

(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12日(12.09.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/133281 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 25/02 (2006.01) *C01B 13/32* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) *C08K 9/04* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C01B 13/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/056017
- (22) 国際出願日: 2013年3月5日(05.03.2013)
- (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 2012-048715 2012年3月6日(06.03.2012) JP
- (71) 出願人: 新日鉄住金化学株式会社(NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中川 孝行(NAKAGAWA Takayuki); 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋2丁目11番5号 T K K 西新橋ビル5階 Tokyo (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), ユーロパ (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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: INTERMEDIATE FOR SURFACE-MODIFIED METAL OXIDE NANOPARTICLES, SURFACE-MODIFIED METAL OXIDE NANOPARTICLES, AND METHOD FOR PRODUCING SURFACE-MODIFIED METAL OXIDE NANOPARTICLES

(54) 発明の名称: 表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体、表面修飾金属酸化物ナノ粒子、及び表面修飾金属酸化物ナノ粒子の製造方法

(57) Abstract: Provided are: an intermediate for preparing metal oxide nanoparticles modified by a surface-modifying group having various molecular structures; surface-modified metal oxide nanoparticles chemically modified by said intermediate; and a method for producing said surface-modified metal oxide nanoparticles. Disclosed are: an intermediate for surface-modified metal oxide nanoparticles that is capable of preparing surface-modified metal oxide nanoparticles in which at least a portion of the surface of each metal oxide nanoparticle is modified by a surface-modifying group, wherein the surface-modifying group has formula (1) as a partial structure thereof; and surface-modified metal oxide nanoparticles prepared from said intermediate. Formula (1): $-Ar^1-R^1-X$ (wherein: Ar^1 represents an aromatic ring in which 3 to 20 atoms constitute the ring skeleton, or a structure in which a plurality of said aromatic rings have been directly bonded; R^1 represents a direct bond or a C_{1-20} alkyl group; X represents $-OH$, $-SH$, $-NH_2$, $-BR^2R^3$, a halogen atom, or $-OSO_2CF_3$; Ar^1 and R^1 may be further substituted; and Ar^1 may be a heterocycle).

(57) 要約: 様々な分子構造の表面修飾基で修飾された金属酸化物ナノ粒子を得るための中間体、これを化学修飾した表面修飾金属酸化物ナノ粒子、及びその製造方法を提供する。金属酸化物ナノ粒子の表面の少なくとも一部が表面修飾基で修飾された表面修飾金属酸化物ナノ粒子を得ることができる表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体であって、表面修飾基が部分構造として下記式(1)を有する表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体、及びこれから得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子である。— Ar^1-R^1-X (1) [Ar^1 は環骨格を構成する原子数3~20の芳香環又は当該芳香環の複数が直結した構造、 R^1 は直接結合又は炭素数1~20のアルキル基、 X は $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、 $-BR^2R^3$ 、ハロゲン原子又は $-OSO_2CF_3$ を表し、 Ar^1 及び R^1 は更に置換されていてもよく、 Ar^1 は複素環であってもよい。]

WO 2013/133281 A1

明 細 書

発明の名称：

表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体、表面修飾金属酸化物ナノ粒子、及び
表面修飾金属酸化物ナノ粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は光学用途向けなどに重要な有機無機ハイブリッド材料の原料として有用な表面修飾金属酸化物ナノ粒子に関するものである。

なお、本発明は、国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成23年度独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構「超ハイブリッド材料技術開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願）である。

背景技術

[0002] 近年における電子デバイス類の急速な進化に伴い、従来のガラス等に代表される無機系光学材料に比較して、更に軽量かつ易加工性の高屈折率樹脂系光学部材へのニーズが高まってきている。

[0003] しかしながら、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート等の所謂汎用透明樹脂の屈折率は1.49～1.58程度であり、そのまま利用可能な分野は限定されていると言える。また、ポリチオフェン等の特殊な構造を有する樹脂では2以上の屈折率も可能といわれているものの、分子構造に起因する着色や各種溶媒への難溶性、高い軟化温度といった難加工性等から、樹脂単独での屈折率1.8を超える材料設計は実用上困難であるとも言われている。

[0004] 従って、ベースとする透明樹脂と無機系の高屈折率粒子との有機無機ハイブリッド材料に注目が集まり、その開発が活発化してきている。その際に重要な点は、散乱による光透過性低下を回避する為にナノオーダー粒子径を有する無機粒子を用いる事と樹脂との親和性を高める表面処理技術である。

[0005] この様な目的の為に様々な手法が検討されてきている。中でもゾルゲル反

応を応用してナノ粒子合成とハイブリッド構造形成を同時に行う手法と、無機ナノ粒子をシランカップリング剤で表面処理した後にベース樹脂と複合化する手法に関する報告例が最も多い。

[0006] 非特許文献1～3は前者のゾルゲル反応を応用したハイブリッド材料の報告例である。本手法では一般的に硬化反応の過程収縮が大きく、アルコールなどの副生物が材料中に残存しやすく、生成する無機ナノ粒子が屈折率の低いアモルファス状態になるという課題があると言われている。

[0007] また、特許文献1～3は後者のシランカップリング剤による表面処理手法の報告例である。一般的にシランカップリング剤を用いる場合は原子屈折が低い珪素を含むことから高屈折ハイブリッド材料には必ずしも最適ではないと言われている。また、入手可能なシランカップリング剤の分子構造は現実的には限定されており、必ずしも所望の構造を有する試剤が入手できるわけではない。

[0008] 更に近年においては、特許文献4～7に示す様な超臨界水を反応場として、ナノ粒子を合成しつつ同時にナノ粒子の表面修飾を行う合成手法も開発されてきており、大量生産に適した手法であることから注目を浴びてきている。本手法においては修飾剤がより強固に結合するため修飾粒子の安定性に優れていると言われている。但し、超臨界水を用いるため、高温高压に対応した特殊な設備が必要であり、また修飾剤の分解等の副反応も生じ易いという点が指摘されている。従って、必ずしも所望の構造を有する表面修飾基による直接修飾が可能とは言えない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2010-195646号公報

特許文献2：特開2009-29931号公報

特許文献3：特開2008-303299号公報

特許文献4：特許3663408号公報

特許文献5：特許3925932号公報

特許文献6：特許3925936号公報

特許文献7：特開2006-282503号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：Chem. Mater., 2010, 22, 3549

非特許文献2：Chem. Lett., 2009, 38, 828

非特許文献3：Eur. Polym. J., 2009, 45, 2749

発明の概要

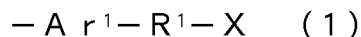
発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明が解決しようとする問題点は、既存技術では上述の如く種々の制約から、様々な分子構造を有する表面修飾基で表面修飾された金属酸化物ナノ粒子の製造が困難な点である。

課題を解決するための手段

[0012] そこで、本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、末端修飾が容易な表面修飾基を有した金属酸化物ナノ粒子中間体を用いれば、更にその表面修飾基を変化させて様々な分子構造を有した表面修飾金属酸化物ナノ粒子を得ることが可能になることを見出し、本発明を完成するに至った。

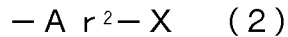
[0013] 本発明に係る、表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体は、金属酸化物ナノ粒子の表面の少なくとも一部が表面修飾基で修飾された表面修飾金属酸化物ナノ粒子を得ることができる表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体であって、表面修飾基が部分構造として下記式(1)を有することを特徴とする。



〔式中、 $A r^1$ は環骨格を構成する原子数3～20の芳香環又は当該芳香環の複数が直結した構造、 R^1 は直接結合又は炭素数1～20のアルキル基、 X は $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、 $-BR^2R^3$ (R^2 、 R^3 は互いに独立してヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基又はアリール基を表し、更に置換されていてもよい)、ハロゲン原子又は $-OSO_2CF_3$ を表し、 A

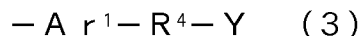
r^1 及び R^1 は更に置換されていてもよく、 $A r^1$ は複素環であってもよい。]

[0014] また、本発明に係る、表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体は、好ましくは、前記表面修飾基が部分構造として下記式(2)を有することを特徴とする。



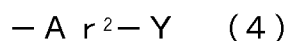
[式中、 $A r^2$ は5～6員環芳香族基、 X は $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、 $-BR^2R^3$ (R^2 、 R^3 は互いに独立してヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基又はアリール基を表し、置換されていてもよい)、ハロゲン原子又は $-OSO_2CF_3$ を表し、 $A r^2$ は更に置換されていてもよく、複素環であってもよい。]

[0015] また、本発明に係る、表面修飾金属酸化物ナノ粒子は、金属酸化物の表面の少なくとも一部が表面修飾基で修飾されており、当該表面修飾基が部分構造として下記式(3)を有することを特徴とする。



[式中、 $A r^1$ は環骨格を構成する原子数3～20の芳香環又は当該芳香環の複数が直結した構造、 R^4 は直接結合又は炭素数1～20のアルキル基を表し、 Y はアルキル基、アリール基、 $-OR^5$ 、 $-SR^5$ 、 $-NR^5R^6$ 又は $-BR^5R^6$ (R^5 、 R^6 は互いに独立してアルキル基、アリール基又はアシル基を表し、更に置換されていてもよい)を表し、 $A r^1$ 、 R^4 、 Y は更に置換されていてもよく、 $A r^1$ は複素環であってもよい。]

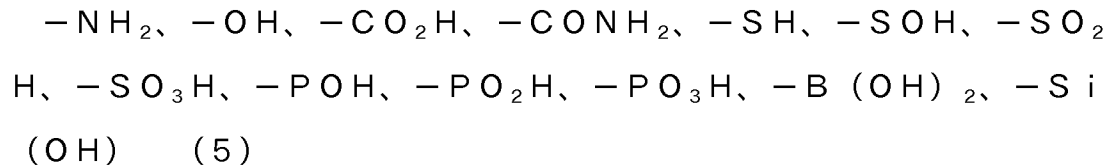
[0016] また、本発明に係る、表面修飾金属酸化物ナノ粒子は、好ましくは、前記表面修飾基が部分構造として下記式(4)を有することを特徴とする。



[式中、 $A r^2$ は5～6員環芳香族基、 Y はアルキル基、アリール基、 $-OR^5$ 、 $-SR^5$ 、 $-NR^5R^6$ 又は $-BR^5R^6$ (R^5 、 R^6 は互いに独立してアルキル基、アリール基又はアシル基を表し、更に置換されていてもよい)を表し、 $A r^2$ 、 Y は更に置換されていてもよく、 $A r^2$ は複素環であってもよい。]

[0017] また、本発明に係る、表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体、及び表面修飾

金属酸化物ナノ粒子は、それぞれ表面修飾基が、好ましくは、下記式（５）の官能基を介して金属酸化物ナノ粒子と結合することを特徴とする。



〔上記式中で、ヘテロ原子は更に置換されていてもよく、また水素はプロトンとして解離した状態であってもよい。〕

[0018] また、本発明に係る、表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体、及び表面修飾金属酸化物ナノ粒子は、それぞれ金属酸化物に対する表面修飾剤の修飾量が、好ましくは２～７０重量％であることを特徴とする。

[0019] また、本発明に係る、表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体、及び表面修飾金属酸化物ナノ粒子は、好ましくは、金属酸化物の屈折率が１．９～２．６であることを特徴とする。

[0020] また、本発明に係る、上記表面修飾金属酸化物ナノ粒子は、好適には、樹脂に混合して屈折率調整材料として使用することを特徴とする。

[0021] また、本発明は、上記表面修飾金属酸化物ナノ粒子を樹脂に混合して屈折率が１．６５以上になるようにしたことを特徴とする光学材料である。

[0022] また、本発明は、上記表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体から上記表面修飾金属酸化物ナノ粒子を得る方法であって、前記表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体に対して、酸塩化物、酸無水物、脱水縮合剤、又は遷移金属触媒のいずれかを単独または複合して用いて、反応させることを特徴とする表面修飾金属酸化物ナノ粒子の製造方法である。

発明の効果

[0023] 本発明により、従来では困難であった様々な分子構造を有する表面修飾基で表面修飾された金属酸化物ナノ粒子を得ることが可能となる。このことにより、当該ナノ粒子と樹脂などによる有機無機ナノハイブリッド材料としての物性設計の自由度が格段に広がり、高性能な材料が実現する。また、表面修飾基を様々に変化させた表面修飾金属酸化物ナノ粒子は、表面修飾基が共

通した部分構造を有する表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体を用いて得ることができるため、製造スケールメリットを活かせば、より低価格の有機無機ナノハイブリッド材料の実現にも大きく寄与する。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、実施例1で得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体のXRDデータである。

[図2]図2は、実施例1で得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体のIRデータである。

[図3]図3は、実施例1で得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体のTG-DTAデータデータである。

[図4]図4は、実施例1で得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体のTEM写真である。

[図5]図5は、実施例2で得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体のIRデータである。

[図6]図6は、実施例2で得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体のTG-DTAデータデータである。

[図7]図7は、実施例3で得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体のIRデータである。

[図8]図8は、実施例3で得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体のTG-DTAデータデータである。

[図9]図9は、実施例4で得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体のIRデータである。

[図10]図10は、実施例4で得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体のTG-DTAデータデータである。

[図11]図11は、実施例5で得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体のIRデータである。

[図12]図12は、実施例5で得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体のTG-DTAデータデータである。

[図13]図13は、実施例6で得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子のIRデータである。

[図14]図14は、実施例7で得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子のIRデータである。

[図15]図15は、実施例7で得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子の¹H-NMRである。

[図16]図16は、比較例1で得られたナノ粒子のIRデータである。

[図17]図17は、実施例9で得られたナノ粒子のIRデータである。

[図18]図18は、実施例10で得られたナノ粒子のIRデータである。

[図19]図19は、実施例11で得られたナノ粒子のIRデータである。

[図20]図20は、実施例12で得られたナノ粒子のIRデータである。

[図21]図21は、実施例13で得られたナノ粒子のIRデータである。

[図22]図22は、実施例14で得られたナノ粒子のIRデータである。

[図23]図23は、実施例15で得られたナノ粒子のIRデータである。

[図24]図24は、実施例16で得られたナノ粒子のIRデータである。

[図25]図25は、実施例17で得られたナノ粒子のIRデータである。

[図26]図26は、実施例18で得られたナノ粒子のIRデータである。

[図27]図27は、実施例19で得られたナノ粒子のIRデータである。

[図28]図28は、実施例20で得られたナノ粒子のIRデータである。

[図29]図29は、実施例21で得られたナノ粒子のIRデータである。

[図30]図30は、実施例22で得られたナノ粒子のIRデータである。

[図31]図31は、実施例23で得られたナノ粒子のIRデータである。

[図32]図32は、実施例24で得られたナノ粒子のIRデータである。

[図33]図33は、実施例25で得られたナノ粒子のIRデータである。

発明を実施するための形態

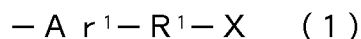
[0025] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、本発明の構成は、以下の本実施の形態例の内容に限定されるものではない。

[0026] 本発明において、金属酸化物ナノ粒子を形成する金属酸化物としては、典

型元素金属類、遷移金属類、ランタノイド、アクチノイド等、特に制限なく使用可能であるが、光学用途向けの材料への応用を目的とする場合には、その要求特性面から SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 ZnO 等を特に好適に使用することができる。なかでも、屈折率が1.9～2.6の金属酸化物が最も好適である。

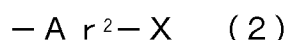
[0027] 本発明の表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体、及び表面修飾金属酸化物ナノ粒子において、それぞれ表面修飾基は、金属酸化物表面と反応する官能基または金属酸化物表面に吸着する官能基を介して、金属酸化物ナノ粒子の表面に結合させることができる。好ましい官能基（Z）としては、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SOH}$ 、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{POH}$ 、 $-\text{PO}_2\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}$ 、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{Si}(\text{OH})$ 〔上記式中で、ヘテロ原子は更に置換されていてもよく、また水素はプロトンとして解離した状態であってもよい。〕等が使用できる。

[0028] 本発明において、表面修飾基の末端修飾が容易な表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体の表面修飾基の部分構造としては、下記式（1）に示す構造が挙げられる。



〔式中、 Ar^1 は環骨格を構成する原子数3～20の芳香環又は当該芳香環の複数が直結した構造、 R^1 は直接結合又は炭素数1～20のアルキル基、 X は $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{BR}^2\text{R}^3$ （ R^2 、 R^3 は互いに独立してヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基又はアリール基を表し、更に置換されていてもよい）、ハロゲン原子又は $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ を表し、 Ar^1 及び R^1 は更に置換されていてもよく、 Ar^1 は複素環であってもよい。〕

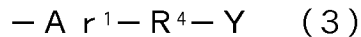
[0029] 更に好ましい部分構造としては、下記式（2）に示す構造が挙げられる。



〔式中、 Ar^2 は5～6員環芳香族基、 X は $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{BR}^2\text{R}^3$ （ R^2 、 R^3 は互いに独立してヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基又はアリール基を表し、置換されていてもよい）、ハロゲ

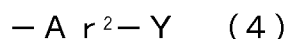
ン原子又は $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ を表し、 Ar^2 は更に置換されていてもよく、複素環であってもよい。]

[0030] 表面修飾基が上記式(1)に示した部分構造を有した表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体を用いた場合には、表面修飾基が下記式(3)に示した部分構造を有する表面修飾金属酸化物ナノ粒子が製造可能である。



[式中、 Ar^1 は環骨格を構成する原子数3～20の芳香環又は当該芳香環の複数が直結した構造、 R^4 は直接結合又は炭素数1～20のアルキル基を表し、 Y はアルキル基、アリール基、 $-\text{OR}^5$ 、 $-\text{SR}^5$ 、 $-\text{NR}^5\text{R}^6$ 又は $-\text{BR}^5\text{R}^6$ (R^5 、 R^6 は互いに独立してアルキル基、アリール基又はアシル基を表し、更に置換されていてもよい)を表し、 Ar^1 、 R^4 、 Y は更に置換されていてもよく、 Ar^1 は複素環であってもよい。]

[0031] 同様にして、表面修飾基が上記式(2)に示した部分構造を有する当該中間体からは、表面修飾基が下記式(4)を有した表面修飾金属酸化物ナノ粒子が製造可能である。



[式中、 Ar^2 は5～6員環芳香族基、 Y はアルキル基、アリール基、 $-\text{OR}^5$ 、 $-\text{SR}^5$ 、 $-\text{NR}^5\text{R}^6$ 又は $-\text{BR}^5\text{R}^6$ (R^5 、 R^6 は互いに独立してアルキル基、アリール基又はアシル基を表し、更に置換されていてもよい)を表し、 Ar^2 、 Y は更に置換されていてもよく、 Ar^2 は複素環であってもよい。]

[0032] 上記式(1)～(4)中の部分構造の具体例は以下の通りである。

Ar^1 、 Ar^2 としては以下に示す中で該当する原子数の芳香環等が挙げられる。シクロプロペニルカチオン環等の環骨格を構成する原子数3の芳香環、シクロペンタジエニルアニオン環、チオフェン環、フラン環、2H-ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソチアゾール環、イソキサゾール環、フラザン環等の環骨格を構成する原子数5の芳香環、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環等の環骨格を構成する原子数6の芳香環、シクロヘプタトリエニルカチオン環等の環骨格を構成する

原子数7の芳香環、ペンタレン環、チエノフラン環、ピラゾロオキサゾール環、イミダゾチアゾール環、オキサチオロピロール環、ジオクソロイミダゾール環等の環骨格を構成する原子数8の芳香環、インデン環、ベンゾチオフエン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、インドリジン環、イソインドール環、インドール環、3H-インドール環、1H-インダゾール環、プリン環、インドリン環、イソインドリン環、2,3-ジチア-1,5-ジアザインダン等の環骨格を構成する原子数9の芳香環、ナフタレン環、クロメン環、4H-キノリジン環、イソキノリン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、イソクロマン環、クロマン環、ピリドオキサジン環、ピラジノピラジン環、モノチアナフタレン環、ジチアナフタレン環、トリチアナフタレン環、テトラチアナフタレン環、モノアザナフタレン環、ジアザナフタレン環、トリアザナフタレン環、テトラアザナフタレン環、モノオクサナフタレン環、ジオクサナフタレン環、トリオクサナフタレン環、テトラオクサナフタレン環、モノホスファナフタレン環、ジホスファナフタレン環、トリホスファナフタレン環、テトラホスファナフタレン環等の環骨格を構成する原子数10の芳香環、アズレン環、ベンゾキセピン環等の環骨格を構成する原子数11の芳香環、ヘプタレン環、ビフェニレン環、インダセン環、アセナフテン環等の環骨格を構成する原子数12の芳香環、フルオレン環、ナフトチオフエン環、ナフトフラン環、カルバゾール環、ペリミジン環、フロシンノリン環等の環骨格を構成する原子数13の芳香環、フェナンスレン環、アントラセン環、チアンスレン環、キサントレン環、フェノキサリン環、フェナンスリジン環、アクリジン環、フェナンスロリン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサジン環等の環骨格を構成する原子数14の芳香環、アセフェナンスリレン環、オクサアセフェナンスリレン環、チアアセフェナンスリレン環、アザアセフェナンスリレン環等の環骨格を構成する原子数15の芳香環、フルオランセン環、アセアンスリレン環、ピレン環、オクサフルオランセン環、オクサアセアンスリレン環、オクサピレン環、チアフルオラン

セン環、チアアセアンスリレン環、チアピレン環、アザフルオランセン環、アザアセアンスリレン環、アザピレン環等の環骨格を構成する原子数 16 の芳香環、ベンゾフルオレン環、ピリドカルバゾール環、ピリドイミダゾキノキサリン環等の環骨格を構成する原子数 17 の芳香環、トリフェニレン環、クリセン環、ナフタセン環、プレイダセン環、ターフェニル環、オクサトリフェニレン環、オクサクリセン環、オクサナフタセン環、オクサプレイダセン環、オクサターフェニル環、チアトリフェニレン環、チアクリセン環、チアナフタセン環、チアプレイダセン環、チアターフェニル環、アザトリフェニレン環、アザクリセン環、アザナフタセン環、アザプレイダセン環、アザターフェニル環等の環骨格を構成する原子数 18 の芳香環、ナフチルインデン環、ナフチルインドール環、ナフチルインダゾール環、ナフチルプリン環、ナフチルベンゾフラン環、ナフチルベンゾフラン環、ナフチルベンゾフラン環、ナフチルベンゾフラン環、ナフチルベンゾチオフエン環、ナフチルベンゾオフエン環、ナフチルベンゾオフエン環、ナフチルベンゾオフエン環、キノリルインデン環、キノリルインドール環、キノリルインダゾール環、キノリルプリン環、キノリルベンゾフラン環、キノリルベンゾフラン環、キノリルベンゾフラン環、キノリルベンゾフラン環、キノリルベンゾチオフエン環、キノリルベンゾオフエン環、キノリルベンゾオフエン環、キノリルベンゾオフエン環等の環骨格を構成する原子数 19 の芳香環、ペリレン環、ビナフタレン環、ナフチルアズレン環、オクソペリレン環、オクソビナフタレン環、オクソナフチルアズレン環、チアペリレン環、チアビナフタレン環、チアナフチルアズレン環、アザペリレン環、アザビナフタレン環、アザナフチルアズレン環等の環骨格を構成する原子数 20 の芳香環等が挙げられる。

[0033] R¹、R⁴としては、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘプチル基、オクチル基、シクロオクチル基、ノニル基、シクロノニル基、デシル基、シクロデシル基、ウンデシル基、シクロウンデシル基、ドデシル基、シクロドデシル基、トリデシル

基、シクロトリデシル基、テトラデシル基、シクロテトラデシル基、ペンタデシル基、シクロペンタデシル基、ヘキサデシル基、シクロヘキサデシル基、ヘプタデシル基、シクロヘプタデシル基、オクタデシル基、シクロオクタデシル基、ノナデシル基、シクロノナデシル基、エイコサニル基、シクロエイコサニル基等およびこれらが部分的に脱水素された脂肪族基類が挙げられる。これらは更に、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘプチル基、オクチル基、シクロオクチル基、ノニル基、シクロノニル基、デシル基、シクロデシル基、ウンデシル基、シクロウンデシル基、ドデシル基、シクロドデシル基、トリデシル基、シクロトリデシル基、テトラデシル基、シクロテトラデシル基、ペンタデシル基、シクロペンタデシル基、ヘキサデシル基、シクロヘキサデシル基、ヘプタデシル基、シクロヘプタデシル基、オクタデシル基、シクロオクタデシル基、ノナデシル基、シクロノナデシル基等およびこれらが部分的に脱水素された脂肪族基類、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、チオール基、アルケニルチオ基、アルキニルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルケニルアミノ基、アルキニルアミノ基、アリールアミノ基等で置換されていてもよい。

[0034] 上述した内容から、本発明の表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体における好適な表面修飾基は「 $Z-Ar^1-R^1-X$ 」、より好適には「 $Z-Ar^2-X$ 」として表記することができ、また、本発明の表面修飾金属酸化物ナノ粒子における好適な表面修飾基は「 $Z-Ar^1-R^4-Y$ 」、より好適には「 $Z-Ar^2-Y$ 」として表記することができる。そして、それぞれ上述したような官能基（ Z ）を介して、表面修飾基が金属酸化物の表面の少なくとも一部を修飾する。この表面修飾基の修飾原理については十分解明されていないが、官能基（ Z ）の水素がプロトンとして解離して金属酸化物の表面に配位結合のような状態で修飾したり、プロトンとして解離せずに水素結合のような状態で

修飾したり、表面水酸基との間で脱水縮合により共有結合を形成すると考えられる。

[0035] 本発明における表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体を得る手段として、好適には、金属酸化物のナノ粒子を形成する金属酸化物前駆体と上述したような表面修飾基を有する表面修飾剤とを水熱反応させて、金属酸化物ナノ粒子を形成すると共に、金属酸化物ナノ粒子の表面の少なくとも一部を表面修飾基で修飾する方法が挙げられる。ここで、表面修飾金属酸化物ナノ粒子の粒子径は、専ら金属酸化物の粒子径に依存するものであることから、その用途に応じた粒子径となるようにするのがよい。例えば、光学材料系の場合を例示するならば、光線透過率維持の観点からナノ粒子による光線散乱現象抑制が必要とされている。そのため、反射防止膜等の薄膜系光学材料向けには1～200nmであるのがよく、好ましくは2～100nmであるのがよい。同様な理由により、レンズ等のバルク系光学材料向けには1～30nmであるのがよく、好ましくは2～30nmであるのがよく、より好ましくは2～20nmであるのがよく、更に好ましくは2～10nmであるのがよい。粒子径は、凝集前の一次粒子径を表す。また、金属酸化物前駆体として、具体的には以下のようなものを例示することができる。

[0036] 例えば、 SiO_2 の合成には、シリコンアルコキシド、シリコンハロゲン化物等を用いることが可能である。シリコンアルコキシドの有機部としては炭素数6以下が好ましく、具体的にはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*t*-ブトキシ、*n*-ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、シクロペンチルオキシ、*n*-ヘキシルオキシ、イソヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ等が好ましい。シリコンハロゲン化物としては、4塩化ケイ素、4臭化ケイ素、4ヨウ化ケイ素等を用いることが可能である。

[0037] また、 TiO_2 の合成には、水酸化チタン、チタンアルコキシド、チタンハロゲン化物、チタニウムオキシサルフェート等を用いることが可能である。チタンアルコキシドの有機部としては炭素数6以下が好ましく、具体的には

メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*t*-ブトキシ、*n*-ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、シクロペンチルオキシ、*n*-ヘキシルオキシ、イソヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ等が好ましい。チタンハロゲン化物としては、4塩化チタン、4臭化チタン、4ヨウ化チタン等を用いることが可能である。

[0038] ZrO_2 の合成には、水酸化ジルコニウム、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムハロゲン化物、ジルコニウムオキシ塩等を用いることが可能である。ジルコニウムアルコキシドの有機部としては上述のチタンアルコキシドと同様なものが使用可能である。ジルコニウムハロゲン化物としては、4塩化ジルコニウム、4臭化ジルコニウム、4ヨウ化ジルコニウム等を用いることができる。ジルコニウムオキシ塩としては、塩化ジルコニル、臭化ジルコニル、ヨウ化ジルコニル、硝酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、酢酸ジルコニル、酸塩化ジルコニウム等を用いることができる。

[0039] CeO_2 の合成には、水酸化セリウム、硝酸アンモニウムセリウム、硫酸セリウム等を用いることができる。また、 ZnO の合成には、酸化亜鉛、亜鉛ハロゲン化物、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛等が使用可能である。

[0040] 本発明において、表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体を更に化学修飾する方法としては、汎用的な合成手法が使用可能である。すなわち、酸塩化物、酸無水物、脱水縮合剤、遷移金属触媒のいずれかを単独または複合して用いることで、上述の官能基Xを官能基Yに変換することができる。

[0041] 酸塩化物または酸無水物は、官能基Xが-OH、-SH、-NH₂の時にアシル化する際に好適に使用できる。使用する酸塩化物または酸無水物は目的とするアシル基の構造と対応する構造を有するものであり、例えばアセチル化の際には塩化アセチルまたは無水酢酸を使用すればよい。本アシル化反応においては、トリエチルアミン、ピリジン、4-N,N-ジメチルアミノピリジン等の塩基を共存させることでより良好な反応収率を達成することが可能である。

[0042] またアシル化は、アシル基の構造と対応するカルボン酸を脱水縮合剤によ

り脱水縮合させることでも達成可能である。脱水縮合剤としては、一般的にペプチド合成に使用される試剤が好適に使用可能である。

[0043] 具体例としては、O-(7-アザベンゾトリアゾール-1-イル)-N, N', N'-テトラメチルウロニウムテトラフルオロボレート、1H-ベンゾトリアゾール-1-イルオキシトリピロリジノホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、1H-ベンゾトリアゾール-1-イルオキシトリス(ジメチルアミノ)ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスフェート、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウムテトラフルオロボレート、1,3-ビス(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサラン-4-イルメチル)カルボジイミド、ビス(2-オキソ-3-オキサゾリジニル)ホスフィニッククロリド、ビス(ペンタフルオロフェニル)カーボネート、N-(2-ブロモベンジルオキシカルボニルオキシ)スクシンイミド、2-ブロモ-1-エチルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-tert-ブチル-5-メチルイソキサゾリウムパークロレート、tert-ブチル2,4,5-トリクロロフェニルカーボネート、2,2'-カルボニルビス(3,5-ジオキソ-4-メチル-1,2,4-オキサジアゾリジン)、1,1'-カルボニルジイミダゾール、O-(6-クロロベンゾトリアゾール-1-イル)-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスフェート、N-(2-クロロベンゾイルオキシカルボニルオキシ)スクシンイミド、2-クロロ-1,3-ジメチルイミダゾリニウムクロリド、2-クロロ-1,3-ジメチルイミダゾリニウムヘキサフルオロホスフェート、2-クロロ-3-エチルベンゾキサゾリウムテトラフルオロボレート、ヨウ化2-クロロ-1-メチルオピリジニウム、2-クロロ-1-メチルピリジニウムp-トルエンスルホネート、1-(クロロ-1-ピロリジニルメチレン)ピロリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-(クロロ-1-ピロリジニルメチレン)ピロリジニウムテトラフルオロボレート、クロロ-N, N, N', N'-テトラメチルホルムアミジニウムヘキサフルオ

ロホスフェート、シアノメチレントリブチルホスホラン、1-シクロヘキシル-3-(2-モルフォリノエチル)カルボジイミド、メソ-p-トルエンスルホネート、3-(ジエトキシホスホリルオキシ)-1,2,3-ベンゾトリアジン-4(3H)-オン、ジエチルシアノホスフェー、3,4-ジヒドロ-3-ヒドロキシ-4-オキソ-1,2,3-ベンゾトリアジン、3,4-ジヒドロ-2H-ピリド[1,2-a]ピリミジン-2-オン、N,N'-ジイソプロピルカルボジイミド、ジメシチルアンモニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルフォニウムクロリド、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩、(4R,5R)-1,3-ジメチル-4,5-ジフェニル-2-[(S)-1-ベンジル-2-ヒドロキシエチルイミノ]イミダゾリジン、(4S,5S)-1,3-ジメチル-4,5-ジフェニル-2-[(R)-1-ベンジル-2-ヒドロキシエチルイミノ]イミダゾリジン、2,6-ジメチルピリジニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル(2,3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾキソゾリル)ホスホネート、N,N-ジフェニル-4-メトキシベンズアミド、ジフェニルホスホリルアジド、4,6-ジフェニルチエノ[3,4-d]-1,3-ジオキサール-2-オン、5,5-ジオキシド、ジ-2-ピリジルカーボネート、2,2'-ジピリジルジスルフィド、4,4'-ジピリジルジスルフィド、O,O'-ジ-2-ピリジルチオカーボネート、ジ(N-スクシンイミド)カーボネート、2,2'-ジチオビス(5-ニトロピリジン)、1-エトキシカルボニル-2-エトキシ-1,2-ジヒドロキノリン、2-エチル-5-フェニルイソキサゾリウム-3'-スルフォネート、N-[(9H-フルオレン-9-イルメトキシ)カルボニルオキシ]スクシンイミド、2-フルオロ-1-メチルピリジニウムp-トルエンスルホネート、フルオロ-N,N,N',N'-テトラメチルホルムアミジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-ヒドロオキシベンゾトリアゾール1水和物、N-ヒ

ドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシフタルイミド、N-ヒドロキシスクシンイミド、N-ヒドロキシスルホスクシンイミドナトリウム塩、2, 4-メシチレンジスルホニルジクロリド、2-メシチレンジスルホニルクロリド、9-メチル-3, 4-ジヒドロ-2H-ピリド [1, 2-a] ピリミジン-2-オン、2-メチル-6-ニトロ安息香酸無水物、6-メチル-2H-ピリド [1, 2-a] ピリミジン-2-オン、1-(4-ニトロベンゼンスルホニル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール、4-ニトロフェニルトリフルオロアセテート、3-ニトロ-1, 2, 4-トリアゾール、2-(5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド)-1, 1, 3, 3-テトラメチルウロニウムテトラフルオロボレート、1, 1'-オキサリルジイミダゾール、mu-オキソビス [トリス (ジメチルアミノ) ホスホニウム] ビス (テトラフルオロボレート)、ペンタクロロフェニルトリクロロアセテート、ペンタフルオロアニリニウムトリフルオロメタンスルホネート、5酸化リン-メタンスルホン酸混合物、プロピルホスホン酸無水物、1-(p-トルエンスルホニル) イミダゾール、3-ピリジンカルボン酸無水物、4-ピロリジノピリジン、キノリン-8-スルホニルクロリド、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、N-(1, 2, 2, 2-テトラクロロエトキシカルボニルオキシ) スクシンイミド、2, 4, 5, 6-テトラメチルベンゼンジスルホニルジクロリド、N, N, N', N'-テトラメチル-O-(N-スクシンイミジル) ウロニウムテトラフルオロボレート、1H-テトラゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3H-1, 2, 3-トリアゾロ [4, 5-b] ピリジン-3-オール、2, 4, 6-トリクロロベンゾイルクロリド、2, 4, 5-トリクロロフェノール、4-トリフルオロメチル・BR>安息香酸無水物、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホニルクロリド、2, 4, 6-トリメチルピリジニウム p-トルエンスルホネート等が挙げられる。

[0044] 本発明において、官能基Xが $-BR^2R^3$ (R^2 、 R^3 はそれぞれ独立にヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基、又はアリール基を

表し、更に置換されていてもよい）、ハロゲン原子、又は $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ の際には、遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応により官能基Yへの変換が可能である。

[0045] クロスカップリング反応には鈴木反応、ヘック反応、スティーラー反応、園頭反応等の汎用手法が利用できる。本反応に使用するカップリングパートナーは目的構造と利用する上記反応により適切なものを選択すればよい。

[0046] 例えば、官能基Xが $-\text{B}(\text{OH})_2$ でありカップリングパートナーがヨウ化ベンゼンの組み合わせでは、官能基Yがフェニル基となる変換反応を行うことができる。使用する遷移金属触媒としては、上記反応で一般的に用いられる触媒種が利用可能であり、各種配位子で安定化されたNi(0)、Pd(0)等が好適に使用可能である。または、それら触媒の前駆体であるNi(II)、Pd(II)を反応系中で0価に還元して使用してもよい。

[0047] 具体的な触媒例としては、[1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]ニッケル(II)ジクロリド、[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ニッケル(II)ジクロリド、[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ニッケル(II)ジクロリド、ビス(ヘキサフルオロアセチルアセトナト)ニッケル(II)水和物、ビス(2, 4-ペンタンジオナト)ニッケル(II)水和物、ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ニッケル(II)ジクロリド、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)ジクロリド、ブromo[(2, 6-ピリジンジイル)ビス(3-メチル-1-イミダゾリル-2-イリデン)]ニッケルブロミド、アリルパラジウム(II)クロリド2量体、ベンジルビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)クロリド、ビス(アセトニトリル)パラジウム(II)ジクロリド、ビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)ジクロリド、ビス[1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]パラジウム(0)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)、[1, 1'-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリド、[1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]パラジウム(II)ジクロリド、[1, 2-ビス(ジ

フェニルホスフィノ) エタン] パラジウム (II) ジクロリド、[1, 1' -
ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] パラジウム (II) ジクロリド
ジクロロメタン付加物、[1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン
] パラジウム (II) ジクロリド、ビス (メチルジフェニルホスフィン) パラ
ジウム (II) ジクロリド、ビス (2, 4-ペンタンジオナト) パラジウム (I
I)、1, 2-ビス (フェニルスルフィニル) エタンパラジウム (II) ジアセ
テート、ビス (トリ-tert-ブチルホスフィン) パラジウム (0)、ビ
ス (トリシクロヘキシルホスフィン) パラジウム (II) ジクロリド、ビス (ト
リフェニルホスフィン) パラジウム (II) ジアセテート、ビス (トリフェ
ニルホスフィン) パラジウム (II) ジクロリド、ビス (トリ-ortho-トリルホ
スフィン) パラジウム (II) ジクロリド、ブromo [[1, 3-ビス [(4S
, 5S) -1-ベンゾイル-4, 5-ジフェニル-2-イミダゾリン-2-
イル] ベンゼン] パラジウム (II)、クロロ [[1, 3-ビス (2, 6-ジ
イソプロピルフェニル) イミダゾール-2-イリデン] (アセタニリド) パ
ラジウム (II)、クロロ [[1, 3-ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニ
ル) イミダゾール-2-イリデン] (N, N-ジメチルベンジルアミン) パ
ラジウム (II)、クロロ [[1, 3-ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニ
ル) イミダゾール-2-イリデン] (N, N-ジメチル-3, 5-ジメトキ
シベンジルアミン) パラジウム (II)、クロロ [[1, 3-ビス (2, 6-
ジイソプロピルフェニル) イミダゾール-2-イリデン] (4'-メトキシ
アセタニリド) パラジウム (II)、ジクロロ (1, 5-シクロオクタジエン
) パラジウム (II)、パラジウム炭素、酢酸パラジウム (II)、塩化パラジ
ウム (II)、パラジウム (II) トリフルオロアセテート、テトラクロロパラ
デート (II) ナトリウム、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウ
ム (0)、トリス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0) 等が挙げら
れる。

[0048] また、本発明の表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体、及び表面修飾金属酸
化物ナノ粒子において、それぞれ金属酸化物ナノ粒子に対する表面修飾剤の

修飾量は2～70重量%であることが好ましい。また、金属酸化物ナノ粒子が部分的に露出して弊害を生じない限り、金属酸化物ナノ粒子の全表面を完全に被覆するものでなくてもよい。なお、表面修飾剤の修飾量は、熱重量分析により求めることが出来る。

[0049] 本発明において、表面修飾金属酸化物ナノ粒子は種々の樹脂類と相溶性が高く、良好なナノハイブリッド材の製造に有用である。利用可能な樹脂は当該表面修飾無機ナノ粒子の表面修飾基に依存するが、一般的には以下の様な樹脂類が利用可能である。

[0050] 即ち、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリレート、液晶ポリマー、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾイミダゾール、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂などである。

[0051] 更に樹脂が以下に例示する様な透明樹脂類であれば、本発明による表面修飾金属酸化物ナノ粒子を屈折率調整材料として使用することで、光学用途に利用可能な屈折率が1.65以上の屈折率が高い光学特性を有した光学材料を得ることが出来る。なお、この光学材料の屈折率は使用する表面修飾金属酸化物ナノ粒子の屈折率とその配合比に依存するため、その上限は理論的には金属酸化物ナノ粒子自体の屈折率である。

[0052] 即ち、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、MS樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、ポリ塩化ビニル、環状ポリオレフィン、脂環式アクリル樹脂、脂環式エポキシ樹脂、カルド型エポキシ樹脂、カルド型エポキシアクリレート樹脂、ポリ-4-メチルペンテン、シクロヘキサジエン系樹脂、非晶ポリエステル樹脂、透明ポリイミド、透明ポリアミド、透明ポリウレタン、透明フッ素樹脂、熱可塑性エラストマー、ポリ乳酸などである。

[0053] これら屈折率が高い光学特性を有した光学材料の製造に用いる手法としては、本発明による表面修飾金属酸化物ナノ粒子を混練機等を使用して樹脂と直接混合する方法、溶媒中に本発明による表面修飾金属酸化物ナノ粒子と樹脂を溶解分散させた後に溶媒除去による方法ともに利用可能である。これら手法の利用に際しては、樹脂自体の代わりに樹脂モノマーまたは前駆体を用いて、本発明による表面修飾金属酸化物ナノ粒子と均一分散した後に重合反応を行なってもよい。また、樹脂に対する表面修飾金属酸化物ナノ粒子の添加量は、樹脂に完全混合した際の屈折率に合わせて、適宜調整すればよい。

実施例

[0054] 以下に実施例を挙げて本発明を詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0055] (比較例 1)

20 mL ガラス製反応容器に 0.1 M の $ZrOCl_2$ 水溶液 20.00 g、及び 4-アセチルオキシ安息香酸 0.73 g を入れて、バイオタージ社のマイクロ波加熱合成装置 *Initiator 60* を用いて周波数 2.45 GHz のマイクロ波を照射し、蓋をした密閉状態でもって、190℃で10分間加熱攪拌を行った。冷却後に内容物を取り出し、アセトン等の貧溶媒を洗浄溶媒として未変の修飾剤等を除去した。得られた粗製粒子をトルエン等の良溶媒中に再分散させ、遠心分離機で粗大粒子を除去した後に減圧乾燥することにより、表面修飾ナノ粒子を得た。得られた粒子は使用した表面修飾剤のエステル構造が加水分解された 4-ヒドロキシ安息香酸により表面修飾されたナノ粒子であった。その粒子の IR データを図 16 に示す。

[0056] (実施例 1)

20 mL ガラス製反応容器に 0.1 M の $ZrO(OH)_2$ 水溶液 20.21 g、及び 4-オクチル安息香酸 0.95 g を入れて、バイオタージ社のマイクロ波加熱合成装置 *Initiator 60* を用いて周波数 2.45 GHz のマイクロ波を照射し、蓋をした密閉状態でもって、190℃で10分間加熱攪拌を行った。後処理は比較例 1 と同様に行い、表面修飾金属酸化物ナノ

粒子中間体 0.50 g を得た。その粒子の XRD データを図 1、IR データを図 2、TG-DTA データを図 3、TEM 写真を図 4 に示す。XRD の結果からは単斜晶ジルコニアと立方晶または正方晶ジルコニアの存在が確認された。IR データからは表面修飾剤に由来する C-H 伸縮振動とカルボキシアニオンの吸収が見られ、ジルコニア粒子に 4-オクチル安息香酸が結合していることが確認された。また、TG-DTA データから、得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体における表面修飾剤の修飾量は 63 質量%であった。更に、TEM 写真から粒子径が 5~10 nm の表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体を得られたことが分かる。

[0057] (実施例 2)

20 mL ガラス製反応容器に 0.1 M の $ZrOCl_2$ 水溶液 20.34 g、及び 4-ブromo安息香酸 0.83 g を入れて、バイオタージ社のマイクロ波加熱合成装置 Initiator 60 を用いて周波数 2.45 GHz のマイクロ波を照射し、蓋をした密閉状態でもって、190℃で10分間加熱攪拌を行った。後処理は比較例 1 と同様に行い、表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体を得た。その粒子の IR データを図 5、TG-DTA データを図 6 に示す。IR データからは表面修飾剤に由来する C-H 伸縮振動とカルボキシアニオンの吸収が見られ、ジルコニア粒子に 4-ブromo安息香酸が結合していることが確認された。また、TG-DTA データから、得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体における表面修飾剤の修飾量は 48 質量%であった。

[0058] (実施例 3)

20 mL ガラス製反応容器に 0.1 M の $ZrOCl_2$ 水溶液 20.33 g、及び 4-ヨード安息香酸 1.01 g を入れて、バイオタージ社のマイクロ波加熱合成装置 Initiator 60 を用いて周波数 2.45 GHz のマイクロ波を照射し、蓋をした密閉状態でもって、190℃で10分間加熱攪拌を行った。後処理は比較例 1 と同様に行い、表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体を得た。その粒子の IR データを図 7、TG-DTA データを図 8 に示す。IR データからは表面修飾剤に由来する C-H 伸縮振動とカルボキシアニ

オンの吸収が見られ、ジルコニア粒子に4-ヨード安息香酸が結合していることが確認された。また、TG-DTAデータから、得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体における表面修飾剤の修飾量は60質量%であった。

[0059] (実施例4)

20 mL ガラス製反応容器に0.1 Mの $ZrOCl_2$ 水溶液20.29 g、及び4-ビニル安息香酸0.61 gを入れて、バイオタージ社のマイクロ波加熱合成装置 Initiator 60を用いて周波数2.45 GHzのマイクロ波を照射し、蓋をした密閉状態でもって、190°Cで10分間加熱攪拌を行った。後処理は比較例1と同様に行い、表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体を得た。その粒子のIRデータを図9、TG-DTAデータを図10に示す。IRデータからは表面修飾剤に由来するCH伸縮振動とカルボキシアニオンの吸収が見られ、ジルコニア粒子に4-ビニル安息香酸が結合していることが確認された。また、TG-DTAデータから、得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体における表面修飾剤の修飾量は58質量%であった。

[0060] (実施例5)

20 mL ガラス製反応容器に0.1 Mの $ZrOCl_2$ 水溶液20.48 g、及び4-ヒドロキシ安息香酸0.56 gを入れて、バイオタージ社のマイクロ波加熱合成装置 Initiator 60を用いて周波数2.45 GHzのマイクロ波を照射し、蓋をした密閉状態でもって、190°Cで10分間加熱攪拌を行った。後処理は比較例1と同様に行い、表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体0.42 gを得た。その粒子のIRデータを図11、TG-DTAデータを図12に示す。IRデータからは表面修飾剤に由来するCH伸縮振動とカルボキシアニオンの吸収が見られ、ジルコニア粒子に4-ヒドロキシ安息香酸が結合していることが確認された。また、TG-DTAデータから、得られた表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体における表面修飾剤の修飾量は43質量%であった。

[0061] (実施例6)

実施例5で得られた4-ヒドロキシ安息香酸で表面修飾されたジルコニアナノ粒子中間体100mg、無水プロピオン酸121mg、4-ジメチルアミノピリジン111mg、及びジクロロメタン5gをフラスコ中で室温下24時間攪拌した。減圧下で溶媒を除去した残渣をアセトン等の貧溶媒で洗浄し、減圧乾燥することにより、表面修飾金属酸化物ナノ粒子84mgを得た。その粒子のIRデータを図13に示す。得られた粒子は原料ナノ粒子（中間体）の表面修飾剤由来のヒドロキシ基がアシル化されたものであった。また、原料ナノ粒子は末端にヒドロキシ基を有するため脂溶性が低くトルエン等の非極性溶媒への分散性が乏しいのに対し、この得られた末端がアシル化された粒子はトルエンへ良好な分散性を有していた。

[0062]（実施例7）

アルゴン雰囲気下で20mLフラスコに1-オクテン382mg、9-BBN417mg、及びジオキサン18mLを入れて室温で3時間攪拌した。実施例3で得られた4-ヨード安息香酸修飾 ZrO_2 ナノ粒子中間体1.24g、[1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン]パラジウム（II）ジクロリドジクロロメタン錯体（1：1）98mgを入れ、室温で24時間攪拌した。エタノール100mLを加えた後に22kGで1時間、遠心分離して粗製物を得た。本粗製物をエタノールで洗浄したのち減圧乾燥することで、4-ヨード安息香酸修飾 ZrO_2 ナノ粒子のヨウ素がオクチル基に変更された表面修飾 ZrO_2 ナノ粒子1.0gを得た。得られた粒子のIRを図14に、 1H -NMR（溶媒 $CDCl_3$ ）を図15に示す。

[0063]（実施例8）

実施例7により得られた4-オクチル安息香酸修飾 ZrO_2 ナノ粒子0.75gとMS樹脂0.25gをトルエン10gに溶解分散させ、スピンコーターでシリコンウエハー上に薄膜塗布した後に、120℃で乾燥させてナノハイブリッド膜を形成した。594nmにおける屈折率は1.66であった。

[0064]（実施例9）

回転子を入れた500mLの三角フラスコに4-アミノ安息香酸5.02

g、メタノール300 mL、トルエン10 mLを加え室温で5時間攪拌した。20質量%の粒径10 nmジルコニア水分散液50.0 gを滴下し、室温で5時間攪拌した。溶媒等を減圧下で除去した後に、アセトン等の目的ナノ粒子に対する貧溶媒を洗浄溶媒として未変の修飾剤等を除去し、真空乾燥することにより、表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体12.29 gを得た。その粒子のIRデータを図17に示す。IRデータからは表面修飾剤に由来するカルボキシアニオンの吸収が見られ、ジルコニア粒子に4-アミノ安息香酸が結合していることが確認された。

[0065] (実施例10)

回転子を入れた9 mLスクリー管に、実施例9で得られた4-アミノ安息香酸で表面修飾されたジルコニアナノ粒子中間体503 mg、無水酢酸114 mg、ピリジン118 mg、DMF940 mg、N,N-ジメチルアミノピリジン3.8 mgを加え、室温で24時間攪拌した。後処理は実施例9と同様な考えの下に行い、表面修飾金属酸化物ナノ粒子350 mgを得た。その粒子のIRデータを図18に示す。得られた粒子は 1652 cm^{-1} にアミド基由来の吸収を示したことから、原料ナノ粒子（中間体）の表面修飾剤由来のアミノ基がアシル化されたものであった。

[0066] (実施例11)

実施例9における4-アミノ安息香酸を4-ヒドロキシ安息香酸5.08 gに変更し、同様な処理を行うことで、表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体12.68 gを得た。その粒子のIRデータを図19に示す。IRデータからは表面修飾剤に由来するカルボキシアニオンの吸収が見られ、ジルコニア粒子に4-ヒドロキシ安息香酸が結合していることが確認された。

[0067] (実施例12)

回転子を入れた9 mLスクリー管に、実施例11で得られた4-ヒドロキシ安息香酸で表面修飾されたジルコニアナノ粒子中間体487 mg、無水酢酸123 mg、ピリジン126 mg、DMF984 mg、N,N-ジメチルアミノピリジン4.2 mgを加え、室温で三日間攪拌した。後処理は実施

例 9 と同様な考えの下に行い、表面修飾金属酸化物ナノ粒子 4.62 g を得た。その粒子の IR データを図 20 に示す。得られた粒子は 1758 cm^{-1} にエステル基由来の吸収を示したことから、得られた粒子は原料ナノ粒子（中間体）の表面修飾剤由来のヒドロキシ基がアシル化されたものであった。

[0068]（実施例 13）

実施例 9 における 4-アミノ安息香酸を 4-ヨード安息香酸 5.20 g に変更し、同様な処理を行うことで、表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体 1.12 g を得た。その粒子の IR データを図 21 に示す。IR データからは表面修飾剤に由来するカルボキシアニオンの吸収が見られ、 1009 cm^{-1} に芳香族 C-I 伸縮吸収が見られたことから、ジルコニア粒子に 4-ヨード安息香酸が結合していることが確認された。

[0069]（実施例 14）

アルゴン雰囲気下で 20 mL フラスコに、実施例 13 で得られた 4-ヨード安息香酸で表面修飾されたジルコニアナノ粒子中間体 1.12 g、0.5 M 臭化プロピル亜鉛（PrZnBr）THF 溶液 2.2 mL、無水 DMF 10 mL、[1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン]パラジウム（II）ジクロリドジクロロメタン錯体（1:1）25 mg を入れ、室温で 24 時間攪拌した。後処理は実施例 9 と同様な考えの下に行い、表面修飾金属酸化物ナノ粒子 0.57 g を得た。その粒子の IR データを図 22 に示す。得られた粒子は $2900\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ に脂肪鎖由来の C-H 伸縮吸収を示し、 1009 cm^{-1} の芳香族 C-I 伸縮吸収が消失していたことから、原料ナノ粒子（中間体）の表面修飾剤由来のヨード基がプロピル基に置換されたものであった。

[0070]（実施例 15）

実施例 14 における臭化プロピル亜鉛を臭化イソプロピル亜鉛に変更し、同様な処理を行うことで、表面修飾金属酸化物ナノ粒子 0.67 g を得た。その粒子の IR データを図 23 に示す。得られた粒子は $2900\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ に脂肪鎖由来の C-H 伸縮吸収を示し、 1009 cm^{-1} の芳香族 C-I

伸縮吸収が消失していたことから、原料ナノ粒子（中間体）の表面修飾剤由来のヨード基がイソプロピル基に置換されたものであった。

[0071]（実施例 16）

実施例 14 における臭化プロピル亜鉛を臭化ブチル亜鉛に変更し、同様な処理を行うことで、表面修飾金属酸化物ナノ粒子 0.66 g を得た。その粒子の IR データを図 24 に示す。得られた粒子は $2900 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ に脂肪鎖由来の C-H 伸縮吸収を示し、 1009 cm^{-1} の芳香族 C-I 伸縮吸収が消失していたことから、原料ナノ粒子（中間体）の表面修飾剤由来のヨード基がブチル基に置換されたものであった。

[0072]（実施例 17）

実施例 14 における臭化プロピル亜鉛を臭化 t-ブチル亜鉛に変更し、同様な処理を行うことで、表面修飾金属酸化物ナノ粒子 0.60 g を得た。その粒子の IR データを図 25 に示す。得られた粒子は $2900 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ に脂肪鎖由来の C-H 伸縮吸収を示し、 1009 cm^{-1} の芳香族 C-I 伸縮吸収が消失していたことから、原料ナノ粒子（中間体）の表面修飾剤由来のヨード基が t-ブチル基に置換されたものであった。

[0073]（実施例 18）

実施例 14 における臭化プロピル亜鉛を臭化ペンチル亜鉛に変更し、同様な処理を行うことで、表面修飾金属酸化物ナノ粒子 0.59 g を得た。その粒子の IR データを図 26 に示す。得られた粒子は $2900 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ に脂肪鎖由来の C-H 伸縮吸収を示し、 1009 cm^{-1} の芳香族 C-I 伸縮吸収が消失していたことから、原料ナノ粒子（中間体）の表面修飾剤由来のヨード基がペンチル基に置換されたものであった。

[0074]（実施例 19）

実施例 14 における臭化プロピル亜鉛を臭化ヘキシル亜鉛に変更し、同様な処理を行うことで、表面修飾金属酸化物ナノ粒子 0.60 g を得た。その粒子の IR データを図 27 に示す。得られた粒子は $2900 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ に脂肪鎖由来の C-H 伸縮吸収を示し、 1009 cm^{-1} の芳香族 C-I 伸縮吸

収が消失していたことから、原料ナノ粒子（中間体）の表面修飾剤由来のヨード基がヘキシル基に置換されたものであった。

[0075]（実施例 20）

実施例 14 における臭化プロピル亜鉛を臭化シクロヘキシル亜鉛に変更し、同様な処理を行うことで、表面修飾金属酸化物ナノ粒子 0.58 g を得た。その粒子の IR データを図 28 に示す。得られた粒子は $2900 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ に脂肪鎖由来の C-H 伸縮吸収を示し、 1009 cm^{-1} の芳香族 C-I 伸縮吸収が消失していたことから、原料ナノ粒子（中間体）の表面修飾剤由来のヨード基がシクロヘキシル基に置換されたものであった。

[0076]（実施例 21）

実施例 14 における臭化プロピル亜鉛を臭化ヘプチル亜鉛に変更し、同様な処理を行うことで、表面修飾金属酸化物ナノ粒子 0.55 g を得た。その粒子の IR データを図 29 に示す。得られた粒子は $2900 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ に脂肪鎖由来の C-H 伸縮吸収を示し、 1009 cm^{-1} の芳香族 C-I 伸縮吸収が消失していたことから、原料ナノ粒子（中間体）の表面修飾剤由来のヨード基がヘプチル基に置換されたものであった。

[0077]（実施例 22）

実施例 14 における臭化プロピル亜鉛を臭化フェニル亜鉛に変更し、同様な処理を行うことで、表面修飾金属酸化物ナノ粒子 0.66 g を得た。その粒子の IR データを図 30 に示す。得られた粒子は 1009 cm^{-1} の芳香族 C-I 伸縮吸収が消失していたことから、原料ナノ粒子（中間体）の表面修飾剤由来のヨード基がフェニル基に置換されたものであった。

[0078]（実施例 23）

実施例 14 における臭化プロピル亜鉛をトリブチルフェニルスズ 0.40 g に変更し、同様な処理を行うことで、表面修飾金属酸化物ナノ粒子 0.62 g を得た。その粒子の IR データを図 31 に示す。得られた粒子は 1009 cm^{-1} の芳香族 C-I 伸縮吸収が消失していたことから、原料ナノ粒子（中間体）の表面修飾剤由来のヨード基がフェニル基に置換されたものであっ

た。

[0079] (実施例 2 4)

実施例 9 における 4-アミノ安息香酸を 4-カルボキシフェニル硼酸 3.12 g に変更し、同様な処理を行うことで、表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体 11.61 g を得た。その粒子の IR データを図 3 2 に示す。IR データからは表面修飾剤に由来するカルボキシアニオンの吸収が見られ、ジルコニア粒子に 4-カルボキシフェニル硼酸が結合していることが確認された。

[0080] (実施例 2 5)

実施例 9 における 4-アミノ安息香酸を 4-メルカプト安息香酸 5.02 g に変更し、同様な処理を行うことで、表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体 12.41 g を得た。その粒子の IR データを図 3 3 に示す。IR データからは表面修飾剤に由来するカルボキシアニオンの吸収が見られ、ジルコニア粒子に 4-メルカプト安息香酸が結合していることが確認された。

産業上の利用可能性

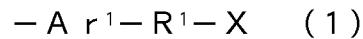
[0081] 本発明は高屈折率が必要とされるレンズ、LED 封止材、反射防止膜等の光学部材向けに有効に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1]

金属酸化物ナノ粒子の表面の少なくとも一部が表面修飾基で修飾された表面修飾金属酸化物ナノ粒子を得ることができる表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体であって、

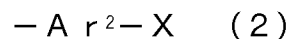
表面修飾基が部分構造として下記式（1）を有することを特徴とする、表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体。



〔式中、 A_{r^1} は環骨格を構成する原子数3～20の芳香環又は当該芳香環の複数が直結した構造、 R^1 は直接結合又は炭素数1～20のアルキル基、 X は $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、 $-BR^2R^3$ （ R^2 、 R^3 は互いに独立してヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基又はアリール基を表し、更に置換されていてもよい）、ハロゲン原子又は $-OSO_2CF_3$ を表し、 A_{r^1} 及び R^1 は更に置換されていてもよく、 A_{r^1} は複素環であってもよい。〕

[請求項2]

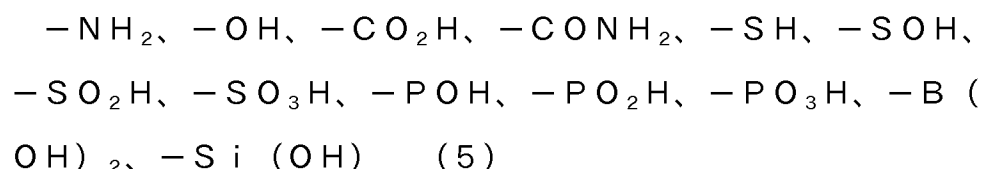
表面修飾基が部分構造として下記式（2）を有することを特徴とする、請求項1記載の表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体。



〔式中、 A_{r^2} は5～6員環芳香族基、 X は $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、 $-BR^2R^3$ （ R^2 、 R^3 は互いに独立してヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基又はアリール基を表し、置換されていてもよい）、ハロゲン原子又は $-OSO_2CF_3$ を表し、 A_{r^2} は更に置換されていてもよく、複素環であってもよい。〕

[請求項3]

表面修飾基が、下記式（5）の官能基を介して金属酸化物ナノ粒子と結合することを特徴とする、請求項1又は2に記載の表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体。



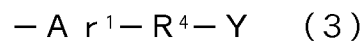
〔上記式中で、ヘテロ原子は更に置換されていてもよく、また水素はプロトンとして解離した状態であってもよい。〕

[請求項4] 金属酸化物に対する表面修飾基の修飾量が2～70重量%であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体。

[請求項5] 金属酸化物の屈折率が1.9～2.6であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体。

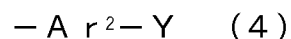
[請求項6] 金属酸化物ナノ粒子の表面の少なくとも一部が表面修飾基で修飾された表面修飾金属酸化物ナノ粒子であって、

表面修飾基が部分構造として下記式(3)を有することを特徴とする、表面修飾金属酸化物ナノ粒子。



〔式中、 $A r^1$ は環骨格を構成する原子数3～20の芳香環又は当該芳香環の複数が直結した構造、 R^4 は直接結合又は炭素数1～20のアルキル基を表し、 Y はアルキル基、アリール基、 $-OR^5$ 、 $-SR^5$ 、 $-NR^5R^6$ 又は $-BR^5R^6$ (R^5 、 R^6 は互いに独立してアルキル基、アリール基又はアシル基を表し、更に置換されていてもよい)を表し、 $A r^1$ 、 R^4 、 Y は更に置換されていてもよく、 $A r^1$ は複素環であってもよい。〕

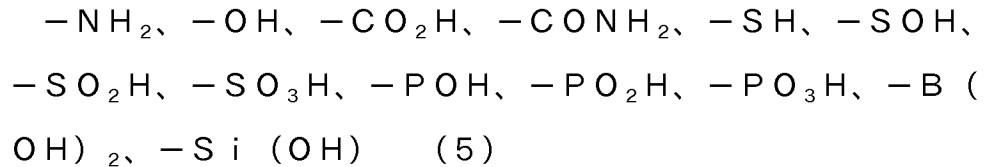
[請求項7] 表面修飾基が部分構造として下記式(4)を有することを特徴とする、請求項6記載の表面修飾金属酸化物ナノ粒子。



〔式中、 $A r^2$ は5～6員環芳香族基、 Y はアルキル基、アリール基、 $-OR^5$ 、 $-SR^5$ 、 $-NR^5R^6$ 又は $-BR^5R^6$ (R^5 、 R^6 は互いに独立してアルキル基、アリール基又はアシル基を表し、更に置換されていてもよい)を表し、 $A r^2$ 、 Y は更に置換されていてもよく、 $A r^2$ は複素環であってもよい。〕

[請求項8] 表面修飾基が、下記式(5)の官能基を介して金属酸化物ナノ粒子

と結合することを特徴とする、請求項 6 又は 7 に記載の表面修飾金属酸化物ナノ粒子。



〔上記式中で、ヘテロ原子は更に置換されていてもよく、また水素はプロトンとして解離した状態であってもよい。〕

[請求項9] 金属酸化物に対する表面修飾基の修飾量が 2～70 重量%であることを特徴とする、請求項 6～8 のいずれかに記載の表面修飾金属酸化物ナノ粒子。

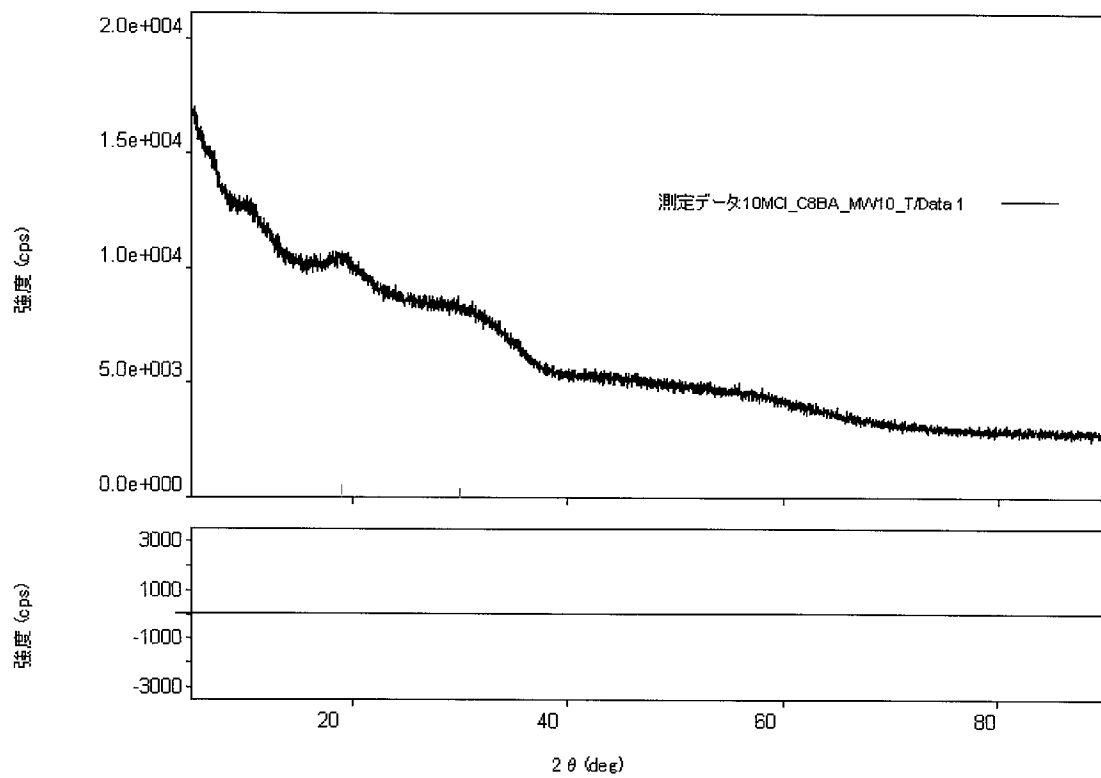
[請求項10] 金属酸化物の屈折率が 1.9～2.6 であることを特徴とする、請求項 6～9 のいずれかに記載の表面修飾金属酸化物ナノ粒子。

[請求項11] 樹脂に混合して屈折率調整材料として使用する、請求項 6～10 のいずれかに記載の表面修飾金属酸化物ナノ粒子。

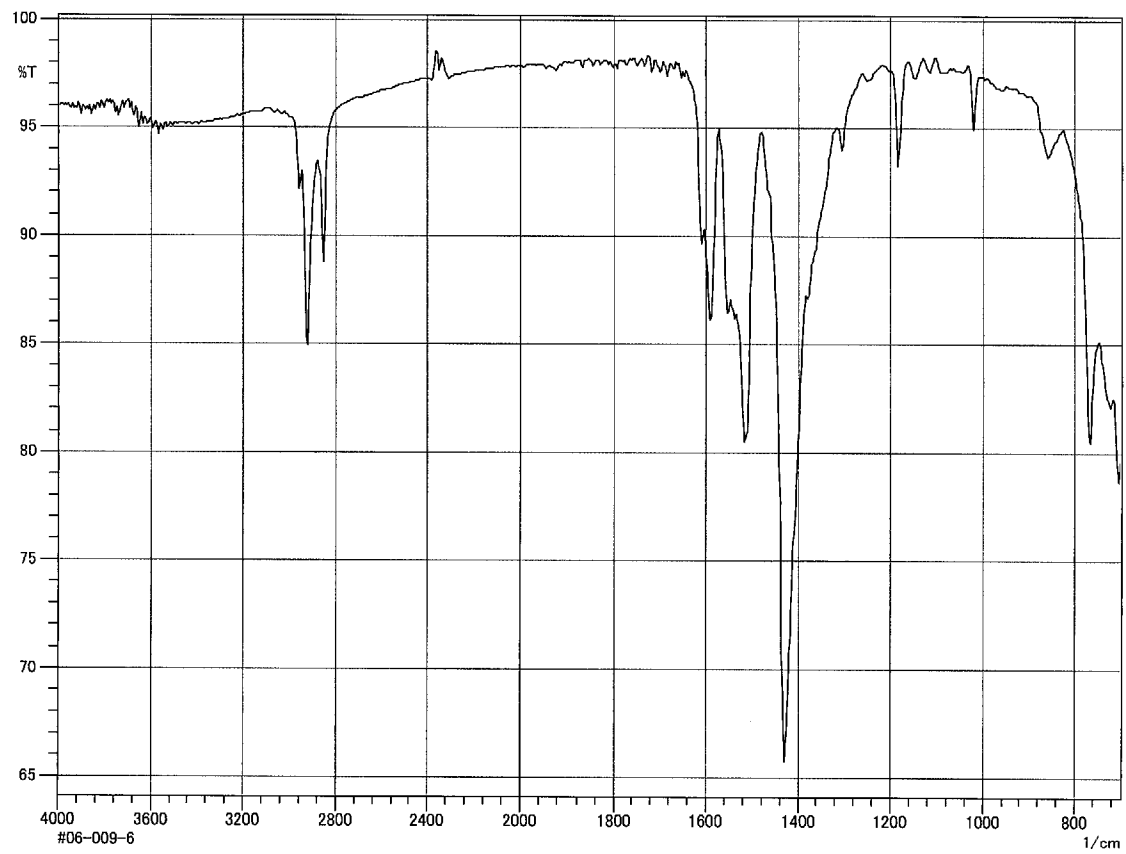
[請求項12] 請求項 6～11 のいずれかに記載の表面修飾金属酸化物ナノ粒子を樹脂と混合して屈折率が 1.65 以上になるようにしたことを特徴とする、光学材料。

[請求項13] 請求項 1～5 のいずれかに記載の表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体から請求項 6～12 のいずれかに記載の表面修飾金属酸化物ナノ粒子を得る方法であって、前記表面修飾金属酸化物ナノ粒子中間体に対して、酸塩化物、酸無水物、脱水縮合剤、又は遷移金属触媒のいずれかを単独または複合して用いて、反応させることを特徴とする表面修飾金属酸化物ナノ粒子の製造方法。

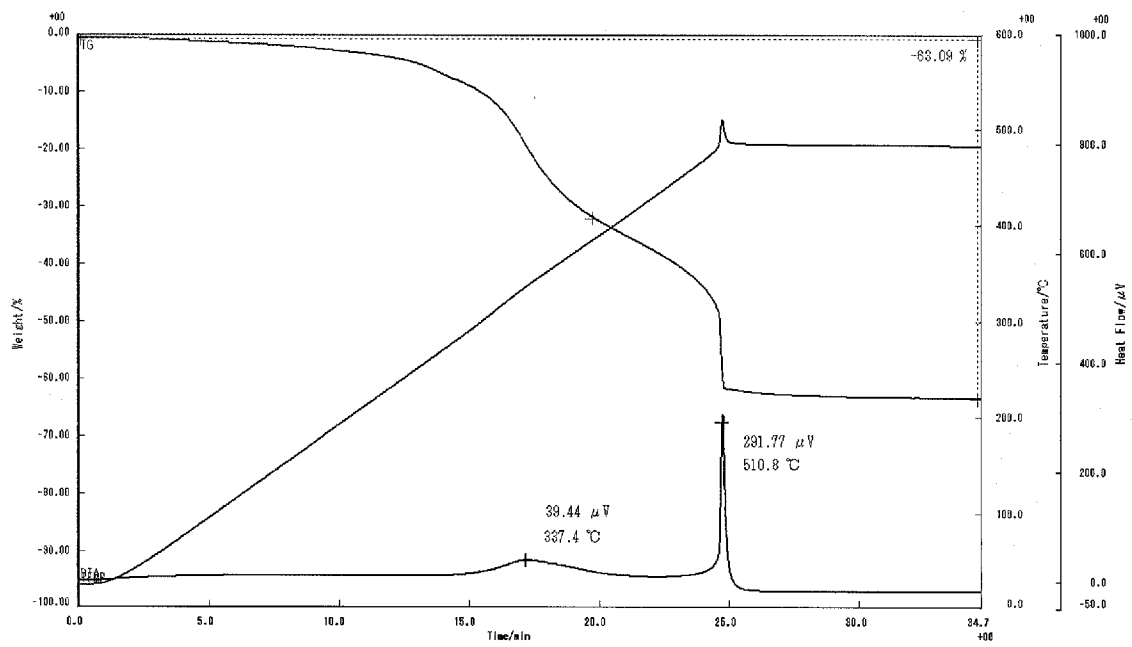
[図1]



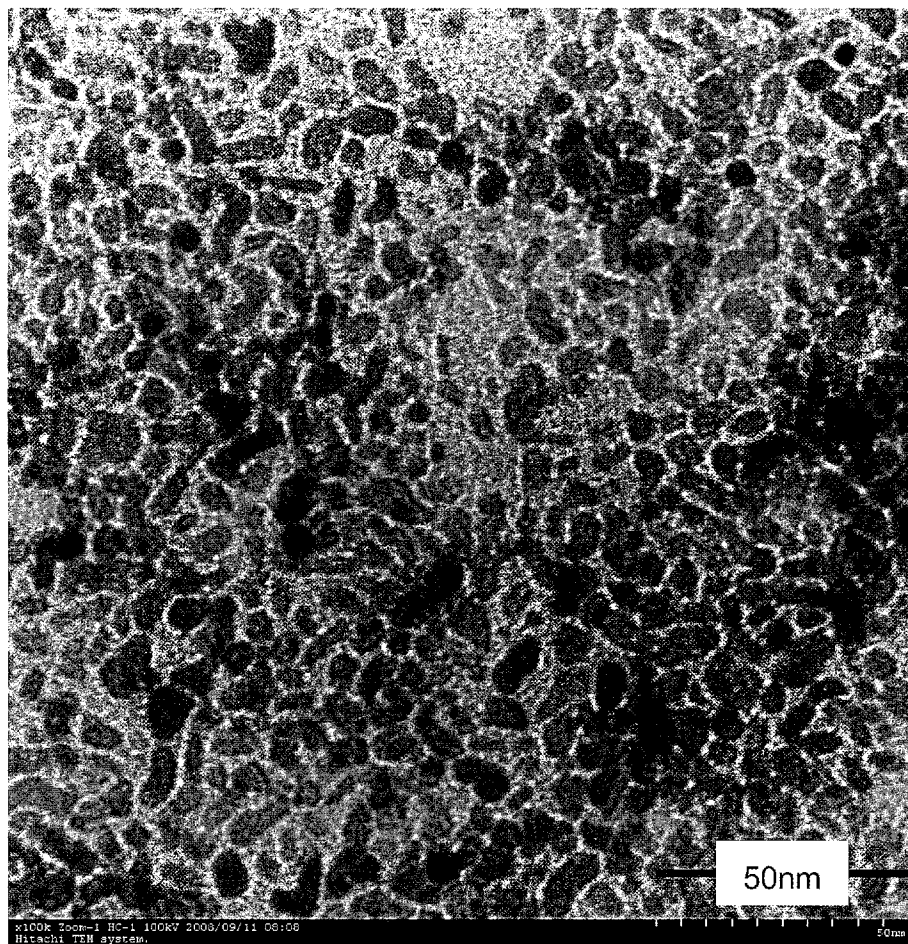
[図2]



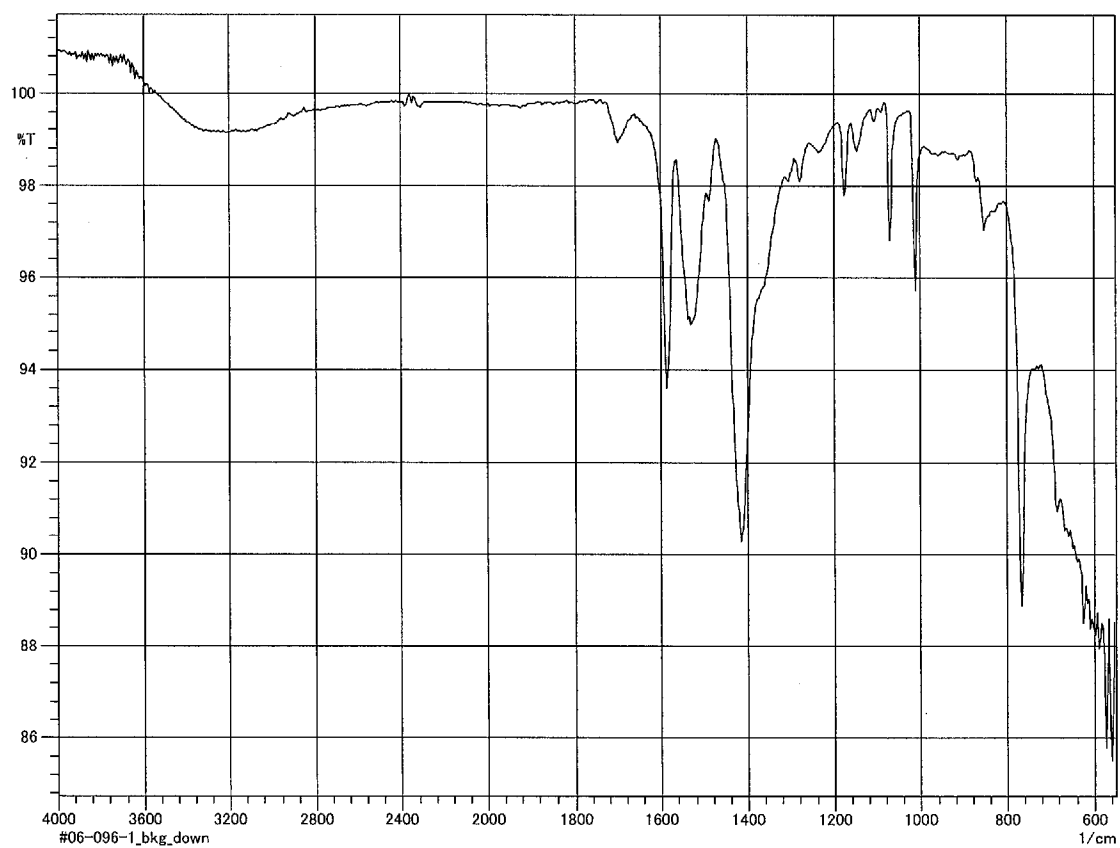
[図3]



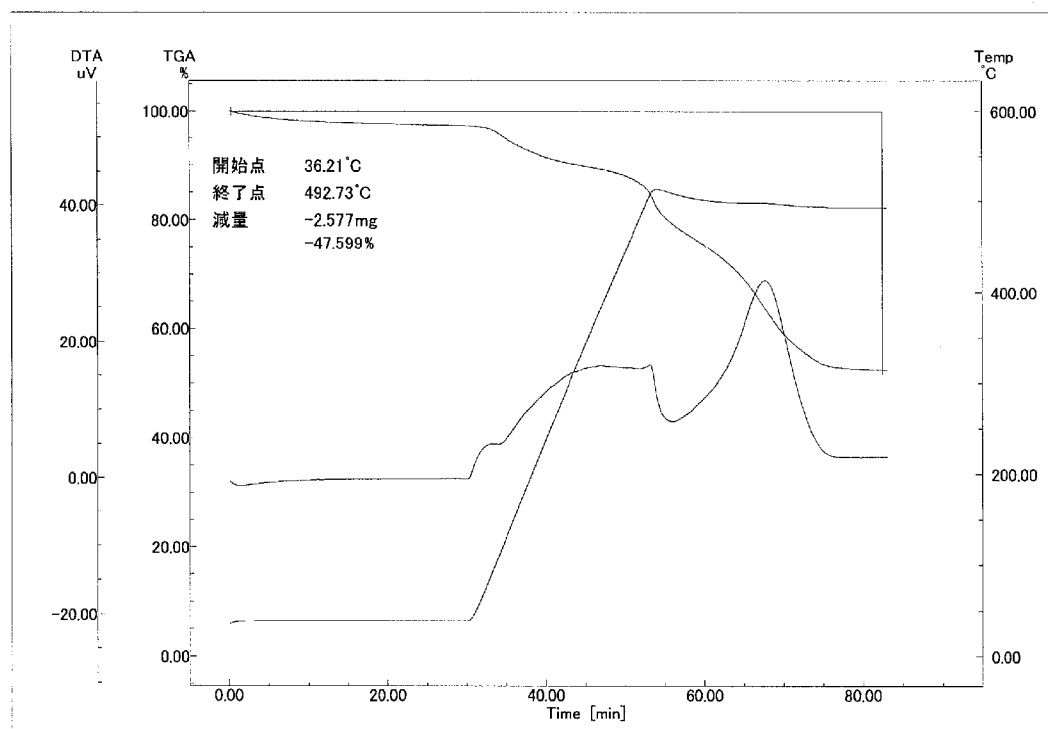
[図4]



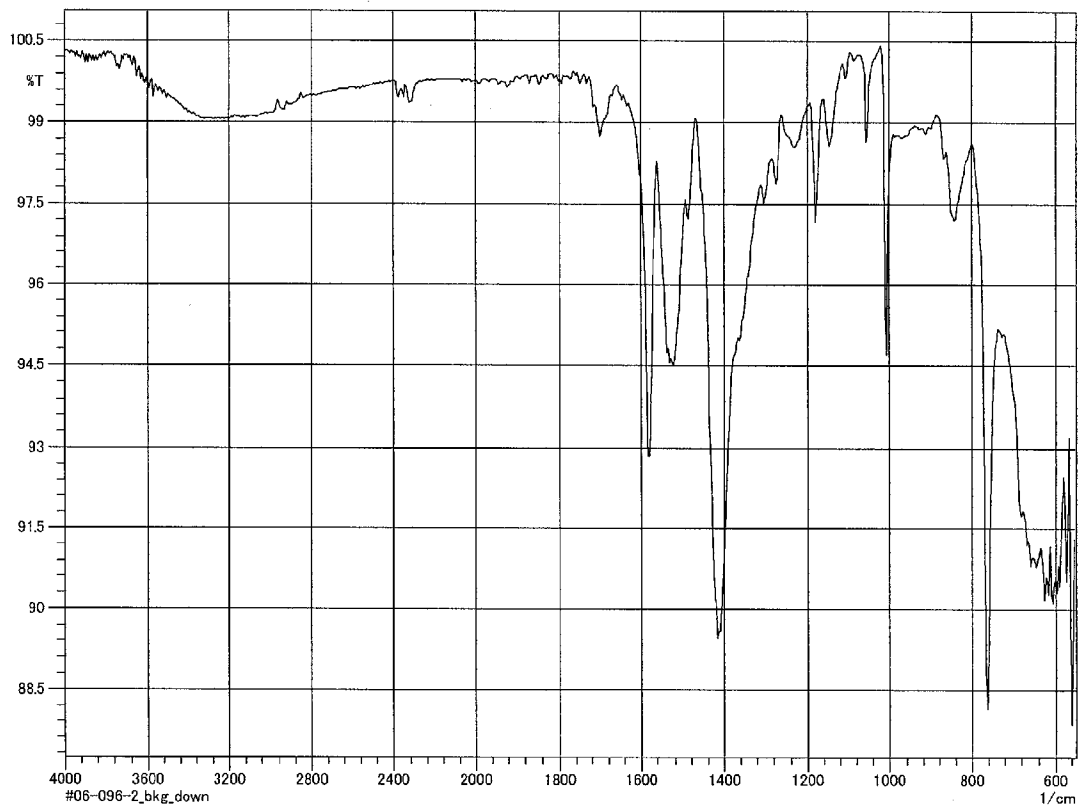
[図5]



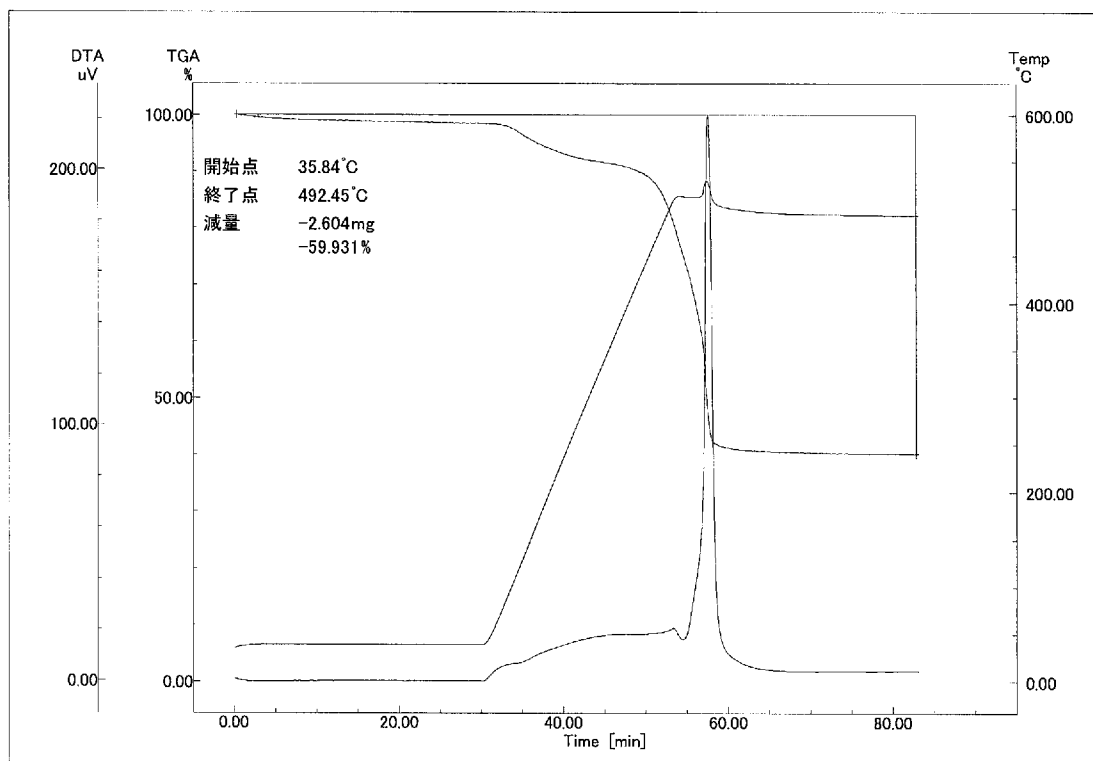
[図6]



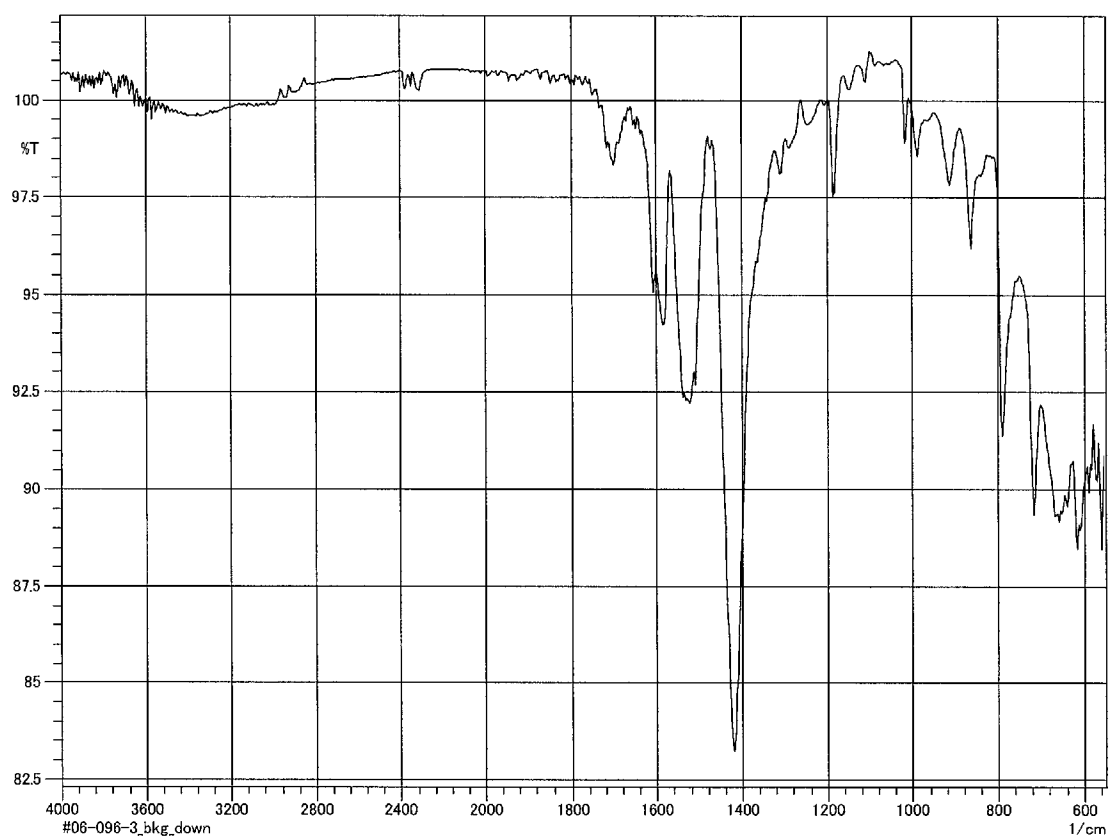
[図7]



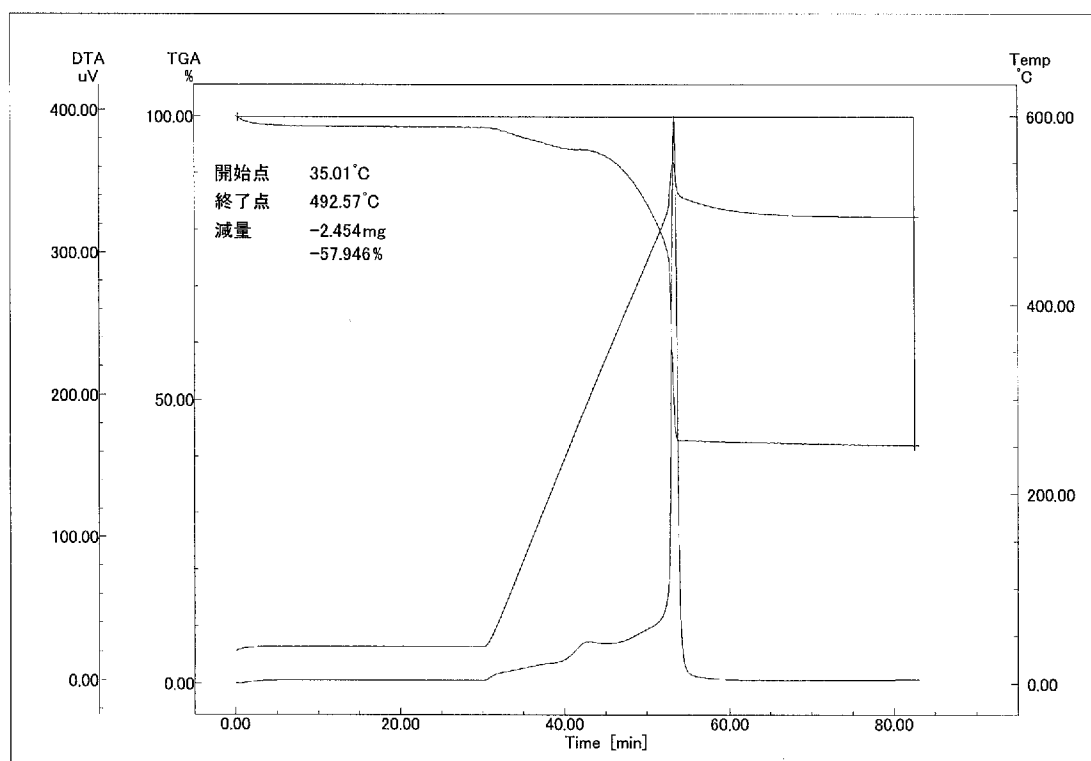
[図8]



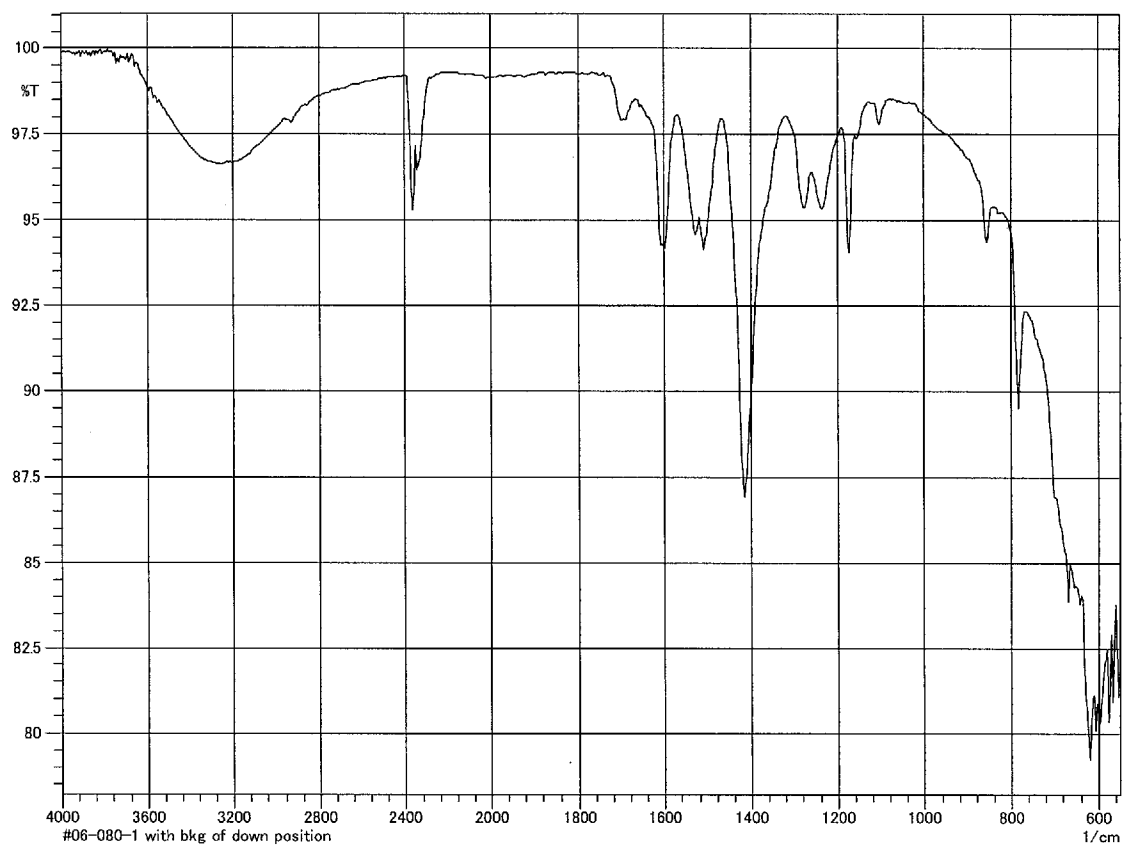
[図9]



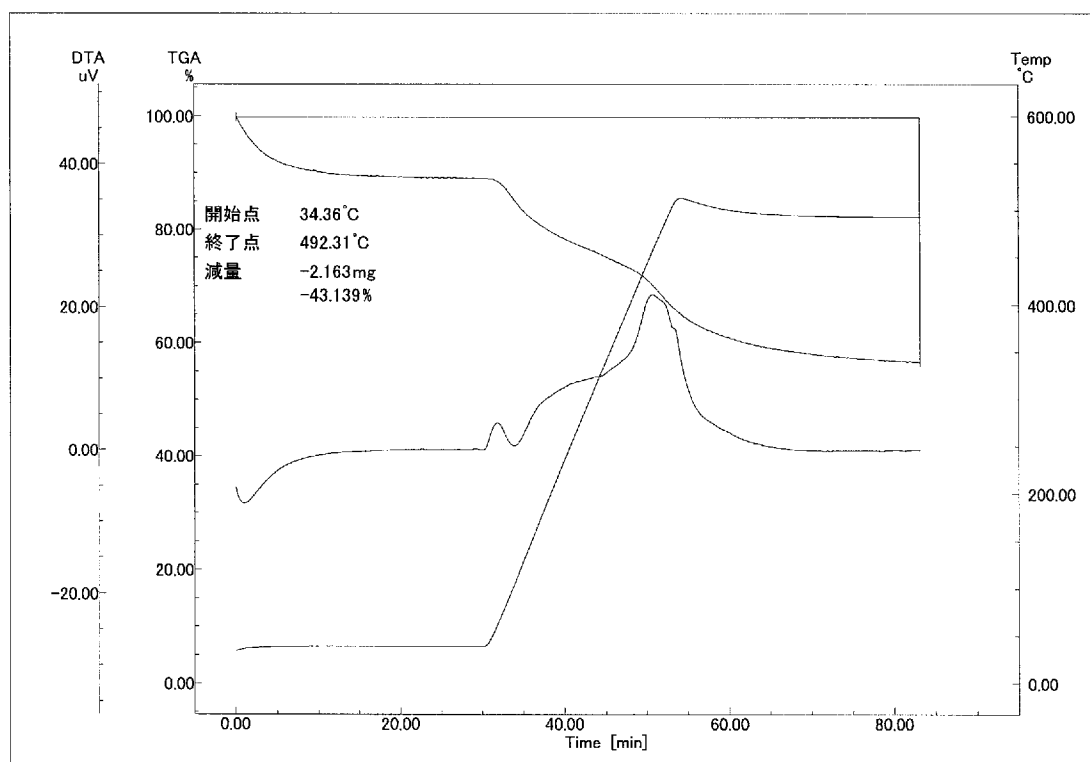
[図10]



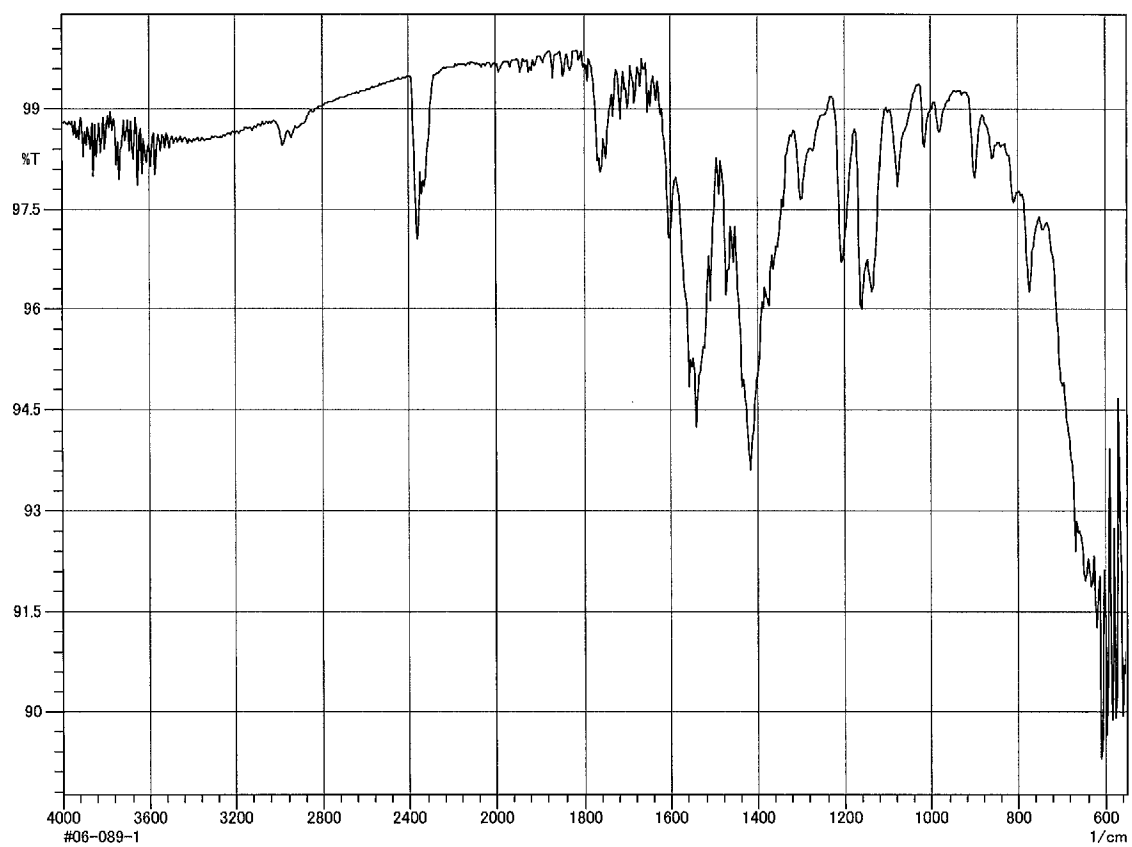
[図11]



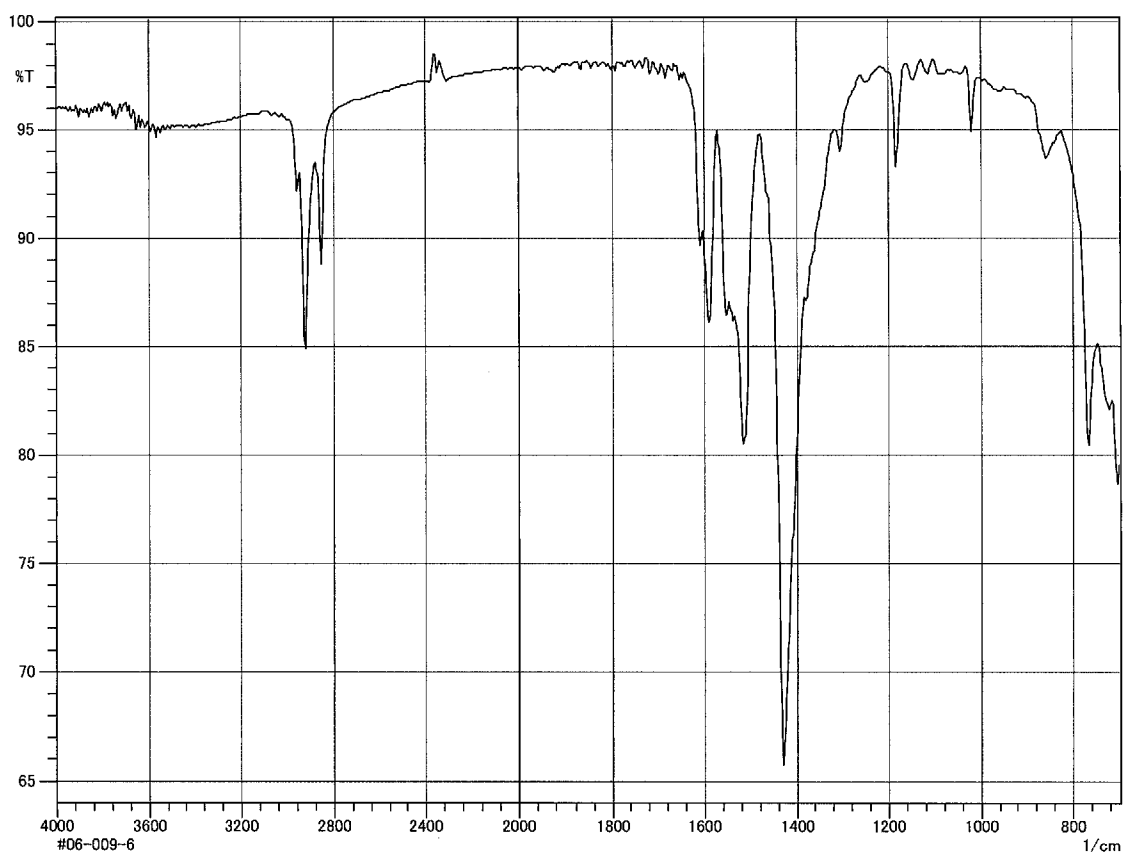
[図12]



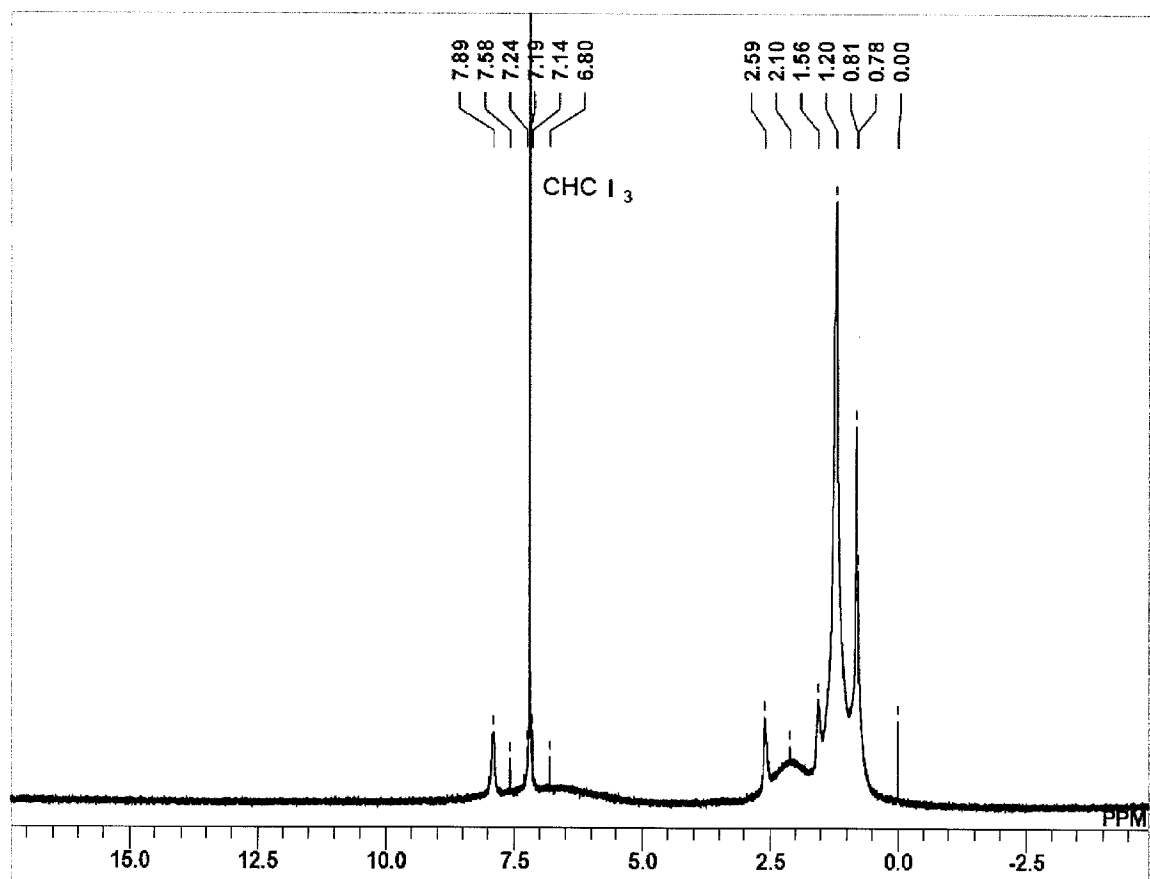
[図13]



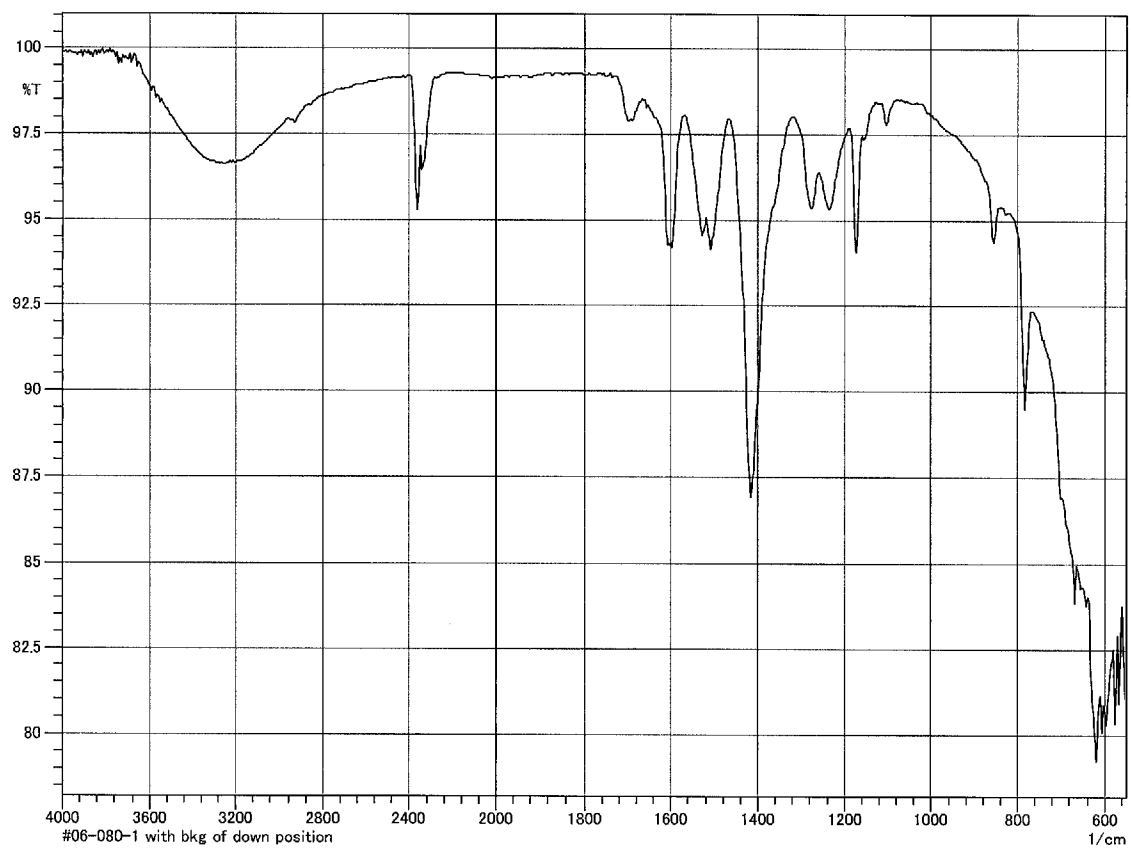
[図14]



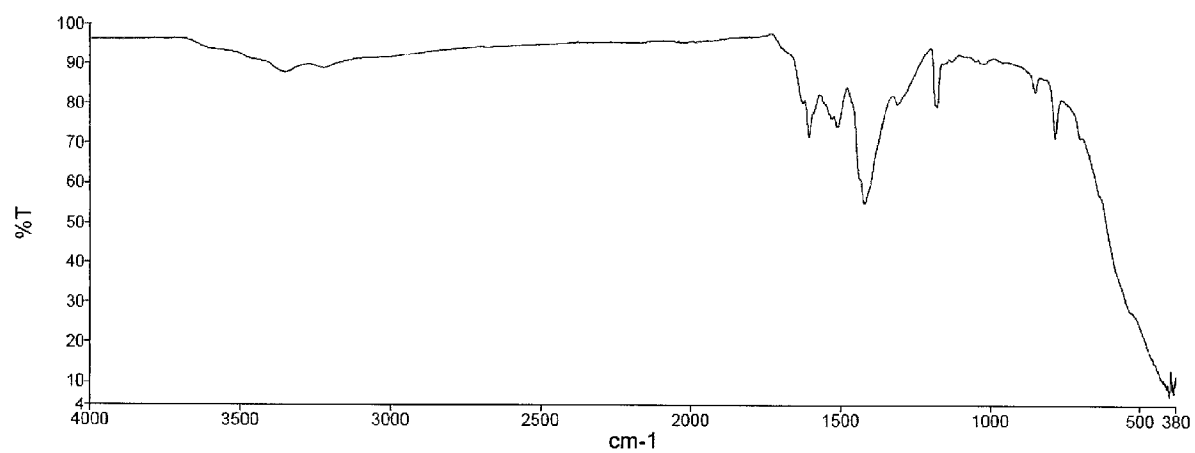
[図15]



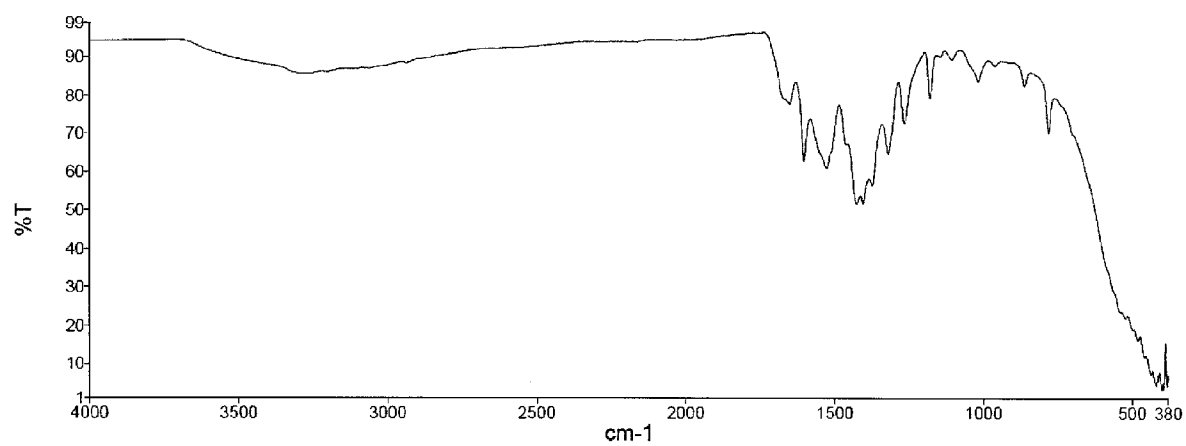
[図16]



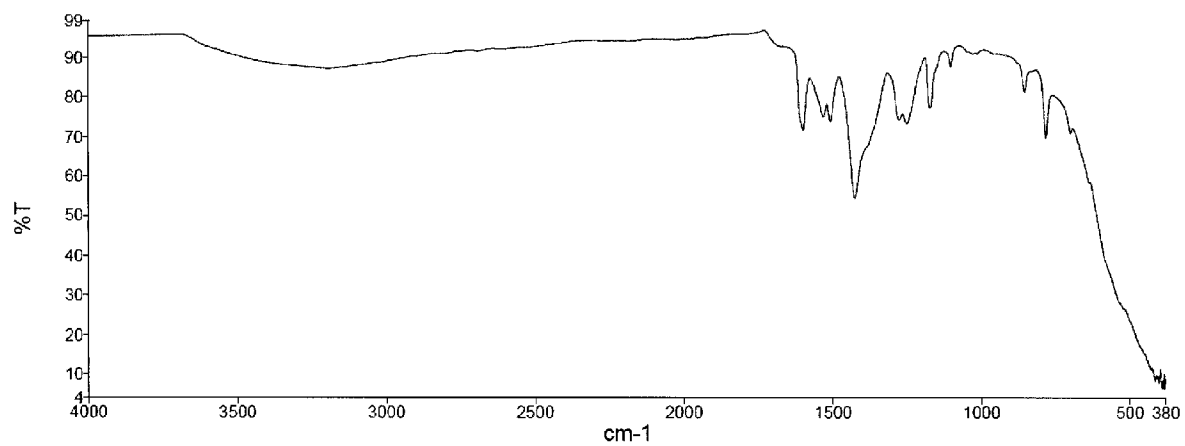
[図17]



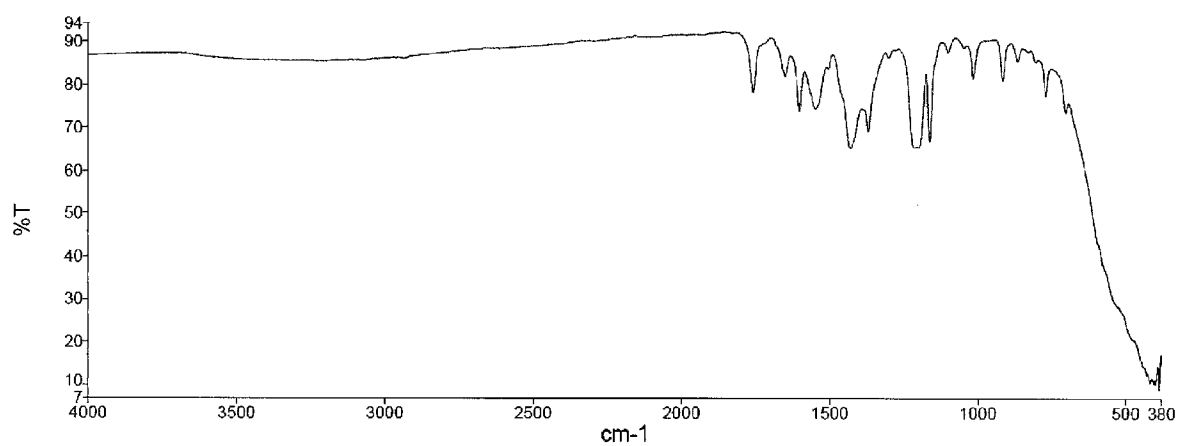
[図18]



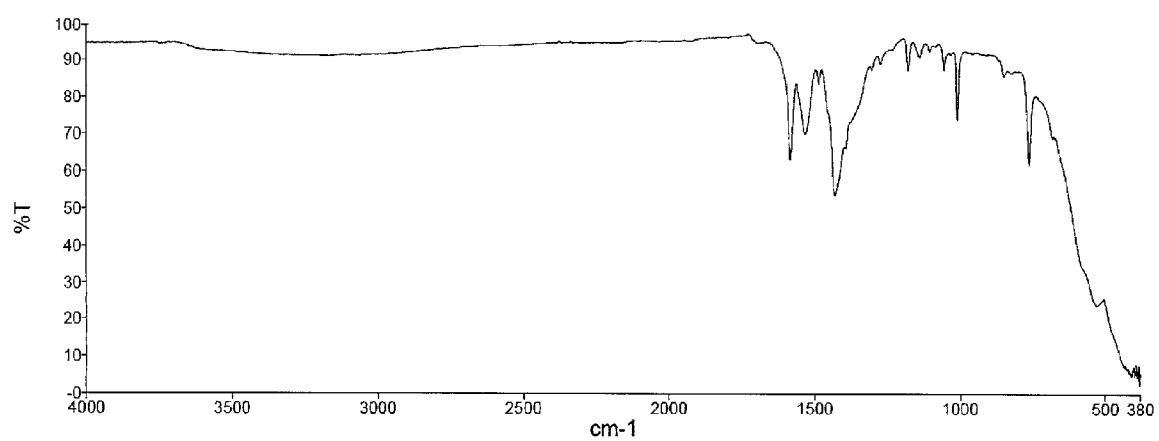
[図19]



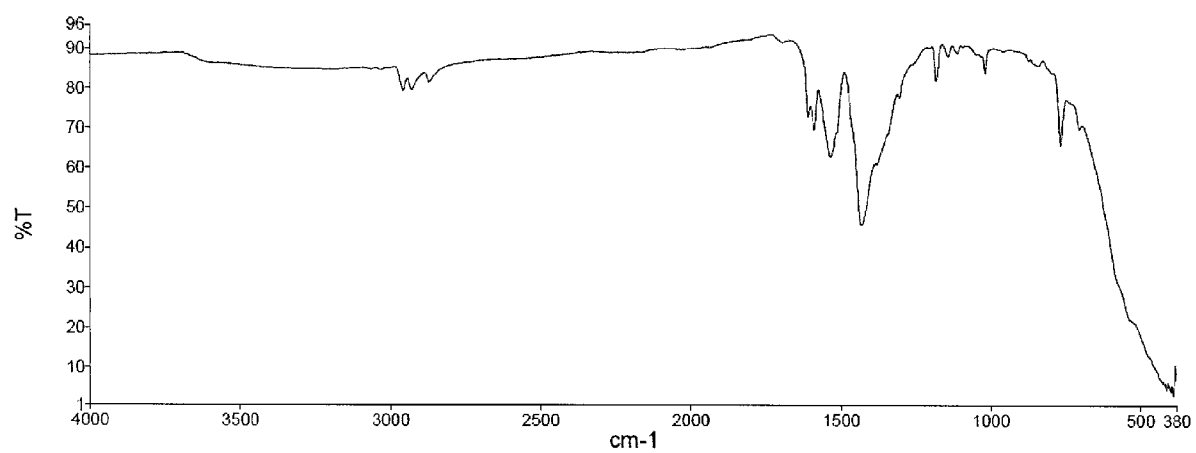
[図20]



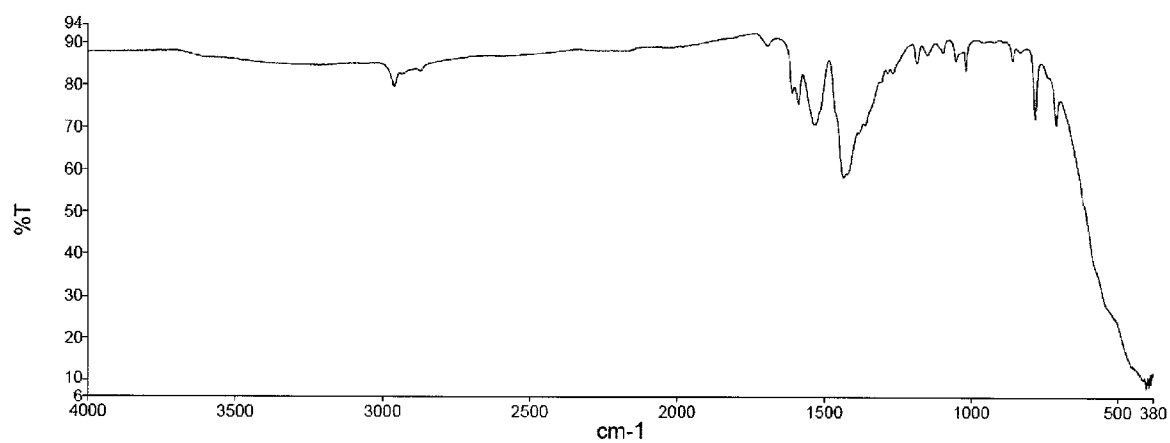
[図21]



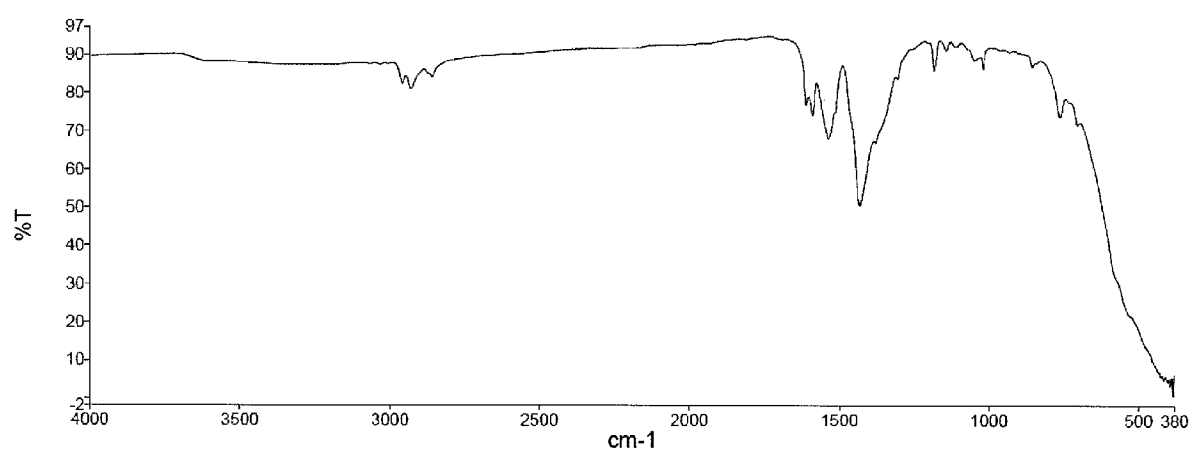
[図22]



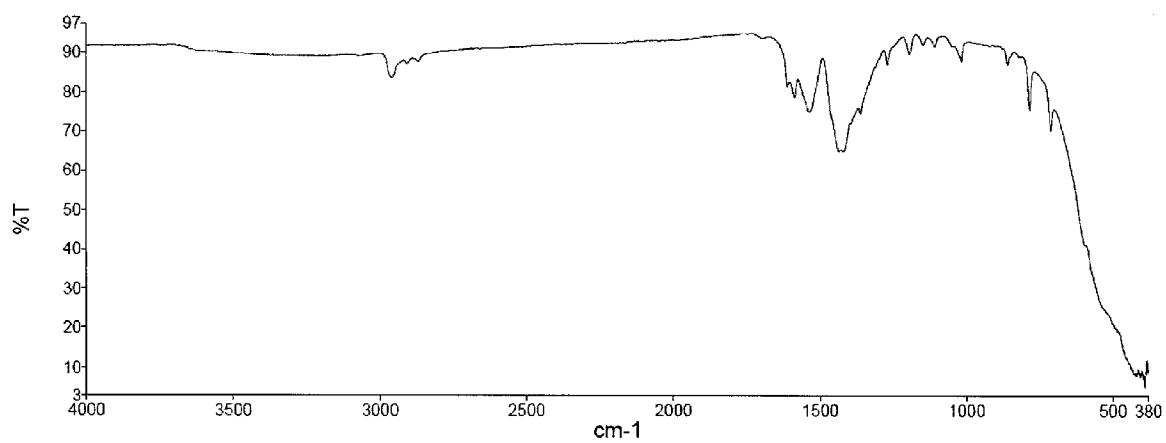
[図23]



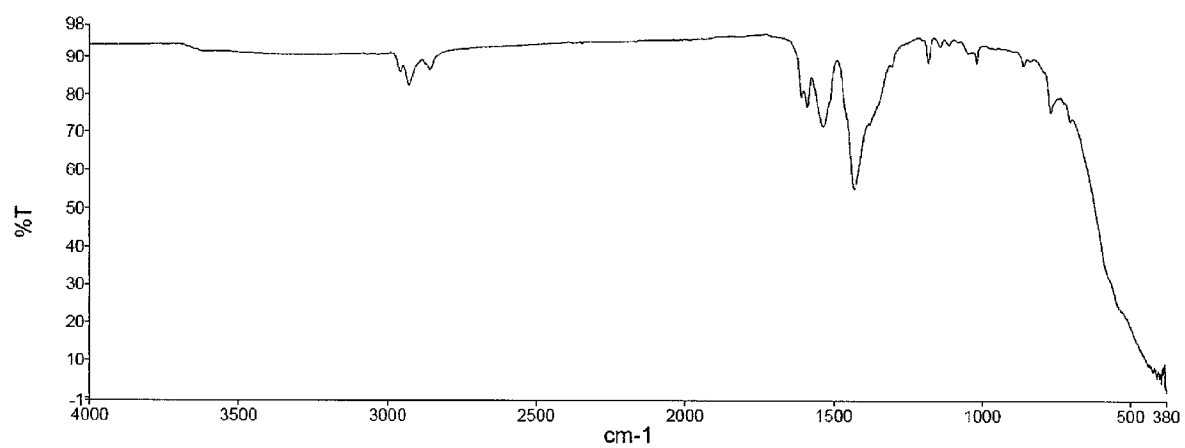
[図24]



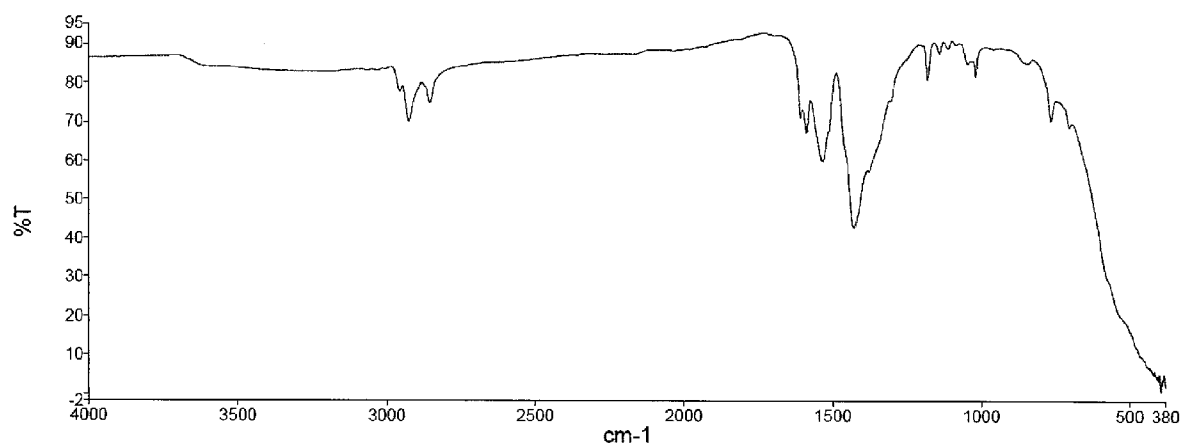
[図25]



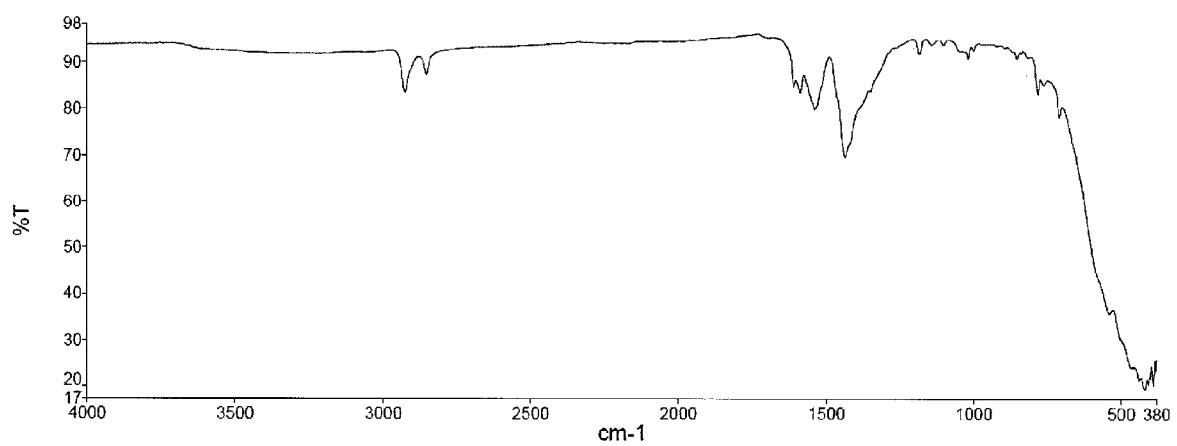
[図26]



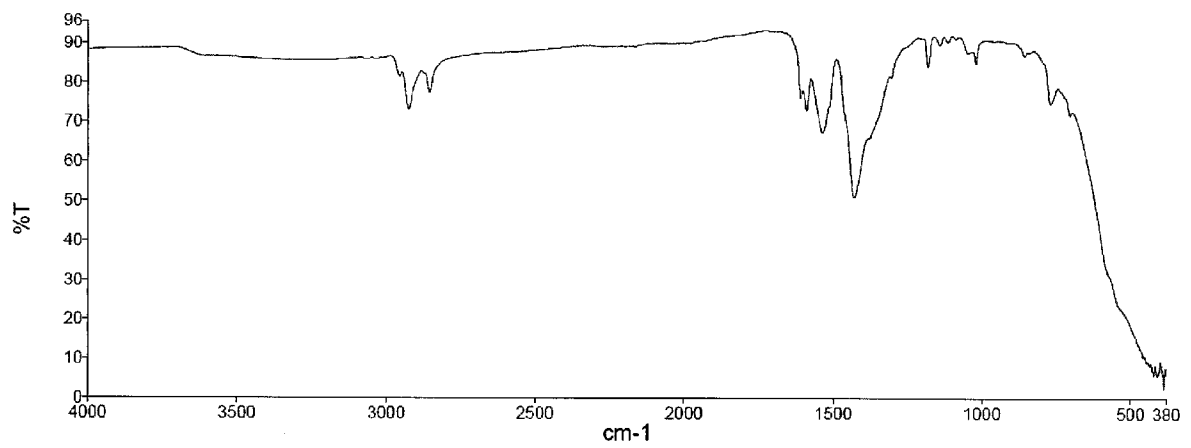
[図27]



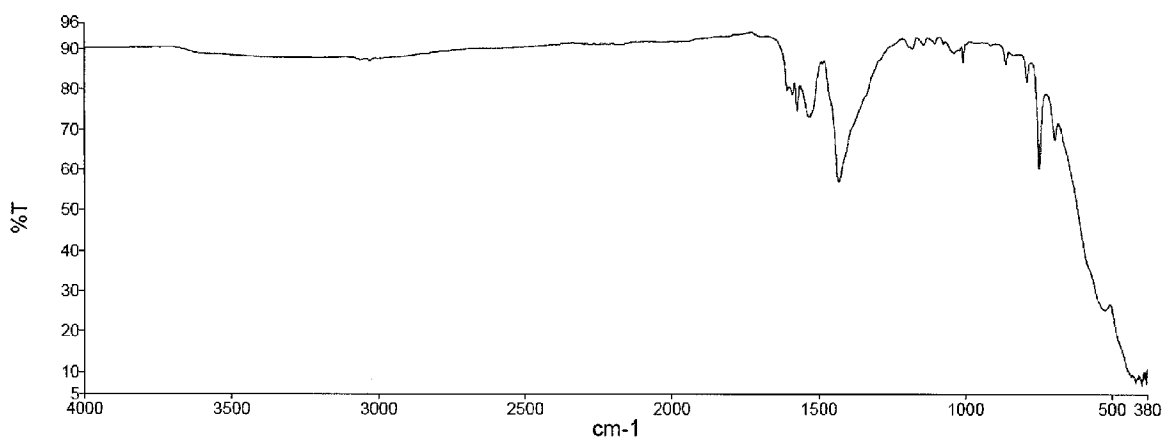
[図28]



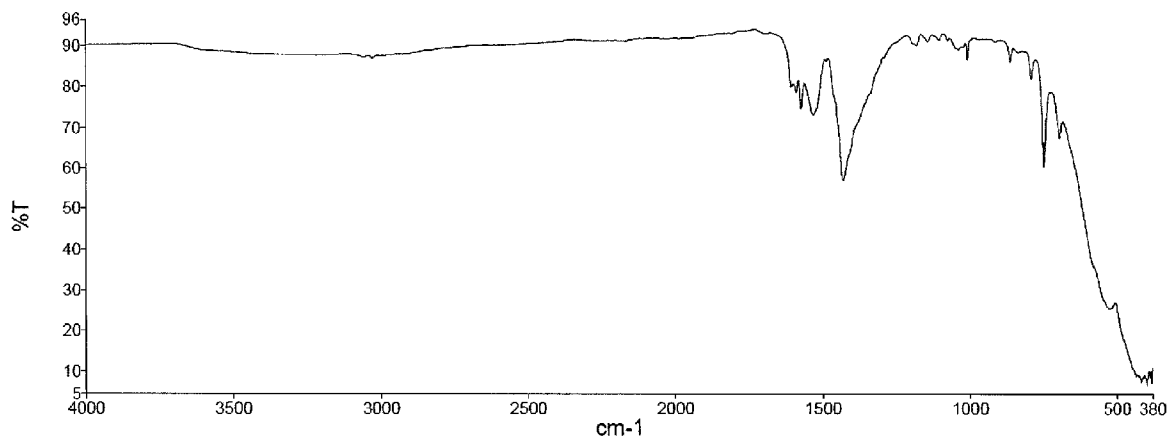
[図29]



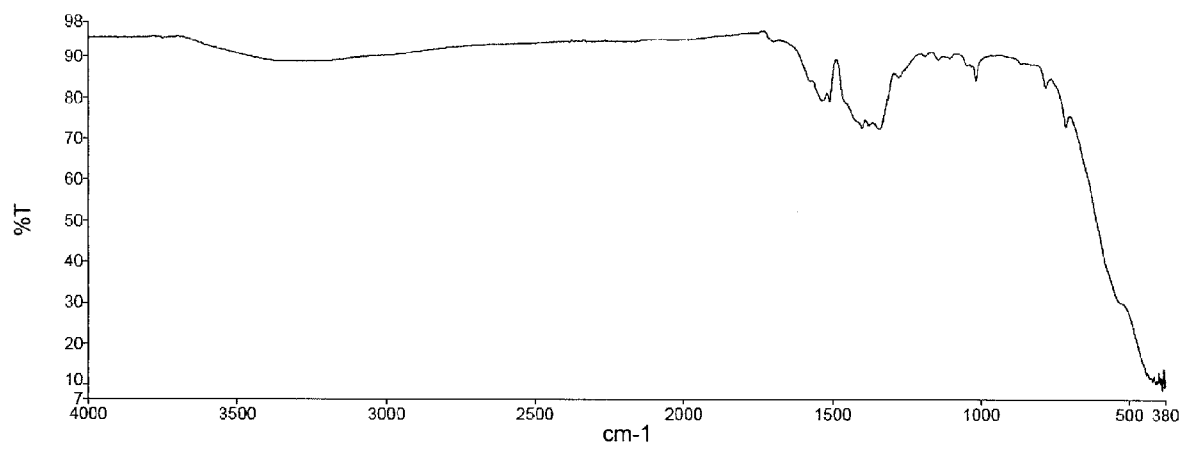
[図30]



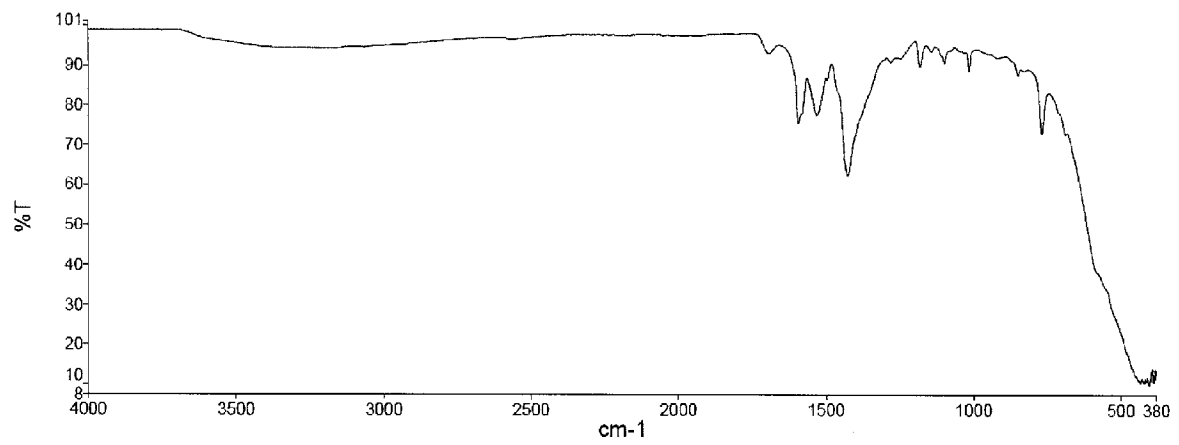
[図31]



[図32]



[図33]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G25/02(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C01B13/14(2006.01)i, C01B13/32(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L101/00(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, B82Y30/00, B82Y40/00, C01B13/14, C01B13/32, C08K9/04, C08L101/00

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)

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 2010-049210 A (Fujifilm Corp.), 04 March 2010 (04.03.2010), claims; paragraphs [0001], [0023] to [0032]; examples (Family: none)	6-12 1-5, 13
X A	JP 2009-298658 A (Fujifilm Corp.), 24 December 2009 (24.12.2009), claims; paragraphs [0011], [0017]; examples & WO 2009/151143 A1 & TW 201000202 A	6-12 1-5, 13
X A	JP 2011-086572 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 28 April 2011 (28.04.2011), paragraphs [0023], [0051] (Family: none)	1-5 6-13



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
04 June, 2013 (04.06.13)

Date of mailing of the international search report
11 June, 2013 (11.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056017

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:

The technical feature of the invention of claim 1 is publicly known as disclosed in the document 3.

Consequently, claims 1-13 involve two or more inventions, since claims 1-13 are classified into main invention of claims 1-5 and the inventions of other claims.

Document 3: JP 2011-086572 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.)

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.:

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.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G25/02(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C01B13/14(2006.01)i, C01B13/32(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L101/00(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 (I P C))

Int.Cl. C01G25/02, B82Y30/00, B82Y40/00, C01B13/14, C01B13/32, C08K9/04, C08L101/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

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 A	JP 2010-049210 A (富士フイルム株式会社) 2010.03.04, 【特許請求の範囲】, 【0001】, 【0023】 - 【0032】, 【実施例】 (ファミリーなし)	6-12 1-5, 13
X A	JP 2009-298658 A (富士フイルム株式会社) 2009.12.24, 【特許請求の範囲】, 【0011】, 【0017】, 【実施例】 & WO 2009/151143 A1 & TW 201000202 A	6-12 1-5, 13

☒ 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

0 4 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

佐藤 哲

4 G

3 9 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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 2011-086572 A (株式会社豊田中央研究所) 2011.04.28, 【0023】, 【0051】 (ファミリーなし)	1-5 6-13

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。

請求項1に係る発明の技術的特徴は、文献3に記載されているように公知である。

そうすると、請求項1－13は、請求項1－5の主発明とそれ以外の請求項の発明とに区分されるから、請求項1－13は二以上の発明を含むものである。

文献3：JP 2011-086572 A (株式会社豊田中央研究所)

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。

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。