ｍについても、ナノ粒子の状態ではジルコニウムと金属元素Ｍの複合酸化物として存在することが分かった。更に、ランタン、セリウム及びインジウムは、焼成後にもこれら元素とジルコニウムとの複合酸化物として存在しており、焼成後にも正方晶の酸化ジルコニウムを安定化する効果を有することが分かった。

[0260] 実施例３－１

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆された鉄含有イットリア安定化ジルコニア粒子の製造

２－エチルヘキサン酸ジルコニウムミネラルスピリット溶液（８３．０ｇ、ジルコニウム含有率１２質量％、第一稀元素化学工業社製）に、２－エチルヘキサン酸イットリウム（III）（３．６６ｇ、イットリウム含有率１７質量％、日本化学産業社製）と２－エチルヘキサン酸鉄（II）（０．３５ｇ、鉄含有率６質量％、和光純薬工業社製）及び純水（１５．８ｇ）を混合し、２００ｍＬの水熱合成容器に仕込んだ。この容器を１９０℃まで加熱し、該温度で８時間保持して反応させた。水熱合成の際の圧力は、１．４ＭＰａＧ（ゲージ圧）であった。反応後の混合液を取り出し、分液して水相を取り除いたところ、ナノ粒子分散液が得られた。この溶液を減圧し、有機溶媒を除去し１８０℃で乾燥させることで淡黄色の被覆型鉄含有イットリア安定化ジルコニアナノ粒子を１８ｇ回収した。なお、イットリア安定化ジルコニアとは、イットリアによって結晶構造が安定化されたジルコニアを意味し、以下ではＹＳＺと呼ぶ。

[0261] 上記した「（１）結晶構造の解析」に従って被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子の結晶構造を測定したところ、正方晶／単斜晶の割合が９７／３であった。なお、Ｘ線回折測定では立方晶と正方晶を区別することが難しく、立方晶が

存在する場合でもその割合は正方晶の割合としてカウントされる。

[0262] 上記した「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した被覆型鉄含有ＹＳＺ粒子の結晶子径は５ｎｍであった。

[0263] 上記した「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子の質量減少率は、２５質量％であった。従って、被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子全体の２５質量％であることが分かった。

[0264] また、上記「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子中のジルコニウム、イットリウム、鉄の重量存在比は、９４：５．７：０．２であった。

[0265] 更に、得られた被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子を１０００℃で３時間焼成したサンプルは、図８に示す吸光度測定の結果から明らかな通り黄色を呈しており、かつ均一に呈色していた。また結晶構造を上記「（１）結晶構造の解析」に従って測定したところ、図９（ａ）のパターンが得られ、後述の比較例で示す正方晶のＹＳＺ（図９（ｂ））と同様のパターンが得られ、正方晶の割合が１００％であった。なお、図９（ｃ）は正方晶の酸化ジルコニウムのＸ線回折パターンである。

[0266] 実施例３－２

実施例３－１の２－エチルヘキサン酸鉄（II）を０．１８ｇ用いたほかは、実施例３－１と同様にして、淡黄色の被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子１８ｇを回収した。

[0267] 「（１）結晶構造の解析」に従って測定した正方晶と単斜晶の割合は９７／３であり、「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は５ｎｍであった。「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子中のジルコニウム、イットリウム、鉄の重量存在比は、９４：５．８：０．１であった。得られた被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子を１０００℃で３時間焼成したサンプルは、前記した実施例３－１よりも薄

い淡黄色であり、かつ均一に呈色していた。その結晶構造は、正方晶の割合が１００％であった。

[0268] 実施例３－３

実施例３－１の２－エチルヘキサン酸鉄（II）を０．７ｇ用いたほかは、実施例３－１と同様にして、淡黄色の被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子１８ｇを回収した。

[0269] 「（１）結晶構造の解析」に従って測定した正方晶と単斜晶の割合は９７／３であり、「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は５ｎｍであった。「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子中のジルコニウム、イットリウム、鉄の重量存在比は、９４：５．７：０．４であった。得られた被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子を１０００℃で３時間焼成したサンプルは、前記した実施例３－１よりも濃い黄色であり、かつ均一に呈色していた。その結晶構造は、正方晶の割合が１００％であった。

[0270] 実施例３－４

実施例３－１の２－エチルヘキサン酸鉄（II）を１．４ｇ用いたほかは、実施例３－１と同様にして、黄色の被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子１９ｇを回収した。

[0271] 「（１）結晶構造の解析」に従って測定した正方晶と単斜晶の割合は９７／３であり、「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は５ｎｍであった。「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子中のジルコニウム、イットリウム、鉄の重量存在比は、９４：５．７：０．８であった。得られた被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子を１０００℃で３時間焼成したサンプルは、褐色であり、かつ均一に呈色していた。

[0272] 実施例３－５

実施例３－１の２－エチルヘキサン酸鉄（II）を２．８ｇ用いたほかは、実施例３－１と同様にして、褐色の被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子１９ｇを回

収した。

[0273] 「（１）結晶構造の解析」に従って測定した正方晶と単斜晶の割合は９７／３であり、「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は５ｎｍであった。「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子中のジルコニウム、イットリウム、鉄の重量存在比は、９４：５．６：１．５であった。得られた被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子を１０００℃で３時間焼成したサンプルは、褐色であり、かつ均一に呈色していた。

[0274] 実施例３－６

実施例３－１の２－エチルヘキサン酸鉄（II）の代わりに、２－エチルヘキサン酸コバルト（II）（Ａｌｄｒｉｃｈ社製、６５％ミネラルスピリット溶液）を０．２ｇ用いたほかは、実施例３－１と同様にして、褐色の被覆型コバルト含有ＹＳＺナノ粒子１８ｇを回収した。

[0275] 「（１）結晶構造の解析」に従って測定した正方晶と単斜晶の割合は９７／３であり、「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は５ｎｍであった。「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した被覆型コバルト含有ＹＳＺナノ粒子中のジルコニウム、イットリウム、コバルトの重量存在比は、９４：５．７：０．２であった。得られた被覆型コバルト含有ＹＳＺナノ粒子を１０００℃で３時間焼成したサンプルの吸光度測定結果は図８に示す通りであり、サンプルの色は灰色であり、かつ均一に呈色していた。その結晶構造は、正方晶の割合が１００％であった。

[0276] 実施例３－７

実施例３－１の２－エチルヘキサン酸鉄（II）の代わりに、２－エチルヘキサン酸マンガン（日本化学産業社製、商品名ニッカオクチックスマンガン８％）を０．３ｇ用いたほかは、実施例３－１と同様にして、紫色の被覆型マンガン含有ＹＳＺナノ粒子１８ｇを回収した。

[0277] 「（１）結晶構造の解析」に従って測定した正方晶と単斜晶の割合は９７／３であり、「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した

結晶子径は５ｎｍであった。「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した被覆型マンガン含有ＹＳＺナノ粒子中のジルコニウム、イットリウム、マンガンの重量存在比は、９４：５．７：０．２であった。得られた被覆型マンガン含有ＹＳＺナノ粒子を１０００℃で３時間焼成したサンプルの吸光度測定結果は図８に示す通りであり、サンプルの色は灰色であり、かつ均一に呈色していた。その結晶構造は、正方晶の割合が１００％であった。

[0278] 実施例３－８

実施例３－１の２－エチルヘキサン酸鉄（II）の代わりに、２－エチルヘキサン酸ニッケル（日本化学産業社製、商品名ニッカオクチックスニッケル１０％）を０．２ｇ用いたほかは、実施例３－１と同様にして、淡黄色の被覆型ニッケル含有ＹＳＺナノ粒子１８ｇを回収した。

[0279] 「（１）結晶構造の解析」に従って測定した正方晶と単斜晶の割合は９７／３であり、「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は５ｎｍであった。「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した被覆型ニッケル含有ＹＳＺナノ粒子中のジルコニウム、イットリウム、ニッケルの重量存在比は、９４：５．８：０．２であった。得られた被覆型ニッケル含有ＹＳＺナノ粒子を１０００℃で３時間焼成したサンプルの吸光度測定結果は図８に示す通りであり、サンプルの色は淡黄色であり、かつ均一に呈色していた。その結晶構造は、正方晶の割合が１００％であった。

[0280] 実施例３－９

実施例３－１の２－エチルヘキサン酸鉄（II）の代わりに、ネオデカン酸銅（日本化学産業社製、商品名ネオデカン酸銅５％）を０．５ｇ用いたほかは、実施例３－１と同様にして、緑色の被覆型銅含有ＹＳＺナノ粒子１８ｇを回収した。

[0281] 「（１）結晶構造の解析」に従って測定した正方晶と単斜晶の割合は９７／３であり、「（３）Ｘ線回折解析による結晶子径算出」に従って測定した結晶子径は５ｎｍであった。「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した被覆型銅含有ＹＳＺナノ粒子中のジルコニウム、イットリウム、銅の重量存在比

は、９４：５．７：０．２であった。得られた被覆型コバルト含有ＹＳＺナノ粒子を１０００℃で３時間焼成したサンプルの吸光度測定結果は図８に示す通りであり、サンプルの色は緑色であり、かつ均一に呈色していた。その結晶構造は、正方晶の割合が１００％であった。

[0282] 比較例３－１

２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆されたＹＳＺ粒子の製造

実施例３－１の２－エチルヘキサン酸鉄（II）を用いない他は、実施例３－１と同様にして、白色の被覆型ＹＳＺナノ粒子１８ｇを回収した。

[0283] 上記した「（４）重量（質量）減少率の測定」に従って測定した被覆型ＹＳＺナノ粒子の質量減少率は、２５質量％であった。従って、被覆型ＹＳＺナノ粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆型ＹＳＺナノ粒子全体の２５質量％であることが分かった。

[0284] 上記した「（１）結晶構造の解析」に従って被覆型ＹＳＺナノ粒子の結晶構造を測定したところ、正方晶／単斜晶の割合が９７／３であった。

[0285] また、上記「（６）蛍光Ｘ線分析」に従って測定した被覆型鉄含有ＹＳＺナノ粒子中のジルコニウム、イットリウムの重量存在比は、９４：５．８であった。

[0286] 更に、得られた被覆型ＹＳＺナノ粒子を１０００℃で焼成したサンプルは、白色を呈しており、その結晶構造を上記「（１）結晶構造の解析」に従って測定したところ、正方晶の割合が１００％であった。

産業上の利用可能性

[0287] 本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子は、良好な分散性から、反射防止フィルム、ハードコートフィルム、輝度向上フィルム、プリズムフィルム、レンチキュラーシート、マイクロレンズシート等の光学フィルム（又はシート）や、光学用屈折率調整剤、光学用粘接着材、光導波路、レンズ、触媒、ＣＭＰ研磨用組成物、電極、キャパシタ、インクジェット記録方法、圧電素子、

ＬＥＤ・ＯＬＥＤ・有機ＥＬ等光取出し向上剤、抗菌剤、歯科用接着剤、太陽電池パネルに使用する集光構造体、カラーフィルターに好適に用いられる他、良好な分散性に加えて好ましい態様においては焼成前後での結晶構造の変化が抑えられていることから義歯用材料等のセラミックス材用途にも好適に用いることができる。また、良好な分散性から、特にＹを含有すると共に、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群から選択される少なくとも１種を含有する態様においては、本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子を焼成した際に均一に呈色し、自然な色調を出すことが可能であるため、セラミックスの釉薬、人工宝石、歯科材料などのセラミックス材料用途にも好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] １級カルボン酸及び２級カルボン酸の少なくとも１種であり、炭素数が３以上である第１のカルボン酸で被覆された酸化ジルコニウムナノ粒子であって、

前記酸化ジルコニウムナノ粒子は、希土類元素、Ａｌ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｂｉ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群Ｍから選択される少なくとも１種を含有することを特徴とする酸化ジルコニウムナノ粒子。

[請求項2] 前記第１のカルボン酸は、２級カルボン酸、α位以外の炭素原子が枝分かれしたカルボン酸、及び炭素数４～２０の直鎖状カルボン酸よりなる群から選択される少なくとも１種である請求項１に記載の酸化ジルコニウムナノ粒子。

[請求項3] 前記酸化ジルコニウムナノ粒子は、前記群Ｍに属する元素のうち、Ｙ、Ａｌ、Ｌａ、Ｃｅ及びＩｎよりなる群から選択される少なくとも１種を含有する請求項１又は２に記載の酸化ジルコニウムナノ粒子。

[請求項4] 前記酸化ジルコニウムナノ粒子は、前記群Ｍに属する元素のうち、Ｙを含有すると共に、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群から選択される少なくとも１種を含有する請求項１又は２に記載の酸化ジルコニウムナノ粒子。

[請求項5] 前記酸化ジルコニウム粒子が、前記群Ｍに属する元素のうち、希土類元素及びＡｌよりなる群M_aから選択される少なくとも１種を含有し、前記群M_aに属する元素の合計含有量が、前記群M_aに属する元素及びジルコニウムの合計含有量に対する割合で０．１質量％以上である請求項１又は２に記載の酸化ジルコニウムナノ粒子。

[請求項6] 前記酸化ジルコニウム粒子が、前記群Ｍに属する元素のうち、Ｌａ、Ｃｅ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｂｉ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕよりなる群M_bから選択される少なくとも１種を含有し、前記群M_bに属する元素の合計含有量が、前記群M_bに属する元素とジルコニウム

の合計含有量に対する割合で０．１～２０質量％である請求項１又は２に記載の酸化ジルコニウムナノ粒子。

[請求項7] 前記第１のカルボン酸以外の有機酸、シランカップリング剤、界面活性剤、有機リン化合物及び、有機硫黄化合物よりなる群から選択される少なくとも１種で被覆されている請求項１～６のいずれかに記載の酸化ジルコニウムナノ粒子。

[請求項8] 酸化ジルコニウム焼成体の前駆体である請求項１～７のいずれかに記載の酸化ジルコニウムナノ粒子。

[請求項9] 請求項１～８のいずれかに記載の酸化ジルコニウムナノ粒子を含む分散液。

[請求項10] 請求項１～８のいずれかに記載の酸化ジルコニウムナノ粒子を含む樹脂組成物。

[請求項11] 請求項１～８のいずれかに記載の酸化ジルコニウムナノ粒子を含む成型材料。

[請求項12] 請求項１～８のいずれかに記載の酸化ジルコニウムナノ粒子から得られるセラミックス材料。

[請求項13] 請求項１～８のいずれかに記載の酸化ジルコニウムナノ粒子を５００℃以上で焼成することを特徴とするセラミックス材料の製造方法。

[請求項14] 請求項１～８のいずれかに記載の酸化ジルコニウムナノ粒子を含む組成物を５００℃以上で焼成することを特徴とするセラミックス材料の製造方法。

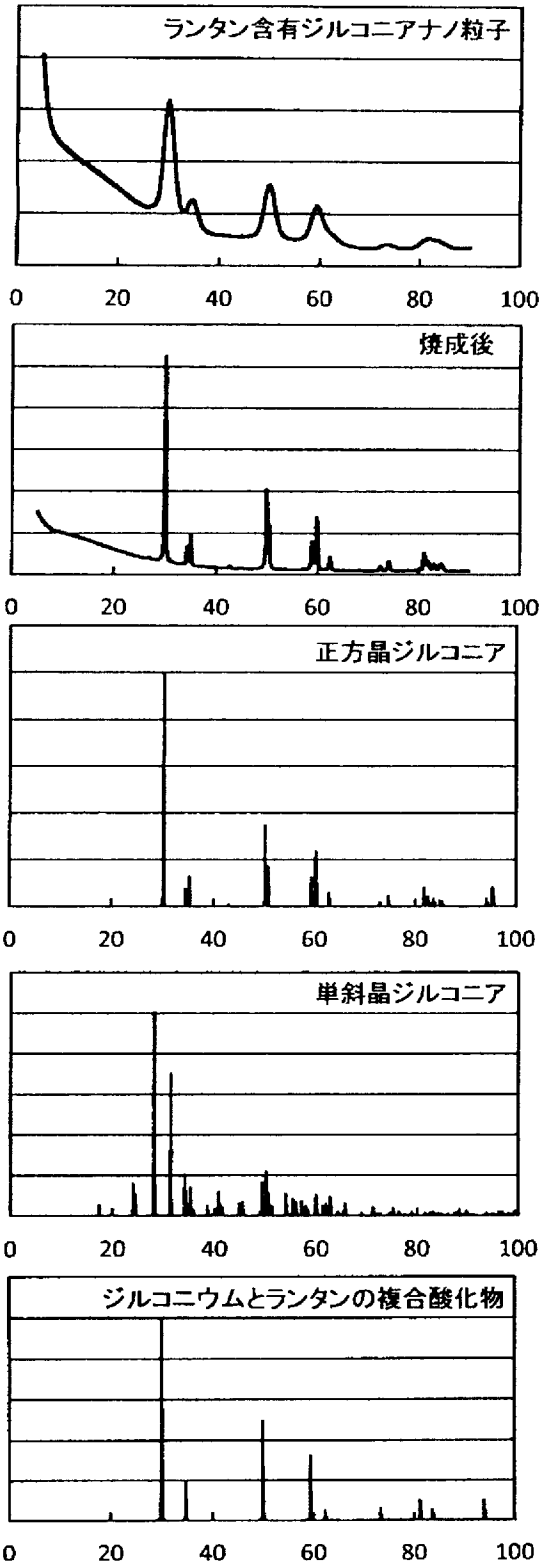
[請求項15] 請求項１～８のいずれかに記載の酸化ジルコニウムナノ粒子の製造方法であって、

前記第１のカルボン酸と、ジルコニウム又はジルコニウム含有化合物とから構成されるジルコニウム原料物質と、

前記群Ｍに属する元素及び群Ｍに属する元素を含有する化合物の少なくとも１種と、前記第１のカルボン酸とから構成される前記群Ｍに属する元素の原料物質とを、

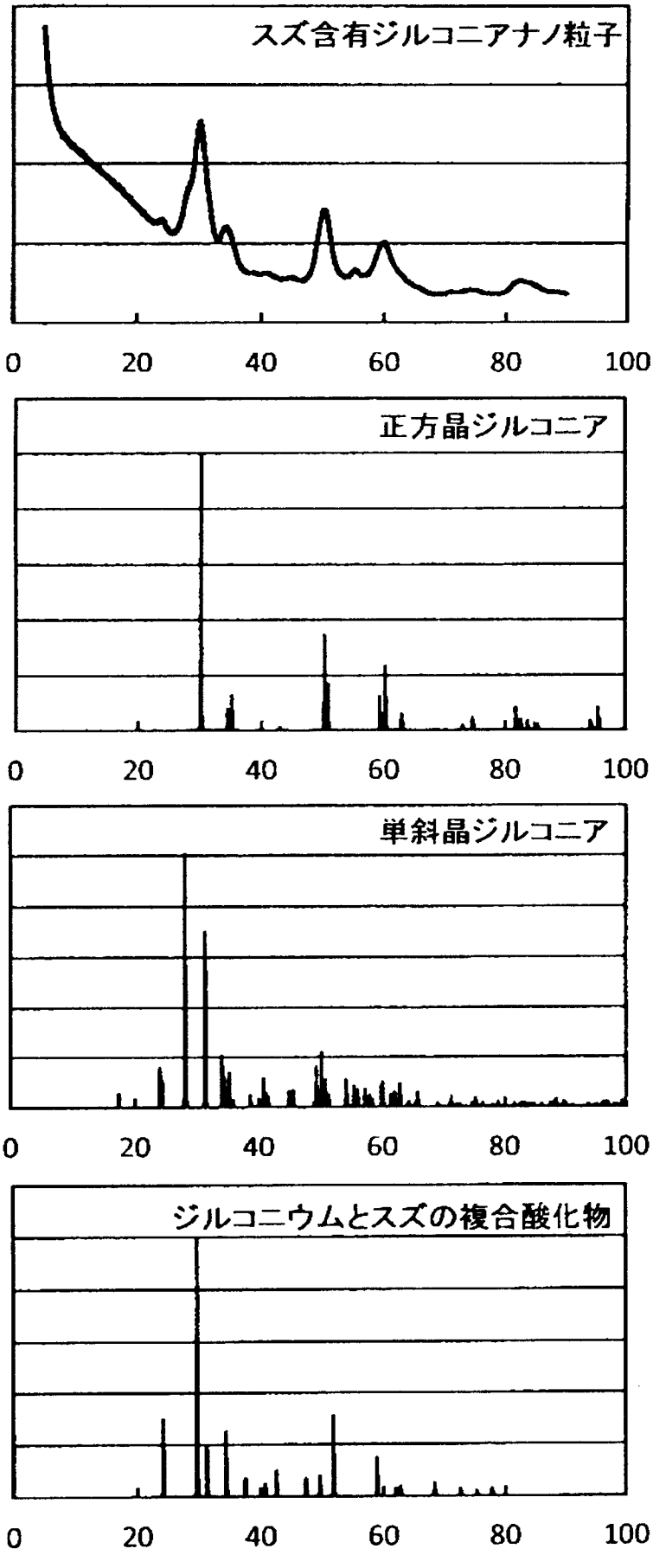
$MgSO_4$を用いることなく水熱合成することを特徴とする酸化ジルコニウムナノ粒子の製造方法。

[図1]



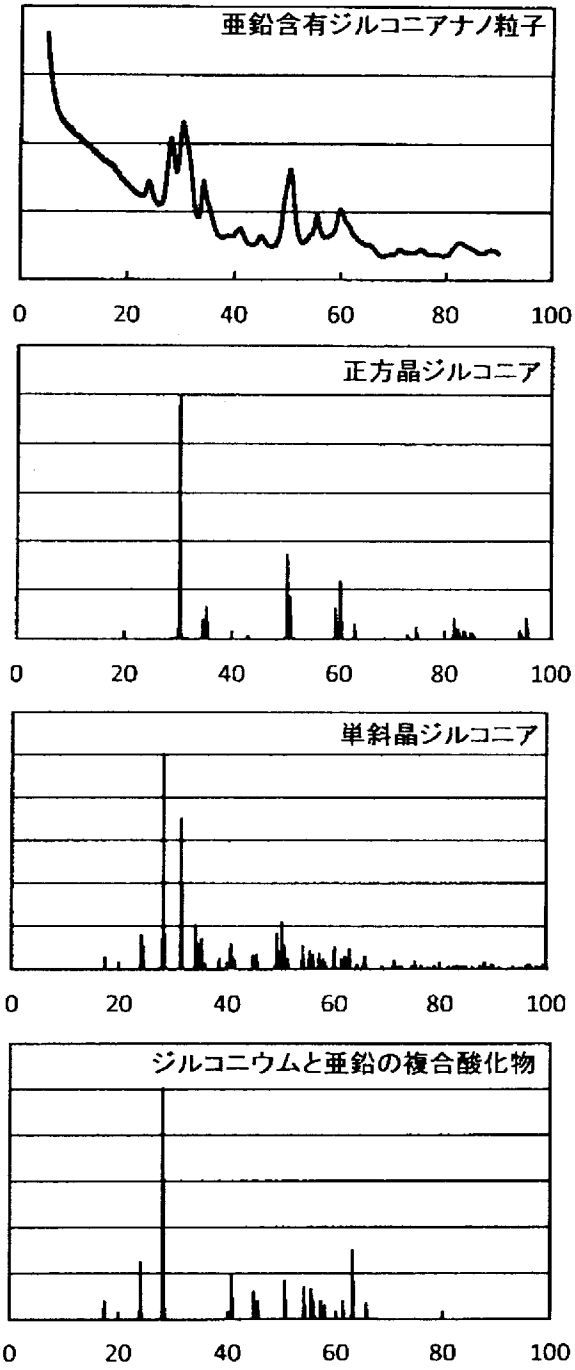
(いずれも縦軸はX線強度、横軸は2θ(deg.))

[図2]



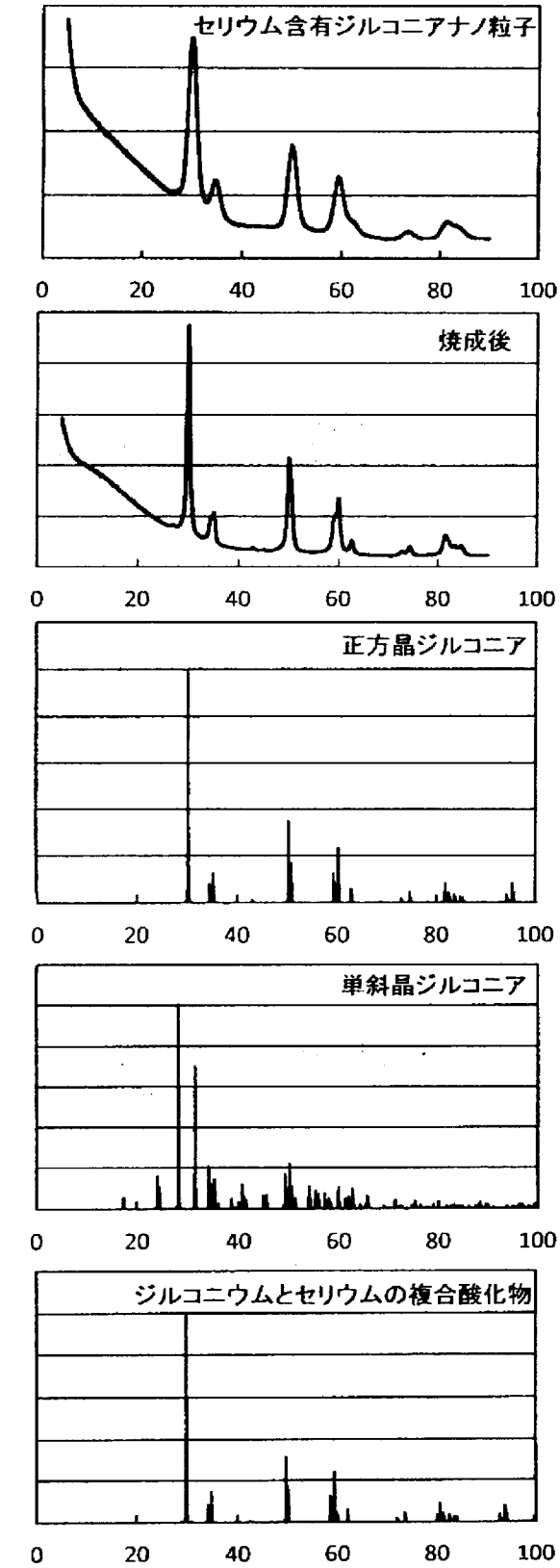
(いずれも縦軸はX線強度、横軸は2θ(deg.))

[図3]



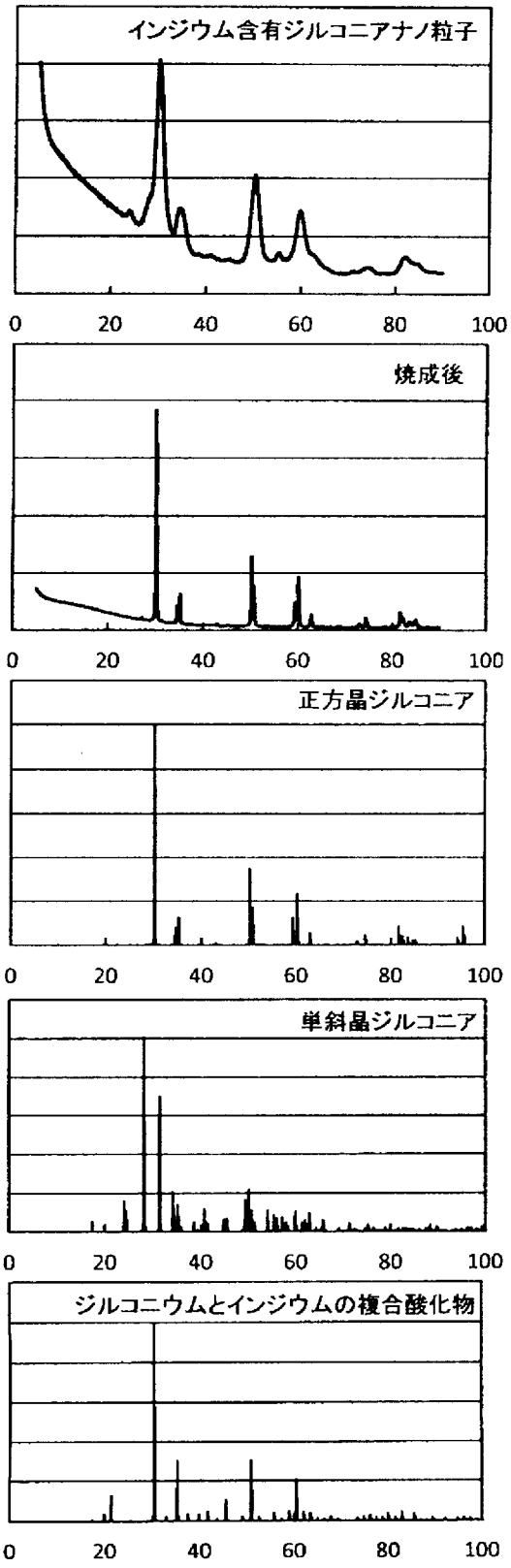
（いずれも縦軸はX線強度、横軸は2θ(deg.)）

[図4]



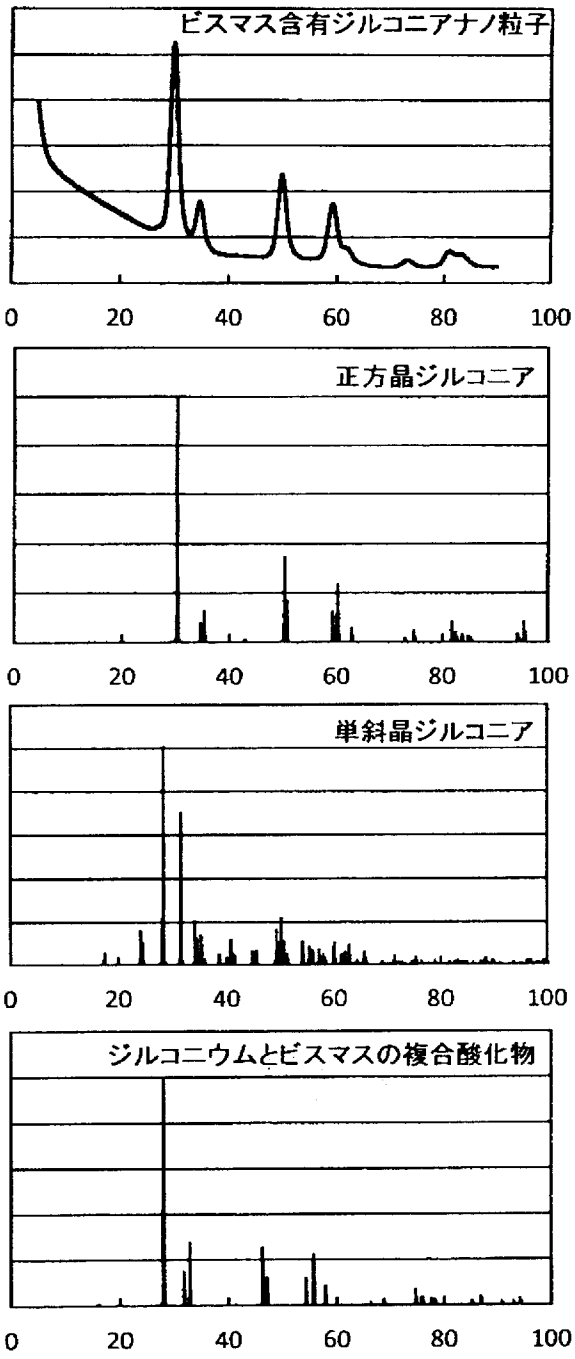
(いずれも縦軸はX線強度、横軸は2θ(deg.))

[図5]



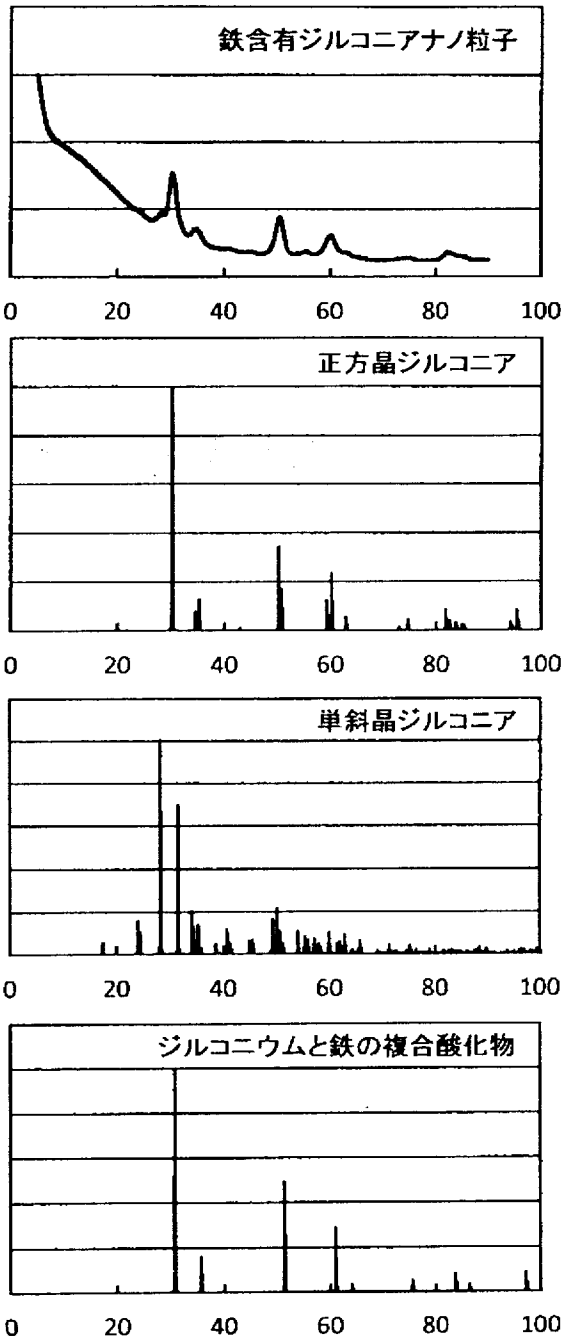
(いずれも縦軸はX線強度、横軸は2θ(deg.))

[図6]



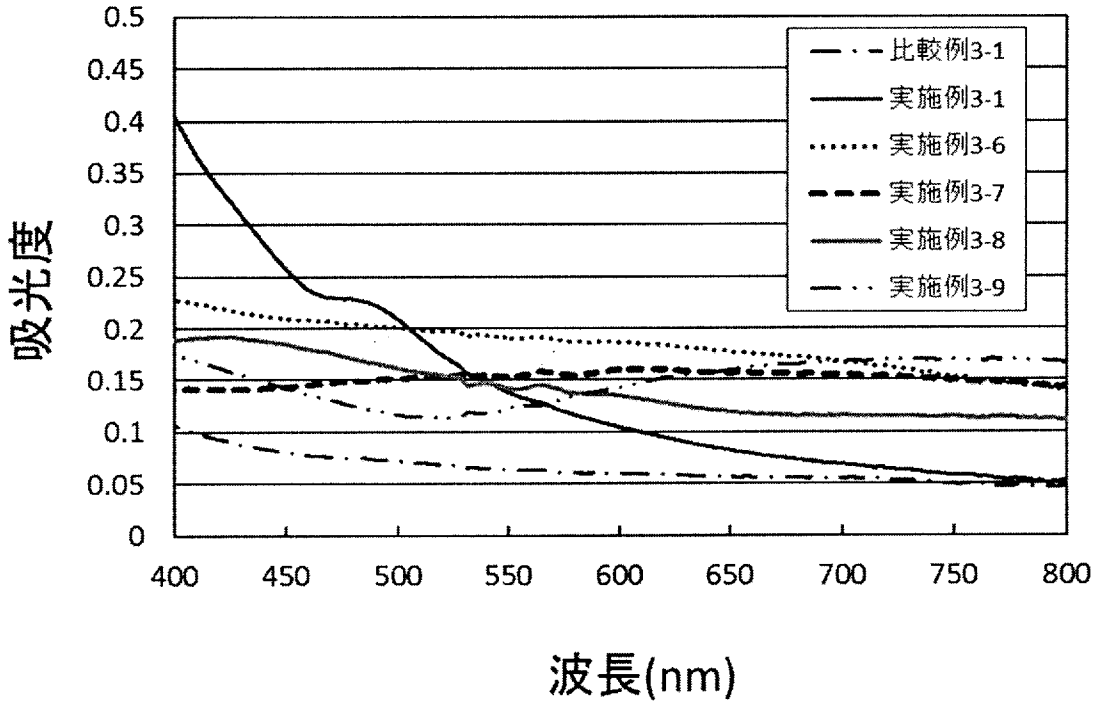
(いずれも縦軸はX線強度、横軸は2θ(deg.))

[図7]

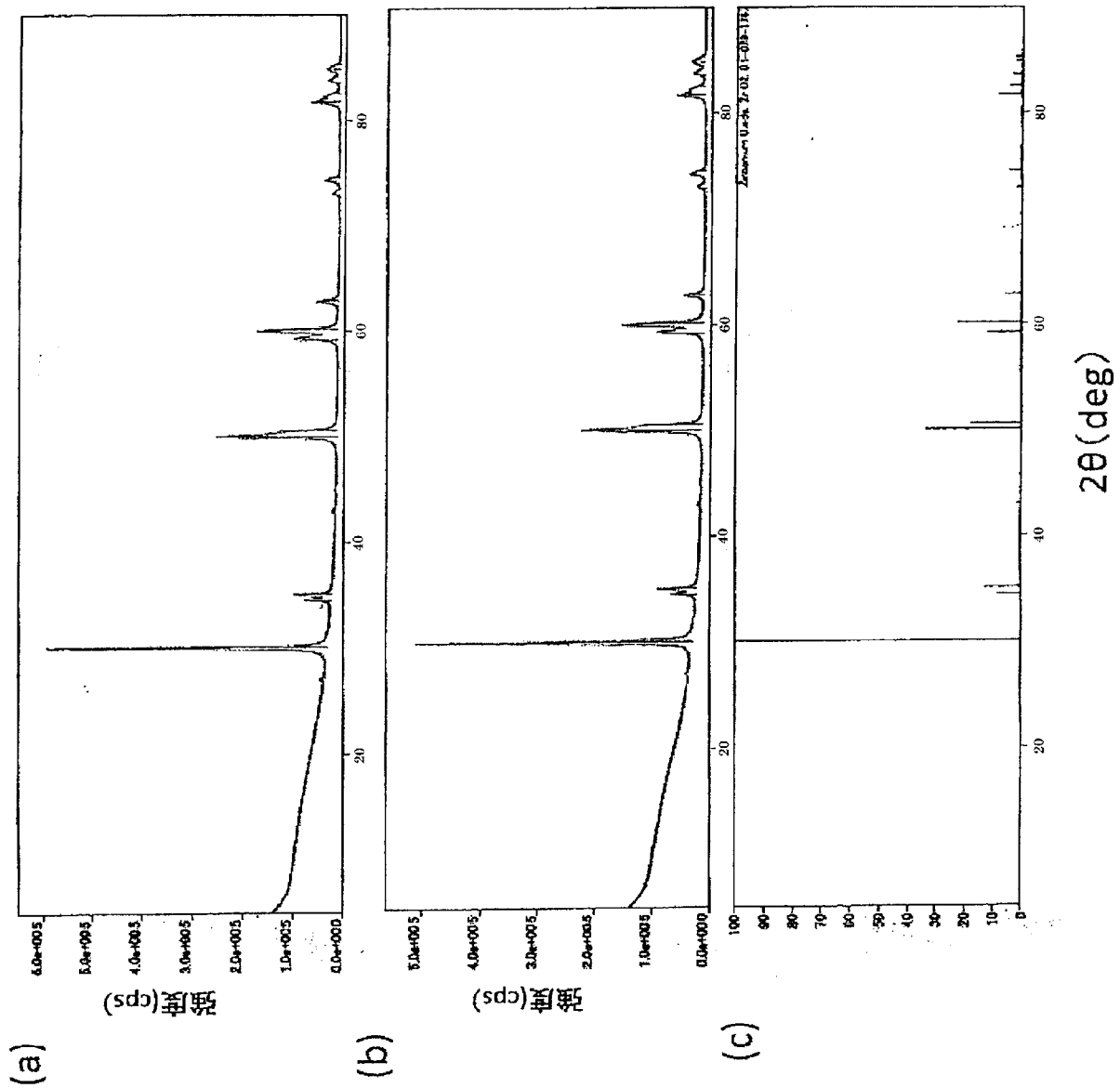


(いずれも縦軸はX線強度、横軸は2θ(deg.))

[図8]


0.5
0.45
0.4
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
吸光度
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波長(nm)
比較例3-1
実施例3-1
実施例3-6
実施例3-7
実施例3-8
実施例3-9

[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/078932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G25/02(2006.01)i, *C04B35/48*(2006.01)i, *C04B35/628*(2006.01)i

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)
C01G25/02, C04B35/48, C04B35/628

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-515747 A (Leibniz-Institut für neue Materialien Gemeinnützige GmbH), 15 May 2008 (15.05.2008), claims 1, 5, 21 to 22; paragraphs [0024], [0062] to [0063], [0096] to [0097] & US 2009/0004098 A1 paragraphs [0026], [0063] to [0064], [0099] to [0100]; claims 25, 29, 48 to 49 & WO 2006/037591 A2 & EP 1797006 A2	1-3,5-6,9-11 4,7-8,12-15
X A	JP 2000-185916 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 04 July 2000 (04.07.2000), claims 1, 5; paragraphs [0012] to [0013], [0018], [0063]; examples 6-4, 6-5; table 13 (Family: none)	1-3,5,9-11 4,6-8,12-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 application or patent 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
24 October 2016 (24.10.16)	08 November 2016 (08.11.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/078932

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-132494 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), claims 1 to 2, 6, 13; paragraphs [0025], [0033] to [0034], [0050]; table 1 & US 2011/0245397 A1 paragraphs [0030], [0039] to [0040], [0056]; table 1; claims 1 to 2, 6, 13 & WO 2010/064664 A1 & EP 2371768 A1	1-3,5,9-11 4,6-8,12-15
X A	JP 2010-150066 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 08 July 2010 (08.07.2010), claims 2, 8; paragraphs [0023], [0032], [0037] & US 2011/0260122 A1 paragraphs [0027], [0038], [0043]; claims 2, 8 & US 2013/0333592 A1 & WO 2010/074105 A1 & EP 2380852 A1	1,3,5,9 2,4,6-8, 10-15
X A	WO 2008/010533 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), paragraphs [0028], [0116] to [0117], [0139]; claims 1 to 2, 4, 7 to 8, 11, 13 & JP 2008-24524 A & JP 2008-24735 A & JP 2008-44835 A & JP 2008-106260 A	1-3,5-15 4
X A	JP 2012-250894 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 20 December 2012 (20.12.2012), claims 5 to 6, 8; paragraphs [0016], [0021], [0053] to [0054] (Family: none)	1-3,5,15 4,6-14
Y	JP 2003-506309 A (3M Espe AG.), 18 February 2003 (18.02.2003), claim 1; paragraphs [0012], [0031] to [0038] & US 6713421 B1 column 2, lines 21 to 23; column 3, line 60 to column 4, line 35; claim 1 & WO 2001/012132 A1 & EP 1210054 B1	4
Y	JP 2011-190148 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), claim 4; examples 1 to 3 (Family: none)	4
P,X P,A	JP 2016-028998 A (Tokyo Printing Ink Mfg. Co., Ltd.), 03 March 2016 (03.03.2016), claims 1, 3 to 7; paragraph [0031]; examples 1 to 5 (Family: none)	1-3,5-6,9-10 4,7-8,11-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７８９３２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G25/02(2006.01)i, C04B35/48(2006.01)i, C04B35/628(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G25/02, C04B35/48, C04B35/628

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　　１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報　　１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報　　１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2008-515747 A (ライプニッツ－インスティトゥート　フィア　ノイエ　マテリアーリエン　ゲマインニュッツィゲ　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクタ　ハフトゥンク) 2008.05.15, 請求項 1, 5, 21-22, [0024], [0062]-[0063], [0096]-[0097] & US 2009/0004098 A1, [0026], [0063]-[0064], [0099]-[0100], 請求項 25, 29, 48-49 & WO 2006/037591 A2 & EP 1797006 A2	1-3, 5-6, 9-11
A		4, 7-8, 12-15

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２４．１０．２０１６	０８．１１．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	磯部　香	４Ｇ	３６３７
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６		

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2000-185916 A (株式会社日本触媒) 2000.07.04, 請求項 1, 5, [0012]-[0013], [0018], [0063], 実施例 6-4, 6-5, 表 13 (ファミリーなし)	1-3, 5, 9-11 4, 6-8, 12-15
X A	JP 2010-132494 A (堺化学工業株式会社) 2010.06.17, 請求項 1-2, 6, 13, [0025], [0033]-[0034], [0050], 表 1 & US 2011/0245397 A1, [0030], [0039]-[0040], [0056], 表 1, 請求項 1-2, 6, 13 & WO 2010/064664 A1 & EP 2371768 A1	1-3, 5, 9-11 4, 6-8, 12-15
X A	JP 2010-150066 A (堺化学工業株式会社) 2010.07.08, 請求項 2, 8, [0023], [0032], [0037] & US 2011/0260122 A1, [0027], [0038], [0043], 請求項 2, 8 & US 2013/0333592 A1 & WO 2010/074105 A1 & EP 2380852 A1	1, 3, 5, 9 2, 4, 6-8, 10-15
X Y	WO 2008/010533 A1 (株式会社日本触媒) 2008.01.24, [0028], [0116]-[0117], [0139], 請求項 1-2, 4, 7-8, 11, 13 & JP 2008-24524 A & JP 2008-24735 A & JP 2008-44835 A & JP 2008-106260 A	1-3, 5-15 4
X A	JP 2012-250894 A (株式会社日本触媒) 2012.12.20, 請求項 5-6, 8, [0016], [0021], [0053]-[0054] (ファミリーなし)	1-3, 5, 15 4, 6-14
Y	JP 2003-506309 A (スリーエム　エスペ　アクチェンゲゼルシャフト) 2003.02.18, 請求項 1, [0012], [0031]-[0038] & US 6713421 B1, 第 2 欄第 21-23 行, 第 3 欄第 60 行-第 4 欄第 35 行, 請求項 1 & WO 2001/012132 A1 & EP 1210054 B1	4
Y	JP 2011-190148 A (住友大阪セメント株式会社) 2011.09.29, 請求項 4, 実施例 1-3 (ファミリーなし)	4
P，X P，A	JP 2016-028998 A (東京インキ株式会社) 2016.03.03, 請求項 1, 3-7, [0031], 実施例 1-5 (ファミリーなし)	1-3, 5-6, 9-10 4, 7-8, 11-15