

(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
2013年9月19日(19.09.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/136974 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 19/00 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)
B01D 15/00 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
B01D 15/02 (2006.01) *G01N 5/04* (2006.01)
B01J 3/00 (2006.01) *G01N 15/08* (2006.01)
B03B 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/055000
- (22) 国際出願日: 2013年2月26日(26.02.2013)
- (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 2012-055081 2012年3月12日(12.03.2012) JP
 特願 2012-143503 2012年6月26日(26.06.2012) JP
- (71) 出願人: シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 大竹 忠(OHTAKE, Tadashi).
- (74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所 (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK);

〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

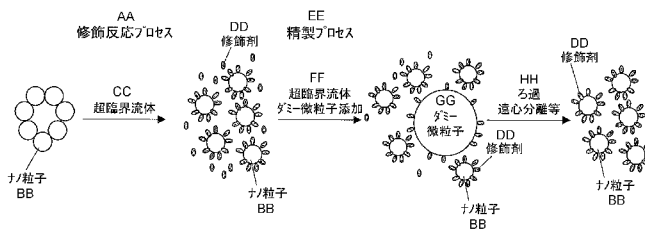
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,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

[続葉有]

(54) Title: MODIFIED PARTICLE PURIFICATION METHOD AND MANUFACTURING METHOD, MODIFIED PARTICLES, FUNCTIONAL MATERIAL, OPTICAL MEMBER, HEAT TRANSFER MEMBER, AND COVERAGE RATE ANALYSIS DEVICE AND COVERAGE RATE ANALYSIS METHOD

(54) 発明の名称: 修飾微粒子の精製方法および製造方法、修飾微粒子、機能性材料、光学部材、熱伝部材、ならびに、被覆率分析装置および被覆率分析方法

[図1]



AA... MODIFICATION REACTION PROCESS
 BB... NANOPARTICLES
 CC... SUPERCRITICAL FLUID
 DD... MODIFYING AGENT
 EE... PURIFICATION PROCESS
 FF... DUMMY PARTICLES ADDED TO SUPERCRITICAL FLUID
 GG... DUMMY PARTICLE
 HH... FILTER CENTRIFUGATION, ETC.

(57) Abstract: A solvent contains nanoparticles which have a primary particle diameter of less than 100nm and to which a surface modifying agent is bonded and fixed, and a compound not bonded and fixed to the surface of the nanoparticles. In a supercritical state, this solvent is contacted with a trap material such as dummy particles larger than the nanoparticles, and compounds contained in the solvent and not bonded and fixed to the surface of the nanoparticles are trapped by the trap material and removed.

(57) 要約: 表面修飾剤が結合固定された、一次粒子径が100nm未満のナノ粒子と、上記ナノ粒子の表面に結合固定されていない化合物とを含む溶媒を、超臨界状態で、上記ナノ粒子よりも大きなダミー微粒子等のトラップ材と接触させて、上記溶媒中に含まれる、上記ナノ粒子の表面に結合固定されていない化合物を上記トラップ材でトラップして除去する。

WO 2013/136974 A1

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：

修飾微粒子の精製方法および製造方法、修飾微粒子、機能性材料、光学部材、熱伝部材、ならびに、被覆率分析装置および被覆率分析方法

技術分野

[0001] 本発明は、不純物成分が極めて少ない修飾微粒子およびそのような修飾微粒子を含む機能性材料、光学部材、熱伝部材、並びに、そのような修飾微粒子を得ることができる修飾微粒子の精製方法および製造方法に関するものである。また、本発明は、修飾材によって修飾されている微粒子の表面における、修飾材による被覆率を分析する被覆率分析装置および被覆率分析方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、様々な分野で、ナノ粒子と称される、ナノメートルサイズの粒子径を有する微粒子の研究が進められている（例えば、特許文献1～7、非特許文献1～3参照）。

[0003] その一環として、ナノ粒子に様々な機能を付与するために、ナノ粒子の表面に修飾剤を結合固定させることでナノ粒子を表面改質する方法が種々検討されている（例えば、特許文献1～7、非特許文献1～3参照）。

[0004] 特に、ナノ粒子は、微細な粒子であるが故に凝集し易く、そのため、ナノ粒子本来の機能が発現されないことが多い。そこで、凝集を抑制したり、ナノ粒子を安定に単離したりするための技術の1つとして、ナノ粒子の表面修飾が用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2010-46625号公報（2010年3月4日公開）」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開2010-58984号公報（2010年3月4日公開）」

0年3月18日公開)」

特許文献3：日本国公開特許公報「特開2005-194148号公報（2005年7月21日公開）」

特許文献4：日本国公開特許公報「特開2009-107857号公報（2009年5月21日公開）」

特許文献5：日本国公開特許公報「特開2007-99607号公報（2007年4月19日公開）」

特許文献6：日本国公開特許公報「特開2004-224583号公報（2004年8月12日公開）」

特許文献7：日本国公開特許公報「特開2007-7524号公報（2007年1月18日公開）」

非特許文献

[0006] 非特許文献1：C. Domingo、外2名、「Grafting of trialkoxysilane on the surface of nanoparticles by conventional wet alcoholic and supercritical carbon dioxide deposition methods」, Journal of Supercritical Fluids, vol. 37, (2006), p72-86

非特許文献2：Zhi-Wen Wang、外3名、「Organic modification of nano-SiO₂ particles in supercritical CO₂」, Journal of Supercritical Fluids, vol. 37, (2006), p125-130

非特許文献3：Bambang Veriansyah、外6名、「Characterization of surface-modified ceria oxide nanoparticles synthesized continuously in supercritical methanol」, Journal of Supercritical Fluids, vol. 50, (2009), p283-291

非特許文献4：BET法による比表面積分析手法、「表面科学の基礎と応用」、日本表面科学会編、1991年8月1日、p. 375-376

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、ナノ粒子は凝集し易く、凝集したナノ粒子は、ナノ粒子の

表面に修飾剤を結合固定させるための修飾反応中も、ほぼ凝集したままでいる。このため、凝集したナノ粒子は、ナノ粒子間に空隙を有しており、修飾反応後には、その空隙に不純物を取り込んでしまう。

[0008] このため、修飾剤をその表面に結合固定させて表面改質させた修飾ナノ粒子は、未反応の修飾剤や副生成物や溶媒等の不純物を多量に含んだ状態で製造されてしまう。

[0009] このような不純物を多量に含んだ修飾ナノ粒子がポリマー等にコンポジットされると、不純物成分が溶出して、(a) 可塑剤となる、(b) 溶出した不純物成分が未反応モノマーや添加剤と反応して不要物質や気泡を発生させる、(c) 耐久性低下につながる、(d) 特性が変化する、等の悪影響を及ぼす。

[0010] なお、特許文献1～7および非特許文献1～3は、反応場に超臨界状態の溶媒を使用するものである。このように反応場を超臨界状態とすることで、巨大凝集粒子として凝集しているナノ粒子間に溶媒および修飾剤が入り込む。このため、反応場を超臨界状態とすることで、修飾反応中のナノ粒子の凝集を抑制することができる。

[0011] しかしながら、ナノ粒子は、粒子が微細であることから、反応終了後の再凝集を完全に避けることはできない。そして、この再凝集時に、未反応修飾剤や副生成物等の不純物を取り込んでしまう。

[0012] 特許文献1、2には、反応混合物からの生成ナノ粒子の分離は、当該分野で知られた方法を適用して行うことができ、一般的には、水と親水性または疎水性等の有機溶媒を利用して相分離または相分配等を施すことで行うことができ、好適には、溶媒抽出、クロマトグラフィ等を使用することができることが開示されている。

[0013] また、特許文献2には、反応後、水およびメタノールを用いて粒子を反応器から回収し、10100rpmで20分間、遠心分離機にかけて沈殿物を得た後、沈殿物にエタノールを加え、遠心かける操作を、上記条件と同じ条件で2回行うことにより、沈殿物に付着した未反応の試薬を取り除くこと

が開示されている。

[0014] しかしながら、100 nm未満の粒子径を有するナノ粒子では、ろ過や遠心分離は非常に困難である。現実的に、経験上、10100 rpmにて20分間、2回遠心分離を行っただけでは、未反応の試薬を分離することは、到底できない。

[0015] つまり、凝集したナノ粒子は、ナノ粒子間に空隙を有しており、修飾反応後には、その空隙に不純物を取り込んでしまう。また、例え修飾反応時の凝集を抑制することができたとしても、修飾反応後に再凝集することで、再凝集時に不純物を取り込んでしまう。

[0016] このため、分離には時間を要するとともに、ろ過や遠心分離という、バルク物質に対して一般的に用いられる精製手法では、ミクロンオーダーの粒子であれば可能であるが、凝集したナノ粒子間に取り込まれた不純物を分離することは困難である。

[0017] このため、上記したように例えば遠心分離を行う場合、高速で長時間、遠心分離を行う必要がある。

[0018] また、修飾剤が、ナノ粒子の表面に結合固定されていても、結合固定されておらずナノ粒子間に取り込まれているだけであっても、IRスペクトルでは、同様のピークが観察される。

[0019] このため、100 nm未満のナノ粒子では、例えIRスペクトルにおいて修飾剤のピークが確認されたとしても、実際にナノ粒子の表面に結合固定された修飾剤のピークであるかどうかは判らない。

[0020] また、特許文献3には、生成物である有機修飾微粒子の回収に関し、生成物の回収は水洗浄とクロロホルム洗浄とを2回繰り返して行ったことが開示されている。

[0021] なお、ここで言う洗浄とは、詳述されていないが、ろ過もしくは遠心分離を示すと考えられる。

[0022] しかしながら、上述したように、100 nm未満の粒子径を有するナノ粒子では、ろ過や遠心分離は非常に困難である。

- [0023] また、特許文献3には、修飾反応後の微粒子に関して、IRスペクトルにおいて、修飾剤に由来すると思われるピークが見られることが開示されている。しかしながら、前述した理由により、特許文献3においても、除去されていない未反応修飾剤が大量に残っている疑問は拭えない。
- [0024] また、特許文献4には、シリカ殻からなるナノ中空粒子の表面に有機溶媒の存在下で表面修飾剤を反応付加させた後、表面修飾された分散性シリカナノ中空粒子を高速攪拌機で攪拌して分散させた後、変成シリコンオイルの存在下で超音波分散させて25 μm の網目を有する篩でろ過して高濃度分散液を得ることが開示されている。
- [0025] さらに、特許文献4には、シリカ殻からなるナノ中空粒子に有機溶媒と表面修飾剤とを加えて高速攪拌機で攪拌することにより、略5 μm の粒子径まで凝集した巨大凝集粒子を有機溶媒に分散させた後、篩でろ過して湿式ジェットミルで強力に分散させることで、略0.5 μm 以下の粒子径の微細凝集粒子とし、エバポレータ濃縮、加熱乾燥を行うことで、表面修飾された分散性シリカナノ中空粒子を得る方法が開示されている。
- [0026] しかしながら、何れにしてもナノ粒子は凝集状態にあるとともに、未反応修飾剤や副生成物の除去については特に言及していない。
- [0027] また、特許文献5、6には、修飾反応後の未反応修飾剤や副生成物の除去方法について一切言及されていない。なお、特許文献5には、修飾反応前後の微細無機粒子のIRチャートが掲示されているが、上記したように特許文献5は、修飾反応後の未反応修飾剤や副生成物の除去を行っておらず、未反応修飾剤が大量に残っている疑問は拭えない。
- [0028] また、非特許文献1～3には、生成物を溶媒で抽出し、ろ過、乾燥することが記載されている。しかしながら、この場合にも、前述した理由により、未反応修飾剤が大量に残っている疑問は拭えない。
- [0029] なお、特許文献7には、生成した超微粒子を単分散微粒子として回収する方法として、界面活性剤を溶解させた冷却液を超臨界溶液に注入し、外部から超臨界溶液を急速に冷却することで、超微粒子を生成するとともに、超微

粒子表面に界面活性剤を吸着させて、生成した超微粒子を単分散微粒子として回収することが開示されている。

[0030] しかしながら、特許文献7は、使用した界面活性剤の除去方法について一切言及していない。

[0031] また、特許文献1～7および非特許文献1～3には、生成物の純度に関する記載並びにデータは一切ない。

[0032] 上述したように、従来、凝集したナノ粒子内に不純物が取り込まれていることは認識されておらず、もしくは、認識があったとしても、凝集したナノ粒子内の不純物を取り除くための方法は知られていなかった。

[0033] このため、精製プロセスが行われる場合であっても、上述したように、ろ過や遠心分離等の一般的な分離方法を用いて反応混合物からナノ粒子を分離しているだけであり、溶媒中に分散している未反応修飾剤や副生成物の除去を除去するだけで、凝集したナノ粒子に取り込まれた未反応修飾剤や副生成物の除去は行われていない。

[0034] このように、従来は、簡便かつ高精度に系内の不純物を除去する方法は考案されていなかった。

[0035] 本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、その第一の目的は、不純物成分が極めて少ない修飾微粒子およびそのような修飾微粒子を含む、従来の性能を超えた高い性能を有する、機能性材料、光学部材、熱伝部材、並びに、そのような修飾微粒子を得ることができる修飾微粒子の精製方法および製造方法を提供することにある。

[0036] また、このような修飾材によって修飾された微粒子からなる試料の特性は、多くの場合、微粒子の表面状態に依存することが知られている。特に、微粒子の表面積に対する、修飾材に修飾されている領域の面積の割合である被覆率は、微粒子からなる試料の特性を左右する重要なパラメータである。以下において、微粒子からなる試料のことを、単に試料とも表現する。

[0037] 被覆率を分析する方法として、BET吸着法（以下において単にBET法とも表現する）等の比表面積分析法が広く用いられている。BET法は、冷

却した微粒子の表面に不活性ガス（たとえば N_2 ガス）を吸着させ、その不活性ガスの量から単位体積あたりの比表面積を測定する手法である。BET法を用いた場合、修飾材により修飾されていない微粒子における比表面積と、修飾材により修飾された微粒子における比表面積との比率として、微粒子の被覆率を算出することができる。BET法に関する詳細は、例えば非特許文献4に記載されている。

[0038] しかし、BET法を用いて試料の被覆率を測定すると、その測定精度が低下することがある。この被覆率の測定精度の低下は、修飾材により修飾されている微粒子の比表面積の測定精度が低下することが原因である。

[0039] 修飾材により修飾されている微粒子において、BET法による比表面積の測定精度が低下する理由を、図12を参照しながら説明する。図12の(a)は、修飾材によって修飾されていない微粒子の表面を示す模式図である。図12の(b)は、わずかな量の修飾材によって修飾されている微粒子の表面を示す模式図である。図12の(c)は、比較的多くの修飾材によって修飾されている微粒子の表面を示す模式図である。

[0040] 図12の(a)に示すように、修飾材によって修飾されていない場合、微粒子の表面には一様に N_2 分子が吸着する。また、図12の(b)に示すように、わずかな量の修飾材によって修飾されている場合、微粒子の表面には、修飾材により修飾されている領域を除いて一様に N_2 分子が吸着する。したがって、これらの場合、試料の比表面積は、BET法によって精度よく測定可能である。

[0041] 一方、図12の(c)に示すように、比較的多くの修飾材によって修飾されている場合、微粒子の表面には、修飾材により修飾されている領域以外にも N_2 分子が吸着していない領域が生じる。これは、各修飾材の間に N_2 分子が侵入しにくくなるために、本来であれば N_2 分子が吸着すべき領域であっても、 N_2 分子が吸着しない領域が生じるためである。このような場合、 N_2 の吸着量に基づいて修飾材により修飾されている領域の比表面積を算出すると、実際には修飾材により修飾されていない領域も修飾材により修飾されている領

域に含まれてしまう。その結果、修飾材により修飾されている領域の比表面積に基づいて得られる被覆率の精度が低下する。

[0042] そこで、本発明の第二の目的は、修飾材による試料表面の被覆率を、精度よく測定可能な被覆率分析装置および被覆率分析方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0043] 本発明の一態様にかかる修飾微粒子の精製方法は、上記第一の目的を達成するために、表面修飾剤が結合固定された、一次粒子径が100nm未満の微粒子と、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物とを含む溶媒を、超臨界状態で、上記微粒子よりも大きなトラップ材と接触させて、上記溶媒中に含まれる、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物を上記トラップ材でトラップして除去する。

[0044] 本発明の一態様にかかる修飾微粒子の製造方法は、上記第一の目的を達成するために、超臨界状態の溶媒中で、一次粒子径が100nm未満の微粒子と表面修飾剤とを接触させて上記微粒子の表面に上記表面修飾剤を結合固定する修飾反応工程と、表面修飾剤が結合固定された、一次粒子径が100nm未満の微粒子と、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物とを含む上記溶媒を、超臨界状態で、上記微粒子よりも大きなトラップ材と接触させて、上記溶媒中に含まれる、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物を上記トラップ材でトラップして除去する精製工程とを含む。

[0045] 本発明の一態様にかかる修飾微粒子は、上記第一の目的を達成するために、一次粒子径が100nm未満の微粒子の表面に表面修飾剤が結合固定された修飾微粒子であって、熱分解型ガスクロマトグラフィ質量分析法で測定した不純物成分比が30%未満である。

[0046] 本発明の一態様にかかる被覆率分析装置は、上記第二の目的を達成するために、修飾材により修飾された試料の表面において、当該修飾材に修飾された領域の比率を表す被覆率を分析する被覆率分析装置であって、上記修飾材により修飾された状態の上記試料を熱重量分析し、当該試料の表面を修飾し

ている修飾材の質量を測定する熱重量分析手段と、上記修飾材により修飾されていない状態の上記試料を比表面積分析し、当該試料の表面の比表面積を測定する比表面積分析手段と、上記熱重量分析手段が測定した上記修飾材の質量と、上記比表面積分析手段が測定した上記試料の比表面積とに基づいて、上記被覆率を算出する制御手段とを備えている。

[0047] 本発明の一態様にかかる被覆率分析方法は、上記第二の目的を達成するために、修飾材により修飾された試料の表面において、当該修飾材に修飾された領域の比率を表す被覆率を分析する被覆率分析方法であって、上記修飾材により修飾された状態の上記試料を熱重量分析し、当該試料の表面を修飾している修飾材の質量を測定する熱重量分析工程と、上記修飾材により修飾されていない状態の上記試料を比表面積分析し、当該試料の表面の比表面積を測定する比表面積分析工程と、上記熱重量分析手段が測定した上記修飾材の質量と、上記比表面積分析手段が測定した上記試料の比表面積とに基づいて、上記被覆率を算出する算出工程とを備えている。

[0048] 本発明の他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載によって十分分かるであろう。また、本発明の利点は、添付図面を参照した次の説明で明白になるであろう。

発明の効果

[0049] 本発明によれば、表面修飾剤が結合固定された、一次粒子径が100nm未満の微粒子と、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物とを含む溶媒を、超臨界状態で、上記微粒子よりも大きなトラップ材と接触させて、上記溶媒中に含まれる、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物を上記トラップ材でトラップして除去する。

[0050] このため、表面に表面修飾剤が結合固定された微粒子が、一次粒子、もしくは、それに近い状態として分散された状態で、上記トラップ材に、上記微粒子の表面に結合固定されていない、未反応修飾剤や副生成物等の化合物、つまり、不純物を、トラップして除去することができる。

[0051] したがって、上記の方法によれば、単分散し、かつ不純物が極めて少ない

修飾微粒子並びにそのような修飾微粒子を得ることができる修飾微粒子の精製方法並びに製造方法を提供することができる。

[0052] また、上記修飾微粒子を含む機能性材料、並びに、このような機能性材料からなる光学部材や熱伝部材は、不純物成分の溶出による悪影響を受けることがなく、また、より多くの修飾微粒子を含有させて分散させることができる。したがって、本発明によれば、従来の性能を超えた高い性能を有する、機能性材料、光学部材、熱伝部材等の物品を提供することができる。

[0053] また、本発明によれば、試料表面を修飾している修飾材の質量を熱重量分析によって測定し、修飾材により修飾されていない試料の表面の比表面積を比表面積分析によって測定し、測定した修飾材の質量と未修飾試料の比表面積とに基づいて、修飾材による試料の被覆率を算出することによって、被覆率を精度よく算出することができる。

図面の簡単な説明

[0054] [図1]修飾反応プロセス並びに精製プロセスに超臨界流体を使用する場合におけるナノ粒子の状態を模式的に示す図である。

[図2]修飾反応プロセスおよび精製プロセスの何れのプロセスにおいても超臨界流体を使用しない場合におけるナノ粒子の状態を模式的に示す図である。

[図3]修飾反応プロセスのみ超臨界流体を使用する場合におけるナノ粒子の状態を模式的に示す図である。

[図4]PMMAに、表面修飾された修飾ナノ粒子または無修飾ナノ粒子をそれぞれコンポジットしたときの、修飾ナノ粒子および無修飾ナノ粒子の粒子径とPMMAへのコンポジット量との関係を示すグラフである。

[図5]実施例1で得られた生成物の分解型GCチャートである。

[図6]比較例1で得られた生成物の分解型GCチャートである。

[図7]本発明の一実施形態にかかる被覆率分析装置の構成を示す概略図である。

[図8]本発明の一実施形態にかかる被覆率分析装置における処理の流れを示す図である。

[図9]本発明の一実施形態にかかる被覆率分析装置における処理の流れを示す図である。

[図10] (a) は本発明の実施例において測定した被覆率を示す図であり、(b) は当該被覆率を修飾剤を修飾する際の修飾反応時間に対してプロットした図である。

[図11] (a) は比表面積分析のみを用いて導出した被覆率を示す図であり、(b) は当該被覆率を修飾剤を修飾する際の修飾反応時間に対してプロットした図である。

[図12] (a) ~ (c) は、従来の被覆率分析方法において、比表面積分析により被覆率を測定する際に、試料表面に不活性ガスを吸着させた状態を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0055] [実施形態1]

以下、本発明の実施形態1について、詳細に説明する。

[0056] 本実施形態は、ナノ粒子と称される、ナノメートルサイズの粒子径を有する微粒子を表面修飾してなる修飾微粒子（以下、「修飾ナノ粒子」と称する）の製造方法に関し、少なくとも、精製プロセスの初期段階において、超臨界状態の溶媒（超臨界流体）を使用する方法に関する。

[0057] <修飾ナノ粒子の製造方法の比較>

本実施形態にかかる修飾ナノ粒子の製造方法は、少なくとも、修飾反応プロセスと精製プロセスとを含んでいる。

[0058] このように修飾ナノ粒子の製造方法を修飾反応プロセスと精製プロセスとに分けて考えた場合、修飾ナノ粒子の製造方法としては、主に、(1) 修飾反応プロセスおよび精製プロセスの何れのプロセスにおいても超臨界流体を使用しない場合、(2) 修飾反応プロセスのみ超臨界流体を使用する場合、(3) 修飾反応プロセス並びに精製プロセスに超臨界流体を使用する場合、(4) 精製プロセスにのみ超臨界流体を使用する場合、の4通りの方法が考えられる。

[0059] 以下、本実施形態では、主に、修飾反応プロセスおよび精製プロセスの両プロセスにおいて超臨界流体を使用する場合を例に挙げて、精製プロセスに従来の精製プロセスを用いる場合と比較する。

[0060] 図1は、(3) 修飾反応プロセス並びに精製プロセスに超臨界流体を使用する場合におけるナノ粒子の状態を模式的に示す図である。また、図2および図3は、それぞれ、(1) 修飾反応プロセスおよび精製プロセスの何れのプロセスにおいても超臨界流体を使用しない場合、(2) 修飾反応プロセスのみ超臨界流体を使用する場合、におけるナノ粒子の状態を模式的に示す図である。

[0061] <(1) 何れのプロセスにおいても超臨界流体を使用しない場合>

図2に示すように、何れのプロセスにおいても超臨界流体を使用しない場合、修飾反応プロセスでは、例えば、ナノ粒子に表面飾剤（以下、単に「修飾剤」と記す）および溶媒を加えて還流することにより、ナノ粒子の表面に、修飾剤を結合固定する。超音波照射、ボールミル処理を施すこともあるが、十分に一次粒子レベルに分散させるには至らないことが知られている。

[0062] しかしながら、通常ナノ粒子は凝集しており、通常の溶媒中で反応を行うと、その凝集は殆ど解けることなく、ナノ粒子が凝集した状態が維持される。このため、この場合、表面が修飾されたナノ粒子の凝集体の空隙に、未反応修飾剤や副生成物や溶媒等の不純物が取り込まれてしまう。

[0063] このため、この状態で、ろ過や遠心分離等の通常の精製プロセスを行っても、得られた修飾ナノ粒子の純度は、決して高いとは言えない。

[0064] <(2) 修飾反応プロセスのみ超臨界流体を使用する場合>

図3に示すように、超臨界流体（超臨界状態の溶媒）を用いて修飾反応プロセスを行う場合、反応場を超臨界状態とすることで、修飾反応時のナノ粒子の凝集を解くことができる。

[0065] すなわち、超臨界状態で修飾反応させると、仮にナノ粒子が凝集して二次粒子あるいは、三次粒子等を形成していたとしても、超臨界流体および修飾剤が、二次粒子あるいは、三次粒子等を形成している凝集したナノ粒子間に

浸透する。この結果、一次粒子である各ナノ粒子と修飾剤とが反応し、修飾剤が、各ナノ粒子の表面に結合固定されることで修飾ナノ粒子となる。この結果、修飾ナノ粒子は一次粒子として（もしくは、それに近い状態で）互いに分散し、その周囲に、未反応修飾剤や副生成物等の不純物が存在するという状態になる。

[0066] しかしながら、精製時に超臨界状態を使用しないと再凝集は避けられず、修飾ナノ粒子が再凝集して二次粒子あるいは、三次粒子等を形成する際に、修飾ナノ粒子の周囲に存在する不純物を取り込んで凝集する。

[0067] このため、上記（１）の場合と比較すれば不純物量は格段に減少するものの、凝集したナノ粒子間に取り込まれた不純物をろ過や遠心分離で除去することは困難であり、凝集したナノ粒子間に不純物を多量に含む修飾ナノ粒子が製造されてしまう。

[0068] このため、このように不純物を多量に含んだ修飾ナノ粒子がポリマー等にコンポジットされると、不純物成分が溶出し、前述したように、（a）可塑剤となる、（b）溶出した不純物成分が未反応モノマーや添加剤と反応して不要物質や気泡を発生させる、（c）耐久性低下につながる、（d）特性が変化する、等の悪影響を及ぼす。

[0069] <（３）・（４）精製プロセスに超臨界流体を使用する場合>

そこで、本実施形態では、図１に示すように、精製プロセス初期に、溶媒を超臨界状態とした状態で、不純物をトラップするトラップ材として、ダミー微粒子を添加する。

[0070] このように、場が超臨界状態でダミー微粒子を添加すると、修飾ナノ粒子が、一次粒子、もしくは、それに近い状態として分散された状態のまま、ダミー微粒子に不純物をトラップすることができる。

[0071] したがって、ダミー微粒子に不純物をトラップした後、このダミー微粒子を除去すれば、単分散し、かつ不純物が極めて少ない修飾ナノ粒子を得ることができる。

[0072] したがって、該修飾ナノ粒子をポリマー等にコンポジットした場合、（a

) ~ (d) に示したような、不純物を多く含む修飾ナノ粒子をポリマー等にコンポジットした場合に見られる悪影響を受けない。

[0073] < (4) 精製プロセスにのみ超臨界流体を使用する場合 >

なお、図1では、(3) に示したように修飾反応プロセス並びに精製プロセスに超臨界流体を使用する場合を例に挙げて図示しているが、本実施形態は、これに限定されるものではなく、例えば、(4) に示したように、精製プロセスにのみ超臨界流体を使用してもよい。

[0074] 例えば、反応プロセスに超臨界流体を使用しなかったがために、修飾反応後に、図2のスキームにおける中央の図に示すように修飾ナノ粒子が凝集して二次粒子あるいは、三次粒子等を形成していたとしても、バッチ処理において溶媒を超臨界状態としてダミー微粒子を添加すると、超臨界状態の溶媒が、凝集した修飾ナノ粒子間に浸透し、修飾ナノ粒子の凝集が解ける。このため、修飾ナノ粒子が、一次粒子、もしくは、それに近い状態として分散された状態のまま、ダミー微粒子に不純物をトラップすることができる。

[0075] したがって、少なくとも、精製プロセスの初期段階において、超臨界流体を使用することで、最終的に、不純物の少ない修飾ナノ粒子を得ることができる。

[0076] 但し、ナノ粒子は凝集し易く、図2に示すように通常の溶媒中で反応を行うと、その凝集は、生成物が得られるまでの過程において、殆ど解けることがない。このため、ナノ粒子の表面に効率良く修飾剤を結合固定することができない。また、溶媒中に、ナノ粒子表面に結合固定されなかった多くの修飾剤が存在することで、修飾反応プロセスに超臨界流体を用いる場合と比較して、多くの修飾剤が無駄になる。

[0077] < (3) 修飾反応プロセス並びに精製プロセスに超臨界流体を使用する場合 >

このため、修飾反応プロセスおよび精製プロセスを、図1に示すように、バッチ処理を用いた一連の修飾ナノ粒子製造プロセスとして行い、修飾反応プロセス並びに精製プロセスに超臨界流体を使用することが、より望ましい

- 。
- [0078] 前述したように、修飾反応プロセスに超臨界流体を使用する場合、仮にナノ粒子が凝集して二次粒子あるいは、三次粒子等を形成していたとしても、超臨界流体および修飾剤が、凝集したナノ粒子間に浸透して各ナノ粒子の表面に結合固定される。得られた修飾ナノ粒子は一次粒子、もしくは、それに近い状態として互いに分散し、その周囲に、未反応修飾剤や副生成物等の不純物が存在するという状態になる。そこで、この状態で、トラップ材としてダミー微粒子を共存させると、未反応修飾剤等の不純物を、系から効率良く除去することができる。
- [0079] この場合、不純物が極めて少なく、ナノ粒子表面の修飾剤の被覆率が高い修飾ナノ粒子を得ることができる。
- [0080] また、ナノ粒子表面の修飾剤の被覆率が高いと、分散性が向上するので凝集し難くなり、その結果として、より一層、不純物を取り込み難くなる。
- [0081] また、分散性が高いということは、修飾ナノ粒子をポリマー等にコンポジットするときの充填率を向上することに繋がる。
- [0082] 一般的に、微粒子は粒子径が小さくなると、特性に対する表面エネルギーの影響が大きくなってくる。例えば、ポリマー中に微粒子を分散させる場合、微粒子の粒子径が小さくなると、微粒子の表面エネルギーが大きくなり、ポリマーとの相互作用が大きくなる。このため、微粒子の粒子径が小さくなると、ポリマー中への微粒子の分散性が低下する傾向にある。上記相互作用を小さくするためには、界面の面積が小さくなる方向、つまり粒子径が大きくなるようにすることが有効になる。
- [0083] 但し、これは微粒子表面が親水性の場合であって、修飾を施し、親水性を低減させた微粒子であれば、全く逆の話になる。
- [0084] つまり、ポリマーとの親和性がより高くなるのは、界面の面積が大きくなる方向、つまり、粒子径が小さくなる方向となる。従って、ポリマーに、より多くの微粒子を分散させるためには、微粒子の親水性を低減させ、粒子径を小さくすることが好適となる。

- [0085] 図4は、PMMA（ポリメタクリル酸メチル）に、表面修飾された修飾ナノ粒子または無修飾ナノ粒子をそれぞれコンポジットしたときの、修飾ナノ粒子および無修飾ナノ粒子の粒子径とPMMAへのコンポジット量との関係を示すグラフである。
- [0086] 図4に示すように、PMMAへの修飾ナノ粒子のコンポジット量は、修飾ナノ粒子の粒子径が小さくなるほど増大した。
- [0087] このことから、良好な単分散状態の修飾ナノ粒子は、良好なコンポジット材料を形成することができることが判る。
- [0088] つまり、このような修飾ナノ粒子をポリマー等にコンポジットすることで、上述した（a）～（d）に示すような悪影響を受けないだけでなく、修飾ナノ粒子のコンポジット量を増大させることができる。また、コンポジット材料そのものの特性（例えば、誘電率、屈折率、熱伝導率、耐久性等）を大きく向上させることができる。
- [0089] また、通常、ナノ粒子をポリマー等にコンポジットする場合、分散性を確保するために、分散剤を併用する。分散剤は、ナノ粒子とポリマー等の媒体との混合性を向上させるために使用するが、少なくともナノ粒子の半分量以上使用することが一般的であり、好ましくは、ナノ粒子と等量使用される。
- [0090] しかしながら、例えば、高屈折率コンポジット材料を得るために、ポリマーにナノ粒子として酸化チタン（ TiO_2 ）を添加する場合、一般的に、ポリマーの数10wt%程度の TiO_2 が添加される。
- [0091] しかしながら、上述したように、ナノ粒子の分散性を確保するために分散剤（通常、有機界面活性剤）をナノ粒子の半分量から等量程度必要とする場合、高屈折率コンポジット材料を得るためにせつかく屈折率が2.5程度以上の高屈折率の TiO_2 を添加しても、屈折率が1.45程度とあまり高くない有機界面活性剤も相当量添加しなくてはならない。このため、従来は、効率的に屈折率を向上させることができなかった。
- [0092] さらに、本来高屈折率化とは無関係な有機界面活性剤は、可塑剤となり得てガラス転移点が低下し、耐熱性が低下してしまい、いわゆる不純物でしか

なくなってしまう。

[0093] しかしながら、不純物が極めて少ない分散性の高い修飾ナノ粒子を用いれば、このような分散剤を大量に添加する必要がなくなり、そのメリットは非常に大きい。

[0094] なお、同様のことが、他の特性、例えば誘電率、熱伝導率、耐熱性、耐紫外線性等の一般的特性においても言える。

[0095] 以下に、各プロセスについてより詳細に説明する。

[0096] <修飾反応プロセス>

修飾反応プロセスは、溶媒中でナノ粒子と修飾剤とを接触させることでナノ粒子表面に修飾剤を結合する工程であり、図1または図2に示すスキームに記載の修飾反応プロセスに記載したように、ナノ粒子表面に修飾剤を結合固定させる公知の各種修飾反応プロセスを用いることができる。

[0097] 例えば、図1に示すスキームに記載の修飾反応プロセスのように、超臨界流体中でナノ粒子と修飾剤とを接触させることでナノ粒子表面に修飾剤を結合させる場合、修飾反応そのものとしては、例えば、特許文献1～6、非特許文献1～3に示すような修飾反応を用いることができる。

[0098] <精製プロセス>

精製プロセスは、超臨界流体中で、上記ナノ粒子表面に結合固定されていない化合物をトラップ材でトラップして除去する工程である。

[0099] なお、ここで、上記ナノ粒子表面に結合固定されていない化合物とは、目的とする修飾ナノ粒子以外の不純物であり、主に、上記ナノ粒子表面に結合固定されていない修飾剤および副生成物を示す。

[0100] なお、ナノ粒子表面に結合固定されていない化合物をトラップ材でトラップする工程と、ナノ粒子表面に結合固定されていない化合物を系内から除去する工程とは、別々に行われてもよいし、同時に行われてもよい。

[0101] すなわち、上記精製プロセスは、修飾ナノ粒子と、該修飾ナノ粒子に結合固定されていない遊離の化合物とを含む溶媒に、該溶媒を超臨界状態としてトラップ材を混合する等して、ナノ粒子表面に結合固定されていない化合物

をトラップ材でトラップする工程と、上記トラップ材を、系内、具体的には上記溶媒から、除去する工程とを備えていてもよい。

[0102] あるいは、上記精製プロセスは、修飾ナノ粒子と、該修飾ナノ粒子に結合固定されていない遊離の化合物とを含む超臨界状態の溶媒を、トラップ材を収容した容器内を通過させることで、上記溶媒中に含まれる、ナノ粒子表面に結合固定されていない化合物を、上記トラップ材でトラップして除去する工程を含むものであってもよい。

[0103] さらに、上記精製プロセスは、上記化合物を除去した後の修飾ナノ粒子を乾燥する工程とを備えていてもよい。

[0104] 次に、上記各プロセスで用いられる構成要素について説明する。まず、上記各プロセスで用いられる材料について説明する。

[0105] <ナノ粒子>

本実施形態では、原料として用いられるナノ粒子として、好適には、1次粒子径が100nm未満の微粒子を使用する。

[0106] 1次粒子径が100nm未満の微粒子は、ろ過や遠心分離が困難であることから、不純物が極めて少ない修飾ナノ粒子を得るためには、本実施形態にかかる精製プロセスが重大な要素となる。

[0107] なお、ナノ粒子の粒子径は、透過型電子顕微鏡、吸着法、光散乱法、X線小角散乱法、X線回折等、公知の測定方法により測定することができる。勿論、上記一次粒子径を有する市販のナノ粒子を用いてもよい。

[0108] 上記ナノ粒子は、修飾ナノ粒子のコア（核粒子）として用いられる。上記ナノ粒子としては、超臨界流体として反応系における反応場に用いられる溶媒に溶解しない微粒子であれば、特に限定されるものではない。

[0109] 上記ナノ粒子としては、代表的には、無機微粒子が挙げられるが、架橋性化合物等の有機材料からなる有機微粒子であってもよく、有機材料または無機材料の何れか一方を主成分とする複合微粒子であってもよい。

[0110] 上記ナノ粒子としては、例えば、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸塩、チタン酸ジルコン酸塩、

ニオブ酸塩、タンタル酸塩、タングステン酸塩、リン酸ガリウム、ロッシェル塩、トパーズ、トルマリン、シリカ等が挙げられる。

[0111] これらナノ粒子は、単独で使用してもよく、二種類以上を適宜組み合わせで使用してもよい。

[0112] <修飾剤（表面修飾剤）>

修飾剤としては、ナノ粒子の表面に結合固定することができるものであれば、特に限定されるものではなく、ナノ粒子の種類およびナノ粒子に付与すべき機能等に応じて適宜選択すればよい。上記修飾剤としては、例えば、ナノ粒子の表面に有機残基を化学結合することができる公知の各種修飾剤を使用することができる。

[0113] 上記修飾剤としては、例えば、イソシアネート系化合物、アミン系化合物、ビニル系化合物、エポキシ系化合物、メタクリロキシ系化合物、アクリル系化合物、イミド系化合物等、特許文献1～6および非特許文献1～3に示すような公知の有機修飾剤を用いることができる。

[0114] また、上記修飾剤としては、特許文献1～6および非特許文献1～3に示す修飾剤以外にも、例えば、オクタデシルトリメトキシシラン、ジメトキシジフェニルシラン、アミノプロピルトリメトキシシランのようなシランカップリング剤等のシラン化合物（有機官能性シラン）を、単独で、もしくは、上述したような有機修飾剤と組み合わせて、用いることができる。このような化合物は、縮合反応等により無機あるいは有機ナノ粒子の表面に強固に化学結合する。これにより、例えば、シリカ微粒子や酸化チタンもしくは酸化アルミニウム等からなるナノ粒子の表面に、例えば反応性シリル基やシラノール基等を介して有機官能基が強固に結合された、修飾剤が剥離し難い修飾ナノ粒子を得ることができる。

[0115] <溶媒>

上述したように、本実施形態にかかる修飾ナノ粒子の製造方法において用いられる溶媒、つまり、本実施形態にかかる修飾反応の反応場並びに精製処理の処理場としては、好適には超臨界流体（超臨界状態の溶媒）が用いられ

る。

[0116] 超臨界流体とは、臨界点以上の温度・圧力下においた物質を示し、物質が、気体と液体と区別がつかない状態にあることを示す。

[0117] 本実施形態で用いられる溶媒としては、特に限定されるものではなく、メタノール、エタノール、プロパノール等の脂肪族アルコール、*n*-ヘキサン、ケトン等の脂肪族炭化水素、キシレン等の芳香族炭化水素、二酸化炭素、水等、例えば、特許文献1～7および非特許文献1～3に記載に溶媒を用いることができる。

[0118] そのなかでも、本実施形態で超臨界流体として用いられる溶媒としては、二酸化炭素、メタノール、エタノール、アセトン、水が、温度および圧力の点で扱い易いことから好ましく、そのなかでも、種々の物質に対する溶解性が高いこと、および、比較的低温・低圧力で扱えることから、二酸化炭素もしくはメタノールが好適に用いられる。修飾剤の極性が高い場合には、メタノールが適している。

[0119] また、これら超臨界流体中に少量の他の有機溶媒を添加しておくことも好適である。超臨界流体中に少量の他の有機溶媒（すなわち、臨界点の違いから超臨界状態にはない有機溶媒）を添加しておくことで、溶質の溶解性を向上させることが知られており（エントレーナ効果）、その結果として、修飾反応が促進されると期待される。

[0120] <トラップ材>

トラップ材は、上記ナノ粒子よりも大きく、超臨界流体中で、ナノ粒子表面に結合固定されていない不純物、特に未反応修飾剤をトラップ（捕捉）することができるものであれば、特に限定されるものではない。

[0121] なお、ここで言う捕捉は、吸着による固定であってもよく、化学的な結合による固定であってもよい。

[0122] トラップ材は、使用するナノ粒子よりも大きければ、該ナノ粒子と同じ材料で形成されていてもよく、異なる材料で形成されていてもよい。本実施形態で用いられるトラップ材としては、例えば、使用するナノ粒子よりも大き

な径を有し、該ナノ粒子と同じ材料からなるトラップ用のダミー粒子であってもよい。

[0123] なお、トラップ材のサイズとしては、上記したように使用するナノ粒子よりも大きければよいが、ミクロンオーダー以上のサイズであることが、好ましい。

[0124] 上記トラップ材の材質としては、超臨界流体中で、ナノ粒子表面に結合固定されていない不純物、特に未反応修飾剤をトラップすることができるものであれば、特に限定されるものではない。

[0125] 上記トラップ材としては、例えば、表面が親水性を有する吸着剤が挙げられる。このような吸着剤としては、例えば、シリカやアルミナ等の極性吸着剤が挙げられる。

[0126] シリカやアルミナは、大きな比表面積を有し、吸着能に優れるとともに、耐熱性および耐水性を併せ持っており、修飾剤として使用されると想定できる修飾可能官能基を有する多くの有機化合物を吸着することができることから、トラップ材として好適である。

[0127] 但し、本実施形態で用いられるトラップ材は、これに限定されるものではなく、表面が疎水性を有するものであってもよく、表面に、親水性基と疎水性基とを併せ持ってもよい。トラップ材は、一種類のみを用いてもよく、適宜二種類以上を組み合わせてもよい。すなわち、トラップ材は、溶媒や修飾剤の種類等に応じて、適宜選択あるいは組み合わせで使用すればよい。

[0128] 例えば、極性溶媒から極性の弱い有機物を吸着するには、活性炭等の表面が疎水性の吸着剤が適している。処理場が水系である場合、一般的には、疎水性が高い粒子は凝集し易い傾向にあるが、超臨界流体を使用することで、粒子の凝集を抑制することができる。

[0129] トラップ材として、表面が親水性であるシリカやアルミナ等の極性吸着剤を用いることで、水やその他の極性分子を選択的に吸着することができる一方、表面が疎水性の吸着剤は、非極性分子を選択的に吸着することができる

- 。
- [0130] また、トラップ材として、例えば、使用するナノ粒子よりも大きな径を有し、該ナノ粒子と同じ材料からなるトラップ用のダミー粒子を用いる場合、超臨界流体中で未反応修飾剤と接触させることで、トラップ用のダミー粒子の表面に、未反応修飾剤を結合固定させることができる。
- [0131] トラップ材が、使用するナノ粒子と同じ材料からなるダミー粒子である場合のように、トラップ材が、未反応修飾剤に対して親和性を有する材料からなる場合、未反応修飾剤を、効率良くトラップして回収することができる。
- [0132] 例えばナノ粒子がシリカ等の表面が親水性を有する微粒子である場合、微粒子そのものは親水性を有しているが、修飾を施すことで、親水性が低減される。この結果、ナノ粒子の表面修飾により、修飾ナノ粒子への不純物の吸着が抑制される。精製プロセスでは、このような状態で、修飾が施されていないトラップ材を修飾ナノ粒子に混在させることで、不純物を効率良く吸着させることができる。
- [0133] また、トラップ材の形状は、特に限定されるものではなく、粒子状であってもよく、グラスウールのように、繊維状、好適には繊維束あるいは綿状繊維であってもよい。
- [0134] このようにトラップ材が繊維状に形成されており、表面積が増大していることで、不純物を、繊維の網目に容易にトラップすることができる。
- [0135] トラップ材は、上記反応・精製系から除去し易く、かつ十分な表面積を有していることが望ましい。このため、上記トラップ材としては、比表面積が大きいことから、多孔質構造を有する吸着剤が、好適に用いられる。なお、このようなトラップ材としては、トラップ材表面における孔径がナノ粒子よりも小さな径を有するものであれば、特に限定されるものではない。
- [0136] なお、トラップ材は、例えば、ナノ粒子よりも大きく、トラップ材よりも小さい径を有するフィルタや篩等を用いてろ過することで、容易に分離、除去することができる。したがって、トラップ材は、ナノ粒子よりも大きければ、特に限定されるものではないが、例えば、ろ過や遠心分離で除去し易いサ

イズ、例えば直径数 μm ～数百 μm 程度のサイズを有していることが望ましい。

[0137] また、トラップ材は、溶媒中に直接混入し、トラップ処理後に溶媒から取り出してもよいし、反応系とは別に精製系として、カラム等の容器内に収容して使用してもよい。

[0138] この場合、修飾反応に用いる反応容器に、バルブ等の、上記反応容器とトラップ材を収容した収容容器との間の連結部（連結口）を開閉可能に設けられた連結部材を介して、トラップ材を収容した収容容器を連結し、修飾反応終了後に、上記連結部を開放することで、修飾反応終了後の、修飾ナノ粒子と該修飾ナノ粒子の表面に結合固定されていない不純物とを含む、超臨界状態の溶媒を、常温常圧（つまり、室温かつ大気圧）に戻すことなく、超臨界状態のまま上記収容容器内を通過させればよい。

[0139] これにより、別途溶媒からトラップ材を除去することなく、上記溶媒中に含まれる、ナノ粒子表面に結合固定されていない化合物を、上記トラップ材でトラップして除去することができる。

[0140] なお、上記トラップ材として例えばグラスウールを使用する場合、グラスウールを溶媒から引き上げる等して取り出すだけでよい。

[0141] 但し、トラップ材として、グラスウールや、カラム等の収容容器内に収容されたトラップ材を使用する場合、処理液がナノ粒子よりも大きな不純物を含む場合、あるいは、残存溶媒量が多い場合には、上記精製プロセスは、グラスウール除去後の処理液、あるいは、シリカカラム等のトラップ材が収容された容器内を透過させた後の処理液をろ過する工程をさらに備えていてもよい。

[0142] <製造装置>

上記修飾反応プロセスにおける反応場並びに精製プロセスにおける処理場は、高温高压の条件を達成できる装置内で得ることができる。

[0143] このような装置、つまり、場（具体的には、各プロセスに用いられる溶媒）を超臨界状態とするための装置は、特に限定されるものではなく、例えば

、回分式装置（バッチ式装置）を使用することができ、一般的には、オートクレーブ（耐圧反応器）等を使用することができる。

[0144] なお、修飾反応プロセスに用いられる反応装置および精製プロセスにおいて不純物のトラップに用いられる処理装置は、互いに異なってもよいが、修飾ナノ粒子の製造にかかる一連のプロセスとして修飾反応後に続けて精製処理を行う場合、同じ装置を用いることが、収率の低下を防止する観点から望ましい。

[0145] すなわち、反応プロセスから精製プロセスに移行させる際、場合によっては一旦低温低圧（例えば、常温常圧）に戻した後に精製プロセスへ移行させても構わないが、高温高圧状態を開放せずに、超臨界流体が反応物やトラップ材を含んだまま精製プロセスへ移ることが好ましい。

[0146] また、上記反応装置には、例えば、シリカカラムあるいはアルミナカラムのようにトラップ材が収容（例えば充填）された、カラム等の収容容器が、例えばバルブ等の連結部材を介して、不純物除去装置として連結されていてもよい。

[0147] これにより、上記反応装置から反応液を外部に取り出すことなく、修飾反応後、引き続き不純物の除去を行うことができる。

[0148] また、上記処理装置には、減圧ろ過装置等のろ過装置が、例えばバルブ等の接続部材を介して、不純物除去装置として接続されていてもよい。

[0149] これにより、上記処理装置から処理液を外部に取り出すことなく、トラップ材による不純物のトラップ後に、引き続きトラップ材並びに不純物の除去を行うことができる。

[0150] また、上記装置には、修飾反応後に装置内にトラップ材を投入する投入口が別途設けられていてもよく、上記装置内にトラップ材を添加（投入）する添加装置が、例えばバルブ等の連結部材を介して連結されていてもよい。

[0151] <各種条件>

上記修飾反応における反応温度・反応圧力並びにトラップ処理における処理温度・処理圧力は、上記溶媒が超臨界状態を維持することができる上記溶

媒の臨界温度・臨界圧力以上の温度・圧力となるように、上記溶媒の種類によって適宜設定すればよく、上記溶媒が超臨界状態を維持することができる温度・圧力であれば、特に限定されるものではない。例えば、二酸化炭素の場合は304 K、7.38 MPa以上、メタノールの場合は512.6 K、8.09 MPa以上という条件が挙げられる。

[0152] また、修飾反応時間は、所望の修飾反応が完了するように、ナノ粒子および修飾剤の種類等に応じて適宜設定すればよく、トラップ材との接触時間も、未反応修飾剤等の不純物がトラップ材に吸着することができるように、トラップ材、修飾剤、および溶媒の種類や使用量等に応じて適宜設定すればよい。

[0153] 同様に、ナノ粒子と修飾剤との割合は、所望の修飾ナノ粒子を得ることができるように、用いるナノ粒子の種類や修飾剤の種類等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

[0154] 但し、ナノ粒子と修飾剤との割合は、ナノ粒子表面での修飾反応が界面反応となるため、ナノ粒子に対し、大過剰の修飾剤を使用する必要がある。しかしながら、修飾剤の使用量が過剰すぎると、未反応修飾剤の除去プロセスを簡便に行うことができなくなるため、例えば、ナノ粒子：修飾剤=1：数百～数万程度の割合に設定することが好適である。

[0155] また、超臨界流体の量は、修飾剤を十分に溶解することができ、かつ、ナノ粒子を十分に浸漬できる量に設定されていれば、特に限定されるものではない。

[0156] また、トラップ材は、添加した大過剰の修飾剤をトラップすることができるようにナノ粒子に対して大過剰に使用されていれば、特に限定されるものではない。あくまでも、添加したトラップ材の総表面積が、未反応の修飾剤量が吸着固定されるために十分な面積を確保できればよい。

[0157] <乾燥>

また、トラップ材による不純物除去後の修飾ナノ粒子は、上述したように必要に応じて過剰により溶媒を除去した後、乾燥することで、粉体状の修

飾ナノ粒子として回収することができる。

[0158] 上記乾燥は、減圧下で一定時間乾燥させることが好ましい。これにより、上記修飾ナノ粒子を、効率良く乾燥することができる。なお、減圧条件としては、溶媒を完全に除去することができれば、特に限定されるものではない。

[0159] また、加熱しながら修飾ナノ粒子の乾燥を行うことで、低沸点不純物を除去することができ、さらに不純物が少ない、高純度の修飾ナノ粒子を得ることができる。

[0160] 本実施形態によれば、上述したように超臨界流体中で不純物をトラップ材によりトラップすることで、一次粒子径が100nm未満であるにも拘らず、熱分解型ガスクロマトグラフィ質量分析法（以下、「GC-Mass分析」と記す）により算出される不純物成分比率が、30%未満、好適には20%未満、より好適には10%未満の修飾ナノ粒子（厳密には、不純物を含む場合、修飾ナノ粒子と、該修飾ナノ粒子に結合固定されていない不純物とを含む修飾ナノ粒子組成物）を得ることができる。

[0161] 言い換えれば、一次粒子径が100nm未満であり、GC-Mass分析により算出される純度が70%以上、好適には80%以上、より好適には90%以上の修飾ナノ粒子を得ることができる。

[0162] 本実施形態によれば、修飾ナノ粒子のGC-Mass分析により、不純物成分はほぼ無く、ナノ粒子表面に結合固定された修飾剤層のみが主なピークとして確認された。

[0163] <用途>

上記修飾ナノ粒子は、例えばポリマー等のベース物質にコンポジットさせることで、コンポジット材料として、種々の用途に用いることができる。

[0164] 従来、ポリマーを代表として、ある物質について、ある特性を向上させるために、その物質自体のあらゆる点を改善するあらゆる試みがなされている。

[0165] しかしながら、例えば、有機ポリマーの場合、高屈折率を目指したとして

、経験的には1.7～1.8程度以上の屈折率を得ることは難しい、ということが知られている。

[0166] また、仮に高屈折率を目指したとしても、逆にアッベ数が低下してしまい、屈折率と逆分散率がトレードオフの関係にあり、実用上非常に難しくなるということも、当業者には経験的に知られていることである。

[0167] つまり、ポリマー自体の改善では限界があると一般的には考えられており、他の戦略が必要となる。その代表的戦略が、ポリマーに、他の高屈折率材料を混合するという方法である。

[0168] どの程度の屈折率の物質を、どの程度の屈折率のポリマーに、どの程度の量混合すると、全体としてどの程度の屈折率のコンポジットポリマーが得られるかは、理論的には予測できる。

[0169] しかしながら、問題なのは、理論通りにポリマー中にその物質を混合できるかどうかであり、現実的には難しいことが一般的である。

[0170] このような例は至るところで見られ、例えば、高誘電率、高熱伝導率、耐熱性、耐紫外線性等の特性を有する種々のコンポジットポリマーを得ようと努力がなされてはいるが、満足なものは得られていないのが現状である。

[0171] しかしながら、本実施形態にかかる修飾ナノ粒子を、ベース物質であるポリマーに混合することで、機能性材料として、従来の性能を超えた高い性能を有する、例えば固体状または液体状のコンポジットポリマーを製造することができる。

[0172] このような機能性材料は、例えば、光学部材または熱伝導部材等に好適に用いることができる。

[0173] 上記機能性材料が例えば高屈折率ポリマーである場合、該高屈折率ポリマーは、例えば各種レンズの材料として用いることができる。

[0174] すなわち、上記光学部材としては、例えば、メガネ、携帯用カメラあるいはデジタルカメラ等のカメラ、CCD（電荷結合素子）、光ディスクのピックアップ等で広く使用されているレンズ等が挙げられる。

[0175] 上記したようにレンズ材料として高屈折率材料が使用できると、従来のレ

ンズ材料を用いた場合と比較して焦点距離を短くすることができるので、薄く、かつ平面性を高める（つまり、面を丸くする）ことができる。また、メガネ等、従来ガラスを用いていたところをこのような機能性材料を用いた光学部材に置き換えると、極めて軽量化を図ることができるというメリットもある。

[0176] その他、光学部材としては、例えば、液晶パネルで使用される拡散フィルム等の光拡散材、反射防止フィルム等が挙げられる。

[0177] また、上記機能性材料が例えば高熱伝導性ポリマーである場合、該高熱伝導性ポリマーは、プリント基板、放熱板、LEDの基板やモールド材、エアコンの熱交換パイプやパネル等の材料として用いることができる。

[0178] 例えば、ノートPC（パーソナルコンピュータ）やモバイル機器等では、年々小型化される中で、熱設計が非常に重要になってきている。つまり、CPU（中央演算処理装置）等の素子で発生する熱を効率的に排除する機構設計が、各素子の性能発揮に非常に重要になっている。

[0179] このような用途においては、放熱板は勿論、プリント基板自体の放熱性の改善が求められている。このような熱伝部材は、金属材料を活用できれば比較的簡単に改善ができるものの、絶縁性が高くなければ悪影響がある部材が殆どであるため、金属材料が使えない場合も多いのが実情である。

[0180] そこで、このような熱伝部材の材料として、高熱伝導性ポリマーが非常に求められている。また、このような熱伝部材の材料としてポリマーを使用することで、軽量化を図ることもできる。

[0181] なお、高屈折率を目指す上で適切なナノ粒子としては、例えば、酸化チタン、チタン酸バリウム、酸化亜鉛等が挙げられる。

[0182] また、高熱伝導率を目指す上で適切なナノ粒子としては、例えば、酸化アルミニウム、窒化シリコン、窒化アルミニウム等が挙げられる。

[0183] 高誘電率を目指す場合には、例えばチタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛等からなるナノ粒子が適切であり、高圧電性を目指す場合には、例えばチタン酸バリウム、その他チタン酸塩、チタン酸ジルコン酸塩（鉛等）、ニ

オブ酸塩（カリウム、リチウム等）、タンタル酸塩（カリウム、リチウム等）、タングステン酸塩（ナトリウム等）、酸化亜鉛、窒化アルミニウム、リン酸ガリウム、ロッシェル塩、トパーズ、トルマリン等からなるナノ粒子が適切である。

[0184] また、屈曲性を付与する上でベース物質として用いることが適切なポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリアミド系ポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン等が挙げられる。

[0185] また、剛直性を付与する上でベース物質として用いることが適切なポリマーとしては、例えば、芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル、ポリアゾメチン、異節環ポリマー等が挙げられる。

[0186] また、耐熱性を付与する場合には、例えば芳香族ポリアミド、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリスルフィド、ポリイミド、ポリアリレート、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン等が好適であり、形状記憶性を付与する場合には、例えばポリノルボルネン、トランス-ポリイソプレン、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリウレタン等が好適であり、透明性を付与する場合には、例えばポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリカーボネート等が好適である。

[0187] また、上記修飾ナノ粒子を含む機能性材料並びに該機能性材料からなる光学部材や熱伝部材等の各種物品は、液体状であってもよく、固体状であってもよい。また、上記修飾ナノ粒子をコンポジットするベース物質としては、ポリマーに限定されるものではなく、上記修飾ナノ粒子をコンポジットすることができる液体状または固体状の各種物質を用いることができる。

[0188] 上記修飾ナノ粒子あるいは該修飾ナノ粒子を含む機能性材料は、例えば、特許文献1～7および比特許文献1～3に記載されたような、その他の各種用途にも好適に用いることができる。

[0189] [実施形態2]

本発明の第2の実施形態にかかる被覆率分析装置について、図1および2

を参照しながら説明する。

[0190] <被覆率分析装置の概要>

図7は、被覆率分析装置20の構成を示す概略図である。被覆率分析装置20は、修飾材により修飾された試料の表面において、当該修飾材に修飾された領域の比率を表す被覆率を分析する装置である。

[0191] 被覆率分析装置20において分析の対象となる試料は、表面を修飾材により修飾された物質であり、特に微粉末又は微粒子試料を好適に分析することができる。以下において、微粒子試料（微粒子からなる試料）のことを、単に試料とも表現する。また、微粒子の表面のことを、試料の表面とも表現する。被覆率分析装置20において分析可能な試料の例として、実施形態1に記載されているシリカ微粒子などが挙げられる。なお、被覆率分析装置20において分析の対象となる微粒子は、その表面における反応サイトの濃度が既知のものである。

[0192] また、微粒子を修飾する修飾材は、微粒子の表面に結合してその表面を修飾するものであり、修飾した試料の特性を変化させるものであり得る。微粒子を修飾する修飾材の例として、オクタデシルトリエトキシシラン（OTS）が挙げられる。なお、微粒子を修飾する修飾材において、その分子量は既知である。

[0193] 図7に示すように、被覆率分析装置20は、熱重量分析部11と、比表面積分析手段である比表面積分析部15と、システム制御部（制御手段）12とを備えている。また、被覆率分析装置20は、炉7、ガスクロマトグラフ13、質量分析部14をさらに備えていてもよく、その他の分析手段を備えていてもよい。被覆率分析装置20においては、熱重量分析部11、ガスクロマトグラフ13および質量分析部14により、熱重量分析手段を構成する。

[0194] このように、被覆率分析装置20は、1つの装置でありながら微粒子からなる試料に対して熱重量分析および比表面積分析の両方を実行可能である。被覆率分析装置20は、熱重量分析手段による熱重量分析によって得られる

修飾材の質量、および、比表面積分析部 15 による比表面積分析によって得られる微粒子の比表面積に基づいて、修飾材による微粒子の被覆率を算出する。以下に、被覆率分析装置 20 が備える各部について説明する。

[0195] < 炉 7 >

炉 7 は、被覆率分析装置 20 において分析する微粒子からなる試料 8 を内部に保持するものであり、炉 7 内において各分析が実行される。図 7 に示すように、炉 7 は、試料 8 を保持する試料保持部 9 を備えている。被覆率分析装置 20 により分析する試料 8 は、炉 7 内の試料保持部 9 に保持された状態で、熱重量分析及び比表面積処理に供される。

[0196] また、炉 7 は、内部に複数種類のガスを導入するために、各ガスの配管に接続されている。炉 7 に導入するガスは、比表面積分析部 15 による比表面積分析時に試料 8 に吸着させるガス、および、ガスクロマトグラフ 13 における分離時に用いられるキャリアガスとなる不活性ガスであり得る。このような不活性ガスとして、窒素 (N_2) ガス、ヘリウム (He) ガス、アルゴン (Ar) ガス等が挙げられる。また、炉 7 内には、試料 8 の表面を灰化処理または酸化処理する際に使用する酸素 (O_2) ガスが導入されるようになっていてもよい。

[0197] 本実施形態においては、酸素 (O_2) ガス、窒素 (N_2) ガス、および、ヘリウム (He) ガスを用いる場合を例として説明する。すなわち、炉 7 は、酸素ガスバルブ 1 を有する酸素ガス配管、窒素ガスバルブ 2 を有する窒素ガス配管、および、ヘリウムガスバルブ 3 を有するヘリウムガス配管に接続されている。また、炉 7 は、配管を介してガスクロマトグラフ 13 にも接続されており、炉 7 に導入されたガスは、当該配管を介してガスクロマトグラフ 13 にも供給される。なお、キャリアガスとして、Ar ガスのような他の不活性ガスを用いる場合には、Ar ガス配管およびアルゴンガスバルブを炉 7 に接続すればよい。

[0198] 本実施形態では、 N_2 ガス雰囲気中、または、 N_2 ガスと He ガスとの混合ガス雰囲気中において比表面積分析を実行することを想定している。そのため

、図7に示すように、窒素ガスバルブ2を、窒素ガス配管とヘリウムガス配管との合流点よりも炉7側の配管に設け、ヘリウムガスバルブ3を、窒素ガス配管とヘリウムガス配管との合流点よりもヘリウムガス配管側に設けている。

[0199] 例えば、 N_2 ガスを炉7内に導入するとき、ヘリウムガスバルブ3を閉じた状態で、窒素ガスバルブ2を開くことによって、所定の流量または分圧の N_2 ガスを導入することができる。また、 N_2 ガスとHeガスとの混合ガスを炉7内に導入するとき、窒素ガスバルブ2及びヘリウムガスバルブ3を開くことによって、所定の流量または分圧の N_2 ガスとHeガスとの混合ガスを導入することができる。

[0200] なお、炉7内に導入されるガスは、上述の N_2 ガス、または、 N_2 ガスとHeガスとの混合ガスに限られるものではない。たとえば、Heガスのみを炉7内に導入することが好ましければ、ヘリウムガス配管が直接炉7に接続され、当該配管にヘリウムガスバルブ3を設ければよい。

[0201] また、炉7には、炉7内を減圧するために、減圧バルブ4を介して図示しない真空ポンプが接続されている。真空ポンプとしては、例えば、スクロールポンプおよびターボ分子ポンプを組み合わせたものを用いることができる。なお、真空ポンプは、大気圧から所望の真空度まで炉7内を減圧可能なものであればよい。

[0202] なお、図示していないが、炉7は試料8を加熱するための加熱機構を備えている。当該加熱機構は、熱重量分析を実行する際に試料を加熱するための機構であり、たとえば試料8を700℃のような高温まで加熱することが可能である。

[0203] また、炉7は、密閉機構10を介して熱重量分析部11に接続されており、バルブ6を介して比表面積分析部15に接続されている。密閉機構10は、炉7の内部を炉7の外部（すなわち大気中）から密閉しつつ、試料保持部9と熱重量分析部11とを接続する機構である。当該構成によれば、炉7を密閉した状態で、熱重量分析部11による試料8の熱重量分析が可能になる

。

[0204] <試料保持部 9>

試料保持部 9 は、熱重量分析および比表面積分析を実行する際に試料 8 を保持するものであり、また、熱重量分析部 11 が試料 8 の質量を測定するための天秤としても機能するものであってもよい。

[0205] 試料保持部 9 は、試料 8 および修飾材を構成する物質とは異なる物質からなることが好ましい。試料保持部 9 がこれらの物質と同一の物質により構成されていると、熱重量分析により得られる質量に、試料保持部 9 を構成する物質の質量も含まれる可能性があり、正確な分析ができなくなるためである。また、試料保持部 9 は、試料 8、修飾材およびキャリアガスと反応しない物質からなることが好ましい。本実施形態において、試料保持部 9 は白金からなる。

[0206] また、試料保持部 9 は、比表面積分析部 15 により試料 8 の比表面積を測定するときに、試料 8 を冷却する冷却機構（冷却手段）を備えている。より具体的には、試料保持部 9 の少なくとも一部と接する場所に、冷却剤である液体窒素を流通させる配管が設けられている。この配管の一端は、炉 7 外に設けられた液体窒素バルブ 5 を介して図示しない液体窒素タンクに接続されている。液体窒素タンクから液体窒素バルブ 5 を介して試料保持部 9 に供給される液体窒素は、試料保持部 9 を介して試料 8 を冷却する。上述の冷却機構を備えることによって、試料保持部 9 は、試料 8 を液体窒素温度と同程度の温度まで冷却可能である。

[0207] <熱重量分析部 11>

熱重量分析部 11 は、修飾材により修飾された試料 8 の熱重量分析を行うことによって、修飾材の質量を測定し、測定結果をシステム制御部 12 に与えるものである。熱重量分析とは、従来公知の分析方法であり、試料 8 を加熱し、この加熱に伴って変化する試料 8 の質量の変化を測定することによって、加熱により試料 8 から脱離した成分の質量を測定する方法である。熱重量分析の詳細については、例えば、参照のために本明細書中に組み込む、参

考特許文献 1（特開昭 6 1 - 2 1 3 6 5 5 号公報）、参考特許文献 2（特開平 6 - 3 0 0 7 4 8 号公報）、参考特許文献 3（特開 2 0 0 5 - 6 9 7 9 2 号公報）等に記載されている。

[0208] 熱重量分析部 1 1 は、システム制御部 1 2 の制御により、修飾材により修飾された試料 8 を加熱する。加熱により、試料 8 の表面を修飾している修飾材は、試料 8 より脱離してガス化する。例えば、試料 8 がシリカ微粒子であり、修飾材が O T S である場合、試料 8 を 7 0 0 ° C まで加熱することによって、O T S はシリカ微粒子から脱離する。すなわち、試料 8 を室温から 7 0 0 ° C まで加熱することによって減少する試料 8 の質量変化量が、試料 8 の表面を修飾していた O T S の質量であると解釈することができる。このように、熱重量分析部 1 1 は、加熱により試料 8 から脱離した成分の質量を測定することによって、修飾材の質量を測定する。

[0209] また、試料 8 は、熱重量分析部 1 1 により、例えば 7 0 0 ° C のような高温になるまで加熱される。すなわち、試料 8 の表面に吸着していた成分は脱離する。したがって、熱重量分析を終えた試料 8 の表面は、修飾材、および、その他の吸着物（大気中に含まれる水分、不純物など）が除去された清浄な状態である。すなわち、熱重量分析を実行することによって、清浄な微粒子からなる未修飾試料が自動的に得られる。

[0210] なお、熱重量分析部 1 1 として、市販の熱重量分析装置を用いてもよい。このような熱重量分析装置の例として、リガク製 T h e r m o p l u s が挙げられる。

[0211] 熱重量分析部 1 1 による試料 8 の質量の測定は、天秤として機能する試料保持部 9 上に試料 8 を載置することによって行うことができる。すなわち、試料保持部 9 上に試料 8 を載置した状態で、試料 8 を加熱することによって、加熱による試料 8 の質量変化を試料保持部 9 により測定することができる。

[0212] <ガスクロマトグラフ 1 3 および質量分析部 1 4 >

ガスクロマトグラフ 1 3 は、熱重量分析部 1 1 による熱重量分析により試

料 8 から脱離した成分を分離する。図 7 に示すようにガスクロマトグラフ 13 は、配管によって、炉 7 に接続されている。また、ガスクロマトグラフ 13 は、質量分析手段である質量分析部 14 に接続されている。質量分析部 14 は、ガスクロマトグラフ 13 によって分離された各ガスを質量分析する。

[0213] 熱重量分析部 11 による熱重量分析に際して、試料 8 を加熱することによって試料 8 から脱離する成分はガス化して、炉 9 内に導入されたキャリアガスと共にガスクロマトグラフ 13 に導入される。ガスクロマトグラフ 13 は、挿入されたガスを分離し、分離した各ガスを順次質量分析部 14 に送る。そして、質量分析部 14 は、ガスクロマトグラフ 13 が分離した各ガスについて質量分析し、測定した各ガスの分子量を測定する。

[0214] 試料 8 の表面には、修飾材に加えてその他の吸着物が吸着している虞がある。その他の吸着物とは、大気中に含まれる水分、不純物などである。試料 8 から脱離したガスをガスクロマトグラフ 13 によって分離し、質量分析することによって、試料 8 の温度変化に伴う複数の質量変化と、各質量変化の際に発生するガス成分との関係が明らかになる。すなわち、複数の質量変化のうち、修飾材による質量変化のみを有意な質量変化として抽出できる。したがって、上記の構成によれば、試料 8 を修飾していた修飾材の質量をより精度よく測定可能である。

[0215] 被覆率分析装置 20 においては、熱重量分析手段は、熱重量分析部 11、ガスクロマトグラフ 13 及び質量分析部 14 により構成されている。被覆率分析装置 20 は、熱重量分析部 11、ガスクロマトグラフ 13 及び質量分析部 14 のそれぞれの分析結果に基づいて修飾材の質量を測定する。

[0216] なお、被覆率分析装置 20 は、熱重量分析部 11、ガスクロマトグラフ 13 及び質量分析部 14 のそれぞれの分析結果に基づいて修飾材の質量を測定することが好ましいが、試料 8 から脱離したガスを質量分析部 14 に直接導入する構成であってもよい。被覆率分析装置 20 がガスクロマトグラフ 13 により脱離したガス成分を分離しなくても、試料 8 の温度変化に伴う複数の質量変化と、各質量変化の際に発生する複数のガス成分とを対応付けられ

ば、目的とする修飾材成分の質量を得ることができるからである。

[0217] また、被覆率分析装置 20 は、ガスクロマトグラフ 13 および質量分析部 14 を備えない構成であってもよい。試料 8 を修飾している修飾材の質量に対して、その他の吸着物の質量が極微量であれば、その他の吸着物の質量は考慮せず、熱重量分析による試料 8 の質量変化を全て修飾材による質量変化と見なすことができるからである。

[0218] <比表面積分析部 15>

比表面積分析手段である比表面積分析部 15 は、修飾材により修飾されていない未修飾の試料 8 の比表面積を測定する。比表面積分析部 15 は、従来公知の比表面積分析方法により比表面積を測定するものであり、例えば、BET 法により比表面積を測定する。比表面積分析部 15 は、バルブ 6 を介して炉 7 に接続されている。すなわち比表面積分析部 15 は、バルブ 6 が開かれることによって、炉 7 と連通し、試料 8 の比表面積分析が可能になる。

[0219] 本実施形態において、比表面積分析部 15 は、比表面積分析の手法として一般的な BET 法により比表面積を測定する。BET 法によれば、試料 8 の表面に不活性ガス（たとえば N_2 ガス、または、 N_2 ガスと He ガスとの混合ガス）を吸着させ、吸着した不活性ガスの吸着量を測定することによって、試料 8 の比表面積を測定する。

[0220] 試料 8 の表面に不活性ガスを吸着させるとき、不活性ガスを確実に試料 8 の表面に吸着させるために、試料 8 を十分に冷却する。比表面積分析時の試料 8 の冷却は、試料 8 が保持された試料保持部 9 が備える冷却機構により行う。例えば、冷却機構の配管を流通する液体窒素の温度を、試料 8 の表面に不活性ガスを吸着させるのに十分低い温度とすることによって、試料 8 を冷却すればよい。

[0221] このように、不活性ガス存在下において冷却した未修飾の試料 8 の表面には、不活性ガスが吸着する。未修飾の試料 8 の表面に吸着した不活性ガスは、試料 8 を室温に戻すと試料 8 の表面から脱離する。比表面積分析部 15 は、脱離した不活性ガスの量を測定することによって、未修飾の試料 8 の比表

面積を測定し、測定結果をシステム制御部 12 に与える。

[0222] なお、比表面積分析部 15 として、市販の比表面積分析装置を用いてもよい。このような比表面積分析装置の例として、Quantachrome 製 Autosorb-1-C が挙げられる。

[0223] <システム制御部 12>

システム制御部 12 は、被覆率分析装置 20 が備える各部を制御する制御手段である。具体的には、システム制御部 12 は、熱重量分析部 11 を制御することによって熱重量分析を実行し、比表面積分析部 15 を制御することによって比表面積分析を実行し、ガスクロマトグラフ 13 および質量分析部 14 を制御することによって質量分析を実行する。

[0224] また、システム制御部 12 は、酸素ガスバルブ 1、窒素ガスバルブ 2、ヘリウムガスバルブ 3、減圧バルブ 4、液体窒素バルブ 5 およびバルブ 6 の開閉を必要に応じて制御する。

[0225] 例えば、システム制御部 12 が酸素ガスバルブ 1 を制御することによって、炉 7 へ導入される O_2 ガスの流量または分圧は決定される。同様に、システム制御部 12 が窒素ガスバルブ 2 を制御することによって、炉 7 に導入される N_2 ガスの流量または分圧が決定され、システム制御部 12 がヘリウムガスバルブ 3 を制御することによって、炉 7 に導入される He ガスの流量または分圧が決定される。

[0226] さらに、システム制御部 12 は、炉 7 が備える加熱機構、および、試料保持部 9 が備える冷却機構を制御することによって、試料 8 の温度を制御する。

[0227] 例えば、システム制御部 12 は、温度プロファイルに基づいて炉 7 が備える加熱機構を制御する。この温度プロファイルは、システム制御部 12 が備える記憶部に予め記憶されている温度プロファイルであってもよいし、熱重量分析を実行する際にユーザが設定する温度プロファイルであってもよい。一例として、室温から 700°C まで昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱する温度プロファイルが挙げられる。この昇温速度は、試料 8 の特性、修飾材料の特性、

熱重量分析の所要時間などを考慮して適宜設定することができる。

[0228] また、例えば、不活性ガスを試料 8 に吸着させるために、試料 8 および試料保持部 9 を冷却するとき、システム制御部 1 2 は、液体窒素バルブ 5 を開くようになっていてもよい。さらに、例えば、試料 8 に不活性ガスを吸着させた後、試料 8 および試料保持部 9 を室温に戻すとき、システム制御部 1 2 は、液体窒素バルブ 5 を閉じるようになっていてもよい。

[0229] また、システム制御部 1 2 は、被覆率分析装置 2 0 の制御手段であるとともに、被覆率を算出するための演算手段でもある。

[0230] 例えば、修飾材が OTS であること、そして、OTS の分子量が 297 であることが予め分かっている場合、システム制御部 1 2 は、熱重量分析によって得られた修飾材の質量を、修飾材の分子量で除算する。システム制御部 1 2 は、このように試料 8 を修飾していた修飾材の分子数を算出する。すなわち、システム制御部 1 2 は、修飾材分子数算出手段でもある。

[0231] また、システム制御部 1 2 は、比表面積分析部 1 5 が測定した未修飾の試料 8 の比表面積から、試料 8 の反応サイト数を算出する。すなわち、システム制御部 1 2 は、反応サイト数算出手段でもある。

[0232] そして、システム制御部 1 2 は、算出した試料 8 の反応サイト数と修飾材の分子数との比を、修飾材による試料 8 の被覆率として算出する。

[0233] このように、システム制御部 1 2 は、試料 8 を修飾していた修飾材の質量を熱重量分析によって直接的に測定し、当該修飾材の質量に基づいて当該修飾材の分子数を算出する。したがって、試料 8 を修飾している修飾材の分子数を精度よく求めることが可能である。その結果、修飾材の分子数に基づいて算出される、修飾材による試料 8 の被覆率を精度よく求めることができる。

[0234] なお、システム制御部 1 2 は、熱重量分析部 1 1 に修飾材の質量を測定させた後に、比表面積分析部 1 5 に未修飾の試料 8 の比表面積を測定させるように制御してもよい。熱重量分析後の試料 8 は、加熱により修飾材が脱離するため未修飾状態になり、そのまま比表面積分析に供することができる。そ

の結果、被覆率分析のプロセスを短縮することができる。

[0235] <被覆率分析の流れ>

本発明の第2の実施形態にかかる被覆率分析方法について、上述した被覆率分析装置20を用いた場合を例として説明する。被覆率分析装置20を用いた被覆率分析の流れについて、図8を参照しながら説明する。図8は、本発明の第2の実施形態にかかる被覆率分析装置における処理の流れを示す図である。本実施形態では試料8の一例として、OTSにより修飾されたシリカ微粒子を用いる場合について説明する。ここで、試料8は、修飾材により修飾された後に、洗浄精製されていることが好ましい。

[0236] ステップS101：修飾材により修飾された試料8を試料保持部9にセットする。

[0237] ステップS102：熱重量分析を実行する際の分析条件を設定する。ここで設定する分析条件は、一般的な熱重量分析を実行する際の分析条件と同様である。すなわち、試料8を加熱する際の温度プロファイル（何度まで加熱するか、および、加熱する際の昇温速度）などを分析条件として設定する。また、このステップにおいて、後述する比表面積分析工程の分析条件も設定する構成であってもよい。

[0238] ステップS103：熱重量分析部11が、設定された分析条件による熱重量分析を実行する。熱重量分析部11は、炉7の加熱機構により所定の温度になるまで加熱された試料8の、加熱に伴って変化する質量を測定する。熱重量分析部11は、測定した試料8の質量変化量を、加熱により試料8の表面から脱離した修飾材の質量としてシステム制御部12に与える。

[0239] ステップS104：加熱機構による試料8の加熱を停止することによって、試料8の温度を室温に戻す。

[0240] なお、ステップS101からステップS104までの一連の工程を、熱重量分析工程と表現する。熱重量分析工程後の試料8は、表面を修飾していた修飾材が加熱により脱離しているので、未修飾状態となっている。

[0241] ステップS105：熱重量分析工程が終了した後、不活性ガスを炉7内に

導入させる。例えば、システム制御部12が、窒素ガスバルブ2およびヘリウムガスバルブ3を開くことによって、HeガスとN₂ガスとの混合ガスを炉7内に導入させる。

- [0242] ステップS106：液体窒素バルブ5を開き、配管に液体窒素を流通させることによって、試料8を冷却する。N₂ガスが導入された炉7内の試料8の表面には、冷却されることによって、N₂分子が吸着する。
- [0243] ステップS107：液体窒素バルブ5を閉じて液体窒素の流通を停止させることによって、試料8を室温に戻す。
- [0244] ステップS108：比表面積分析部15が、試料8に吸着したN₂分子の量（吸着N₂量）に基づいて試料8の比表面積を測定し、測定した比表面積をシステム制御部12に与える。
- [0245] なお、ステップS105からステップS108までの一連の工程を、ここでは比表面積分析工程と表現する。
- [0246] ステップS109：システム制御部12は、熱重量分析工程によって得られた修飾材の質量、および、比表面積分析工程によって得られた未修飾状態の試料8における比表面積に基づいて、試料8の被覆率を算出する。すなわち、ステップS109は、試料8の被覆率を算出する算出工程である。
- [0247] 具体的には、システム制御部12は、熱重量分析工程によって得られた修飾材の質量を、修飾材の分子量で除算することによって、試料8を修飾していた修飾材の分子数を算出する。
- [0248] さらに、システム制御部12は、比表面積分析工程によって得られた未修飾状態の試料8における比表面積を、試料8の表面における反応サイトの濃度で除算する。この除算によって、システム制御部12は、未修飾状態の試料8が有する反応サイトの数を算出する。本実施形態において反応サイトとは、試料8の表面において修飾材が結合または吸着する官能基のことを意味する。試料8がシリカであれば、シリカの最表面に存在するSiOHのことを反応サイトと表現する。また、反応サイトの濃度とは、試料8の表面に分布する反応サイトの密度のことを意味する。試料8がシリカ粒子であれば、

反応サイト (SiOH) の濃度は $1 \text{ 個} / 25 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ (25 \AA^2) である。

[0249] システム制御部 12 は、上述の演算によって得られた修飾材の分子数を試料 8 の反応サイトの数で除算することによって、反応サイトに対する修飾材の比を算出する。この反応サイトに対する修飾材の比は、修飾材によって修飾されている試料 8 の被覆率と等価である。

[0250] 以上のように、修飾材によって修飾されている試料 8 の被覆率を算出する。

[0251] なお、本実施形態においては、ステップ S 109 の後に、さらに試料 8 を熱重量分析および比表面積分析してもよい。

[0252] 本実施形態によれば、修飾材によって修飾されている試料 8 を熱重量分析し、試料 8 を修飾している修飾材の質量を測定する。したがって、修飾材の質量を精度よく分析可能である。そして、未修飾の試料 8 の比表面積を測定し、当該比表面積と修飾材の質量とに基づいて、修飾材によって修飾されている試料 8 の被覆率を測定するので、被覆率を精度よく算出可能である。

[0253] さらに、本実施形態において、まず熱重量分析を実行し、その後に、比表面積分析を実行する。この構成によれば、熱重量分析を終了した時点（ステップ S 104）において、試料 8 を修飾していた修飾材、および、その他の吸着物は、試料 8 の表面から脱離している。すなわち、試料 8 は、熱重量分析を実行されることによって、自動的に清浄な未修飾状態になっていると言える。したがって、比表面積分析のための処理を試料 8 に施す必要がなく、熱重量分析後の試料 8 をそのまま比表面積分析に供することができる。その結果、被覆率の分析プロセスを簡略化することができる。

[0254] また、熱重量分析が終了した時点において、試料 8 は十分に乾燥している。したがって、通常の比表面積分析を実行する際に、その前処理として必要な事前乾燥工程を省略可能である。この事前乾燥工程は、試料の加熱と、雰囲気ガスのページとを含むのが一般的であり、数時間から 1 日と長い時間を要する。上記の構成によれば、本実施形態にかかる被覆率分析装置 20 および被覆率分析方法は、被覆率を分析するために要する時間を大幅に短縮可能

である。また、被覆率分析の所要時間を短縮可能であることに伴い、コスト削減をも実現する。

[0255] さらに、本実施形態においては、ステップS109の後に、さらに試料8を熱重量分析および比表面積分析することによって、同一の試料に対して連続的に分析を行うことができるので、分析精度が向上する。

[0256] また、本実施形態にかかる被覆率分析装置20は、試料保持部9は、試料8を冷却可能な冷却機構を備えているので、試料8を試料保持部9から移動せずに、すなわち、試料8を大気に曝露することなく比表面積分析を実行可能である。このように、比表面積分析を実行する前の清浄な試料8を大気に曝露しなくてよいので、試料8の表面に大気中に含まれる水分、不純物などが付着する虞がない。したがって、比表面積分析において、分析精度を低下させる要因を排除可能である。

[0257] [実施形態3]

図9を参照しながら、本発明の第3の実施形態について説明する。本実施形態においても、被覆率分析装置20を用いる。本実施形態においては、まず比表面積分析した後、熱重量分析する点において、上述した実施形態1と異なっている。

[0258] ステップS201：未修飾状態の試料8を試料保持部9にセットする。

[0259] ステップS202：試料8を事前乾燥させる。具体的には、試料8を炉7の加熱機構により100℃～200℃に加熱する。この事前乾燥工程における試料温度は、試料に応じて適切な温度を選べばよい。また、炉7内を減圧した状態において事前乾燥工程を実行してもよいし、雰囲気ガスをパージしながら事前乾燥工程を実行してもよい。

[0260] ステップS203：加熱機構による試料8の加熱を停止することによって、試料8を室温に戻す。

[0261] ステップS204：不活性ガスを炉7に導入し、炉7の内部を所定の圧力にする。例えば、システム制御部12が、窒素ガスバルブ2およびヘリウムガスバルブ3を開くことによって、HeとN₂との混合ガスを炉7内に導入さ

せる。

- [0262] ステップS205：液体窒素バルブ5を開き、配管に液体窒素を流通させることによって、試料8を冷却する。N₂ガスが導入された炉7内の試料8の表面には、冷却されることによって、N₂分子が吸着する。
- [0263] ステップS206：液体窒素バルブ5を閉じて液体窒素の流通を停止させることによって、試料8を室温に戻す。
- [0264] ステップS207：比表面積分析部15が、試料8に吸着したN₂分子の量に基づいて試料8の比表面積を測定し、測定した比表面積をシステム制御部12に与える。
- [0265] なお、ステップS201からステップS207までの一連の工程を、ここでは比表面積分析工程と表現する。比表面積分析工程が終了したら、未修飾状態の試料8を被覆率分析装置20から取り出し、修飾材を修飾する。そして、修飾材により修飾した後の試料8を洗浄精製する。
- [0266] ステップS208：修飾材により修飾された試料8を試料保持部9にセットする。
- [0267] ステップS209：熱重量分析を実行する際の分析条件を設定する。設定する分析条件については、実施形態1と同様である。
- [0268] ステップS210：熱重量分析部11が、設定された分析条件による熱重量分析を実行する。熱重量分析部11は、炉7の加熱機構により所定の温度まで加熱された試料8の、加熱に伴って変化する質量を測定する。熱重量分析部11は、測定した試料8の質量変化量を、加熱により試料8の表面から脱離した修飾材の質量としてシステム制御部12に与える。
- [0269] ステップS211：加熱機構による試料8の加熱を停止することによって、試料8の温度を室温に戻す。
- [0270] なお、ステップS208からステップS211までの一連の工程を、ここでは熱重量分析工程と表現する。
- [0271] ステップS212：システム制御部12は、比表面積分析工程によって得られた未修飾状態の試料8における比表面積、および、熱重量分析工程によ

って得られた修飾材の質量に基づいて試料8の被覆率を算出する。システム制御部12が被覆率を算出する工程は、第1の実施形態におけるステップS109と同様である。

[0272] 以上の工程によって、本発明の第3の実施形態にかかる被覆率分析装置20および被覆率分析方法は、修飾材によって修飾されている試料8の被覆率を算出する。

実施例

[0273] 以下、実施例および比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例および比較例にのみ限定されるものではない。

[0274] なお、以下の実施例では、主に、ナノ粒子表面をシランカップリング剤で被覆する場合を例に挙げて説明するが、上述したように、例えば特許文献1～6および非特許文献1～3に示す修飾反応を用いた修飾ナノ粒子の精製プロセスに本実施形態にかかる精製プロセスを適用することができることは、言うまでもない。また、修飾反応そのもの並びに該修飾反応に用いられるナノ粒子や修飾剤、溶媒等の組み合わせが特に制限されるものではないことも、特に言うまでもない。

[0275] [実施例1]

<修飾反応>

先ず、50 mL (L ; リットル) 容量のオートクレーブに、ナノ粒子として一次粒子径が30 nmのナノシリカ30 mgと、修飾剤としてのオクタデシルトリメトキシシラン11.6 μ Lと、溶媒としての液体二酸化炭素(液体CO₂) 16 gとを仕込んで密封した。なお、オートクレーブには、オーエムラボテック株式会社製の「高圧マイクロリアクターMMS-50」(製品名)を用いた。

[0276] 次いで、上記オートクレーブ内の反応液を、40℃、7.3 MPaまで加熱加圧して液体CO₂を超臨界状態として0.5時間反応させることにより、生成物(修飾ナノ粒子)として修飾ナノシリカを作製した。その後、常温常圧に戻した。

[0277] <不純物の捕捉>

次いで、上記オートクレーブに、ダミーシリカ（トラップ材）として、直径 $65\ \mu\text{m}$ のシリカを $300\ \text{ng}$ 添加し、再度密封して 40°C 、 $7.3\ \text{MPa}$ まで加熱加圧して液体 CO_2 を超臨界状態とし、 0.5 時間反応させた。その後、常温常圧に戻した。

[0278] <不純物の除去>

次いで、上記オートクレーブ内の反応生成物を、洗浄液としてメタノールおよびクロロホルムを用いて、孔径 $200\ \text{nm}$ のPVDF（ポリフッ化ビニリデン）フィルタでろ過した。

[0279] <乾燥>

その後、上記PVDFフィルタを通過したろ液を、真空ポンプを介したデジケータにより、常温、 $1 \times 10^{-2}\ \text{MPa}$ で8時間、減圧乾燥することで、修飾ナノシリカを粉体として回収した。

[0280] <分析>

得られた生成物を、分解型ガスクロマトグラフィ質量分析装置（以下、「GC-Mass」と記す）で、中空カラムを用いて $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温することにより、 $50\sim 800^\circ\text{C}$ 間のイオン強度を測定した。※なお、GC-Massには、株式会社島津製作所製の「GCMS-QP2010」およびフロンティア・ラボ株式会社製の「PY-2020」を連結したものを使用した。得られた分解型GCチャート（以下、「GCチャート」と記す）を、図5に示す。

[0281] 図5に示す分析結果から、昇温開始後5分までの 100°C 以下に見られる小さなピークは、水やその他の低沸点不純物（メタノール等）を示し、昇温開始後20分～30分における $400\sim 600^\circ\text{C}$ で見られる大きなピークは、ナノシリカ表面に結合固定された修飾剤を示している。

[0282] 未反応修飾剤が存在している場合、未反応修飾剤のピークは、後で説明する図6に示すように、 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 程度の間が存在する。図4には、 100°C 以下の小さなピーク並びに $400\sim 600^\circ\text{C}$ の大きなピーク以外に確

認められるピークが殆どないことから、未反応修飾剤は殆ど存在しないことが判った。

[0283] また、図5に示すGCチャートのピーク面積から導出した純度は92.5%であり、不純物成分が極めて少ない、非常に高純度な修飾ナノシリカが得られたことが判った。

[0284] [実施例2]

<修飾反応>および<不純物の捕捉>

実施例1において、精製プロセスの初期段階である<不純物の捕捉>工程で、トラップ材として、ダミーシリカに代えて、グラスウールを1.2g添加した以外は、実施例1と同様の反応・操作を行った。

[0285] すなわち、実施例1と同様にして修飾反応を行った後、オートクレーブを一旦、常温常圧に戻し、グラスウールを1.2g添加し、再度密封して40℃、7.3MPaまで加熱加圧して液体CO₂を超臨界状態とし、0.5時間反応させた。その後、常温常圧に戻した。

[0286] <不純物の除去>

その後、反応液から上記グラスウールを取り出すことで、系内から、上記グラスウール並びに上記グラスウールによってトラップした不純物を除去した。

[0287] <乾燥>

次いで、比較のために、この反応液を2つに分け、一方を、実施例1と同様に減圧乾燥することにより、生成物(I)として、粉体状の修飾ナノシリカを回収した。また、他方を、真空ポンプを介したデジケータにより、1×10⁻²MPaの減圧下、150℃で5分間、加熱乾燥することにより、生成物(II)をとして、粉体状の修飾ナノシリカを回収した。

[0288] <分析>

得られた生成物(I)を、実施例1同様、GC-Massを用いて20℃/分で昇温することにより、50~800℃間のイオン強度を測定した。

[0289] この結果、実施例1同様、100℃以下に小さなピークが確認され、40

0～600℃に大きなピークが確認された以外には、目立ったピークは確認されなかった。これにより、未反応修飾剤は殆ど存在しないことが確認された。

[0290] また、GCチャートのピーク面積から導出した生成物 (I) の純度は92.8%であり、不純物成分が極めて少ない、非常に高純度な修飾ナノシリカが得られたことが判った。

[0291] また、得られた生成物 (II) を、生成物 (II) と同様に、GC-Massを用いて20℃/分で昇温することにより、50～800℃間のイオン強度を測定した。

[0292] この結果、生成物 (I) のGCチャートで見られた100℃以下の小さなピークは完全に消失した。

[0293] このことから、トラップ材除去後の<乾燥>工程で、加熱しながら修飾ナノ粒子の乾燥を行うことで、低沸点不純物も除去できることが確認された。

[0294] また、GCチャートのピーク面積から導出した生成物 (II) の純度は93.6%であり、トラップ材除去後に加熱しながら乾燥を行うことで、さらに純度を高めることができ、不純物成分が極めて少ない、非常に高純度な修飾ナノシリカが得られたことが判った。

[0295] [実施例3]

<修飾反応>

反応容器に、実施例1と同様のオートクレーブに、バルブを介して、直径3cm、長さ25cmのシリカカラム（耐圧ステンレス容器に、直径65μmのシリカ粒子250gを充填させたカラム）を使用し、バルブを閉じた状態で、実施例1と同様に、一次粒子径が30nmのナノシリカ30mgと、オクタデシルトリメトキシシラン11.6μLと、液体CO₂16gとを仕込んで密封し、40℃、7.3MPaまで加熱加圧して液体CO₂を超臨界状態として0.5時間反応させた。

[0296] <不純物の捕捉>および<不純物の除去>

上記反応後、オートクレーブ内を常温常圧に戻すことなく、上記バルブを

開放して、上記反応液（生成物としての修飾ナノシリカを含む超臨界状態のCO₂）を、上記シリカカラムに導入し、与圧により上記シリカカラム内を通過させることで、系内の不純物を上記シリカカラム内のシリカ粒子でトラップして除去した。その後、上記反応液を、常温常圧の状態に戻した。

[0297] <乾燥>

次いで、この反応液を、減圧下で加熱乾燥することで、修飾ナノシリカを粉体として回収した。

[0298] <分析>

得られた生成物を、実施例1同様、GC-Massを用いて20°C/分で昇温することにより、50~800°C間のイオン強度を測定した。

[0299] この結果、実施例1同様、100°C以下に小さなピークが確認され、400~600°Cに大きなピークが確認された以外には、目立ったピークは確認されなかった。これにより、未反応修飾剤は殆ど存在しないことが確認された。

[0300] また、GCチャートのピーク面積から導出した生成物の純度は95.7%であり、不純物成分が極めて少ない、非常に高純度な修飾ナノシリカが得られたことが判った。

[0301] [比較例1]

<修飾反応>

200mLフラスコに、ナノ粒子として一次粒子径が30nmのナノシリカ20mgと、修飾剤としてのオクタデシルトリメトキシシラン12.15μLと、溶媒としてのメタノール40mLとを入れ、リービッヒ冷却管を、立てるように連結し、窒素ガスを導入しながらマグネチックスターラで反応液を攪拌して90°Cで1時間還流させることにより、ナノシリカの修飾反応を行った。

[0302] <不純物の除去>

上記反応終了後の反応液を、洗浄液としてメタノールおよびクロロホルムを用いて、実施例1と同様のPVDFフィルタでろ過した。

- [0303] その後、メタノールおよびクロロホルムを用いて、20000 rpmで、1時間、超遠心分離を行った。
- [0304] <乾燥>
その後、得られた沈殿物を、実施例1と同様にして、3時間、減圧乾燥することで、修飾ナノシリカを粉体として回収した。
- [0305] <分析>
得られた生成物を、実施例1同様、GC-Massを用いて20℃/分で昇温することにより、50～800℃間のイオン強度を測定した。得られたGCチャートを、図6に示す。
- [0306] 図6に示す分析結果から、実施例1～3と同様の400～600℃に大きなピークを確認でき、これは、ナノシリカ表面に結合固定された修飾剤に由来するピークであると判断できた。
- [0307] また、実施例1～3では見られない、昇温開始後2.5～7.5分における50～150℃に見られる大きなピークと、昇温開始後12.5～20分における250～400℃に見られる小さなピークとが確認できた。
- [0308] 50～150℃の大きなピークは、実施例1～3で見られた100℃以下のピークを含んでおり、これは、水やメタノール等の低沸点不純物を含むとともに、それ以外の低沸点成分を含んでいることを示している。
- [0309] 一方、250～400℃の小さなピークは、凝集した修飾ナノ粒子間に取り込まれた、未反応の（ナノシリカ表面に結合固定していない）修飾剤を示している。
- [0310] また、図6に示すGCチャートのピーク面積から導出した純度は51%であり、実施例1～3で得られた修飾ナノ粒子に比べて純度が明らかに低いことが確認された。
- [0311] [実施例4]
<修飾反応>
実施例1において、ナノ粒子を、一次粒子径が30nmの酸化チタン（TiO₂）30mgを使用し、修飾剤としてジメトキシジフェニルシラン11.

6 μL を使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、生成物（修飾ナノ粒子）として修飾チタニアを作製した。

[0312] <不純物の捕捉>

次いで、実施例 1 と同様に、修飾反応に用いたオートクレーブに、トラップ材として、直径 65 μm のシリカを 300 ng 添加し、再度密封して 40 $^{\circ}\text{C}$ 、7.3 MPa まで加熱加圧して液体 CO_2 を超臨界状態とし、0.5 時間反応させた。その後、常温常圧に戻した。

[0313] <不純物の除去>～<乾燥>

次いで、上記オートクレーブ内の反応生成物を、実施例 1 と同様にして P V D F フィルタでろ過した後、ろ液を、実施例 1 と同様にして減圧乾燥することで、修飾チタニアを粉体として回収した。

[0314] <分析>

得られた生成物を、実施例 1 と同様に G C - M a s s により分析した。これにより、未反応修飾剤は殆ど存在しないことが確認された。また、G C チャートのピーク面積から導出した生成物の純度は 97.0% であり、不純物成分が極めて少ない、非常に高純度な修飾チタニアが得られたことが判った。

[0315] <高屈折率ポリマー膜（光学部材）の作製>

その後、反応容器に、モノマーとしてのジビニルベンゼン 1.3 g と、重合開始剤としての A I B N (α, α' -アゾビスイソブチロニトリル) 0.026 g と、溶媒としての酢酸ブチル 0.1 L と、上記モノマーの 50 wt % の量の上記修飾チタニアとを仕込み、100 $^{\circ}\text{C}$ で 18 時間混合して重合することにより、ポリジビニルベンゼンおよび酢酸ブチルに上記修飾チタニアが分散されたコンポジットポリマーを作製した。

[0316] 次いで、このコンポジットポリマーを、シリコン基板上にスピンコートして、120 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間乾燥することにより、膜厚 5 μm のコンポジットポリマー薄膜を作製した。

[0317] 得られたコンポジットポリマー薄膜（膜厚：5 μm ）は、無色透明であり

、屈折率は1.83であった。従って、本実施例によれば、上記修飾ナノ粒子を用いることで、高屈折率を有するコンジットポリマーを得ることができることが判った。

[0318] [実施例5]

<修飾反応>

実施例4において、修飾剤としてアミノプロピルトリメトキシシラン11.6 μ Lを使用した以外は、実施例4と同様の操作を行って、生成物（修飾ナノ粒子）として修飾チタニアを作製した。

[0319] <不純物の捕捉>～<乾燥>

次いで、実施例4と同様にして<不純物の捕捉>、<不純物の除去>および<乾燥>を行って、修飾チタニアを粉体として回収した。

[0320] <分析>

得られた生成物を、実施例4と同様にGC-Massにより分析した。これにより、未反応修飾剤は殆ど存在しないことが確認された。また、GCチャートのピーク面積から導出した生成物の純度は95.4%であり、不純物成分が極めて少ない、非常に高純度な修飾チタニアが得られたことが判った。

[0321] <高屈折率ポリマー膜（光学部材）の作製>

その後、反応容器に、モノマーとしての塩化シアヌル1.88gおよび4,4'-ジアミノベンズアニリド2.27gと、上記モノマーの合計量の50wt%の量の上記修飾チタニアとを仕込み、90℃で12時間混合して重合することにより、塩化シアヌルと4,4'-ジアミノベンズアニリドとの共重合体に上記修飾チタニアが分散されたコンジットポリマーを作製した。

[0322] 次いで、このコンジットポリマーを、シリコン基板上にスピンコートして90℃で1時間乾燥することにより、膜厚5 μ mのコンジットポリマー薄膜を作製した。

[0323] 得られたコンジットポリマー薄膜（膜厚：5 μ m）は、無色透明であり

、屈折率は2.15であった。従って、本実施例によれば、上記修飾ナノ粒子を用いることで、高屈折率を有するコンポジットポリマーを得ることができることが判った。

[0324] [実施例6]

<修飾反応>

実施例1において、ナノ粒子を、一次粒子径が30nmの酸化アルミニウム(Al_2O_3)30mgを使用し、修飾剤としてジメトキシジフェニルシラン11.6 μ Lを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行って、生成物(修飾ナノ粒子)として修飾アルミナを作製した。

[0325] <不純物の捕捉>

次いで、実施例1と同様に、修飾反応に用いたオートクレーブに、トラップ材として、直径65 μ mのシリカを300ng添加し、再度密封して40 $^{\circ}$ C、7.3MPaまで加熱加圧して液体CO₂を超臨界状態とし、0.5時間反応させた。その後、常温常圧に戻した。

[0326] <不純物の除去>~<乾燥>

次いで、上記オートクレーブ内の反応生成物を、実施例1と同様にしてPVDFフィルタでろ過した後、実施例1と同様にして減圧乾燥することで、修飾アルミナを粉体として回収した。

[0327] <分析>

得られた生成物を、実施例1と同様にGC-Massにより分析した。これにより、未反応修飾剤は殆ど存在しないことが確認された。また、GCチャートのピーク面積から導出した生成物の純度は96.4%であり、不純物成分が極めて少ない、非常に高純度な修飾アルミナが得られたことが判った。

[0328] <高熱伝導性ポリマー片(熱伝部材)の作製>

その後、反応容器に、モノマーとしてのジビニルベンゼン1.3gと、重合開始剤としてのAIBN0.026gと、溶媒としての酢酸ブチル0.1Lと、上記モノマーの50wt%の量の上記修飾アルミナとを仕込み、10

0°Cで18時間混合して重合することにより、ポリジビルベンゼンに上記修飾チタニアが分散されたコンジットポリマーを作製した。

[0329] 次に、このコンジットポリマーを、シリコン基板上にスピコートして120°Cで2時間乾燥することにより、直径1cm、1mm厚の小片状のコンジットポリマー片を作製した。

[0330] 得られたコンジットポリマー片は、無色透明であり、熱伝導率は4.5 W/m・kであった。従って、本実施例によれば、上記修飾ナノ粒子を用いることで、高熱伝導率を有するコンジットポリマーを得ることができることが判った。

[0331] 本発明は上述した実施形態並びに実施例に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能である。すなわち、請求項や実施形態並びに各実施例に示した範囲で適宜変更した技術的手段を組み合わせ得られる実施形態および実施例についても本発明の技術的範囲に含まれる。

[0332] [実施例7]

熱重量分析および比表面積分析により被覆率を分析した。

[0333] <試料の修飾>

試料として平均粒径が200nmのシリカ微粒子を用い、修飾材としてOTSを用いた。2.5gのシリカ微粒子、50μlのOTS、および、100mlのキシレンを、ジムロー環流管を設置した200mlフラスコに仕込んだ。これを100°Cに加熱しながら攪拌することによって、シリカ微粒子の表面にOTSにより修飾した。

[0334] 修飾反応時間を、それぞれ0.1時間、0.5時間、1時間、3時間、5時間とすることによって、反応率の異なる5種類のOTS修飾シリカ微粒子を得た(図10の(a)参照)。ここで、修飾反応時間が0.1時間の試料を試料8a、0.5時間の試料を試料8b、1時間の試料を試料8c、3時間の試料を試料8d、そして、5時間の試料を試料8eと表記する。各試料について熱重量分析および比表面積分析した。

[0335] <熱重量分析>

熱重量分析をリガク社製Thermo plusによって行った。まず、試料8aを10.453g秤量して白金製のサンプル皿にとり、天秤にセットした後、N₂ガスを流しながら昇温速度20°C/分で700°Cまで加熱して、試料8aの質量変化を測定した。その結果、複数の質量変化箇所が検出され、それぞれの発生ガスを質量分析して、シリカ粒子に結合固定された成分の質量変化量を、修飾材の質量として測定した。

[0336] その結果、修飾材の質量は0.00115mgであった。同様に試料8b、試料8c、試料8d、および、試料8eについて被覆率分析を実行した結果を、図10の(a)に示す。

[0337] <比表面積分析>

熱重量分析後の試料を取り出し、Quantachrome製Autosorb-1-Cが備えるガラスセルにセットして比表面積分析した。まず、試料がセットされた試料室を20mmTorrまで減圧した後、ガラスセルの温度を200°Cに設定し、試料を2時間加熱乾燥した。ガラスセルの温度を室温に戻した後、ガラスセル内を減圧(20mmTorr)し、ガラスセルを液体窒素で77Kまで冷却した。その後、N₂ガスを試料室に導入し、相対圧を測定することにより吸着N₂量を測定した。吸着N₂量に基づいて算出した比表面積は153m²/gであった。

[0338] <被覆率の算出>

熱重量分析により得られた修飾材の質量を、OTSの分子量297で除算して修飾材の数を算出したところ、試料8aのシリカ粒子を修飾していたOTSの数は 0.0233×10^{20} 個であった。そして、シリカ粒子のSiOH濃度は、1個/25Å²であるから、比表面積分析により得られたシリカ粒子の比表面積153m²/gには、 6.12×10^{20} 個の反応サイトが存在していた。このように算出されたシリカ粒子の反応サイト数とOTSの数との比により被覆率を算出したところ、試料8aの被覆率は0.38%であった(図10の(a)参照)。

[0339] 同様に試料8b、試料8c、試料8d、および、試料8eについて被覆率

分析を実行した結果を、図10の(a)に示す。また、試料8a~試料8eの各試料における被覆率を、修飾反応時間に対してプロットした図を図10の(b)に示す。

[0340] [比較例2]

上記実施例によって得られた被覆率と比較するために、比表面積分析のみにより、修飾材による試料8の被覆率を求めた。具体的には、未修飾試料について比表面積分析を実行することによって、未修飾試料の比表面積を得た。次に、修飾材により修飾した試料について比表面積分析を実行することによって、修飾後試料における修飾されていない領域（非修飾領域）の比表面積を得た。

[0341] そして、未修飾試料の比表面積から、修飾後試料における非修飾領域の比表面積を引くことによって、修飾後試料における修飾されている領域（修飾領域）の比表面積を算出した（図11の(a)における修飾時比表面積）。最後に、修飾領域の比表面積を、未修飾試料の比表面積で除算することによって修飾後試料における被覆率を算出した。

[0342] 実施例と同じく修飾反応時間が0.1時間、0.5時間、1時間、3時間、5時間である5つの試料における修飾時の比表面積および被覆率を、図11の(a)に示す。また、各試料の被覆率を修飾反応時間に対してプロットした図を、図11の(b)に示す。

[0343] 図10および11に示すように、比較例2によって得られた被覆率と、実施例7によって得られた被覆率とを比較すると、比較例2の方が高い被覆率を示した。また、実施例7では、反応時間が1時間以下の領域と、1時間以上の領域とにおいて、被覆率の増加率が異なることを検出した。一方、比較例2では、反応時間が1時間以下の領域において急激に被覆率が上昇し、1時間以上の領域では被覆率が飽和していることを示す結果を得た。これらの結果より、実施例7の方が比較例2より被覆率を高精度に分析できることを確認した。

[0344] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した

範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

[0345] [まとめ]

本発明の態様1にかかる修飾微粒子の精製方法は、表面修飾剤が結合固定された、一次粒子径が100nm未満の微粒子と、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物とを含む溶媒を、超臨界状態で、上記微粒子よりも大きなトラップ材と接触させて、上記溶媒中に含まれる、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物を上記トラップ材でトラップして除去する。

[0346] 一次粒子径が100nm未満の微粒子は、ろ過や遠心分離が困難である。このため、不純物が極めて少ない修飾微粒子を得るためには、精製プロセスが重大な要素となる。

[0347] このような微粒子は、通常凝集しており、通常の溶媒中で上記微粒子と修飾剤とを反応させると、上記微粒子の凝集は殆ど解けることなく、上記微粒子が凝集した状態が維持される。このため、この場合、表面が修飾された微粒子の凝集体の空隙に、未反応修飾剤や副生成物や溶媒等の不純物が取り込まれてしまう。

[0348] 一方、超臨界状態で修飾反応させると、上記微粒子が凝集して二次粒子あるいは、三次粒子等を形成していたとしても、超臨界流体および修飾剤が、二次粒子あるいは、三次粒子等を形成している凝集した微粒子間に浸透する。この結果、一次粒子である各微粒子と修飾剤とが反応し、修飾剤が、各微粒子の表面に結合固定されることで修飾微粒子となる。この結果、修飾微粒子は一次粒子として互いに分散し、その周囲に、未反応修飾剤や副生成物等の不純物が存在するという状態になる。

[0349] しかしながら、精製時に超臨界状態を使用しないと再凝集は避けられず、修飾微粒子が再凝集して二次粒子あるいは、三次粒子等を形成する際に、不純物、つまり、上記修飾微粒子の周囲に存在する、上記微粒子の表面に結合固定されていない、未反応修飾剤や副精製物等の化合物を取り込んで凝集す

る。

[0350] しかしながら、上述したように、凝集した微粒子間に取り込まれた不純物をろ過や遠心分離で除去することは困難であり、この場合、凝集した微粒子間に不純物を多量に含む修飾微粒子が製造されてしまう。

[0351] このため、このように不純物を多量に含んだ修飾微粒子がポリマー等にコンポジットされると、不純物成分が溶出し、(a) 可塑剤となる、(b) 溶出した不純物成分が未反応モノマーや添加剤と反応して不要物質や気泡を発生させる、(c) 耐久性低下につながる、(d) 特性が変化する、等の悪影響を及ぼす。

[0352] しかしながら、上記の方法によれば、上記溶媒を超臨界状態として、上記微粒子よりも大きなトラップ材と接触させることで、修飾微粒子が、一次粒子、もしくは、それに近い状態として分散された状態のまま、上記トラップ材に、不純物をトラップして除去することができる。

[0353] したがって、上記の方法によれば、単分散し、かつ不純物が極めて少ない修飾微粒子を得ることができる。

[0354] したがって、該修飾微粒子をポリマー等にコンポジットした場合、上記(a)～(d)に示したような、不純物を多く含む修飾微粒子をポリマー等にコンポジットした場合に見られる悪影響を受けない。

[0355] 本発明の態様2にかかる修飾微粒子の精製方法は、上記態様1において、表面修飾剤が結合固定された、一次粒子径が100nm未満の微粒子と、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物とを含む溶媒に上記トラップ材を混入し、上記溶媒を超臨界状態として、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物をトラップする工程と、上記溶媒から、上記トラップ材を除去する工程とを含んでもよい。

[0356] 上記の方法によれば、上記したように溶媒を超臨界状態としてトラップ材を添加することで、修飾微粒子が一次粒子として分散された状態、もしくは、それに近い状態のまま、上記トラップ材に、上記不純物をトラップすることができる。

- [0357] したがって、上記トラップ材に不純物をトラップした後、このトラップ材を除去すれば、単分散し、かつ不純物が極めて少ない修飾微粒子を得ることができる。
- [0358] 本発明の態様3にかかる修飾微粒子の精製方法は、上記態様2において、上記トラップ材の除去は、ろ過により行うことができる。上述したように、上記トラップ材は、上記微粒子よりも大きく、ろ過により容易に除去することができる。
- [0359] 本発明の態様4にかかる修飾微粒子の精製方法は、上記態様1において、表面修飾剤が結合固定された、一次粒子径が100nm未満の微粒子と、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物とを含む、超臨界状態の溶媒を、上記トラップ材を収容した収容容器内を通過させることで、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物をトラップして除去する方法であってもよい。
- [0360] これにより、別途溶媒からトラップ材を除去することなく、上記溶媒中に含まれる不純物を、上記トラップ材でトラップして除去することができる。すなわち、上記不純物のトラップと上記不純物の溶媒からの除去とを同時に行うことができる。
- [0361] 本発明の態様5にかかる修飾微粒子の精製方法は、上記態様1～4において、上記トラップ材は、上記微粒子よりも大きな径を有する、表面が親水性の粒子であることが好ましい。
- [0362] 本発明の態様6にかかる修飾微粒子の精製方法は、上記態様1～5において、上記トラップ材としては、例えば、シリカやアルミナが挙げられる。
- [0363] シリカやアルミナは、大きな比表面積を有し、吸着能に優れるとともに、耐熱性および耐水性を併せ持っており、修飾剤として使用されると想定できる修飾可能官能基を有する多くの有機化合物を吸着することができることから、トラップ材として好適である。
- [0364] 本発明の態様7にかかる修飾微粒子の精製方法は、上記態様1～6において、上記トラップ材は、上記微粒子と同じ材料からなることが好ましい。

- [0365] 超臨界流体中で、上記微粒子と同じ材料からなるトラップ材を、上記溶媒中に含まれる未反応修飾剤と接触させることで、上記トラップ材の表面に、未反応修飾剤を結合固定させてトラップすることができる。
- [0366] 本発明の態様 8 にかかる修飾微粒子の精製方法は、上記態様 2 において、上記トラップ材は繊維状であり、上記トラップ材の除去は、上記溶媒から上記トラップ材を取り出すことで行われてもよい。
- [0367] 本発明の態様 9 にかかる修飾微粒子の精製方法は、上記態様 8 において、上記トラップ材としては、例えばガラスウールが挙げられる。
- [0368] このようにトラップ材が繊維状に形成されており、表面積が増大していることで、上記不純物を、繊維の網目に容易にトラップすることができる。
- [0369] また、ろ過しなくても、上記トラップ材を、上記溶媒から容易に取り出すことができる。
- [0370] 本発明の態様 10 にかかる修飾微粒子の精製方法は、上記態様 1～9 において、上記上記溶媒中に含まれる、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物を上記トラップ材でトラップして除去した後、表面修飾剤が結合固定された上記微粒子を減圧下で乾燥する工程を含むことが好ましい。
- [0371] 上記の方法によれば、上記修飾微粒子を効率良く乾燥することができるとともに、上記修飾微粒子を、粉体状の修飾微粒子として回収することができる。
- [0372] 本発明の態様 11 にかかる修飾微粒子の精製方法は、上記態様 10 において、上記乾燥は、加熱乾燥であることが好ましい。
- [0373] このように加熱しながら上記修飾ナノ粒子の乾燥を行うことで、低沸点不純物を除去することができ、さらに不純物が少ない、高純度の修飾ナノ粒子を得ることができる。
- [0374] 本発明の態様 12 にかかる修飾微粒子の精製方法は、上記態様 1～11 において、超臨界流体として用いられる上記溶媒は、液体二酸化炭素、メタノール、エタノール、アセトン、水からなる群より選ばれる何れか一種の溶媒であることが、温度および圧力の点で扱い易いことから好ましい。そのなか

でも、種々の物質に対する溶解性が高いこと、および、比較的低温・低圧力で扱えることから、二酸化炭素もしくはメタノールが好適に用いられる。修飾剤の極性が高い場合には、メタノールが適している。

[0375] また、これら超臨界流体中に少量の他の有機溶媒を添加しておくことも好適である。超臨界流体中に少量の他の有機溶媒（すなわち、超臨界状態ではない有機溶媒）を添加しておくことで、溶質の溶解性を向上させることが知られており（エントレナー効果）、その結果として、修飾反応が促進されると期待される。

[0376] 本発明の態様13にかかる修飾微粒子の製造方法は、上記の課題を解決するために、超臨界状態の溶媒中で、一次粒子径が100nm未満の微粒子と表面修飾剤とを接触させて上記微粒子の表面に上記表面修飾剤を結合固定する修飾反応工程と、表面修飾剤が結合固定された、一次粒子径が100nm未満の微粒子と、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物とを含む上記溶媒を、超臨界状態で、上記微粒子よりも大きなトラップ材と接触させて、上記溶媒中に含まれる、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物を上記トラップ材でトラップして除去する精製工程とを含む。

[0377] 修飾反応プロセスに超臨界流体を使用する場合、上記微粒子が凝集して二次粒子あるいは、三次粒子等を形成していたとしても、超臨界流体および修飾剤が、凝集した上記微粒子間に浸透して各微粒子の表面に結合固定される。得られた修飾微粒子は一次粒子として互いに分散し、その周囲に、未反応修飾剤や副生成物等の不純物が存在するという状態になる。そこで、この状態で、トラップ材を共存させると、未反応修飾剤等の不純物を、系から効率良く除去することができる。

[0378] このため、上記の方法によれば、不純物が極めて少なく、微粒子表面の修飾剤の被覆率が高い修飾微粒子を得ることができる。

[0379] また、微粒子表面の修飾剤の被覆率が高いと、分散性が向上するので凝集し難くなり、その結果として、より一層、不純物を取り込み難くなる。

[0380] また、分散性が高いということは、修飾微粒子を例えばポリマー等にコン

ポジットするときの充填率を向上することに繋がる。

- [0381] 本発明の態様 1 4 にかかる修飾微粒子の製造方法は、上記態様 1 3 において、上記修飾反応工程後に、上記溶媒を常温常圧に戻す工程をさらに含み、上記精製工程は、常温常圧に戻した上記溶媒に上記トラップ材を混入した後、再度上記溶媒を超臨界状態として、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物をトラップする工程と、上記溶媒から、上記トラップ材を除去する工程とを含んでいてもよい。
- [0382] 上記の方法によれば、上記したように溶媒を超臨界状態としてトラップ材を添加することで、修飾微粒子が、一次粒子、もしくは、それに近い状態として分散された状態のまま、上記トラップ材に、上記不純物をトラップすることができる。
- [0383] したがって、上記トラップ材に不純物をトラップした後、このトラップ材を除去すれば、単分散し、かつ不純物が極めて少ない修飾微粒子を得ることができる。
- [0384] 本発明の態様 1 4 にかかる修飾微粒子の製造方法は、上記態様 1 3 において、上記精製工程では、表面修飾剤が結合固定された、一次粒子径が 1 0 0 n m 未満の微粒子と、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物とを含む、超臨界状態の上記溶媒を、修飾反応に用いた反応容器に連結された、上記トラップ材を収容した収容容器内を、上記修飾反応工程後に常温常圧に戻すことなく超臨界状態のまま通過させることで、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物をトラップして除去する方法であってもよい。
- [0385] 上記の方法によれば、別途溶媒からトラップ材を除去することなく、上記溶媒中に含まれる不純物を、上記トラップ材でトラップして除去することができる。すなわち、上記不純物のトラップと上記不純物の溶媒からの除去とを同時に行うことができる。
- [0386] 本発明の態様 1 6 にかかる修飾微粒子は、一次粒子径が 1 0 0 n m 未満の微粒子の表面に表面修飾剤が結合固定された修飾微粒子であって、熱分解型ガスクロマトグラフィ質量分析法で測定した不純物成分比が 3 0 % 未満であ

る。

- [0387] 本発明の態様 17 にかかる修飾微粒子は、上記態様 16 において、上記不純物成分比が 10%未満であることが好ましい。
- [0388] 本発明によれば、上述したように、凝集した微粒子内の不純物を取り除くことができるので、一次粒子径が 100 nm 未満でありながら、不純物成分が極めて少ない修飾微粒子を提供することができる。
- [0389] 本発明の態様 18 にかかる機能性材料は、上記態様 16 または 17 にかかる修飾微粒子を含み、固体状または液体状である。
- [0390] 本発明の態様 19 にかかる機能性材料は、上記態様 18 において、ポリマーに上記修飾微粒子を分散させてなることが好ましい。
- [0391] 本発明の態様 20 にかかる光学部材は、上記態様 18 または 19 にかかる上記機能性材料からなる。
- [0392] 本発明の態様 21 にかかる熱伝部材は、上記態様 18 または 19 にかかる上記機能性材料からなる。
- [0393] 不純物を多量に含んだ修飾微粒子がポリマー等のベース物質にコンポジットされると、不純物成分が溶出し、前述したように、(a) ~ (d) に示すような悪影響を及ぼす。
- [0394] しかしながら、上記の各構成によれば、不純物成分が極めて少ない修飾微粒子を用いるので、このような悪影響を受けるおそれがない。
- [0395] また、修飾微粒子とポリマー等のベース物質との親和性がより高くなるのは、界面の面積が大きくなる方向、つまり、粒子径が小さくなる方向となる。従って、ベース物質により多くの微粒子を分散させるためには、粒子径を小さくすることが好適となる。
- [0396] 上記の各構成によれば、上記機能性材料に、より多くの修飾微粒子を含有させて分散させることができるので、従来の性能を超えた高い性能を有する、機能性材料、光学部材、熱伝部材等の物品を提供することができる。
- [0397] 本発明の態様 22 にかかる被覆率分析装置は、修飾材により修飾された試料の表面において、当該修飾材に修飾された領域の比率を表す被覆率を分析

する被覆率分析装置であって、上記修飾材により修飾された状態の上記試料を熱重量分析し、当該試料の表面を修飾している修飾材の質量を測定する熱重量分析手段と、上記修飾材により修飾されていない状態の上記試料を比表面積分析し、当該試料の表面の比表面積を測定する比表面積分析手段と、上記熱重量分析手段が測定した上記修飾材の質量と、上記比表面積分析手段が測定した上記試料の比表面積とに基づいて、上記被覆率を算出する制御手段とを備えている。

[0398] 上記の構成によれば、修飾材により修飾された状態の試料（以下において、修飾後試料とも表現する）に対して、熱重量分析を実行することによって、試料を修飾している修飾材の質量を測定する。このように、修飾材の質量を直接測定するために、修飾材の質量が精度よく得られる。

[0399] また、修飾材により修飾されていない状態の試料（以下において、未修飾試料とも表現する）の比表面積を測定する。このように、未修飾試料を比表面積分析するので、試料の比表面積が精度よく得られる。

[0400] そして、熱重量分析により得られた修飾材の質量と、比表面積分析により得られた未修飾試料の比表面積とに基づいて、修飾材による試料の被覆率を算出する。

[0401] このように、本発明の一態様にかかる被覆率分析装置および被覆率分析方法によれば、精度よく得られた修飾材の質量と未修飾試料の比表面積とに基づいて、修飾材による試料の被覆率を算出するので、高精度の被覆率を算出することができる。また、本発明の一態様にかかる被覆率分析装置によれば、1つの分析装置内で熱重量分析と比表面積分析の両方を行うことができるので、被覆率の算出プロセスを簡略化することができる。

[0402] 本発明の態様23にかかる被覆率分析装置は、上記態様22において、上記制御手段は、上記熱重量分析手段に上記修飾材の質量を測定させた後に、上記比表面積分析手段に上記試料の比表面積を測定させることが好ましい。

[0403] 上記の構成によれば、熱重量分析により修飾後試料を用いて修飾材の質量を測定させた後に、比表面積分析により未修飾試料の比表面積を測定する。

熱重量分析を実行する際には、修飾後試料を高温加熱する。このため、高温加熱により修飾材、および、その他の付着物が脱離し、熱重量分析後の試料はこれらが除去された清浄な表面を有している。そして、この清浄な試料に対して比表面積分析する。

[0404] すなわち、本発明によれば、比表面積分析のために、試料表面を清浄にする処理を別途必要とすることなく、表面が清浄な試料を得ることができる。

[0405] また、通常の比表面積分析では、分析対象となる試料を乾燥および脱ガスする事前プロセスが必須である。しかし、本発明によれば、比表面積分析を実行する前に熱重量分析を実行する。したがって、比表面積分析の対象となる試料は、熱重量分析により高温加熱されている。その結果、比表面積分析する前に、試料を乾燥および脱ガスする前処理が不要になる。このことにより、被覆率分析に要する時間を大幅に短縮可能である。また、被覆率分析の所要時間を短縮可能であるということに伴って、コスト削減も可能である。本発明の一態様にかかる被覆率分析方法も、同様の効果を奏する。

[0406] また、本発明の一態様にかかる被覆率分析装置は、1つの分析装置内で熱重量分析と比表面積分析の両方を行うことができるので、熱重量分析後の表面が清浄な試料を大気に曝露することなく比表面積分析を実行することが可能である。したがって、修飾材によって修飾されていない試料の比表面積を精度よく分析可能であり、ひいては、被覆率をさらに精度よく分析可能である。

[0407] 本発明の態様24にかかる被覆率分析装置は、上記態様22または23において、上記熱重量分析手段により熱重量を測定するとき、および、上記比表面積分析手段により比表面積を測定するときに、上記試料を保持する試料保持部をさらに備え、上記試料保持部は、上記比表面積分析手段により上記試料の比表面積を測定するときに、上記試料を冷却する冷却手段を備えていることが好ましい。

[0408] 上記の構成によれば、試料の熱重量を測定するとき、および、比表面積を測定するときのいずれの場合でも、試料保持部が試料を保持する。試料保持

部が備える冷却手段は、比表面積を測定するときに、試料保持部を介して試料を冷却する。したがって、比表面積分析手段が試料表面にガスを吸着させて比表面積する際に、試料を十分に冷却することが可能である。

[0409] また、本発明の一態様にかかる被覆率分析装置によれば、試料保持部に保持した状態のまま、すなわち試料を試料保持部から移動することなく、熱重量分析および比表面積分析の2つの分析を実行可能である。これにより、分析プロセスを簡略化することができる。また、分析中の試料を移動させる必要がないことによって、試料を大気にさらすことなく熱重量分析および比表面積分析を実行可能である。これにより、被覆率を分析する際の精度をさらに向上させることができる。

[0410] 本発明の態様25にかかる被覆率分析装置は、上記態様22～24において、上記熱重量分析手段は、上記修飾材により修飾された試料を熱重量分析して、当該試料から脱離する成分の質量を測定する熱重量分析部と、上記試料から脱離する成分を質量分析して、上記熱重量分析部が測定した質量から上記修飾材の質量を抽出する質量分析部とを備えていることが好ましい。

[0411] 上記の構成によれば、本発明の一態様にかかる被覆率分析装置は、熱重量分析手段の熱重量分析部により修飾後試料を熱重量分析し、当該試料から脱離する成分の質量を測定する。また、熱重量分析手段の質量分析部において、上記試料から脱離する成分を質量分析して、熱重量分析部が測定した質量から修飾材の質量を抽出する。

[0412] 熱重量分析においては、修飾後試料から脱離した成分の質量が得られるが、この質量には、修飾後試料に付着していた修飾材以外の成分の質量も含まれている可能性がある。本発明の一態様にかかる被覆率分析装置によれば、熱重量分析手段に熱重量分析部による熱重量分析と質量分析部による質量分析とを併せて実行させるので、修飾材の質量のみを精度よく抽出することが可能である。したがって、精度よく得られた修飾材の質量に基づいて、より精度よく被覆率を算出可能である。

[0413] 本発明の態様26にかかる被覆率分析方法は、修飾材により修飾された試

料の表面において、当該修飾材に修飾された領域の比率を表す被覆率を分析する被覆率分析方法であって、上記修飾材により修飾された状態の上記試料を熱重量分析し、当該試料の表面を修飾している修飾材の質量を測定する熱重量分析工程と、上記修飾材により修飾されていない状態の上記試料を比表面積分析し、当該試料の表面の比表面積を測定する比表面積分析工程と、上記熱重量分析手段が測定した上記修飾材の質量と、上記比表面積分析手段が測定した上記試料の比表面積とに基づいて、上記被覆率を算出する算出工程とを備えている。

[0414] 本発明において、被覆率は、修飾材により修飾された試料の表面において、修飾材により修飾されていない領域に対する、修飾材により修飾された領域の比率を表している。

[0415] 上記の構成によれば、本発明の態様 2 2 にかかる被覆率分析装置と同様の効果を奏する。

[0416] 本発明の態様 2 7 にかかる被覆率分析方法は、上記態様 2 6 において、上記熱重量分析工程の後に、上記比表面積導出工程を実行することが好ましい。

[0417] 上記の構成によれば、本発明の態様 2 3 にかかる被覆率分析装置と同様の効果を奏する。

産業上の利用可能性

[0418] 本発明の方法で得られた修飾微粒子は、不純物成分が極めて少なく、光学部材や熱伝部材の材料等の機能性材料として好適に用いることができる。また、本発明は、母材の表面に修飾されている修飾物質の被覆率を導出する被覆率分析装置および被覆率分析方法として好適に用いることができる。

符号の説明

- [0419]
- 1 酸素ガスバルブ
 - 2 窒素ガスバルブ
 - 3 ヘリウムガスバルブ
 - 4 減圧バルブ

- 5 液体窒素バルブ（冷却手段）
- 6 バルブ
- 7 炉
- 8 試料
- 9 試料保持部
- 10 密閉機構
- 11 熱重量分析部
- 12 システム制御部（制御手段）
- 13 ガスクロマトグラフ
- 14 質量分析部
- 15 比表面積分析部（比表面積分析手段）
- 20 被覆率分析装置

請求の範囲

- [請求項1] 表面修飾剤が結合固定された、一次粒子径が100nm未満の微粒子と、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物とを含む溶媒を、超臨界状態で、上記微粒子よりも大きなトラップ材と接触させて、上記溶媒中に含まれる、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物を上記トラップ材でトラップして除去することを特徴とする修飾微粒子の精製方法。
- [請求項2] 表面修飾剤が結合固定された、一次粒子径が100nm未満の微粒子と、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物とを含む溶媒に上記トラップ材を混入し、上記溶媒を超臨界状態として、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物をトラップする工程と、
上記溶媒から、上記トラップ材を除去する工程とを含むことを特徴とする請求項1記載の修飾微粒子の精製方法。
- [請求項3] 上記トラップ材の除去が、ろ過により行われることを特徴とする請求項2記載の修飾微粒子の精製方法。
- [請求項4] 表面修飾剤が結合固定された、一次粒子径が100nm未満の微粒子と、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物とを含む、超臨界状態の溶媒を、上記トラップ材を収容した収容容器内を通過させることで、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物をトラップして除去することを特徴とする請求項1記載の修飾微粒子の精製方法。
- [請求項5] 上記トラップ材は、上記微粒子よりも大きな径を有する、表面が親水性の粒子であることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の修飾微粒子の精製方法。
- [請求項6] 上記トラップ材は、シリカまたはアルミナからなることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の修飾微粒子の精製方法。
- [請求項7] 上記トラップ材は、上記微粒子と同じ材料からなることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載の修飾微粒子の精製方法。

- [請求項8] 上記トラップ材が繊維状であり、上記トラップ材の除去は、上記溶媒から上記トラップ材を取り出すことで行われることを特徴とする請求項2記載の修飾微粒子の精製方法。
- [請求項9] 上記トラップ材がガラスウールであることを特徴とする請求項8記載の修飾微粒子の精製方法。
- [請求項10] 上記溶媒中に含まれる、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物を上記トラップ材でトラップして除去した後、表面修飾剤が結合固定された上記微粒子を減圧下で乾燥する工程を含むことを特徴とする請求項1～9の何れか1項に記載の修飾微粒子の精製方法。
- [請求項11] 上記乾燥が加熱乾燥であることを特徴とする請求項10記載の修飾微粒子の精製方法。
- [請求項12] 上記溶媒が、液体二酸化炭素、メタノール、エタノール、アセトン、水からなる群より選ばれる何れか一種の溶媒であることを特徴とする請求項1～11の何れか1項に記載の修飾微粒子の精製方法。
- [請求項13] 超臨界状態の溶媒中で、一次粒子径が100nm未満の微粒子と表面修飾剤とを接触させて上記微粒子の表面に上記表面修飾剤を結合固定する修飾反応工程と、
表面修飾剤が結合固定された、一次粒子径が100nm未満の微粒子と、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物とを含む上記溶媒を、超臨界状態で、上記微粒子よりも大きなトラップ材と接触させて、上記溶媒中に含まれる、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物を上記トラップ材でトラップして除去する精製工程とを含むことを特徴とする修飾微粒子の製造方法。
- [請求項14] 上記修飾反応工程後に、上記溶媒を常温常圧に戻す工程をさらに含み、
上記精製工程は、常温常圧に戻した上記溶媒に上記トラップ材を混入した後、再度上記溶媒を超臨界状態として、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物をトラップする工程と、

上記溶媒から、上記トラップ材を除去する工程とを含むことを特徴とする請求項13記載の修飾微粒子の製造方法。

[請求項15] 上記精製工程では、表面修飾剤が結合固定された、一次粒子径が100nm未満の微粒子と、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物とを含む、超臨界状態の上記溶媒を、修飾反応に用いた反応容器に連結された、上記トラップ材を収容した収容容器内を、上記修飾反応工程後に常温常圧に戻すことなく超臨界状態のまま通過させることで、上記微粒子の表面に結合固定されていない化合物をトラップして除去することを特徴とする請求項13記載の修飾微粒子の製造方法。

[請求項16] 一次粒子径が100nm未満の微粒子の表面に表面修飾剤が結合固定された修飾微粒子であって、

熱分解型ガスクロマトグラフィ質量分析法で測定した不純物成分比が30%未満であることを特徴とする修飾微粒子。

[請求項17] 上記不純物成分比が10%未満であることを特徴とする請求項16記載の修飾微粒子。

[請求項18] 請求項16または17記載の修飾微粒子を含み、固体状または液体状であることを特徴とする機能性材料。

[請求項19] ポリマーに上記修飾微粒子を分散させてなることを特徴とする請求項18記載の機能性材料。

[請求項20] 請求項18または19記載の機能性材料からなることを特徴とする光学部材。

[請求項21] 請求項18または19記載の機能性材料からなることを特徴とする熱伝部材。

[請求項22] 修飾材により修飾された試料の表面において、当該修飾材に修飾された領域の比率を表す被覆率を分析する被覆率分析装置であって、

上記修飾材により修飾された状態の上記試料を熱重量分析し、当該試料の表面を修飾している修飾材の質量を測定する熱重量分析手段と

、
上記修飾材により修飾されていない状態の上記試料を比表面積分析し、当該試料の表面の比表面積を測定する比表面積分析手段と、

上記熱重量分析手段が測定した上記修飾材の質量と、上記比表面積分析手段が測定した上記試料の比表面積とに基づいて、上記被覆率を算出する制御手段とを備えていることを特徴とする被覆率分析装置。

[請求項23] 上記制御手段は、上記熱重量分析手段に上記修飾材の質量を測定させた後に、上記比表面積分析手段に上記試料の比表面積を測定させることを特徴とする請求項22に記載の被覆率分析装置。

[請求項24] 上記熱重量分析手段により熱重量を測定するとき、および、上記比表面積分析手段により比表面積を測定するときに、上記試料を保持する試料保持部をさらに備え、

上記試料保持部は、上記比表面積分析手段により上記試料の比表面積を測定するときに、上記試料を冷却する冷却手段を備えていることを特徴とする請求項22または23に記載の被覆率分析装置。

[請求項25] 上記熱重量分析手段は、

上記修飾材により修飾された試料を熱重量分析して、当該試料から脱離する成分の質量を測定する熱重量分析部と、

上記試料から脱離する成分を質量分析して、上記熱重量分析部が測定した質量から上記修飾材の質量を抽出する質量分析部とを備えていることを特徴とする請求項22～24の何れか1項に記載の被覆率分析装置。

[請求項26] 修飾材により修飾された試料の表面において、当該修飾材に修飾された領域の比率を表す被覆率を分析する被覆率分析方法であって、

上記修飾材により修飾された状態の上記試料を熱重量分析し、当該試料の表面を修飾している修飾材の質量を測定する熱重量分析工程と、

、

上記修飾材により修飾されていない状態の上記試料を比表面積分析

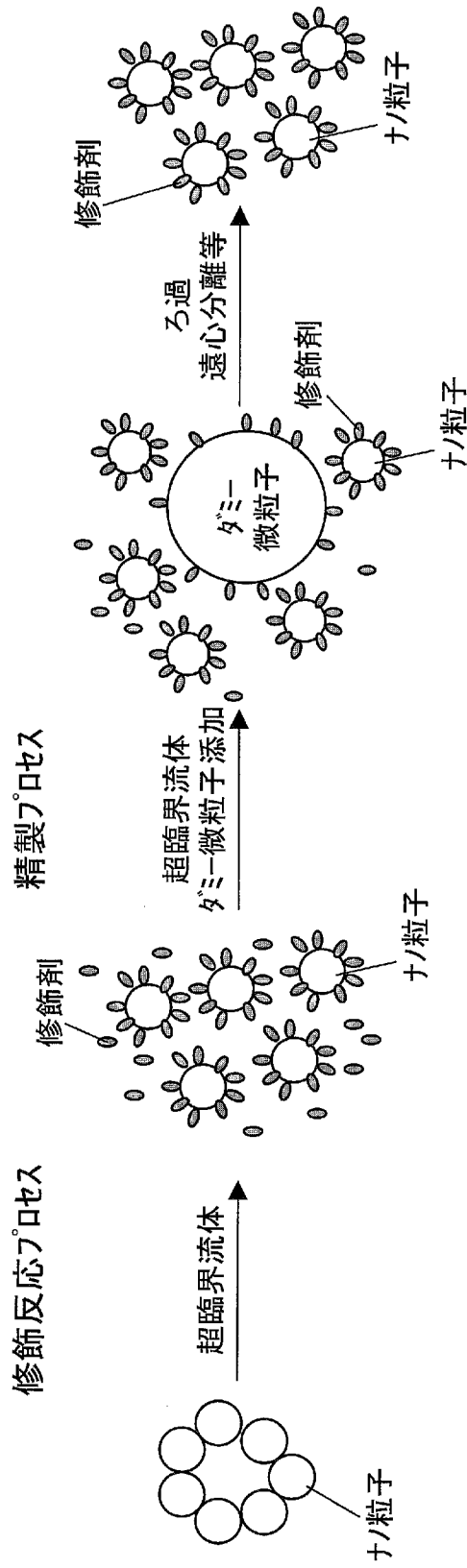
し、当該試料の表面の比表面積を測定する比表面積分析工程と、

上記熱重量分析工程が測定した上記修飾材の質量と、上記比表面積分析工程が測定した上記試料の比表面積とに基づいて、上記被覆率を算出する算出工程とを備えていることを特徴とする被覆率分析方法。

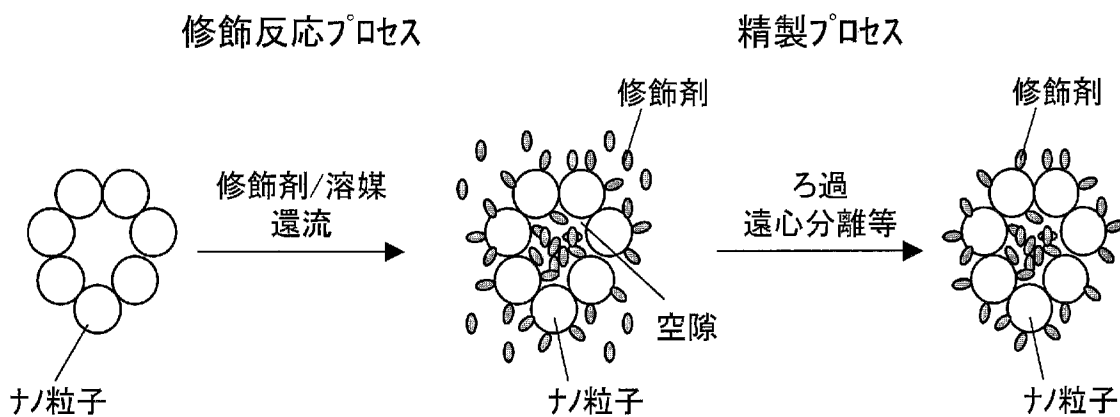
[請求項27]

上記熱重量分析工程の後に、上記比表面積分析工程を実行することを特徴とする請求項26に記載の被覆率分析方法。

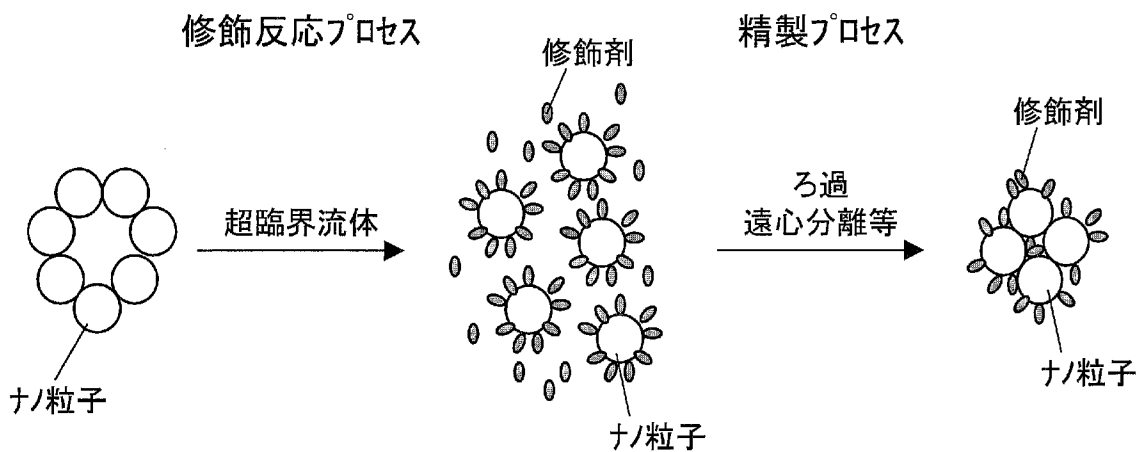
[図1]



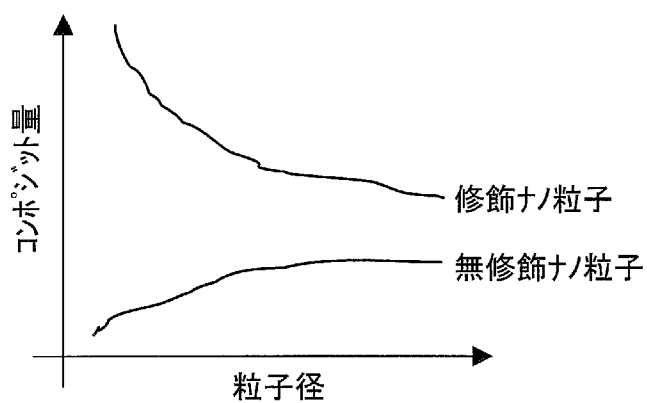
[図2]



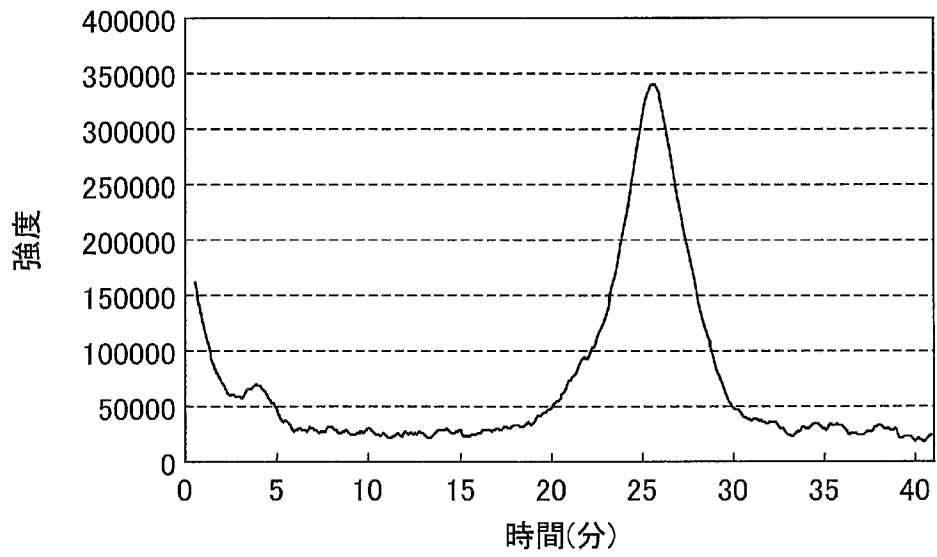
[図3]



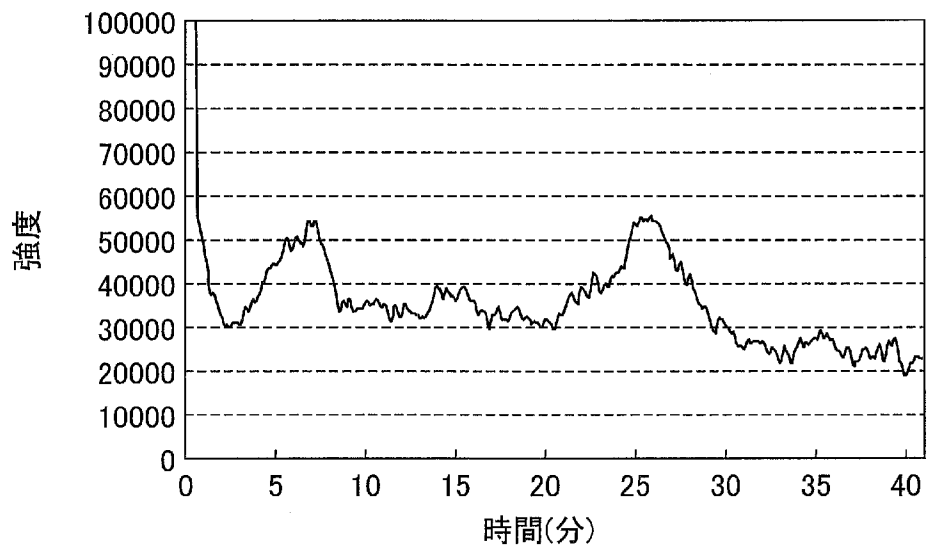
[図4]



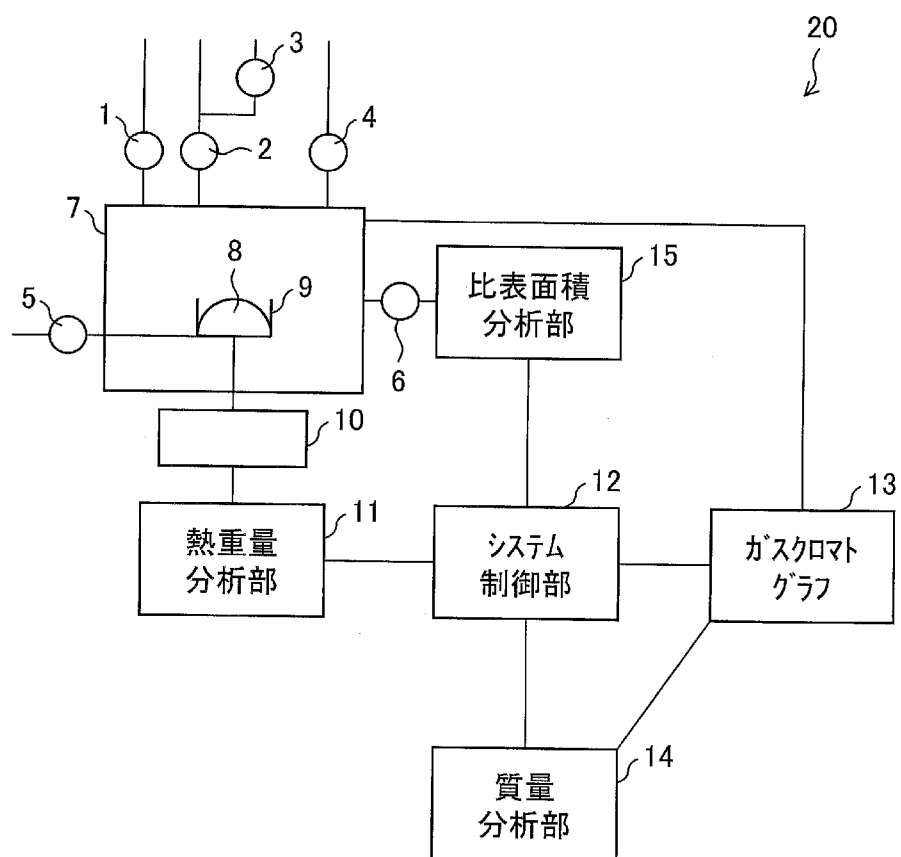
[図5]



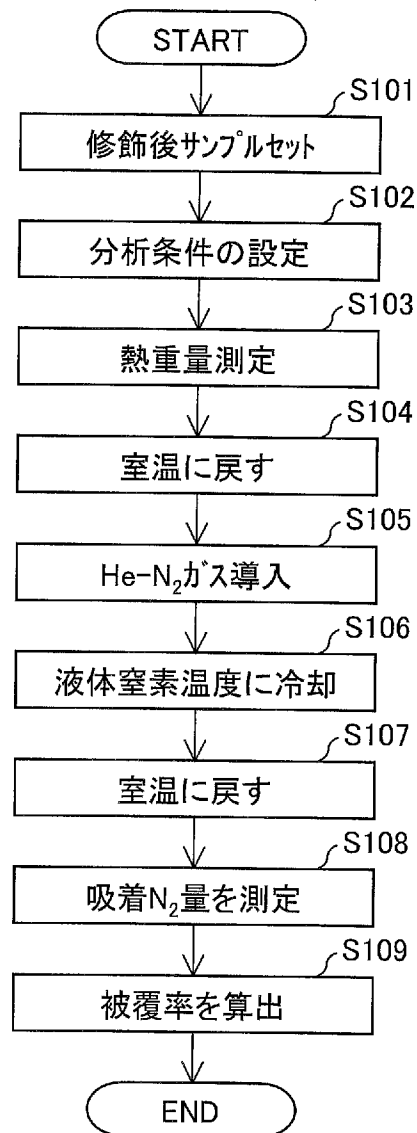
[図6]



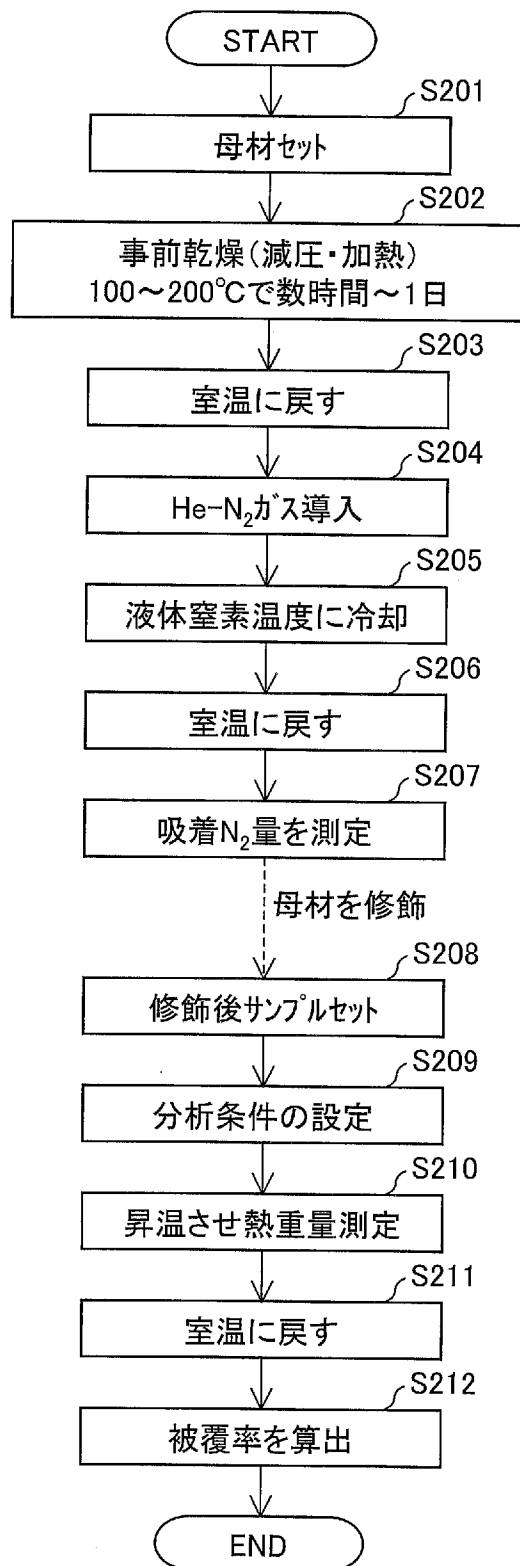
[図7]



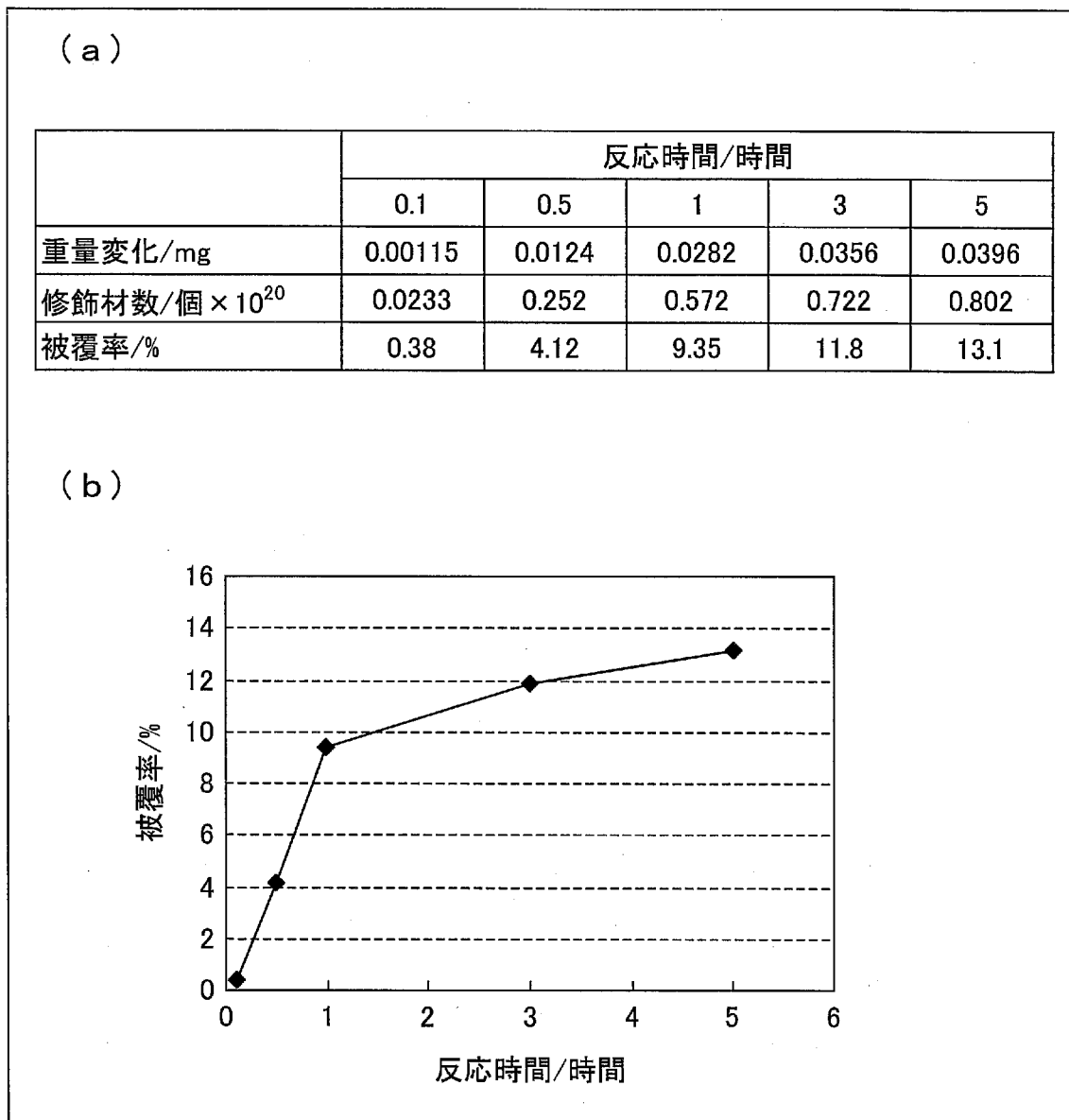
[図8]



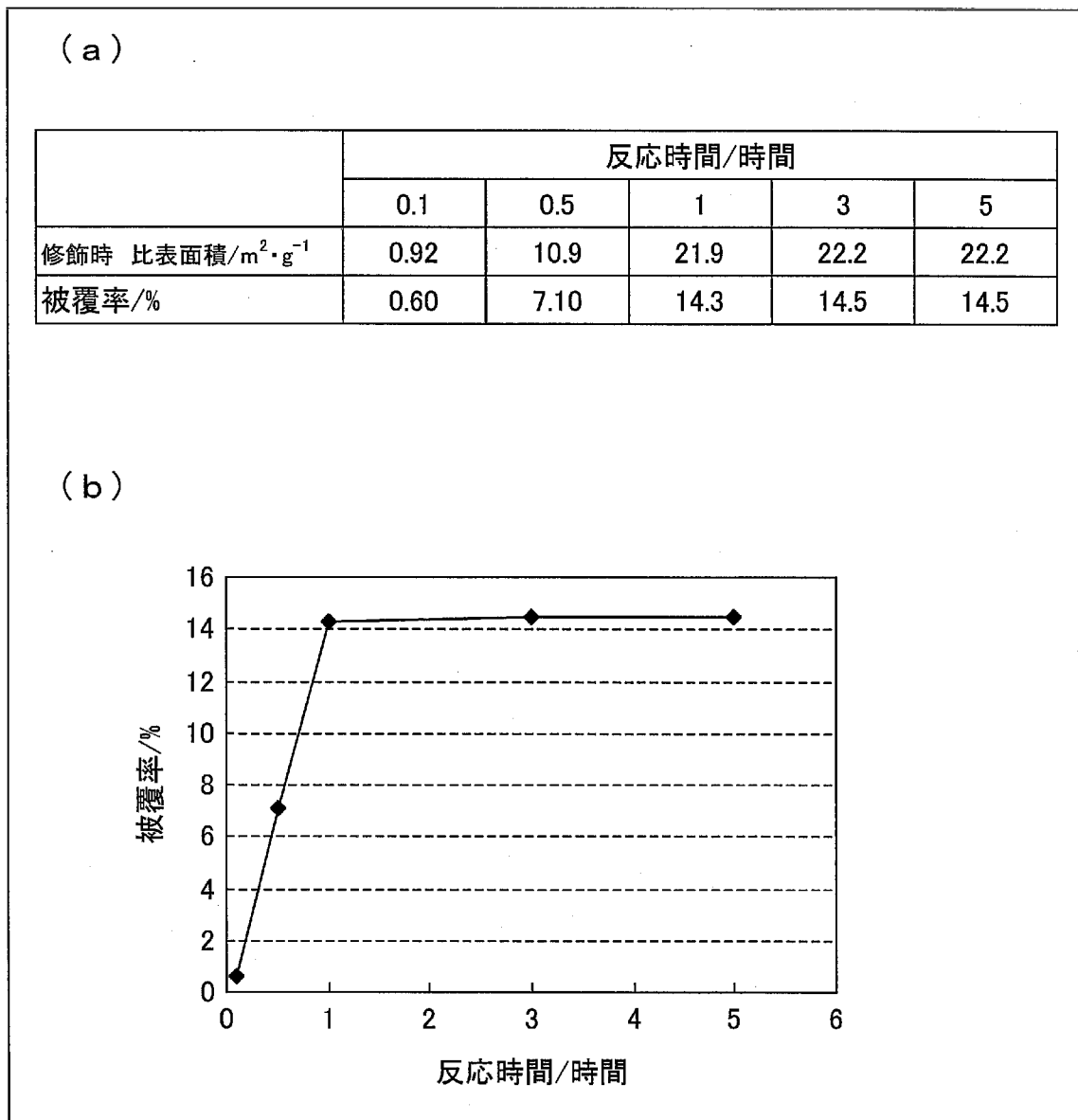
[図9]



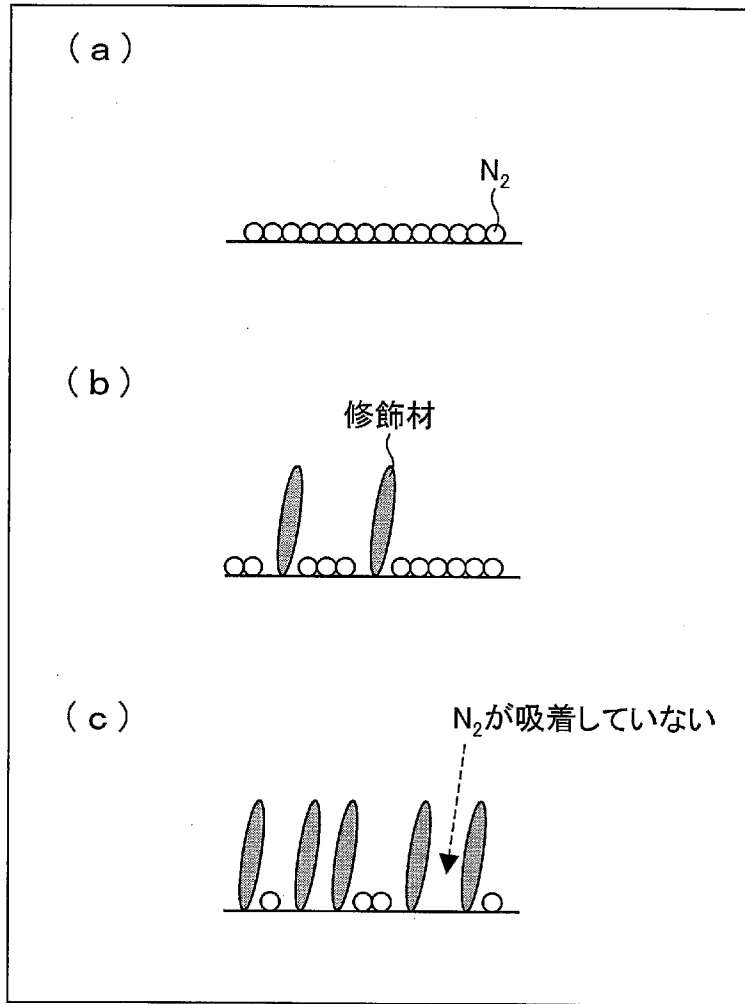
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J19/00(2006.01)i, B01D15/00(2006.01)i, B01D15/02(2006.01)i, B01J3/00(2006.01)i, B03B5/00(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, G01N5/04(2006.01)i, G01N15/08(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)

B01J10/00-12/02, 14/00-19/32, B01D15/00-15/08, B01J3/00, B03B5/00, B82Y30/00, B82Y40/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-46625 A (Tohoku University), 04 March 2010 (04.03.2010), claims; paragraphs [0036] to [0038], [0052] to [0054] (Family: none)	1-15
A	JP 2005-52715 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 03 March 2005 (03.03.2005), paragraphs [0008] to [0015] (Family: none)	1-15
A	JP 2005-352085 A (Sharp Corp.), 22 December 2005 (22.12.2005), paragraphs [0028] to [0045] (Family: none)	1-15

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
27 May, 2013 (27.05.13)

Date of mailing of the international search report
04 June, 2013 (04.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055000

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-135901 A (Nikkiso Co., Ltd.), 13 May 2003 (13.05.2003), paragraph [0017] (Family: none)	1-15
A	JP 2009-279573 A (3R Corp.), 03 December 2009 (03.12.2009), claims; paragraphs [0019] to [0032] (Family: none)	1-15
A	JP 2008-221034 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 25 September 2008 (25.09.2008), claims; paragraph [0052] (Family: none)	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055000

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

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

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-15

Remark on Protest

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055000

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The technical feature common to the invention of claim 1 and the invention of claim 16 is "modified fine particles wherein a surface modification material is bonded and affixed to the surfaces of fine particles which have a primary particle diameter of less than 100 nm".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1 (JP 2010-46625 A (Tohoku University), 04 March 2010 (04.03.2010), claims; paragraphs [0036] to [0038], [0052] to [0054]).

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

The technical feature common to the invention of claim 1 and the invention of claim 22 is "a substance which is modified with a modification material".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1 (JP 2010-46625 A (Tohoku University), 04 March 2010 (04.03.2010), claims; paragraphs [0036] to [0038], [0052] to [0054]).

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

According to the following three inventions are involved in claims.

(Invention 1) the inventions of claims 1-15

A method for purifying modified fine particles and a method for producing modified fine particles, which comprises the purification process.

(Invention 2) the inventions of claims 16-21

Modified fine particles, and a functional material, an optical member and a heat transfer member which contain the modified fine particles.

(Invention 3) the inventions of claims 22-27

A coverage analysis apparatus and a coverage analysis method.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J19/00(2006.01)i, B01D15/00(2006.01)i, B01D15/02(2006.01)i, B01J3/00(2006.01)i, B03B5/00(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, G01N5/04(2006.01)i, G01N15/08(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. B01J10/00-12/02, 14/00-19/32, B01D15/00-15/08, B01J3/00, B03B5/00, B82Y30/00, B82Y40/00

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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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)

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
A	JP 2010-46625 A (国立大学法人東北大学) 2010.03.04, 特許請求の範囲, 【0036】 - 【0038】, 【0052】 - 【0054】 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2005-52715 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2005.03.03, 【0008】 - 【0015】 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2005-352085 A (シャープ株式会社) 2005.12.22, 【0028】 - 【0045】 (ファミリーなし)	1-15

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

27.05.2013

国際調査報告の発送日

04.06.2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 瞳

4Q

4435

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

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
A	JP 2003-135901 A (日機装株式会社) 2003.05.13, 【0017】 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2009-279573 A (株式会社スリー・アール) 2009.12.03, 特許請求の範囲, 【0019】 - 【0032】 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2008-221034 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2008.09.25, 特許請求の範囲, 【0052】 (ファミリーなし)	1-15

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項 1 - 15

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項1に係る発明と、請求項16に係る発明とは、「一次粒子径が100nm未満の微粒子の表面に表面修飾材が結合固定された修飾微粒子」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1（JP2010-46625 A（国立大学法人東北大学）2010.03.04，特許請求の範囲，【0036】－【0038】，【0052】－【0054】）の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

請求項1に係る発明と、請求項22に係る発明とは、「修飾材により修飾された物質」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1（JP2010-46625 A（国立大学法人東北大学）2010.03.04，特許請求の範囲，【0036】－【0038】，【0052】－【0054】）の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

そして、請求の範囲には、以下に示す3の発明が含まれる。

（発明1）請求項1－15に係る発明

修飾微粒子の精製方法及び該精製工程を備えた修飾微粒子の製造方法。

（発明2）請求項16－21に係る発明

修飾微粒子及び該修飾微粒子を含む機能性材料、光学部材、熱伝部材。

（発明3）請求項22－27に係る発明

被覆率分析装置及び被覆率分析方法。