

(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
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)



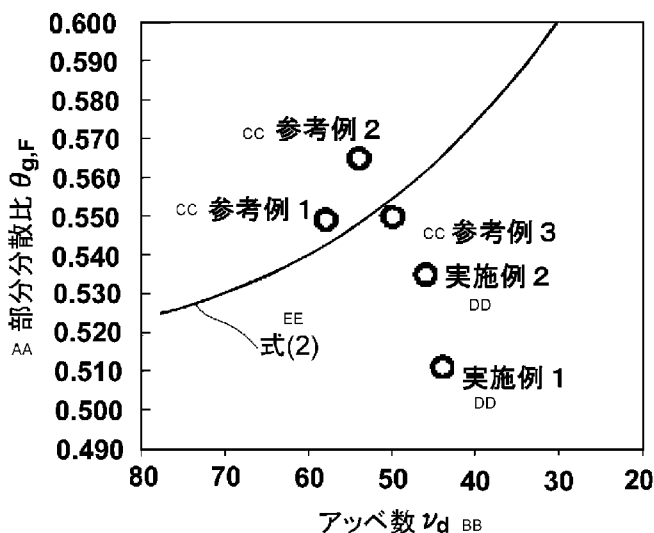
(10) 国際公開番号
WO 2014/069127 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 1/02 (2006.01) *C01B 25/26* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/076010
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 26 日(26.09.2013)
- (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 2012-239923 2012 年 10 月 31 日(31.10.2012) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉田 麻美(YOSHIDA, Mami); 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 鈴岡 健司(SUZUOKA, Kenji); 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 八島 勇(YASHIMA, Isamu); 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 羽鳥 修(HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目 5 番 7 号 N I K K E N 赤坂ビル 7 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, KE, KG, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,

[続葉有]

(54) Title: OPTICAL MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING SAME AND AQUEOUS DISPERSION

(54) 発明の名称: 光学材料及びその製造方法並びに水性分散液



- AA Partial dispersion ratio $\theta_{g,F}$
BB Abbe number ν_d
CC Reference example
DD Example
EE Formula (2)

(57) Abstract: This optical material has particles containing rare earth phosphate. ν_d is 30 to 100 and $\Delta\theta_{g,F}$ as defined by formula (1) is -0.10 to -0.01, where ν_d is the Abbe number of the particles and $\theta_{g,F}$ to be the partial dispersion ratio. The rare earth phosphate preferably has a monoclinic crystal structure. The rare earth phosphate is preferably a phosphate of at least one rare earth element selected from La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu and Gd. $\Delta\theta_{g,F} = \theta_{g,F} - (-1.665 \times 10^{-7} \nu_d^3 + 5.213 \times 10^{-5} \nu_d^2 - 5.656 \times 10^{-3} \nu_d + 0.7278) \dots (1)$

(57) 要約: 本発明の光学材料は、希土類リン酸塩を含む粒子を有する。前記粒子のアッベ数を ν_d とし、部分分散比を $\theta_{g,F}$ としたとき、 ν_d が 30 ~ 100 であり、かつ以下の式(1)で定義される $\Delta\theta_{g,F}$ が -0.10 ~ -0.01 である。前記希土類リン酸塩は、単斜晶の結晶構造をとることが好適である。前記希土類リン酸塩は、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu 及び Gd から選ばれる少なくとも 1 種の希土類元素のリン酸塩であることも好適である。
 $\Delta\theta_{g,F} = \theta_{g,F} - (-1.665 \times 10^{-7} \nu_d^3 + 5.213 \times 10^{-5} \nu_d^2 - 5.656 \times 10^{-3} \nu_d + 0.7278) \dots (1)$



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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：光学材料及びその製造方法並びに水性分散液

技術分野

[0001] 本発明は、希土類リン酸塩を含む粒子を有する光学材料、該光学材料を含む水性分散液及び該光学材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般的な光学材料であるガラスや樹脂にはない異常分散性を有する光学材料を用いて、諸収差を補正することが知られている。特に、異常分散性を有する光学材料は、デジタルカメラ、カメラ付き携帯電話等の撮像用光学系を小型化する場合に、諸収差（特に軸上色収差及び倍率色収差などの色収差）の発生が多くなるという問題を解決することが可能な材料として注目されている。異常分散性を有する光学材料としては、異常分散ガラスのほか、樹脂中に、負の異常分散性を有する微粒子を均一に分散させた有機無機材料が知られている。例えば、特許文献1には、インジウムと酸化スズの複合酸化物であるITOに関し、スズのドーピングによるフリーキャリアの発生等によって部分分散比 $\theta_{g,F}$ が他の無機酸化物よりも小さくなることが記載されている。また、ITO微粒子を樹脂に分散させることで、負の異常分散性を有する有機無機複合材料が得られることも記載されている。しかし、ITO微粒子は、可視光において着色を有するため、これを用いた光学材料の用途には制限がある。

[0003] 特許文献1の他にも、樹脂に金属酸化物、例えばリンをドーブした酸化スズ粒子等を添加することで、異常分散性を調整した光学材料が提案されている（特許文献2参照）。しかし、従来の光学材料の光学特性は十分なものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：US2004／0051949A1

特許文献2：J P 2 0 1 1 - 1 5 3 1 8 5 A

発明の概要

[0005] したがって本発明の課題は、前述した従来技術が有する欠点を解消し得る光学材料を提供することにある。

[0006] 本発明は、希土類リン酸塩を含む粒子を有する光学材料であって、前記粒子のアッベ数を ν_d とし、部分分散比を $\theta_{g,F}$ としたとき、 ν_d が30～100であり、かつ以下の式(1)で定義される $\Delta\theta_{g,F}$ が $-0.10 \sim -0.01$ である光学材料を提供するものである。

$$\Delta\theta_{g,F} = \theta_{g,F} - (-1.665 \times 10^{-7} \nu_d^3 + 5.213 \times 10^{-5} \nu_d^2 - 5.656 \times 10^{-3} \nu_d + 0.7278) \cdots (1)$$

[0007] また本発明は、希土類リン酸塩を含む粒子を有する水性分散液であって、前記粒子のアッベ数を ν_d とし、部分分散比を $\theta_{g,F}$ としたとき、 ν_d が30～100であり、かつ前記式(1)で定義される $\Delta\theta_{g,F}$ が $-0.10 \sim -0.01$ である水性分散液を提供するものである。

[0008] 更に本発明は、前記の光学材料の好適な製造方法として、希土類元素源を含む水性原料液と、オルトリン酸を含む水溶液とを混合して、希土類リン酸塩を含む沈殿を生成させ、次いで該沈殿を大気雰囲気下に焼成工程に付す光学材料の製造方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、実施例及び参考例で得られた希土類リン酸塩の粒子の部分分散比とアッベ数との関係を示すグラフである。

[図2]図2(a)及び(b)はそれぞれ、実施例1及び2で得られた希土類リン酸塩の粒子の反射率を示す図である。

[図3]図3(a)ないし(c)はそれぞれ、参考例1ないし3で得られた希土類リン酸塩の粒子の反射率を示す図である。

発明の詳細な説明

[0010] 以下本発明の光学材料を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の光学材料は、希土類リン酸塩を含む粒子（以下、希土類リン酸塩含有粒

子ともいう)を有している。希土類リン酸塩は L_nPO_4 (L_n は希土類元素のうちの少なくとも1種を表す。以下「 L_n 」というときには、この意味で用いられる。)で表される。オルトリン酸塩には正塩、リン酸水素塩及びリン酸二水素塩が知られているところ、本発明で用いられる希土類リン酸塩はオルトリン酸の正塩である。

[0011] 本発明の光学材料は、大きな負の異常分散性を有し、各種光学系の設計、例えば各種光学系における諸収差の補正に有用である。通常の光学材料は分散(アッペ数 ν_d)と部分分散比($\theta_{g,F}$)の間に一定の関係があることが知られている。この関係は、下記式(2)によって表される。図1に示す曲線は、この式(2)を表したものである。

$$[0012] \quad \theta_{g,F} = -1.665 \times 10^{-7} \nu_d^3 + 5.213 \times 10^{-5} \nu_d^2 - 5.656 \times 10^{-3} \nu_d + 0.7278 \cdots (2)$$

[0013] これに対し、負の異常分散性(異常部分分散性)を有するとは、部分分散比($\theta_{g,F}$)が、前記式(2)によって求められる $\theta_{g,F}$ の標準値を下回ることをいう。異常分散性を示す指標である $\Delta \theta_{g,F}$ は、以下の式(1)に示されるとおり、部分分散比($\theta_{g,F}$)から、当該標準値を引くことによって求められる。 $\Delta \theta_{g,F}$ は、負であり、その絶対値が大きいほど、波長に対して直線的に屈折率に変化していることを意味する。直線的に屈折率に変化することは光学設計に有利である。

$$[0014] \quad \Delta \theta_{g,F} = \theta_{g,F} - (-1.665 \times 10^{-7} \nu_d^3 + 5.213 \times 10^{-5} \nu_d^2 - 5.656 \times 10^{-3} \nu_d + 0.7278) \cdots (1)$$

[0015] 本発明で用いる希土類リン酸塩含有粒子は、アッペ数 ν_d が30~100であり、かつ異常分散性の指標である $\Delta \theta_{g,F}$ の値が、-0.10~-0.01であるという特異な光学特性、特に大きな負の異常分散性を有する。本発明の光学材料の光学特性を一層望ましいものとする観点から、前記粒子のアッペ数 ν_d は、更に好ましくは30~90であり、一層好ましくは30~80である。また、これらのアッペ数 ν_d の各数値範囲において、前記 $\Delta \theta_{g,F}$ の値は、更に好ましくは-0.09~-0.01であり、一層好ましくは、-0.0

8～-0.02である。

[0016] 前記アッベ数 ν_d は、下記式によって求められる。

$$\nu_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$$

また、前記部分分散比 $\theta_{g,F}$ は、下記式によって求められる。

$$\theta_{g,F} = (n_g - n_F) / (n_F - n_C)$$

式中、 n_d 、 n_C 、 n_g 、 n_F はそれぞれ、前記粒子におけるフラウンフォーファ線のd線(587.6nm)、C線(656.3nm)、g線(435.8nm)、F線(486.1nm)に対する屈折率である。

[0017] 前記屈折率 n_d 、 n_C 、 n_g 、 n_F は、以下の(1)ないし(3)の手順によって求めることができる。

(1) 本発明の光学材料を水に分散させ、水性分散液(固形分濃度:5～50質量%)を得る。該水性分散液の温度を25℃に設定し、フラウンフォーファ線のd線、C線、g線、F線に対する屈折率をそれぞれ測定する。各屈折率の測定には、例えば、カルニュー社製精密屈折計KPR-2000を用いることができる。

(2) 水性分散液と同pH及び同温度に調整した純水をブランクとして、(1)の屈折率の測定と同じ測定器を用い、フラウンフォーファ線のd線、C線、g線、F線に対する屈折率をそれぞれ測定する。水性分散液においてpH調整剤を使用した場合、純水のpH調整は、水性分散液と同じpH調整剤を使用する。

(3) 有効媒質理論を用いて、(1)及び(2)で得られた値から、前記粒子の n_d 、 n_C 、 n_g 、 n_F を算出する。

[0018] 先に背景技術の項で述べたITO微粒子が可視光の波長領域において着色していることとは対照的に、本発明で用いる希土類リン酸塩含有粒子は可視光の波長領域において着色を有していない。このことは、デジタルカメラやカメラ付き携帯電話等の撮像用光学機器の原料として本発明の光学材料を用いる場合に特に有利である。前記希土類リン酸塩含有粒子は、可視光の波長領域において吸収がないことが好ましく、具体的には、可視光の波長領域で

ある400～800nmにわたって、反射率が好ましくは70%以上、特に好ましくは80%以上である。前記希土類リン酸塩含有粒子の反射率は、例えば後述する実施例記載の測定機器によって測定される。

[0019] LnPO_4 で表される希土類リン酸塩における希土類元素には、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuがある。希土類リン酸塩含有粒子に含まれる希土類元素は1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0020] 本発明の光学材料の光学特性を望ましいものとする観点、特に負の異常分散性を大きくする観点から、前記希土類リン酸塩は、単斜晶の結晶構造をとることが好ましい。同様の観点から、前記希土類リン酸塩における希土類元素は、リン酸塩が単斜晶のモナザイト構造をとるLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu及びGdから選ばれる少なくとも1種であることが更に好ましく、Gd及びLaのうちの少なくとも1種であることが一層好ましい。

[0021] 本発明で用いる希土類リン酸塩含有粒子は、BET比表面積が、10～200m²/gであることが好ましい。これによって、該粒子を含む水性分散液において、該粒子を高濃度で高分散させることができる。水性分散液において前記粒子を高濃度で高分散可能であることは、該水性分散液の塗布によって例えば光学レンズを製造する場合に、塗布の回数を少なくしても所望の厚みを有する薄膜を形成できる点から有利である。特に希土類リン酸塩含有粒子が後述するように微粒である場合、粒子を高濃度で高分散させることは容易ではないところ、この範囲内のBET比表面積を有する希土類リン酸塩含有粒子を用いることで、該粒子が微粒であっても該粒子を高濃度で安定的に高分散させることができる。該粒子を一層高濃度で一層安定的に高分散させる観点から、該粒子のBET比表面積は、好ましくは20～200m²/g、更に好ましくは20～180m²/g、更に一層好ましくは25～180m²/g、とりわけ好ましくは25～100m²/gである。

[0022] 本発明において前記のBET比表面積は、例えば島津製作所社製の「フローソープ2300」を用い、N₂吸着法で測定することができる。測定粉末の

量は0.3 gとし、予備脱気条件は大気圧下、120℃で10分間とする。

[0023] 本発明で用いる希土類リン酸塩含有粒子は最大粒径 $D_{\max}$ が100 nm以下であることが好ましく、更に好ましくは90 nm以下、一層好ましくは85 nm以下である。最大粒径 $D_{\max}$ を100 nm以下とすることにより、前記水性分散液において、可視光の散乱による水性分散液の透明性の低下を防止することができる。最大粒径 $D_{\max}$ の下限値に特に制限はなく、小さければ小さいほど好ましいが、20 nm程度に最大粒径 $D_{\max}$ が小さくなれば、水性分散液の透明性は十分に高くなる。希土類リン酸塩含有粒子の最大粒径 $D_{\max}$ は、光子相関法を利用した動的光散乱法によって測定される。例えば日機装株式会社製のナノトラック粒度分布測定装置を用いて測定される。

[0024] 本発明で用いる希土類リン酸塩含有粒子は、希土類リン酸塩のみを含んで構成されていることが好ましいが、希土類リン酸塩に加えて他の成分を含んで構成されていてもよい。他の成分は、前記粒子中に5質量%以下、特に1質量%以下の割合で含まれていることが好ましい。他の成分としては、希土類リン酸塩の調製の過程で不可避免的に混入する不純物や、希土類リン酸塩含有粒子の表面改質のために施される表面処理剤などが挙げられる。

[0025] 本発明の光学材料は、希土類リン酸塩含有粒子は、希土類リン酸塩のみを含んで構成されていることが好ましいが、該粒子に加えて他の成分を含んで構成されていてもよい。他の成分としては、例えば、高屈折率を有する金属酸化物の粒子が挙げられる。そのような金属酸化物としては、例えばMg、Ca、Ti、Zn、Zr、Ta、Nb、Ga、Ge、Sn、In、Hf、Y、ランタノイド(La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)などの金属の酸化物が挙げられる。これらの金属酸化物は、1種又は2種以上を用いることができる。これらの金属酸化物は、希土類リン酸塩含有粒子100質量部に対して、0.1～50質量部程度用いることができる。

[0026] 本発明の光学材料に含有することができる更に他の成分としては、重合性モノマー、該モノマーを含むオリゴマーやポリマー等が挙げられる。ここで

、ポリマーとしては、例えば、アクリル系ポリマー、メタクリル酸系ポリマー、ビニル系ポリマー、エポキシ系ポリマー、ウレタン系ポリマー、ウレタンアクリレート系ポリマー、シクロオレフィン系ポリマー、シリコーン系ポリマー及びポリカーボネートなどが挙げられる。これらに加え、前記の他の成分として、各種の重合開始剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤を用いることもできる。これら他の成分は、1種又は2種以上を用いることができる。本発明の光学材料におけるこれら他の成分の割合は、該光学材料の用途に応じて適宜定めることができる。また、本発明の光学材料が樹脂を含んでいる場合には、樹脂に対する希土類リン酸塩含有粒子の量を調整することで、該光学材料の屈折率や分散度等の光学特性を調整できる。

[0027] 上述した希土類リン酸塩含有粒子を水に分散させることで、光学材料として有用な水性分散液を得ることができる。例えば、この水性分散液を物体の表面に塗布して塗膜を形成することで、薄膜からなる光学材料を得ることができる。この観点から、この水性分散液は、水を媒体とし、1種又は2種以上の希土類リン酸塩含有粒子を媒質とし、必要に応じてpH調整剤を含有する以外、1種又は2種以上の希土類リン酸塩含有粒子以外の成分を極力含んでいないことが望ましい。特に、希土類リン酸塩含有粒子以外の固形成分を含んでいないことが望ましい。

[0028] 前記水性分散液は、少ない塗布回数によって所望の厚みを有する薄膜を形成させる観点から、希土類リン酸塩含有粒子の濃度が5～50質量%という高濃度のものであることが好ましい。更に好ましい濃度は5～40質量%であり、一層好ましい濃度は5～30質量%であり、更に一層好ましい濃度は5～20質量%であり、特に好ましい濃度は7～15質量%である。上述したBET比表面積を有する希土類リン酸塩含有粒子を用いた場合、このような高濃度の分散液が得られやすい。

[0029] 前記水性分散液は、長期間保存したときの安定性を高めるために、水性分散液のpHを酸性側の特定の範囲又はアルカリ性側の特定の範囲に設定することが好ましい。酸性側については、水性分散液のpHを1以上5未満に設

定することが好ましく、更に好ましくは2以上5未満、一層好ましくは2以上4以下に設定する。酸性側における水性分散液のpHをこの範囲内に設定することで、希土類リン酸塩含有粒子の溶解を効果的に防止できる。また希土類リン酸塩含有粒子を媒体中に高度に分散させることが容易となる。アルカリ性側については、水性分散液のpHを9.1以上14以下に設定することが好ましく、更に好ましくは9.1以上13.5以下、一層好ましくは9.1以上13以下に設定する。アルカリ性側における水性分散液のpHをこの範囲内に設定することで、希土類リン酸塩含有粒子を媒体中に高度に分散させることが容易となる。また、水酸化物イオンとの反応により粒子表面が変質することを効果的に防止できる。これらのpHは、水性分散液の保存中又は使用時における温度での値のことである。

[0030] 水性分散液のpHを上述の範囲内に調整するためには、水性分散液にpH調整剤を添加すればよい。酸性側で用いられるpH調整剤としては、例えば各種の有機酸や無機酸を用いることができる。有機酸としては例えば酢酸、ギ酸及びプロピオン酸などが挙げられる。無機酸としては、例えばフッ酸、硝酸、塩酸及び硫酸などが挙げられる。これらの有機酸や無機酸は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。アルカリ性側で用いられるpH調整剤としては、各種の水酸化物、アルキルアミン及びアンモニア水等を用いることができる。水酸化物としては例えば水酸化テトラメチルアンモニウム等の水酸化テトラアルキルアンモニウム、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物が挙げられる。アルキルアミンとしては、pH調整のしやすさに応じてモノアルキルアミン、ジアルキルアミン及びトリアルキルアミンのいずれをも用いることができる。アルキルアミンにおけるアルキル基としては、例えば同一の又は異なる、炭素数1～4の低級アルキル基（メチル基やエチル基等）を用いることができる。これら水酸化物、アルキルアミン及びアンモニア水等は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。以上の各種のpH調整剤の水性分散液への添加量は、水性分散液のpHが上述の範囲となるような量とすれば

よい。

[0031] 次に、本発明の光学材料における希土類リン酸塩含有粒子の好適な製造方法について説明する。この希土類リン酸塩含有粒子は、1種又は2種以上の希土類元素源を含む水性原料液と、オルトリン酸を含む水溶液とを混合して、1種又は2種以上の希土類リン酸塩を含む沈殿を生成させ、次いで該沈殿を大気雰囲気下に焼成工程に付すことによって得られる。なお、以下の説明においてはオルトリン酸のことを単にリン酸と称する。

[0032] 希土類元素源を含む水性原料液と、リン酸を含む水溶液との混合には、以下の(a)及び(b)の態様がある。

(a) 希土類元素源を含む水性原料液中に、リン酸を含む水溶液を添加する。

(b) リン酸を含む水溶液中に、希土類元素源を含む水性原料液を添加する。

いずれの態様であっても、混合後は、熟成を行うことが好ましい。熟成時間は5～300分とすれば十分である。

[0033] 希土類元素源を含む水性原料液としては、該水性原料液中における希土類元素の濃度が、0.01～1.5 mol/l、特に0.01～1 mol/l、とりわけ0.01～0.5 mol/lのものをを用いることが好ましい。この水性原料液中において希土類元素は三価のイオンの状態になっているか、又は三価のイオンに配位子が配位した錯イオンの状態になっている。希土類元素源を含む水性原料液を調製するためには、例えば硝酸水溶液に希土類酸化物（例えば Ln_2O_3 等）を添加してこれを溶解させればよい。

[0034] リン酸を含む水溶液としては、該水溶液中におけるリン酸化学種の合計の濃度を、0.01～3 mol/l、特に0.01～1 mol/l、とりわけ0.01～0.5 mol/lとすることが好ましい。また、pH調整のために、アルカリ種を添加することもできる。アルカリ種としては、例えばアンモニア、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭

酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、エチルアミン、プロピルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を用いることができる。

[0035] 希土類元素源を含む水性原料液とリン酸を含む水溶液は、リン酸イオン／希土類元素イオンのモル比が0.5～10、特に1～10、とりわけ1～5となるように混合することが、効率よく沈殿生成物が得られる点から好ましい。

[0036] 反応系のpHは、後述する理由によって、沈殿生成物の形態へ影響を及ぼす。上述した混合方法（a）及び（b）と、反応系のpHとの関係は以下のとおりである。（a）の態様で反応を行った場合、反応溶液は低いpHで推移しやすい。この理由は、希土類元素源を含む水性原料液が $\text{pH} < 1$ の酸性のためである。一方、（b）の態様で反応を行った場合、反応溶液のpHはリン酸を含む水溶液のpHに依存し、アンモニアをpH調整剤として用いた場合、0.1～10のpH範囲で調整が可能である。

[0037] 永長久彦著「溶液を反応場とする無機合成」培風館（2000年）によると、リン酸イオンはpHによって形態が変化する。また希土類元素イオンとの反応において、リン酸イオンの形態は沈殿生成物へ影響を及ぼす。例えばアンモニアをpH調整剤として用いた場合、 $\text{pH} < 4$ では H_2PO_4^- の存在が支配的になる。 pH が4～8では、 H_2PO_4^- 及び HPO_4^{2-} の存在が支配的になる。 $\text{pH} > 8$ では HPO_4^{2-} 及び PO_4^{3-} の存在が支配的になる。希土類元素イオンとリン酸イオンとの反応において、低pHで生じる H_2PO_4^- と希土類元素イオンとの反応では LnHPO_4 が生成しやすい。一方、高pHで生じる PO_4^{3-} と希土類元素イオンとの反応では LnPO_4 が生成しやすいと記載されている。

[0038] また沈殿生成物は、混合時の温度によっても変化する。この観点から、反応温度は好ましくは20～100℃である。一般的な傾向として、反応温度が高くなると、結晶性の希土類リン酸塩が得られやすくなり、かつその結晶性が高くなる。

[0039] 以上のようにして希土類リン酸塩が得られたら、これを常法に従い固液分離した後、1回又は複数回水洗する。水洗は、液の導電率が例えば2000

$\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまで行うことが好ましい。水洗のために例えばデカンテーションを行うことができる。

[0040] 沈殿生成物は、これを結晶性のものにするために大気中等の含酸素雰囲気中で焼成を行う。焼成条件は、焼成温度が好ましくは $300\sim1000^{\circ}\text{C}$ であり、更に好ましくは $400\sim1000^{\circ}\text{C}$ である。この温度範囲を採用することで、上述したBET比表面積を有する希土類リン酸塩含有粒子を容易に得ることができる。焼成温度が過度に高くなると、焼結が進行して粒子のBET比表面積が低下する傾向にある。焼成時間は、焼成温度がこの範囲内であることを条件として、好ましくは $1\sim20$ 時間、更に好ましくは $1\sim10$ 時間である。

[0041] このようにして得られた希土類リン酸塩含有粒子を用いて水性分散液を調製することができる。この調製工程においては、希土類リン酸塩含有粒子と水とを混合してスラリーとなし、ビーズミル等のメディアミルによって湿式粉碎を行う。使用するビーズとしては、例えばジルコニアビーズやアルミナビーズ等が挙げられる。この場合、各種のpH調整剤をスラリーに添加して粉碎操作を行うことで、希土類リン酸塩含有粒子を単分散状態に近づけやすくなる。pH調整剤としては、液のpHを好ましくは 1 以上 5 未満、更に好ましくは 2 以上 5 未満、一層好ましくは 2 以上 4 以下に調整できるものを用いることが好ましい。そのようなpH調整剤としては、例えば、先に述べた有機酸や無機酸を用いることができる。また、液のpHを好ましくは 9.1 以上 14 以下、更に好ましくは 9.1 以上 13.5 以下、一層好ましくは 9.1 以上 13 以下に調整できるものを用いることが好ましい。そのようなpH調整剤としては、例えば、先に述べた各種の水酸化物を用いることが好ましい。

[0042] 上述のpH調整剤は、これを湿式粉碎時にスラリーに添加することに代えて、湿式粉碎して得られた水性分散液に添加してもよい。pH調整剤を水性分散液に添加する場合、その添加量は、水性分散液のpHが、好ましくは上述の範囲内となるようにする。なお、湿式粉碎によって希土類リン酸塩含有

粒子に新たな表面が生じ、該表面が酸又はアルカリと反応する結果、液のpHが変動することがある。したがって、湿式粉碎時にpH調整剤を添加する場合には、湿式粉碎におけるpHの変動を見越してpH調整剤の添加量を決定することが好ましい。

[0043] 湿式粉碎後、液とビーズとを分離し、更にメンブランフィルターによって粗粒を除去することで、目的とする水性分散液が得られる。このようにして得られた水性分散液は無色透明であり、可視光の透過率が高いものである。また、長期間保存しても沈殿の生じない安定なものである。

[0044] このようにして得られた光学材料及び水性分散液は、希土類リン酸塩含有粒子の負の異常分散性を利用して、各種光学素子、例えば、光学レンズ、回折光学素子などのほか、反射防止膜等の光学薄膜の形成に好適に用いることができる。また、本発明の光学材料によって形成した光学素子は、例えば、デジタルカメラ、ビデオカメラ、望遠鏡、双眼鏡、顕微鏡、プロジェクター、複写機、テレビ電話、照明器具、携帯電話、赤外線カメラなどの光学機器における各種光学系に使用することができる。例えば、光学材料に対して、上述したとおり樹脂を含有させ、該樹脂中に希土類リン酸塩含有粒子を分散させることによって、そのままレンズ等の光学素子に成形することができる。また、水性分散液は、それを各種の基板、例えば透明基板やレンズ等の表面に塗布して塗膜を形成し、該塗膜を乾燥させることで、異常分散性を有する薄膜を形成することができる。乾燥後の薄膜を、必要に応じて不活性雰囲気下、大気等の酸化性雰囲気下又は弱還元性雰囲気下（例えば爆発限界濃度以下の含水素雰囲気下）に焼成してもよい。この薄膜は、レンズに特定の光学特性を持たせるために、あるいは薄型レンズそのものとして有用である。

実施例

[0045] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「%」は「質量%」を意味する。

[0046] [実施例1]

以下の１）～１２）の工程に従いリン酸ガドリニウム粒子を製造した。この工程は、先に述べた（ａ）に相当するものである（以下、実施例２及び参考例１ないし３も同様である。）。

（１）リン酸ガドリニウム粒子の製造

- １） ガラス容器に水３８０ｇを計量し、８０℃に加温した。
- ２） １）へ８５％硝酸水溶液（和光純薬製）１５．０ｇを添加した。
- ３） ２）へ Gd_2O_3 （日本イットリウム製）７．２ｇを添加し、完全に溶解させ室温（２５℃）まで冷却した。
- ４） 別のガラス容器に水３９０ｇ、２５％リン酸水溶液５．５ｇ、２５％アンモニア水９．７ｇを添加した。この水溶液のｐＨは９．３であった。
- ５） ３）の溶液中へ４）の溶液を２５℃にて漸次添加した。反応液のｐＨは１．３～２．１であった。反応によって沈殿物が生成した。
- ６） 添加終了後２５℃のまま１０分間エージングを行った。
- ７） 沈殿物をデカンテーション洗浄により、上澄みの導電率が１００ $\mu S/cm$ 以下になるまで洗浄を行った。
- ８） 洗浄終了後、減圧濾過で固液分離した。
- ９） ８）を大気中で１２０℃×５時間乾燥させ、白色粉末を得た。
- １０） ９）を大気中８００℃×５時間焼成した。
- １１） １０）で得られた焼成粉末のＸＲＤ測定を行ったところ、単斜晶の $GdPO_4$ のピークが確認された。
- １２） １０）で得られた焼成粉末のＢＥＴ比表面積を上述した方法によって測定した。また、１０）で得られた焼成粉末の可視光に対する反射率を測定したところ、反射率が波長４００～８００ｎｍにわたって８９％以上であり、可視光領域において吸収がないことを確認した。反射率の測定結果を図２（ａ）に示す。測定には、日立ハイテクノロジーズ社製分光光度計Ｕ－４０００を用いた。

[0047] （２）水性分散液の製造

５０ｍｌの樹脂製容器に、（１）で得られた焼成粉末である $GdPO_4$ 粒子

1. 8 g と、2 %水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 21 g を添加してスラリーの pH を 12.8 に調整した。更に、0.1 mm Φ ジルコニアビーズ 100 g を入れ、ペイントシェーカーによって湿式粉碎を行った。湿式粉碎は 3 時間行った。最後に液を 0.2 μm のメンブランフィルターに通し粗粒を除去して、目的とするリン酸ガドリニウム粒子の水性分散液（ゾル）を得た。これに赤色レーザ（波長 650 nm）を照射したところ、チンダル現象が観察され、リン酸ガドリニウム粒子が高度に分散していることが確認された。

[0048] 得られた水性分散液におけるリン酸ガドリニウム粒子の最大粒径 D_{max} を、日機装株式会社製のナノトラック粒度分布測定装置を用いて測定した。その結果を表 1 に示す。また、この水性分散液を少量はかり取り、200℃で乾燥させたときのリン酸ガドリニウム粒子の固形分濃度は 5.5 % であり、ガラス質の透明な固形分が残存していた。

[0049] 得られた水性分散液及びブランクの純水の屈折率（d 線、C 線、F 線、g 線）を、上述した方法で、カルニュー社製精密屈折計 KPR-2000 にて測定した。その際、ブランクの純水の pH は、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて該水性分散液と同じ 12.4 とした。得られた測定値に基づき、上述した方法によって、水性分散液中に含まれるリン酸ガドリニウム粒子の屈折率（ n_d 、 n_C 、 n_F 、 n_g ）を算出した。算出した n_d 、 n_C 、 n_F 及び n_g の各値から、上述した方法によって、リン酸ガドリニウム粒子の ν_d 及び $\theta_{g,F}$ の値を算出した。更に、得られた ν_d 、 $\theta_{g,F}$ の値から上述した方法によって、 $\Delta\theta_{g,F}$ の値を算出した。それらの結果を表 1 及び図 1 に示す。なお図 1 中の曲線は、上述した式（2）である。

[0050] [実施例 2]

（1）リン酸ランタン粒子の製造

- 1) ガラス容器に水 380 g を計量し、80℃に加温した。
- 2) 1) へ 85 %硝酸水溶液（和光純薬製）16.3 g を添加した。
- 3) 2) へ La_2O_3 （和光純薬製）7.0 g を添加し、完全に溶解させ室温

(25℃)まで冷却した。

4) 別のガラス容器に水390g、25%リン酸純薬6.0g、25%アンモニア水10.5gを添加した。この水溶液のpHは9.6であった。

5) 3)の溶液中へ4)の溶液を25℃にて漸次添加した。反応液のpHは1.2~2.1であった。反応によって沈殿物が生成した。

6) 添加終了後25℃のまま10分間エージングを行った。

この後、6)で得られた沈殿物について、実施例1における7)ないし10)と同様の工程を行い、焼成粉末を得た。得られた焼成粉末のXRD測定を行ったところ、単斜晶の LaPO_4 ピークが確認された。また、得られた焼成粉末のBET比表面積を実施例1と同じ方法で測定した。その結果を表1に示す。更に、得られた焼成粉末の可視光に対する反射率を、実施例1と同様に測定したところ、反射率が波長400~800nmにわたって86%以上であり、可視光領域において吸収がないことを確認した。反射率の測定結果を図2(b)に示す。

[0051] (2) 水性分散液の製造

50mlの樹脂製容器に、(1)で得られた焼成粉末である LaPO_4 粒子1.8gと、2%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液21gを添加してスラリーのpHを12.8に調整した。実施例1と同様の方法によって、このスラリーから、目的とするリン酸ランタン粒子の水性分散液(ゾル)を得た。これに赤色レーザ(波長650nm)を照射したところ、チンダル現象が観察され、リン酸ランタン粒子が高度に分散していることが確認された。

[0052] 実施例1と同様にして、得られた水性分散液におけるリン酸ランタン粒子の最大粒径 $D_{\max}$ を測定した。その結果を表1に示す。また、この水性分散液を少量はかり取り、200℃で乾燥させたときの固形分濃度は5.7%であり、ガラス質の透明な固形分が残存していた。

[0053] 実施例1と同様にして、得られた水性分散液の屈折率を測定することによって、リン酸ランタン粒子の n_d 、 n_C 、 n_F 、 n_g 、 ν_d 、 $\theta_{g,F}$ 及び $\Delta\theta_{g,F}$ の各値を得た。なおブランクの純水のpHは、水酸化テトラメチルアンモニ

ウム水溶液を用いて該水性分散液と同じ12.8とした。その結果を表1及び図1に示す。

[0054] [参考例1]

(1) リン酸ルテチウム粒子の製造

- 1) ガラス容器に水370gを計量し、80℃に加温した。
- 2) 1)へ85%硝酸水溶液(和光純薬製)14.4gを添加した。
- 3) 2)へ Lu_2O_3 (日本イットリウム製)7.4gを添加し、完全に溶解させ室温(25℃)まで冷却した。
- 4) 別のガラス容器に水390g、25%リン酸水溶液5.26g、25%アンモニア水9.30gを添加した。この水溶液のpHは11.1であった。
- 5) 3)の溶液中へ4)の溶液を25℃にて漸次添加した。反応液のpHは0.8~1.6であった。反応によって沈殿物が生成した。
- 6) 添加終了後、25℃で10分間エージングを行った。

この後、6)で得られた沈殿物について、実施例1における7)ないし10)と同様の工程を行い、焼成粉末を得た。得られた焼成粉末のXRD測定を行ったところ、正方晶の LuPO_4 ピークが確認された。また、得られた焼成粉末のBET比表面積を実施例1と同じ方法で測定した。その結果を表1に示す。更に、得られた焼成粉末の可視光に対する反射率を、実施例1と同様に測定したところ、反射率が波長400~800nmにわたって96%以上であり、可視光領域において吸収がないことを確認した。反射率の測定結果を図3(a)に示す。

[0055] (2) 水性分散液の製造

50mlの樹脂製容器に、(1)で得られた焼成粉末である LuPO_4 粒子3.0gと、2%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液21gを添加してスラリーのpHを12.8に調整した。実施例1と同様の方法によって、このスラリーから、目的とするリン酸ルテチウム粒子の水性分散液(ゾル)を得た。これに赤色レーザ(波長650nm)を照射したところ、チンダル現

象が観察され、リン酸ルテチウム粒子が高度に分散していることが確認された。

[0056] 実施例 1 と同様にして、得られた水性分散液におけるリン酸ルテチウム粒子の最大粒径 $D_{\max}$ を測定した。その結果を表 1 に示す。また、この水性分散液を少量はかり取り、 200°C で乾燥させた後のリン酸ルテチウム粒子の固形分濃度は 11.1% であり、ガラス質の透明な固形分が残存することが確認された。

[0057] 実施例 1 と同様にして、得られた水性分散液の屈折率を測定することによって、リン酸ルテチウム粒子の n_d 、 n_C 、 n_F 、 n_g 、 ν_d 、 $\theta_{g,F}$ 及び $\Delta\theta_{g,F}$ の各値を得た。なお、ブランクの純水の pH は、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて該水性分散液と同じ 10.2 とした。その結果を表 1 及び図 1 に示す。

[0058] [参考例 2]

(1) リン酸イッテルビウム粒子の製造

- 1) ガラス容器に水 380 g を計量し、 80°C に加温した。
- 2) 1) へ 85% 硝酸水溶液 (和光純薬製) 14.4 g を添加した。
- 3) 2) へ Yb_2O_3 (日本イットリウム社製) 7.5 g を添加し、完全に溶解させ、室温 (25°C) まで冷却した。
- 4) 別のガラス容器に水 390 g 、 25% リン酸水溶液 5.26 g 、 25% アンモニア水 9.30 g を添加した。この水溶液の pH は 9.6 であった。
- 5) 3) の溶液中へ 4) の溶液を 25°C に漸次添加した。反応液の pH は $1.2 \sim 2.3$ であった。反応によって沈殿物が生成した。
- 6) 添加終了後 25°C のまま 10 分間エージングを行った。

この後、6) で得られた沈殿物について、実施例 1 における 7) ないし 10) と同様の工程を行い、焼成粉末を得た。得られた焼成粉末の XRD 測定を行ったところ、正方晶の YbPO_4 ピークが確認された。また、得られた焼成粉末の BET 比表面積を実施例 1 と同じ方法で測定した。その結果を表 1

に示す。更に、得られた焼成粉末の可視光に対する反射率を、実施例 1 と同様に測定したところ、反射率が波長 400～800 nm にわたって 94 % 以上であり、可視光領域において吸収がないことを確認した。反射率の測定結果を図 3 (b) に示す。

[0059] (2) 水性分散液の製造

50 ml の樹脂製容器に、(1) で得られた焼成粉末である YbPO_4 粒子 3.0 g と、2 % 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 21 g を添加してスラリーの pH を 12.2 に調整した。実施例 1 と同様の方法によって、このスラリーから、目的とするリン酸イッテルビウム粒子の水性分散液（ゾル）を得た。これに赤色レーザ（波長 650 nm）を照射したところ、チンダル現象が観察され、リン酸イッテルビウム粒子が高度に分散していることが確認された。

[0060] 実施例 1 と同様にして、得られた水性分散液におけるリン酸イッテルビウム粒子の最大粒径 $D_{\max}$ を測定した。その結果を表 1 に示す。また、この水性分散液を少量はかり取り、200℃で乾燥させたときのリン酸イッテルビウム粒子の固形分濃度は 11.1 % であり、ガラス質の透明な固形分が残存していた。

[0061] 実施例 1 と同様にして、得られた水性分散液の屈折率を測定することによって、リン酸イッテルビウム粒子の n_d 、 n_C 、 n_F 、 n_g 、 ν_d 、 $\theta_{g,F}$ 及び $\Delta\theta_{g,F}$ の各値を得た。なお、ブランクの純水の pH は、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて該水性分散液と同じ 11.8 とした。その結果を表 1 及び図 1 に示す。

[0062] [参考例 3]

(1) リン酸イットリウム粒子の製造

- 1) ガラス容器に水 370 g を計量し、80℃に加温した。
- 2) 1) へ 85 % 硝酸水溶液（和光純薬製）20.4 g を添加した。
- 3) 2) へ Y_2O_3 （関東化学製）6.1 g を添加し、完全に溶解させ室温（25℃）まで冷却した。

4) 別のガラス容器に水 380 g、25%リン酸水溶液 7.5 g、25%アンモニア水 13.2 g を添加した。この水溶液の pH は 8.9 であった。

5) 3) の溶液中へ 4) の溶液を 25℃ にて漸次添加した。反応液の pH は 1.5 ~ 1.9 であった。反応によって沈殿物が生成した。

6) 添加終了後 25℃ のまま 10 分間エージングを行った。

この後、6) で得られた沈殿物について、実施例 1 における 7) ないし 10) と同様の工程を行い、焼成粉末を得た。得られた焼成粉末の XRD 測定を行ったところ、正方晶の YPO_4 ピークが確認された。また、得られた焼成粉末の BET 比表面積を実施例 1 と同じ方法で測定した。その結果を表 1 に示す。更に、得られた焼成粉末の可視光に対する反射率を、実施例 1 と同じ測定機器を用いて測定したところ、反射率が波長 400 ~ 800 nm にわたって 94% 以上であり、可視光領域において吸収がないことを確認した。反射率の測定結果を図 3 (c) に示す。

[0063] (2) 水性分散液の製造

50 ml の樹脂製容器に、得られた焼成粉末である YPO_4 粒子 3.0 g と、2%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 21 g を添加してスラリーの pH を 12.8 に調整した。実施例 1 と同様の方法によって、このスラリーから、目的とするリン酸イットリウム粒子の水性分散液（ゾル）を得た。これに赤色レーザ（波長 650 nm）を照射したところ、チンダル現象が観察され、リン酸イットリウム粒子が高度に分散していることが確認された。

[0064] 実施例 1 と同様に、得られた水性分散液におけるリン酸イットリウム粒子の最大粒径 D_{max} を測定した。その結果を表 1 に示す。また、この水性分散液を少量はかり取り、200℃で乾燥させたときのリン酸イットリウム粒子の固形分濃度は 12.7% であり、ガラス質の透明な固形分が残存していた。

[0065] 実施例 1 と同様に、得られた水性分散液の屈折率を測定することによって、リン酸イットリウム粒子の n_d 、 n_C 、 n_F 、 n_g 、 ν_d 、 $\theta_{g,F}$ 及び $\Delta\theta_{g,F}$ の各値を得た。なお、ブランクの純水の pH は、水酸化テトラメチルアン

モニウム水溶液を用いて該水性分散液と同じ 12.6 とした。

[0066] [表1]

	元素	結晶系	屈折率				V_d	$\theta_{g,F}$	$\Delta\theta_{g,F}$	BET 比表面積 (m^2/g)	最大粒径 D_{max} (nm)
			nd	nC	nF	ng					
実施例1	Gd	単斜晶	1.9634	1.9565	1.9783	1.9895	44	0.511	-0.055	28	80
実施例2	La	単斜晶	1.9615	1.9556	1.9763	1.9874	46	0.535	-0.025	32	76
参考例1	Lu	正方晶	2.0761	2.0700	2.0885	2.0987	58	0.549	0.007	42	78
参考例2	Yb	正方晶	2.0805	2.0754	2.0956	2.1070	54	0.565	0.016	42	68
参考例3	Y	正方晶	1.9922	1.9868	2.0065	2.0173	50	0.550	-0.004	63	72

[0067] 表1及び図1に示す結果から明らかなとおり、各実施例で得られた粒子は、大きな負の異常分散性を有するのに対し、各参考例で得られた粒子は、式(1)の曲線に近い値を示し、負の異常分散性を有していないことが判る。

産業上の利用可能性

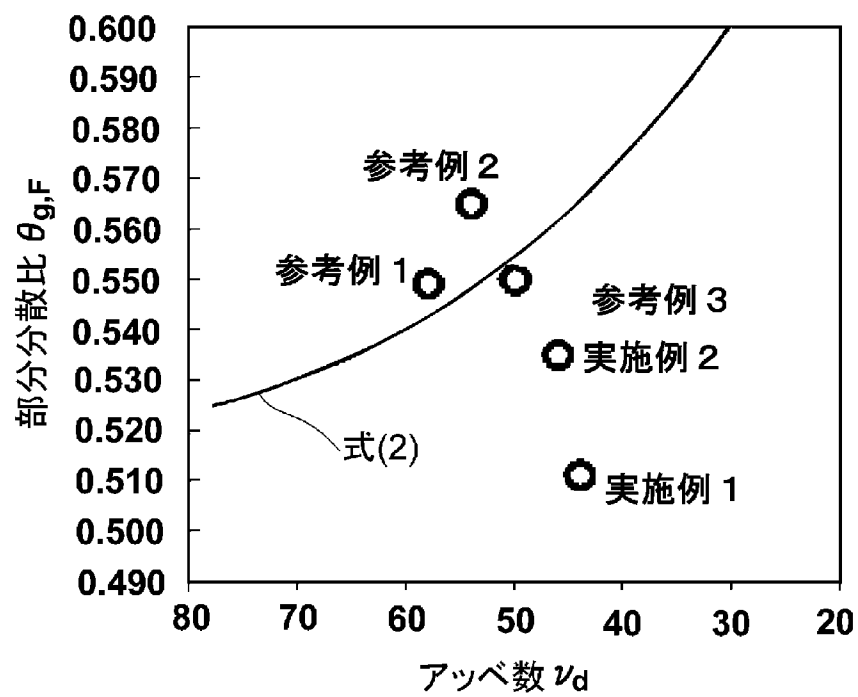
[0068] 本発明の光学材料は、大きな負の異常分散性を有し、各種光学機器の原料

として有用である。

請求の範囲

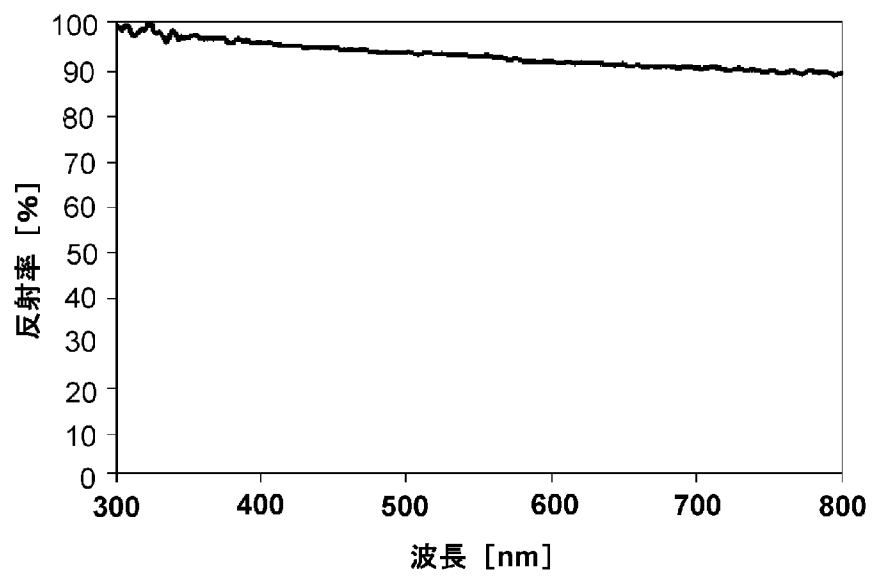
- [請求項1] 希土類リン酸塩を含む粒子を有する光学材料であって、
前記粒子のアッベ数を ν_d とし、部分分散比を $\theta_{g,F}$ としたとき、 ν_d が30～100であり、かつ以下の式(1)で定義される $\Delta\theta_{g,F}$ が $-0.10 \sim -0.01$ である光学材料。
$$\Delta\theta_{g,F} = \theta_{g,F} - (-1.665 \times 10^{-7} \nu_d^3 + 5.213 \times 10^{-5} \nu_d^2 - 5.656 \times 10^{-3} \nu_d + 0.7278) \cdots (1)$$
- [請求項2] 前記希土類リン酸塩が、単斜晶の結晶構造をとるものである請求項1に記載の光学材料。
- [請求項3] 前記希土類リン酸塩が、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu及びGdから選ばれる少なくとも1種の希土類元素のリン酸塩である請求項1又は2に記載の光学材料。
- [請求項4] 前記粒子は、波長400～800nmにわたって反射率が70%以上である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の光学材料。
- [請求項5] 前記粒子のBET比表面積が10～200m²/gである請求項1ないし4のいずれか1項に記載の光学材料。
- [請求項6] 前記粒子の最大粒径 D_{max} が100nm以下である請求項1ないし5のいずれか1項に記載の光学材料。
- [請求項7] 希土類リン酸塩を含む粒子を有する水性分散液であって、
前記粒子のアッベ数を ν_d とし、部分分散比を $\theta_{g,F}$ としたとき、 ν_d が30～100であり、かつ以下の式(1)で定義される $\Delta\theta_{g,F}$ が $-0.10 \sim -0.01$ である水性分散液。
$$\Delta\theta_{g,F} = \theta_{g,F} - (-1.665 \times 10^{-7} \nu_d^3 + 5.213 \times 10^{-5} \nu_d^2 - 5.656 \times 10^{-3} \nu_d + 0.7278) \cdots (1)$$
- [請求項8] 請求項1に記載の光学材料の製造方法であって、
希土類元素源を含む水性原料液と、オルトリン酸を含む水溶液とを混合して、希土類リン酸塩を含む沈殿を生成させ、次いで該沈殿を大気雰囲気下に焼成工程に付す光学材料の製造方法。

[図1]

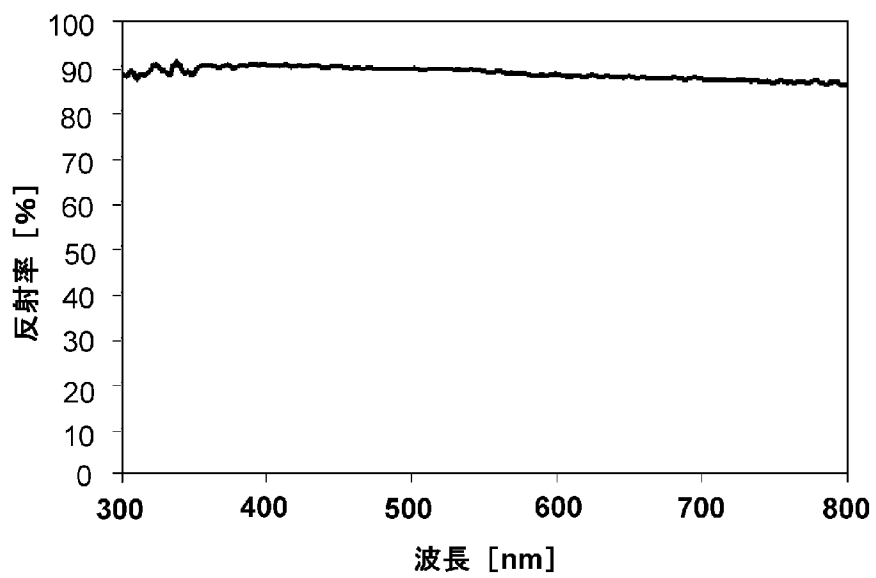


[図2]

(a) 実施例1

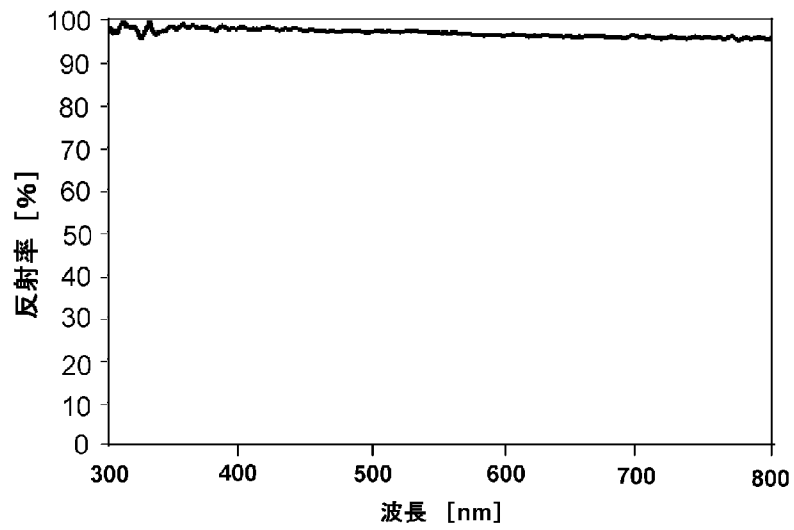


(b) 実施例2

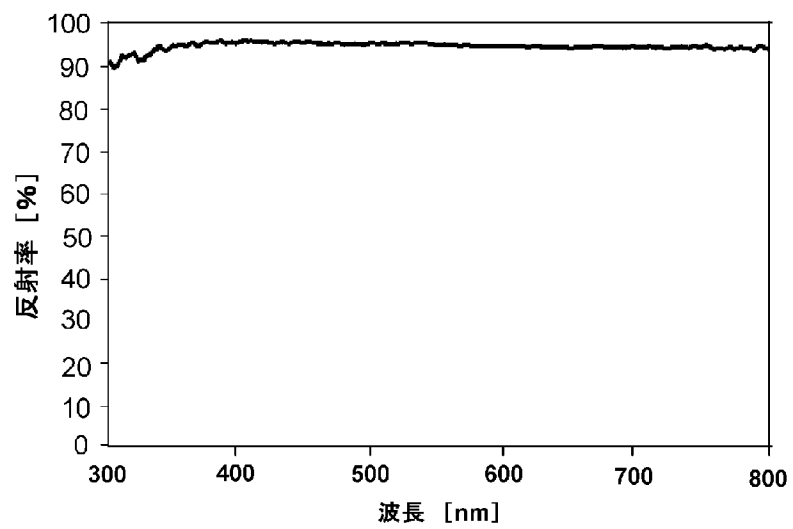


[図3]

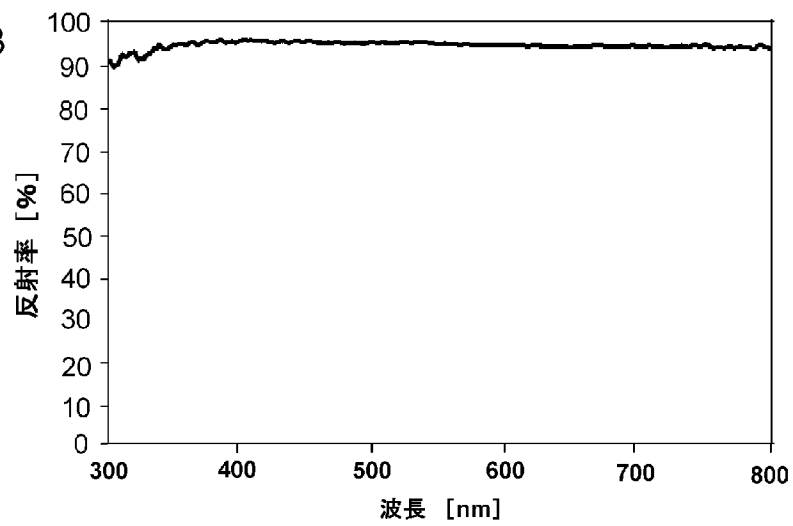
(a) 参考例1



(b) 参考例2



(c) 参考例3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/076010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B1/02(2006.01)i, C01B25/26(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)

G02B1/02, C01B25/26

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	JP 2004-525051 A (Rhodia Electronics and Catalysis), 19 August 2004 (19.08.2004), paragraphs [0041] to [0055] & US 2004/0077732 A1 & EP 1345681 A & WO 2002/045841 A1 & DE 60144341 D & FR 2817771 A & AU 1721002 A & CA 2431262 A & CN 1482944 A & AT 503573 T & MX PA03005107 A	1-8

☒ 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
22 October, 2013 (22.10.13)

Date of mailing of the international search report
29 October, 2013 (29.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/076010

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-515433 A (Rhodia Electronics and Catalysis), 27 May 2004 (27.05.2004), paragraphs [0063] to [0076] & US 2004/0044088 A1 & EP 1349648 A & WO 2002/045840 A1 & DE 60144290 D & FR 2817770 A & AU 1720902 A & CA 2431261 A & TW 575458 B & CN 1482945 A & AT 502694 T & MX PA03005108 A	1-8
X	JP 2006-281205 A (Oita University), 19 October 2006 (19.10.2006), paragraph [0008] (Family: none)	7
A	WO 2007/060816 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 31 May 2007 (31.05.2007), entire text; all drawings & US 2008/0233406 A1 & DE 112006003154 T & CN 101312926 A	1-8
A	JP 2011-63452 A (Shinshu University), 31 March 2011 (31.03.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 9-132406 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 20 May 1997 (20.05.1997), entire text (Family: none)	1-8
P,A	JP 2013-14497 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 24 January 2013 (24.01.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B1/02(2006.01)i, C01B25/26(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. G02B1/02, C01B25/26

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	JP 2004-525051 A（ロディア エレクトロニクス アンド カタリシス）2004.08.19, 段落[0041]～[0055] & US 2004/0077732 A1 & EP 1345681 A & WO 2002/045841 A1 & DE 60144341 D & FR 2817771 A & AU 1721002 A & CA 2431262 A & CN 1482944 A & AT 503573 T & MX PA03005107 A	1 - 8

☒ 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

2 2 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 9 . 1 0 . 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）

藤岡 善行

2 0

9 2 2 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

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	JP 2004-515433 A (ロディア エレクトロニクス アンド カタリシス) 2004. 05. 27, 段落[0 0 6 3]~[0 0 7 6] & US 2004/0044088 A1 & EP 1349648 A & WO 2002/045840 A1 & DE 60144290 D & FR 2817770 A & AU 1720902 A & CA 2431261 A & TW 575458 B & CN 1482945 A & AT 502694 T & MX PA03005108 A	1 - 8
X	JP 2006-281205 A (国立大学法人 大分大学) 2006. 10. 19, 段落 [0 0 0 8] (ファミリーなし)	7
A	WO 2007/060816 A1 (株式会社村田製作所) 2007. 05. 31, 全文、全図 & US 2008/0233406 A1 & DE 112006003154 T & CN 101312926 A	1 - 8
A	JP 2011-63452 A (国立大学法人信州大学) 2011. 03. 31, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 9-132406 A (三菱重工業株式会社) 1997. 05. 20, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8
P, A	JP 2013-14497 A (三井金属鉱業株式会社) 2013. 01. 24, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 8