(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0016490
(43) 공개일자 2022년02월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/28 (2017.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01) *C09C 1/44* (2006.01)
C09C 3/12 (2006.01) *B82Y 30/00* (2017.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/28 (2017.08)
C08K 3/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7042660
(22) 출원일자(국제) 2020년05월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년12월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/019893
(87) 국제공개번호 WO 2020/241404
국제공개일자 2020년12월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-101168 2019년05월30일 일본(JP)

(71) 출원인
주식회사 다이셀
일본 오사카후 (우편번호: 530-0011) 오사카시 기타쿠 오후카쵸 3방 1고
(72) 발명자
기모토, 노리히로
일본 1088230 도쿄도 미나토쿠 고난 2-18-1 주식회사 다이셀 내
우메모토, 고이치
일본 1088230 도쿄도 미나토쿠 고난 2-18-1 주식회사 다이셀 내
가시와기, 다케루
일본 1088230 도쿄도 미나토쿠 고난 2-18-1 주식회사 다이셀 내
(74) 대리인
장수길, 신수범, 이석재

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **나노다이아몬드 분산 조성물**

(57) 요 약

SP값이 낮은 유기 분산매에도 유기 분산매 내의 나노다이아몬드 입자의 분산성이 우수한 나노다이아몬드 분산 조성물을 제공한다. 본 개시의 나노다이아몬드 분산 조성물은, 유기 분산매와, 상기 유기 분산매 내에 분산되어 있는 나노다이아몬드 입자와, 지방산 에스테르계 분산제를 포함한다. 상기 지방산 에스테르계 분산제는, 온도 200℃의 공기 분위기 하에서 180분간 유지하였을 때의 질량 감소율이 20% 이하인 것이 바람직하다. 상기 지방산 에스테르계 분산제의 산가는 40mgKOH/g 이하인 것이 바람직하다.

(52) CPC특허분류
C08K 9/06 (2013.01)
C09C 1/44 (2013.01)
C09C 3/12 (2013.01)
B82Y 30/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

유기 분산매와, 상기 유기 분산매 내에 분산되어 있는 나노다이아몬드 입자와, 지방산 에스테르계 분산제를 포함하는, 나노다이아몬드 분산 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 지방산 에스테르계 분산제의, 온도 200℃의 공기 분위기 하에서 180분간 유지하였을 때의 질량 감소율이 20% 이하인, 나노다이아몬드 분산 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 지방산 에스테르계 분산제의 산가가 40mgKOH/g 이하인, 나노다이아몬드 분산 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노다이아몬드 입자의 평균 분산 입자경이 2 내지 240nm인, 나노다이아몬드 분산 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 헤이즈값이 5 이하인, 나노다이아몬드 분산 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 분산매의 SP값이 6.0 내지 12.0$(cal/cm^3)^{1/2}$인, 나노다이아몬드 분산 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 25℃에 있어서의 점도가 0.2 내지 120mPa·s인, 나노다이아몬드 분산 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지방산 에스테르계 분산제의 평균 분자량 Mp가 300 이상인, 나노다이아몬드 분산 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 나노다이아몬드 입자의 함유 비율이 0.01 내지 5.0질량%인, 나노다이아몬드 분산 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노다이아몬드 입자가, 하기 식 (I)로 표시되는 기가 나노다이아몬드 입자 표면을 수식한 표면 수식 나노다이아몬드를 포함하는, 나노다이아몬드 분산 조성물.

-X-R (I)

[식 (I) 중, X는 -Si-, -NH-, -O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, -NH-C(=O)-, -C(=O)-NH- 또는 -S-를 나타내고, X로부터 왼쪽으로 연장되는 결합손은 나노다이아몬드 입자에 결합한다. R은 1가의 유기기를 나타내고, X와 결합하는 원자가 탄소 원자이다.]

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 식 (I) 중, X는 -Si-, -NH-, -O- 또는 -O-C(=O)-를 나타내는, 나노다이아몬드 분산 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는 나노다이아몬드 분산 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 개시는 유기 분산매 내에 나노다이아몬드 입자가 분산된 조성물에 관한 것이다. 본원은 2019년 5월 30일에 일본에 출원한 일본 특허 출원 제2019-101168호의 우선권을 주장하며, 그 내용을 여기에 원용한다.

배 경 기 술

[0002] 나노사이즈의 미세한 물질은, 벌크 상태에서는 발현할 수 없는 새로운 특성을 갖는 것이 알려져 있다. 예를 들어, 나노다이아몬드 입자(=나노사이즈의 다이아몬드 입자)는 기계적 강도, 고굴절률, 열전도성, 절연성, 산화 방지성, 수지 등의 결정화를 촉진하는 작용 등을 갖는다. 그러한 나노다이아몬드의 제조에 관한 기술에 대해서는, 예를 들어 하기 특허문헌 1 내지 3에 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2005-001983호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2010-126669호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 제5364588호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러나, 나노다이아몬드 입자는 일반적으로 표면 원자의 비율이 크므로, 인접 입자의 표면 원자간에서 작용할 수 있는 반데르발스힘의 총합이 커서 응집(aggregation)되기 쉽다. 이에 더하여, 나노다이아몬드 입자의 경우, 인접 결정자의 결정면간 쿨롱 상호 작용이 기여하여 매우 견고하게 집성하는 응착(agglutination)이라고 하는 현상이 생길 수 있다. 그 때문에, 나노다이아몬드 입자를 1차 입자의 상태로 유기 용매에 분산시키는 것은 매우 곤란하였다.

[0005] 또한, 특허문헌 3에는, 비즈 밀링법으로 습식 분산 처리를 행하는 것의 기재가 있지만, 이 방법에서는 SP값이 $11(cal/cm^3)^{1/2}$ 이상인 유기 분산매에 분산시키는 것만 가능하고, SP값이 예를 들어 $11(cal/cm^3)^{1/2}$ 미만인 저SP값의 유기 분산매에 분산시키는 것은 곤란하였다.

[0006] 따라서, 본 개시의 목적은, SP값이 낮은 유기 분산매에도 나노다이아몬드 입자의 분산성이 우수한 나노다이아몬드 분산 조성물을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 개시의 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 특정의 분산제를 사용함으로써, SP값이 낮은 유기 분산매에도 나노다이아몬드 입자의 분산성이 우수한 나노다이아몬드 분산 조성물을 얻을 수 있는 것을 발견하였다. 본 개시는 이들 지견에 기초하여 완성시킨 것에 관한 것이다.

[0008] 즉, 본 개시는, 유기 분산매와, 상기 유기 분산매 내에 분산되어 있는 나노다이아몬드 입자와, 지방산 에스테르계 분산제를 포함하는 나노다이아몬드 분산 조성물을 제공한다.

[0009] 상기 지방산 에스테르계 분산제는, 온도 200℃의 공기 분위기 하에서 180분간 유지하였을 때의 질량 감소율이 20% 이하인 것이 바람직하다.

[0010] 상기 지방산 에스테르계 분산제의 산가는 40mgKOH/g 이하인 것이 바람직하다.

[0011] 상기 나노다이아몬드 분산 조성물 중의 상기 나노다이아몬드 입자의 평균 분산 입자경은 2 내지 240nm인 것이 바람직하다.

[0012] 상기 나노다이아몬드 분산 조성물은 헤이즈값이 5 이하인 것이 바람직하다.

[0013] 상기 유기 분산매의 SP값은 6.0 내지 12.0$(cal/cm^3)^{1/2}$인 것이 바람직하다.

[0014] 상기 나노다이아몬드 분산 조성물은 25℃에 있어서의 점도가 0.2 내지 120mPa·s인 것이 바람직하다.

[0015] 상기 지방산 에스테르계 분산제의 평균 분자량 Mp는 300 이상인 것이 바람직하다.

[0016] 상기 나노다이아몬드 분산 조성물은 나노다이아몬드 입자의 함유 비율이 0.01 내지 5.0질량%여도 된다.

[0017] 상기 나노다이아몬드 입자는, 하기 식 (I)로 표시되는 기가 나노다이아몬드 입자 표면을 수식한 표면 수식 나노다이아몬드를 포함하는 것이 바람직하다.

[0018] -X-R (I)

[0019] [식 (I) 중, X는 -Si-, -NH-, -O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, -NH-C(=O)-, -C(=O)-NH- 또는 -S-를 나타내고, X로부터 왼쪽으로 연장되는 결합손은 나노다이아몬드 입자에 결합한다. R은 1가의 유기기를 나타내고, X와 결합하는 원자가 탄소 원자이다.]

[0020] 상기 식 (I) 중, X는 -Si-, -NH-, -O- 또는 -O-C(=O)-를 나타내는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0021] 본 개시의 나노다이아몬드 분산 조성물은 SP값이 높은 유기 분산매에 더하여, SP값이 낮은 유기 분산매에도 나노다이아몬드 입자의 분산성이 우수하다. 또한, 지방산 에스테르계 분산제는 내열성이 높고, 본 개시의 나노다이아몬드 분산 조성물은 고온 환경 하에 있어서의 분산 안정성도 우수한 경향이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 개시의 일 실시 형태에 관한 나노다이아몬드 분산 조성물(ND 분산 조성물)은, 유기 분산매와, 상기 유기 분산매 내에 분산되어 있는 나노다이아몬드 입자(ND 입자)와, 지방산 에스테르계 분산제를 적어도 포함한다.

[0023] 상기 ND 분산 조성물 중에 있어서의 ND 입자의 평균 분산 입자경(D50, 메디안 직경)은 2 내지 240nm가 바람직하며, 보다 바람직하게는 4 내지 200nm, 보다 바람직하게는 10 내지 180nm, 더욱 바람직하게는 20 내지 150nm, 특히 바람직하게는 25 내지 80nm이다. 상기 평균 분산 입자경은 동적 광산란법에 의해 측정할 수 있다. 상기 ND 분산 조성물은 ND 입자의 분산성이 우수하기 때문에, 상기 범위 내의 평균 분산 입자경으로 유기 분산매 내에 분산될 수 있다.

[0024] 상기 ND 분산 조성물 중의 ND 입자의 함유 비율은, 예를 들어 0.01 내지 5.0질량%, 바람직하게는 0.1 내지 4.0질량%, 보다 바람직하게는 0.25 내지 3.0질량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2.0질량%이다. 함유 비율이 상기 범위 내이면, ND 입자의 분산성이 보다 우수하다.

[0025] 상기 ND 분산 조성물 중의 지방산 에스테르계 분산제의 함유량은, 상기 ND 분산 조성물 중의 ND 입자의 총량 100질량부에 대하여 예를 들어 10 내지 10000질량부, 바람직하게는 50 내지 1000질량부, 보다 바람직하게는 70 내지 300질량부이다. 지방산 에스테르계 분산제의 함유량이 상기 범위 내이면, 상기 ND 분산 조성물 중의 ND 입자의 분산성이 한층 더 우수하다. 또한, 상기 ND 분산 조성물은, ND 입자의 함유 비율이 낮아지도록(예를 들어 0.1 내지 2000질량ppm) 사용 시에 희석되는 농축액이어도 되며, 상기 농축액에 있어서의 지방산 에스테르계 분산제의 함유량은, 상기 ND 분산 조성물 중의 ND 입자의 총량 100질량부에 대하여 1000 내지 1000000질량부가 바람직하며, 보다 바람직하게는 2000 내지 100000질량부, 특히 바람직하게는 3000 내지 50000질량부이다.

[0026] 상기 ND 분산 조성물 중의 용매의 함유 비율은, 예를 들어 90 내지 99.9999질량%이다. 그리고, 용매의 총량에 있어서의 유기 분산매의 함유 비율은 예를 들어 60질량% 이상, 바람직하게는 70질량% 이상, 더욱 바람직하게는 80질량% 이상, 특히 바람직하게는 90질량% 이상이다.

[0027] 상기 ND 분산 조성물은 헤이즈값이 5 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 3 이하, 더욱 바람직하게는 1 이하, 특히 바람직하게는 0.5 이하이다. 상기 ND 분산 조성물은 ND 입자의 분산성이 우수하기 때문에, 상기 헤

이즈값의 ND 분산 조성물을 얻을 수 있다. 상기 헤이즈값은 JIS K 7136에 기초하여 측정할 수 있다.

[0028] 상기 ND 분산 조성물의 25℃에 있어서의 점도는 0.2 내지 120mPa·s가 바람직하며, 보다 바람직하게는 10 내지 100mPa·s, 더욱 바람직하게는 20 내지 90mPa·s이다. 상기 ND 분산 조성물은 ND 입자의 분산성이 우수하기 때문에, 상기 점도가 상기 범위 내에 있어서도 유기 분산매 내의 분산성이 우수하다. 상기 점도의 측정 시의 회전자 및 회전자의 회전 속도는 측정값에 따라 적절하게 선택된다. 상기 점도는, 예를 들어 EMS 점도계(상품명「EMS1000」, 교토 덴시 고교 가부시키가이샤제)를 사용하여 측정할 수 있다.

[0029] 상기 ND 분산 조성물은 ND 입자, 지방산 에스테르계 분산제 및 유기 분산매만을 포함하는 것이어도 되고, 기타 성분을 함유하고 있어도 된다. 기타 성분으로서는, 예를 들어 지방산 에스테르계 분산제 이외의 분산제, 계면활성제, 증점제, 커플링제, 방청제, 부식 방지제, 응고점 강하제, 소포제, 내마모 첨가제, 방부제, 착색료 등을 들 수 있다. 또한, 지방산 에스테르계 분산제의 함유 비율은, 상기 ND 분산 조성물 중의 분산제의 총량에 대하여 90질량% 이상이 바람직하며, 보다 바람직하게는 95질량% 이상, 더욱 바람직하게는 99질량% 이상이다. 상기 기타 성분의 함유 비율은, 상기 ND 분산 조성물 총량에 대하여 예를 들어 30질량% 이하, 바람직하게는 20질량% 이하, 더욱 바람직하게는 10질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 5질량% 이하, 특히 바람직하게는 1질량% 이하이다. 따라서, ND 입자, 지방산 에스테르계 분산제 및 유기 분산매의 합계의 함유 비율은, 상기 ND 분산 조성물 총량에 대하여 예를 들어 70질량% 이상, 바람직하게는 80질량% 이상, 보다 바람직하게는 90질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95질량% 이상, 특히 바람직하게는 99질량% 이상이다.

[0030] (나노다이아몬드 입자)

[0031] 상기 ND 입자는 특별히 한정되지 않으며, 공지 내지 관용의 나노다이아몬드 입자를 사용할 수 있다. 상기 ND 입자는 표면 수식된 ND(표면 수식 ND) 입자여도 되고, 표면 수식되어 있지 않은 ND 입자여도 된다. 또한, 표면 수식되어 있지 않은 ND 입자는, 표면에 히드록시기(-OH)나 카르복시기(-COOH)를 갖는다. ND 입자는 1종만을 사용해도 되고 2종 이상을 사용해도 된다.

[0032] 상기 표면 수식 ND에 있어서 ND 입자를 표면 수식하는 화합물 또는 관능기로서는, 예를 들어 실란 화합물, 포스폰산 이온 혹은 포스폰산 잔기, 말단에 비닐기를 갖는 표면 수식기, 아미드기, 양이온 계면 활성제의 양이온, 폴리글리세린쇄를 포함하는 기, 폴리에틸렌글리콜쇄를 포함하는 기 등을 들 수 있다.

[0033] 상기 표면 수식 ND에 있어서 ND 입자를 표면 수식하는 화합물 또는 관능기는 유기기를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 유기기는 보다 바람직하게는 탄소 원자수가 4 이상(예를 들어 4 내지 25)인 유기기, 더욱 바람직하게는 6 이상(예를 들어 6 내지 22)인 유기기, 특히 바람직하게는 탄소수 8 이상(예를 들어 8 내지 20)의 유기기이다. 상기 표면 수식하는 화합물 또는 관능기가 유기기(특히, 탄소 원자수가 4 이상인 유기기)를 포함하면, 상기 유기기와 유기 분산매의 소수성 상호 작용에 의해, 유기 분산매 내의 ND 입자의 분산성이 보다 양호하게 된다. 상기 유기기로서는, 예를 들어 치환 또는 비치환의 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 복소환식기, 상기 탄화수소기 및/또는 상기 복소환식기가 2 이상 결합한 기 등을 들 수 있다. 상기 유기기의 구체예로서는, 후술하는 식 (I)에 있어서의 R로서 예시 및 설명된 1가의 유기기에 있어서의 유기기를 들 수 있다.

[0034] 상기 표면 수식 ND에 있어서 ND 입자를 표면 수식하는 화합물 또는 관능기로서는, 그 중에서도 지방산 에스테르계 분산제와의 조합에 의해 유기 분산매 내의 분산성이 보다 우수한 관점에서, 하기 식 (I)로 표시되는 기가 바람직하다. 즉, 상기 표면 수식 ND는, 하기 식 (I)로 표시되는 기가 나노다이아몬드 입자 표면을 수식한 표면 수식 ND인 것이 바람직하다.

[0035] -X-R (I)

[0036] [식 (I) 중, X는 -Si-, -NH-, -O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, -NH-C(=O)-, -C(=O)-NH- 또는 -S-를 나타내고, X로부터 왼쪽으로 연장되는 결합손은 나노다이아몬드 입자에 결합한다. R은 1가의 유기기를 나타내고, X와 결합하는 원자가 탄소 원자이다.]

[0037] 상기 R에 있어서의 1가의 유기기로서는, 예를 들어 치환 또는 비치환의 탄화수소기(1가의 탄화수소기), 치환 또는 비치환의 복소환식기(1가의 복소환식기), 상기 1가의 탄화수소기 및/또는 상기 1가의 복소환식기가 2 이상 결합한 기 등을 들 수 있다. 상기 결합한 기는 직접 결합되어 있어도 되고, 연결기를 통하여 결합되어 있어도 된다. 상기 연결기로서는, 예를 들어 아미노기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 포스핀산기, 술피드 결합, 카르보닐기, 유기기 치환 아미드기, 유기기 치환 우레탄 결합, 유기기 치환 이미드 결합, 티오카르보닐기, 실록산 결합, 이들의 2 이상이 결합한 기 등을 들 수 있다.

[0038] 상기 1가의 유기기에 있어서의 탄화수소기로서는, 예를 들어 지방족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 이들이 2 이상 결합한 기 등을 들 수 있다.

[0039] 상기 지방족 탄화수소기로서는, 예를 들어 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 등을 들 수 있다. 알킬기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 헥실기, 옥틸기, 이소옥틸기, 데실기, 도데실기 등의 C_{1-22} 알킬기(바람직하게는 C_{2-20} 알킬기, 보다 바람직하게는 C_{3-18} 알킬기) 등을 들 수 있다. 알케닐기로서는, 예를 들어 비닐기, 알릴기, 메탈릴기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 4-펜테닐기, 5-헥세닐기 등의 C_{2-22} 알케닐기(바람직하게는 C_{4-20} 알케닐기, 보다 바람직하게는 C_{8-18} 알케닐기) 등을 들 수 있다. 알키닐기로서는, 예를 들어 에티닐기, 프로피닐기 등의 C_{2-22} 알키닐기(바람직하게는 C_{4-20} 알키닐기, 보다 바람직하게는 C_{8-18} 알키닐기) 등을 들 수 있다.

[0040] 상기 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들어 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로도데실기 등의 C_{3-12} 시클로알킬기; 시클로헥세닐기 등의 C_{3-12} 시클로알케닐기; 비시클로헵타닐기, 비시클로헵테닐기 등의 C_{4-15} 가교환식 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0041] 상기 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들어 페닐기, 나프틸기 등의 C_{6-14} 아릴기(특히, C_{6-10} 아릴기) 등을 들 수 있다.

[0042] 상기 복소환식기를 형성하는 복소환으로서는, 방향족성 복소환, 비방향족성 복소환을 들 수 있다. 이러한 복소환으로서는, 환을 구성하는 원자에 탄소 원자와 적어도 1종의 헤테로 원자(예를 들어, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등)를 갖는 3 내지 10원환(바람직하게는 4 내지 6원환), 이들의 축합환을 들 수 있다. 구체적으로는, 헤테로 원자로서 산소 원자를 포함하는 복소환(예를 들어, 옥시란환 등의 3원환; 옥세탄환 등의 4원환; 푸란환, 테트라하이드로푸란환, 옥사졸환, 이소옥사졸환, γ-부티로락톤환 등의 5원환; 4-옥소-4H-피란환, 테트라하이드로피란환, 모르폴린환 등의 6원환; 벤조푸란환, 이소벤조푸란환, 4-옥소-4H-크로멘환, 크로만환, 이소크로만환 등의 축합환; 3-옥사트리시클로[4.3.1.1^{4,8}]운데칸-2-온환, 3-옥사트리시클로[4.2.1.0^{4,8}]노난-2-온환 등의 가교환), 헤테로 원자로서 황 원자를 포함하는 복소환(예를 들어, 티오펜환, 티아졸환, 이소티아졸환, 티아디아졸환 등의 5원환; 4-옥소-4H-티오피란환 등의 6원환; 벤조티오펜환 등의 축합환 등), 헤테로 원자로서 질소 원자를 포함하는 복소환(예를 들어, 피롤환, 피롤리딘환, 피라졸환, 이미다졸환, 트리아졸환 등의 5원환; 이소시아누르환, 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 피페리딘환, 피페라진환 등의 6원환; 인돌환, 인돌린환, 퀴놀린환, 아크리딘환, 나프티리딘환, 퀴나졸린환, 퓨린환 등의 축합환 등) 등을 들 수 있다.

[0043] 지방족 탄화수소기와 지환식 탄화수소기가 결합한 기로서는, 예를 들어 시클로헥실메틸기, 메틸시클로헥실기 등을 들 수 있다. 지방족 탄화수소기와 방향족 탄화수소기가 결합한 기로서는, 예를 들어 벤질기, 페네틸기 등의 C_{7-18} 아르알킬기(특히, C_{7-10} 아르알킬기), 신나밀기 등의 C_{6-10} 아릴-C_{2-6} 알케닐기, 톨릴기 등의 C_{1-4} 알킬 치환 아릴기, 스티릴기 등의 C_{2-4} 알케닐 치환 아릴기 등을 들 수 있다.

[0044] 상기 1가의 탄화수소기 및/또는 상기 1가의 복소환식기가 연결기를 통하여 2 이상 결합한 기로서는, 예를 들어 상기 1가의 탄화수소기 및/또는 상기 1가의 복소환식기와, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알키닐옥시기, 아릴옥시기, 아르알킬옥시기, 아실옥시기, 알킬티오기, 알케닐티오기, 아릴티오기, 아르알킬티오기, 아실기, 알케닐카르보닐기, 아릴카르보닐기, 아르알킬카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 알케닐옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아르알킬옥시카르보닐기, 디알킬아미노기, 아실아미노기, 옥세타닐기 함유기, 카르바모일기, 또는 이들 중 2 이상이 결합한 기가 결합한 기 등을 들 수 있다.

[0045] 상기 1가의 유기기는 치환기를 가져도 된다. 상기 치환기로서는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로겐 원자; 시아노기; 이소시아네이트기; 이소티오시아네이트기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 1가의 유기기는 활성 수소를 포함하는 관능기(히드록시기, 카르복시기, 아미노기, 모노 치환 아미노기, 티올기, 인산기 등)를 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0046] 상기 1가의 유기기에 있어서의 탄소 원자수는 4 내지 25인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 6 내지 22, 더욱 바람직하게는 8 내지 20이다. 상기 탄소 원자수가 4 이상이면, 표면 수식기끼리의 입체 장애가 충분하게 되어 분산매 내에서 분산되기 쉽다. 상기 탄소 원자수가 25 이하이면, 표면 수식기끼리가 서로 얽히는 것을 억제하고, 분산매 내에서 분산되기 쉽다.

[0047] 상기 1가의 유기기로서는, 그 중에서도 1가의 치환 또는 비치환의 탄화수소기, 1가의 치환 또는 비치환의 탄화수소기와 알콕시기가 결합한 기, 1가의 치환 또는 비치환의 탄화수소기와 디알킬아미노기가 결합한 기가 바람직하다.

[0048] 상기 R은, 직쇄상으로 탄소 원자가 4 이상 연속된 탄화수소기를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 탄화수소기로서는, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 헵타메틸렌기, 옥타메틸렌기, 노나메틸렌기, 데카메틸렌기 등의 직쇄상 알킬렌기; 2-에틸헥사메틸렌기 등의 분지쇄상 알킬렌기; 1-부테닐렌기, 2-부테닐렌기, 1-펜테닐렌기, 2-펜테닐렌기, 3-펜테닐렌기 등의 직쇄상 알케닐렌기; 2-메틸-2-부테닐렌기 등의 분지쇄상 알케닐렌기; 시클로헥실기 등의 탄소수 4 이상의 지환식 탄화수소기; 페닐기 등의 탄소수 6 이상의 방향족 탄화수소기; 피페리딘환 등의 탄소 원자가 4 이상 연속된 구조를 포함하는 복소환식기 등을 들 수 있다.

[0049] 식 (I) 중, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 및 규소 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 헤테로 원자의 총량에 대한 탄소 원자의 몰비는 4.5 이상인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 5 이상, 더욱 바람직하게는 5.5 이상이다. 상기 몰비가 4.5 이상임으로써, 유기 용매에 대한 분산성이 보다 우수하다. 상기 몰비는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 22 이하여도 되고, 20 이하여도 된다.

[0050] 특히, 상기 식 (I) 중, X는 -Si-, -NH-, -O-, -O-C(=O)- 또는 -C(=O)-O-인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 -Si-, -NH-, -O- 또는 -O-C(=O)-이다. 이 경우, 유기 분산매에 대한 분산성이 우수한 표면 수식 ND를 보다 용이하게 제작할 수 있다.

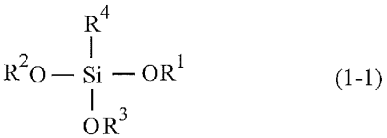
[0051] 상기 식 (I) 중, X가 -O-, -O-C(=O)- 또는 -C(=O)-O-인 경우, R은 1가의 치환 또는 비치환의 탄화수소기인 것이 바람직하고, 탄소수 8 내지 20의 직쇄상 또는 분지쇄상 탄화수소기인 것이 보다 바람직하다.

[0052] 상기 식 (I) 중, X가 -NH-인 경우, R은 8 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 1가의 유기기인 것이 바람직하다. 또한, X가 -NH-인 경우, R은 직쇄상으로 탄소 원자가 4 이상 연속된 탄화수소기를 포함하는 1가의 유기기인 것이 바람직하다.

[0053] 상기 식 (I) 중, X가 -Si-인 경우, 당해 규소 원자에는, 나노다이아몬드 입자에 결합하는 결합손, 및 상기 식 (I) 중의 R에 결합하는 결합손 이외에, 2개의 결합손이 더 존재한다. 상기 2개의 결합손은 동일 또는 상이하며, 수소 원자, 탄소수 1 내지 3의 지방족 탄화수소기, 다른 상기 식 (I)로 표시되는 기에 있어서의 규소 원자, 후술하는 실란 화합물에 있어서의 규소 원자, 또는 나노다이아몬드 입자에 산소 원자를 통하여 결합되어 있다. 상기 2개의 결합손은 구체적으로는 동일 또는 상이하며, 후술하는 OR^1, OR^2 또는 나노다이아몬드 입자에 결합한다.

[0054] 상기 식 (I) 중, X가 -Si-인 경우의 상기 표면 수식 ND는, 실란 화합물이 표면에 결합한 표면 수식 ND인 것이 바람직하다. 상기 실란 화합물로서는, 가수분해성기 및 지방족 탄화수소기를 갖는 것이 바람직하다. ND 입자의 표면 수식에 사용하는 실란 화합물은 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0055] 상기 실란 화합물로서는, 그 중에서도 하기 식 (1-1)로 표시되는 화합물을 적어도 함유하는 것이 바람직하다.



(1-1)

[0056]

[0057] 상기 식 (1-1) 중, R^1, R^2, R^3은 동일 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 3의 지방족 탄화수소기를 나타낸다. R^4는 탄소수 1 이상의 지방족 탄화수소기를 나타낸다.

[0058] 상기 R^1, R^2, R^3에 있어서의 탄소수 1 내지 3의 지방족 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필기 등의 직쇄상 또는 분지쇄상 알킬기; 비닐, 알릴기 등의 직쇄상 또는 분지쇄상 알케닐기; 에티닐기, 프로피닐기 등의 알키닐기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 직쇄상 또는 분지쇄상 알킬기가 바람직하다.

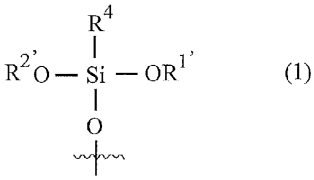
[0059] 상기 R^4는 상기 식 (I)에 있어서의 R에 상당하며, 1가의 유기기를 나타낸다. 상기 1가의 유기기는 바람직하게는 탄소수 1 이상의 지방족 탄화수소기이며, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, s-부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, n-옥틸, 2-에틸헥실, 노닐, 이소노닐, 데실, 이소데실, 라우릴, 미리스틸, 이소미리스

틸, 부틸옥틸, 이소세틸, 헥실데실, 스테아릴, 이소스테아릴, 옥틸 데실, 옥틸도데실, 이소베헤닐기 등의 직쇄상 또는 분지쇄상 알킬기; 비닐, 알릴, 1-부테닐, 7-옥테닐, 8-노네닐, 9-데세닐, 11-도데세닐, 올레일기 등의 직쇄상 또는 분지쇄상 알케닐기; 에티닐, 프로피닐, 데시닐, 펜타데시닐, 옥타데시닐기 등의 직쇄상 또는 분지쇄상 알키닐기 등을 들 수 있다.

[0060] R^4는, 그 중에서도 친유성이 보다 높고, 또한 보다 큰 입체 장애가 될 수 있는 점에서 응집 억제 효과가 우수하고, 보다 고도의 분산성을 부여할 수 있는 점에서, 탄소수 4 이상의 지방족 탄화수소기가 바람직하며, 특히 바람직하게는 탄소수 6 이상의 지방족 탄화수소기이다. 또한, 지방족 탄화수소기의 탄소수의 상한은 예를 들어 25, 바람직하게는 20, 보다 바람직하게는 12이다. 또한, 지방족 탄화수소기로서는, 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기 혹은 알케닐기가 바람직하며, 특히 바람직하게는 직쇄상 또는 분지쇄상 알킬기이다.

[0061] R^4는 탄소수가 4 이상인 지방족 탄화수소기이면, 유기 분산매에 대한 친화성을 나타내고, 또한 보다 큰 입체 장애가 될 수 있는 점에서 응집 억제 효과가 우수하고, 또한 산소 원자를 포함하는 기(식 (1) 중의 $OR^{1'}$기와 $OR^{2'}$기)가 유기 분산매에 대한 친화성을 나타내기 때문에, 유기 분산매에 대한 친화성이 우수하고, 유기 분산매 내에 있어서 한층 더 우수한 분산성을 발휘할 수 있다.

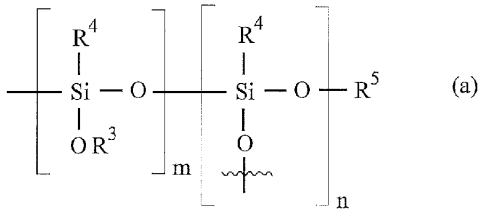
[0062] 따라서, 실란 화합물에 의해 표면 수식된 ND 입자(실란 화합물 표면 수식 ND 입자)로서는, 예를 들어 하기 식 (1)로 표시되는 기로 표면 수식된 구조를 갖는 ND 입자를 들 수 있다.



(1)

[0063]

[0064] 상기 식 (1) 중, R^4는 상기 식 (I)로 표시되는 기에 있어서의 R에 상당하며, 1가의 유기기를 나타낸다. $R^{1'}$, $R^{2'}$는 동일 또는 상이하며, 수소 원자, 탄소수 1 내지 3의 지방족 탄화수소기, 또는 하기 식 (a)로 표시되는 기이다. 식 중의 파선이 부여된 결합손이 나노다이아몬드 입자의 표면에 결합한다.



(a)

[0065]

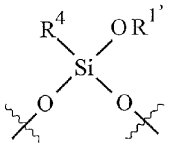
[0066] 상기 식 (a) 중, R^4는 상기 식 (I)로 표시되는 기에 있어서의 R에 상당하며, 1가의 유기기를 나타낸다. R^3, R^5는 동일 또는 상이하며, 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 3의 지방족 탄화수소기를 나타낸다. m, n은 동일 또는 상이하며, 0 이상의 정수를 나타낸다. 또한, 규소 원자로부터 왼쪽으로 연장되는 결합손이 산소 원자에 결합한다. 또한, 파선이 부여된 결합손은 나노다이아몬드 입자의 표면에 결합한다. 상기 식 (1) 중의 R^4는 식 (1-1) 중의 R^4에 대응한다.

[0067] 상기 식 (1) 중의 $R^{1'}$, $R^{2'}$, R^3, R^5에 있어서의 탄소수 1 내지 3의 지방족 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필기 등의 직쇄상 또는 분지쇄상 알킬기; 비닐, 알릴기 등의 직쇄상 또는 분지쇄상 알케닐기; 에티닐기, 프로피닐기 등의 알키닐기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 직쇄상 또는 분지쇄상 알킬기가 바람직하다.

[0068] m, n은 괄호 안에 나타내는 구성 단위의 수이고, 동일 또는 상이하며 0 이상의 정수를 나타낸다. m, n이 2 이상인 경우, 2개 이상의 구성 단위의 결합 방법으로서는, 랜덤, 교호, 블록 중 어느 것이어도 된다.

[0069] 상기 실란 화합물 표면 수식 ND 입자는 상기 식 (1)로 표시되는 기 이외에도, 예를 들어 하기 식 (1')로 표시되

는 기, 그 밖의 표면 관능기(예를 들어, 아미노기, 수산기, 카르복시기 등) 등의 기타 관능기를 가져도 된다. 상기 기타 관능기는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.



(1')

[0070]

[0071] 상기 식 (1') 중, $R^{1'}$, R^4는 상기와 동일하다. 식 중의 파선이 부여된 결합손이 나노다이아몬드 입자의 표면에 결합한다.

[0072] 표면 처리를 실시하는 화합물로서 실란 화합물(특히, 상기 식 (1-1)로 표시되는 화합물)을 사용한 경우, 상기 화합물은, 예를 들어 상기 식 (1-1) 중의 OR^1기, OR^2기, OR^3기 등의 가수분해성 알콕시실릴기가 용이하게 가수분해되어 실라놀기를 형성하기 때문에, 예를 들어 실라놀기 중 1개가 ND 입자의 표면에 존재하는 수산기와 탈수 축합하여 공유 결합을 형성함과 함께, 나머지 2개의 실라놀기에, 다른 실란 화합물의 실라놀기가 축합하여 실록산 결합(Si-O-Si)을 형성할 수 있고, ND 입자에 유기 분산매에 대한 친화성을 부여할 수 있어, 유기 분산매 내에 있어서 한층 더 우수한 분산성을 발휘할 수 있다.

[0073] 표면 수식 ND를 구성하는 ND 입자는, 나노다이아몬드의 1차 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 그 밖에, 상기 1차 입자가 복수개 응집(응착)된 2차 입자를 포함하고 있어도 된다. 또한, 표면 수식 ND의 표면에는, 상기 표면 수식기 이외에도 그 밖의 표면 관능기(예를 들어, 아미노기, 히드록시기, 카르복시기 등)를 1종 또는 2종 이상 가져도 된다.

[0074] 상기 표면 수식 ND에 있어서의, 상기 표면 수식기에 대한 ND의 질량비[ND/표면 수식기]는 특별히 한정되지 않지만, 0.5 이상인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 2.5 이상이다. 또한, 상기 질량비는 15.0 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 10.0 이하, 더욱 바람직하게는 7.0 이하, 특히 바람직하게는 5.0 이하이다. 상기 질량비가 0.5 이상이면, 나노다이아몬드 재료로서의 특성을 손상시키기 어렵다. 상기 질량비가 15.0 이하(특히, 7.0 이하)이면, 상기 표면 수식기의 수식도가 충분해지고, 유기 분산매에 있어서의 분산성이 보다 우수하다. 상기 질량비는 열중량 분석에 의해 측정되는 200℃부터 450℃의 중량 감소율에 기초하여, 감소된 중량을 표면 수식기의 질량으로 하여 구해진다.

[0075] (유기 분산매)

[0076] 상기 유기 분산매로서는, 공지 내지 관용의 유기 용매를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 보다 저SP값의 유기 분산매에 대한 ND 입자의 분산성이 우수한 관점에서, SP값[힐데브란트에 의한 용해성 파라미터(δ), 25℃에 있어서의, 단위: $(cal/cm^3)^{1/2}$]이 6.0 내지 12.0인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 6.0 이상 11.0 미만이다. 특히, 상기 ND 분산 조성물은 지방산 에스테르계 분산제를 배합함으로써, ND 입자의 분산성이 낮은 유기 용매를 사용한 경우라도 ND 입자의 분산성이 우수한 점에서, 상기 SP값이 바람직하게는 8.2 이하(예를 들어 6.0 내지 8.2) 또는 9.0 이상(예를 들어 9.0 내지 12.0), 보다 바람직하게는 8.0 이하(예를 들어 6.5 내지 8.0) 또는 9.2 이상(예를 들어 9.2 내지 12.0, 바람직하게는 9.2 이상 11.0 미만)인 유기 분산매인 것이 바람직하다. 상기 유기 분산매는 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다. 또한, 2종 이상의 유기 분산매를 사용하는 경우, 2종 이상의 유기 분산매의 혼합물의 SP값이 상기 범위인 것이 바람직하며, 각각의 유기 분산매의 SP값은 상기 범위 외여도 된다.

[0077] 상기 유기 분산매로서는, 예를 들어 헥산(SP: 7.0) 등의 알칸; 아세톤(SP: 10.0), 메틸에틸케톤(MEK, SP: 9.3), 메틸이소부틸케톤(MIBK, SP: 8.4) 등의 케톤; 디옥산(SP: 9.8), 테트라히드로푸란(SP: 9.1) 등의 에테르; n-프로판올(SP: 11.9), 이소프로판올(IPA, SP: 11.5), 헥산올(SP: 10.7), 시클로헥산올(SP: 11.4) 등의 알코올; 아세트산에틸(SP: 9.1), 폴리올에스테르(SP: 9.6) 등의 에스테르; 톨루엔(SP: 8.8), 알킬벤젠(SP: 7.6) 등의 방향족 화합물; 클로로포름(SP: 9.3), 염화메틸렌(SP: 9.7), 2염화에틸렌(SP: 9.8) 등의 할로겐화 탄화수소; 에틸렌카르보네이트/디에틸카르보네이트(EC/DEC=1/1: 체적비) 혼합 용매(SP: 11.75), 에틸렌카르보네이트/디에틸카르보네이트/메틸에틸카르보네이트(1/1/1: 체적비) 혼합 용매(SP: 10.97) 등의 카르보네이트 화합물; 폴리 α-올레핀(SP: 6.0 내지 8.0 정도) 등의 폴리올레핀; 광유(SP: 6.0 내지 8.0 정도), 아세트산(SP: 12.4),

아세토니트릴(SP: 11.8) 등을 들 수 있다.

[0078] 또한, 상기 ND 분산 조성물을 후술하는 윤활제로서 사용하는 경우, 상기 유기 분산매는 윤활 기제여도 된다. 상기 윤활 기제로서는, 윤활 기제로서 사용되는 공지 내지 관용의 유기 용매를 사용할 수 있으며, 예를 들어 폴리페닐에테르, 알킬벤젠, 알킬나프탈렌, 에스테르 오일, 글리콜계 합성 오일, 폴리올레핀계 합성 오일, 광유 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 폴리α-올레핀, 에틸렌-α-올레핀 공중합체, 폴리부텐, 알킬벤젠, 알킬나프탈렌, 폴리알킬렌글리콜, 폴리페닐에테르, 알킬 치환 디페닐에테르, 폴리올에스테르, 2염기산에스테르, 탄산에스테르, 인산에스테르, 실리콘 오일, 불소화 오일, GTL(Gas to Liquids), 광유 등을 들 수 있다. 그 중에서도 접동 부재의 마모량 저감 효과가 보다 우수한 관점에서, 폴리올에스테르, 폴리α-올레핀, 광유, 알킬벤젠, 폴리알킬렌글리콜이 바람직하다.

[0079] (지방산 에스테르계 분산제)

[0080] 상기 ND 분산 조성물은 지방산 에스테르계 분산제를 사용함으로써, 유기 분산매 내의 ND 입자의 분산성이 특히 우수하다. 또한, 지방산 에스테르계 분산제는 내열성이 높기 때문에, 열에 의한 분해가 일어나기 어렵다. 이 때문에, 상기 ND 분산 조성물이 사용 중에 승온된 경우나, 고온 환경 하에서 사용된 경우에도, 상기 ND 분산 조성물은 고온 환경 하에 있어서의 분산 안정성도 우수하고, 또한 변색도 일어나기 어렵다. 또한, 지방산 에스테르계 분산제는 시판되고 있고 입수도 용이하기 때문에, 번잡한 제조 공정을 거쳐 제조할 필요는 없고, 제조 용이성이 우수하다. 지방산 에스테르계 분산제는 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0081] 지방산 에스테르계 분산제의 산가는 40mgKOH/g 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 35mgKOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 30mgKOH/g 이하, 보다 더 바람직하게는 20mgKOH/g 이하, 특히 바람직하게는 6mgKOH/g 이하이다. 또한, 상기 산가는 예를 들어 0.1mgKOH/g 이상, 0.3mgKOH/g 이상, 0.5mgKOH/g 이상이어도 된다. 상기 산가가 40mgKOH/g 이하(특히 30mgKOH/g 이하)이면, SP값이 낮은 유기 분산매에 대한 분산성이 보다 우수한 경향이 있다.

[0082] 지방산 에스테르계 분산제의 아민가는 5mgKOH/g 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1mgKOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 0.5mgKOH/g 이하, 보다 더 바람직하게는 0.1mgKOH/g 이하, 특히 바람직하게는 0mgKOH/g이다.

[0083] 지방산 에스테르계 분산제는 평균 분자량 Mp가 300 이상인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1000 이상(예를 들어, 1000 내지 100000), 더욱 바람직하게는 3000 이상(예를 들어, 3000 내지 10000)이다. 상기 평균 분자량 Mp가 300 이상이면, SP값이 낮은 유기 분산매에 대한 분산성이 보다 우수한 경향이 있다. 또한, 상기 평균 분자량 Mp는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 표준 폴리스티렌 환산의 분자량이다.

[0084] 지방산 에스테르계 분산제는, 온도 200℃의 공기 분위기 하에서 180분간 유지하였을 때의 질량 감소율(「200℃ 180분 질량 감소율」이라고 칭하는 경우가 있음)이 20% 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 15% 이하이다. 상기 질량 감소율이 20% 이하이면, 상기 ND 분산 조성물은 내열성이 보다 우수하고, 고온 환경 하에 있어서의 분산 안정성이 우수하다. 상기 질량 감소율은 시차열 열중량 동시 측정(TG-DTA)에 의해 측정할 수 있다.

[0085] 지방산 에스테르계 분산제는 산성 관능기를 가져도 된다. 상기 산성 관능기로서는, 예를 들어 카르복실산, 술폰산, 및 이들의 염을 들 수 있다.

[0086] 지방산 에스테르계 분산제를 구성하는 지방산으로서는, 예를 들어 카르복실산, 술폰산 및 이들의 염을 들 수 있다. 상기 카르복실산으로서는, 예를 들어 아세트산, 프로피온산, 카프릴산, 노난산, 카프르산, 옥틸산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 이소노난산, 아라킨산 등의 지방족 모노카르복실산; 벤조산, p-(t-부틸부틸)벤조산 등의 방향족 모노카르복실산 등을 들 수 있다. 상기 술폰산으로서는, 예를 들어 나프탈렌술폰산 등을 들 수 있다. 상기 지방산은 고급 지방산인 것이 바람직하다. 즉, 지방산 에스테르계 분산제는 고급 지방산 에스테르 분산제인 것이 바람직하다. 상기 지방산은 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0087] 지방산 에스테르계 분산제의 에스테르 성분을 구성하는 화합물로서는, 예를 들어 프로피오락톤, 발레로락톤, 카프로락톤 등의 환상 에스테르 화합물; 글리콜과 2염기산의 축합물 등을 들 수 있다. 또한, 지방산 에스테르계 분산제에 있어서의 폴리에스테르는 분자량이 약 300 내지 9000인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 400 내지 6000이다.

[0088] 지방산 에스테르계 분산제는 시판품을 사용할 수도 있다. 지방산 에스테르계 분산제의 시판품으로서는, 예를 들어 상품명 「아지스퍼 PA111」, 상품명 「아지스퍼 PN411」(이상, 아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤제)

등을 들 수 있다.

[0089] 상기 ND 분산 조성물은 지르코니아를 포함하고 있어도 되고, 포함하고 있지 않아도 된다. 지르코니아를 포함하는 경우, 지르코니아는 상기 ND 입자에 부착되어 있어도 되고, 부착되지 않고 ND 분산 조성물 중에 분산되어 있어도 된다. 지르코니아의 부착 상태는 물리적 부착(고착, 접착 등)이어도 되고, 화학적 부착(ND 입자 또는 상기 표면 수식기와의 공유 결합, 분자간력에 의한 결합, 수소 결합, 이온 결합 등)이어도 되며, 이들 양쪽이어도 된다.

[0090] 상기 ND 분산 조성물 중의 지르코니아의 함유 비율은 100질량ppm 미만인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 20질량ppm 이하, 더욱 바람직하게는 2질량ppm 이하이다. 상기 지르코니아의 함유 비율이 100질량ppm 미만이면, 상기 ND 분산 조성물을 윤활제(특히 초기 친화용 윤활제)로서 사용한 경우에 친화면의 형성성이 우수하고, 피접동 부재 상에 용이하게 친화면을 형성할 수 있다. 또한, 친화면 내로의 지르코늄의 혼입이 억제되고, 박막이라도 우수한 마모 억제 효과 및 마찰 저감 효과를 발휘한다. 상기 지르코니아의 함유 비율의 하한은 예를 들어 0.02질량ppm, 0.1질량ppm이어도 된다.

[0091] 또한, 상기 ND 분산 조성물 중의 지르코니아의 함유 비율은 0.01 내지 7.5질량%여도 되고, 0.1 내지 6.0질량%, 0.25 내지 4.5질량%, 또는 0.5 내지 3.0질량%여도 된다. 또한, 상기 윤활제 조성물 중의 지르코니아의 함유 비율은, 예를 들어 0.1 내지 3000질량ppm이어도 되고, 0.2 내지 1500질량ppm, 0.5 내지 750질량ppm, 또는 1 내지 150질량ppm이어도 된다. 상기 ND 분산 조성물은 ND 입자의 분산성이 우수하기 때문에, 이러한 2단계의 함유 비율에 있어서도 유기 분산매(특히 윤활 기제) 내의 분산성이 우수하다. 이 때문에, 예를 들어 상기 ND 분산 조성물 중의 지르코니아의 함유 비율에 대하여, 유통 시에는 0.01 내지 7.5질량%로 하고, 사용 시에는 0.1 내지 3000질량ppm으로 하는 등, 유통 시와 사용 시에 다른 것으로 할 수 있다.

[0092] 지르코니아의 함유 비율은, 고주파 유도 결합 플라스마 발광 분광 분석법(ICP 발광 분광 분석법)에 의해 Zr을 검출하고, 함유 비율이 기지인 분산액을 기준으로 하여 Zr의 검출량에 기초하여 구할 수 있다. 지르코니아는, ND 입자의 응착체를 해쇄하여 ND 입자를 나노 분산시키기 위해 사용되는 비즈 밀에 포함되는 지르코니아 비즈에서 유래하여 ND 분산 조성물에 혼입되는 경우가 많다. 이 때문에, 지르코니아 비즈를 사용한 비즈 밀링을 행하지 않거나, 혹은 당해 비즈 밀링을 행하는 시간을 최소한으로 함으로써, 지르코니아의 함유 비율이 낮은 ND 분산 조성물을 얻을 수 있다.

[0093] 상기 ND 분산 조성물은, 예를 들어 미세한 ND 입자가 갖는 특성을 수지 등(예를 들어, 열 혹은 광경화성 수지나 열가소성 수지 등)에 부여하는 첨가제로서 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 ND 입자가 갖는 특성으로서는, 예를 들어 기계적 강도, 고굴절률, 열전도성, 절연성, 산화 방지성, 결정화 촉진 작용, 덴드라이트 억제 작용 등을 들 수 있다. 그리고, 상기 ND 분산 조성물을 수지에 첨가하여 얻어지는 조성물은, 예를 들어 기능성 하이브리드 재료, 열적 기능(내열, 축열, 열전도, 단열 등) 재료, 포토닉스(유기 EL 소자, LED, 액정 디스플레이, 광디스크 등) 재료, 바이오·생체 적합성 재료, 코팅 재료, 필름(터치 패널이나 각종 디스플레이 등의 하드코트 필름, 차열 필름 등) 재료, 시트 재료, 스크린(투과형 투명 스크린 등) 재료, 필러(방열용 필러, 기계 특성 향상용 필러 등) 재료, 내열성 플라스틱 기판(플렉시블 디스플레이용 기판 등) 재료, 리튬 이온 전지 등 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 상기 ND 분산 조성물은, 기타 기계 부품(예를 들어, 자동차나 항공기 등)의 접동부 등에 적용하는 마찰 감소제 또는 윤활제(초기 친화 용도, 본윤활 용도 등)로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0094] 상기 초기 친화 용도의 윤활제(초기 친화용 윤활제)는 접동 부재를 갖는 기계의 초기에 있어서, 저마찰면(친화면)을 형성하기 위해 사용되는 것이다. 초기 친화용 윤활제를 사용함으로써, 예를 들어 접동 부재 표면의 요철을 고르게 하여 평활화하거나, 혹은 개질면을 형성한다. 친화면의 형성 후에는, 초기 친화용 윤활제는 세정 등에 의해 제거되며, 본윤활을 행하는 윤활제를 사용한 접동이 행해진다. 여기서 본윤활을 행하는 윤활제란, 통상 접동 부재의 가동 중(기계의 사용 중)에 있어서 제거되지 않고 접동부에 계속해서 존재하는 윤활제를 말한다. 또한, 상기 초기 친화용 윤활제는 친화면의 형성 후, 제거하지 않고 그대로 혹은 일단 제거한 후 다시 접동부에 공급하여, 본윤활을 행하는 윤활제로서 사용할 수도 있다.

[0095] (나노다이아몬드 분산 조성물의 제조 방법)

[0096] 상기 ND 분산 조성물은, 예를 들어 상기 유기 분산매 내에 ND 입자 및 지방산 에스테르계 분산제, 또한 필요에 따라 기타 성분을 혼합함으로써 제조할 수 있다. 예를 들어, 표면 수식 ND 입자를 사용한 분산 조성물은 유기 분산매 내에 있어서, 표면 처리를 실시하는 화합물을 ND 입자에 반응시키는 공정(수식화 공정)을 거쳐 제조할

수 있다. 이 경우, 수식화 공정에 사용한 용매를 그대로 ND 분산 조성물에 있어서의 유기 분산매로 해도 되고, 수식화 공정 후에 용매 교환을 행해도 된다.

[0097] 상기 수식화 공정에 있어서, ND 입자 중에 ND 입자가 응착되어 2차 입자를 형성한 ND 입자 응집체가 포함되는 경우에는, 표면 수식을 실시하는 화합물과 ND 입자의 반응을, ND 입자를 해쇄 혹은 분산화하면서 행해도 된다. 이에 의해, ND 입자 응집체를 1차 입자까지 해쇄할 수 있고, ND 1차 입자의 표면을 수식할 수 있으며, ND 분산 조성물 중의 나노다이아몬드 입자의 분산성을 향상시키는 것이 가능하게 되기 때문이다.

[0098] (1) 수식·분산화 공정

[0099] 우선, 상기 수식화 공정을, 표면 수식을 실시하는 화합물과 ND 입자의 반응을 ND 입자를 해쇄 혹은 분산화하면서 행하는 경우(수식·분산화 공정)에 대하여 설명한다. 수식화 공정에 있어서의 반응에 제공하는 ND 입자와 표면 처리를 실시하는 화합물(특히, 실란 화합물)의 질량비(전자:후자)는, 예를 들어 2:1 내지 1:20이다. 또한, 표면 처리를 실시할 때의 상기 유기 분산매 내의 ND 입자의 농도는 예를 들어 0.5 내지 10질량%이고, 상기 화합물의 농도는 예를 들어 5 내지 40질량%이다.

[0100] 표면 처리를 위한 반응 시간은 예를 들어 4 내지 20시간이다. 또한, 상기 반응은, 발생하는 열을 빙수 등을 사용하여 냉각하면서 행하는 것이 바람직하다.

[0101] ND 입자를 해쇄 혹은 분산화하는 방법으로서는, 예를 들어 고전단 믹서, 하이시어 믹서, 호모 믹서, 볼 밀, 비즈 밀, 고압 균질기, 초음파 균질기, 콜로이드 밀, 제트 밀 등에 의해 처리하는 방법을 들 수 있다. 그 중에서도 해쇄 미디어(예를 들어, 지르코니아 비즈 등)의 존재 하에서 초음파 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0102] 상기 해쇄 미디어(예를 들어, 지르코니아 비즈 등)의 직경은 예를 들어 15 내지 500㎛, 바람직하게는 15 내지 300㎛, 특히 바람직하게는 15 내지 100㎛이다.

[0103] (2) 수식화 공정

[0104] 상기 식 (I)로 표시되는 기를 포함하는 표면 수식 ND를 제작하는 수식화 공정은, ND 분산 조성물 내로의 지르코니아의 혼입을 최소한으로 하기 위해, ND 입자의 해쇄 혹은 분산화와는 별도로 행할 수 있다. 상기 표면 수식 ND는 표면에 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 ND 입자가 물에 나노 분산된 상태에서, 산 촉매의 존재 하, ND 입자와 하기 식 (II)로 표시되는 화합물을 반응시켜 표면 수식 ND 입자를 얻는 공정(「반응 공정」이라고 칭하는 경우가 있음)을 갖는 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0105] R-X-H (II)

[0106] [식 (II) 중, X 및 R은, 각각 상기 식 (I) 중에 있어서의 R 및 X에 상당한다.]

[0107] 상기 반응 공정에서는, 표면에 히드록시기 및/또는 카르복시기를 갖는 ND 입자가 물에 나노 분산된 상태에서, ND 입자와 상기 식 (II)로 표시되는 화합물을 반응시키고, ND 입자에 있어서의 히드록시기 및/또는 카르복시기와 상기 식 (II)로 표시되는 화합물에 있어서의 -H와 탈수 축합시킴으로써 표면 수식 ND 입자를 얻는다.

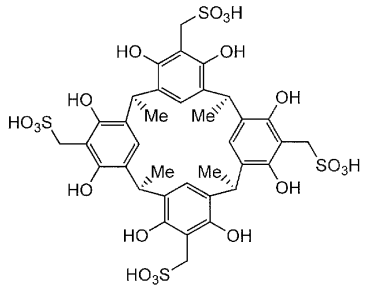
[0108] 상기 반응 공정은 ND 입자가 물에 나노 분산된 상태, 즉 ND 입자의 수분산 조성물 중에서 행해진다. 상기 수분산 조성물에 있어서의 ND 입자의 메디안 직경(D50)은 1 내지 100nm인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1 내지 50nm, 더욱 바람직하게는 1 내지 10nm이다. 상기 메디안 직경이 상기 범위 내이면, ND 입자 표면의 히드록시기 및/또는 카르복시기의 양이 많고, 상기 식 (II)로 표시되는 화합물과의 반응이 보다 많이 진행된다. 또한, 얻어지는 표면 수식 ND 입자의 분산성이 우수하다.

[0109] 상기 산 촉매는 카르복실산과 알코올의 에스테르화, 알코올과 아민의 탈수 축합 반응, 알코올과 티올의 탈수 축합 반응 등에 사용되는 공지 내지 관용의 산 촉매를 사용할 수 있다. 상기 산 촉매로서는, 예를 들어 술폰산기 함유 화합물, 염산, 질산, 황산, 무수 황산, 인산, 붕산, 트리할로아세트산(트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산 등), 이들의 염(암모늄염 등), 무기 고체산 등을 들 수 있다. 상기 산 촉매는 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0110] 상기 산 촉매는 반응 시에 용매나 기질에 용해될 수 있는 균일계 촉매, 반응 시에 용해되지 않는 불균일계 촉매 중 어느 형태여도 된다. 불균일계 촉매로서는, 예를 들어 산 성분이 담체에 담지된 담지형 촉매를 들 수 있다.

[0111] 상기 술폰산기 함유 화합물로서는, 예를 들어 메탄술폰산, 에탄술폰산, 프로판술폰산, 부탄술폰산, 도데칸술폰산, 헥사데칸술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 헵타데카플루오로옥탄술폰산 등의 지방족 술폰산; 10-캄포술폰산

등의 지환식 술폰산; 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산, 2,4,6-트리메틸벤젠술폰산, 헥실벤젠술폰산, 옥틸벤젠술폰산, 데실벤젠술폰산, 도데실벤젠술폰산(DBSA), 옥타데실벤젠술폰산, 1-나프탈렌술폰산, 2-나프탈렌술폰산, 부틸-2-나프탈렌술폰산 등의 방향족 술폰산; 술폰산형 이온 교환 수지, 3-[트리옥틸암모니오]프로판-1-술폰산-트리플이미드, 4-[트리옥틸암모니오]부탄-1-술폰산-트리플이미드, 하기 식 (A)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

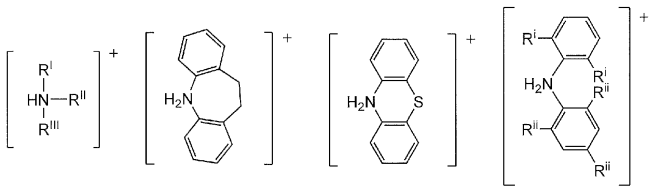


(A)

[0112]

[0113] 상기 무기 고체산으로서는, 예를 들어 실리카, 실리카알루미나, 알루미나, 제올라이트류, 활성 백토, 몬모릴로나이트 등을 들 수 있다.

[0114] 상기 산 촉매로서의 암모늄염으로서는, 예를 들어 하기 식 (B-1)로 표시되는 암모늄 이온의 염, 하기 식 (B-2)로 표시되는 암모늄 이온의 염, 하기 식 (B-3)으로 표시되는 암모늄 이온의 염, 하기 식 (B-4)로 표시되는 암모늄 이온의 염 등을 들 수 있다.



(B-1) (B-2) (B-3) (B-4)

[0115]

[0116] 상기 식 (B-1) 중, R^{I} 내지 R^{III}은 동일 또는 상이하며, 수소 원자, 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기를 포함하는 기를 나타낸다. 상기 지방족 탄화수소기는 직쇄상 또는 분지쇄상 C_{1-22} 탄화수소기가 바람직하다. 상기 방향족 탄화수소기를 포함하는 기로서는, 페닐기 등의 방향족 탄화수소기; 4-t-부틸페닐기, 메시틸기 등의 지방족 탄화수소기와 방향족 탄화수소기가 결합한 기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 상기 R^{I} 내지 R^{III} 중 2 이상이 방향족 탄화수소기를 포함하는 기인 것이 바람직하다.

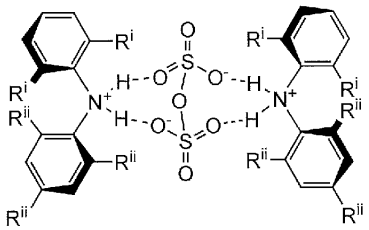
[0117] 상기 식 (B-1) 내지 (B-3)으로 표시되는 암모늄 이온의 카운터 음이온으로 되는 산 음이온으로서는 술폰산 이온이 바람직하며, 보다 바람직하게는 방향족 술폰산 이온, 특히 바람직하게는 p-도데실벤젠술폰산 이온이다.

[0118] 상기 식 (B-4) 중, R^{i} 및 R^{ii}는 동일 또는 상이하며, 수소 원자, 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기를 포함하는 기를 나타낸다. 상기 지방족 탄화수소기는 직쇄상 또는 분지쇄상 C_{1-4} 탄화수소기가 바람직하다. 상기 방향족 탄화수소기를 포함하는 기로서는, 페닐기 등의 방향족 탄화수소기, 지방족 탄화수소기와 방향족 탄화수소기가 결합한 기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 수소 원자, 메틸기, 이소프로필기, 페닐기가 바람직하다.

[0119] 상기 식 (B-4)로 표시되는 암모늄 이온의 카운터 음이온으로 되는 산 음이온으로서는 술폰산 이온, 황산 이온이 바람직하며, 특히 바람직하게는 트리플루오로메탄술폰산 이온, 10-캄포술폰산 이온, 벤젠술폰산 이온, 황산 이온이다.

[0120] 상기 식 (B-1) 내지 (B-4)로 표시되는 암모늄 이온의 카운터 음이온으로 되는 산 음이온은, 산기를 형성하는 산소 원자와, 상기 식 (B-1) 내지 (B-4) 중의 질소 원자 상의 수소 원자로 수소 결합을 형성하여 착염을 형성하고 있어도 된다. 상기 착염은 암모늄 양이온 1개와 산 음이온 1개로 하나의 염을 형성하고 있어도 되고, 암모늄 양이온 2개와 산 음이온 2개로 하나의 염을 형성하고 있어도 되며, 하나의 염을 형성하는 암모늄 양이온과 산 음이온의 각각의 개수는 특별히 한정되지 않는다. 또한, 하나의 염 중에 있어서, 산 음이온은 다량체를 형성하

고 있어도 된다. 예를 들어, 황산 이온을 형성하는 황산은 $[H_2SO_4(SO_3)_X]$로 표시되는 구조를 형성하고 있어도 된다. 산 음이온과 상기 식 (B-4)로 형성되는 착염으로서는, 예를 들어 하기 식 (C)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



(C)

[0121]

[0122] 상기 식 (C) 중, R^i 및 R^{ii}는 상기 식 (B-4)에 있어서의 것과 마찬가지이다.

[0123] 상기 산 촉매로서는, 그 중에서도 상기 반응 공정에 있어서의 반응이 보다 촉진되는 관점에서, 술폰산기 함유 화합물, 술폰산기 함유 화합물의 암모늄염이 바람직하다.

[0124] 반응에 제공하는 ND 입자와 상기 식 (II)로 표시되는 화합물의 비율(전자:후자, 질량비)은 예를 들어 1:1 내지 1:25이다. 또한, 수분산 조성물 중에 있어서의 ND 입자의 농도는 예를 들어 1 내지 10질량%이고, 수분산 조성물 중에 있어서의 상기 식 (II)로 표시되는 화합물의 농도는 예를 들어 1 내지 60질량%이다.

[0125] ND 입자와 상기 식 (II)로 표시되는 화합물의 반응 조건은 예를 들어 온도 0 내지 100℃, 반응 시간 1 내지 48시간, 압력 1 내지 5atm의 범위 내에서 적절하게 선택할 수 있다.

[0126] 이상과 같이 하여, 상기 식 (I)로 표시되는 기를 포함하는 표면 수식 ND의 수분산 조성물이 얻어진다.

[0127] 또한, ND 입자의 분산성이 비교적 낮은 유기 분산매를 사용한 ND 분산 조성물을 얻는 경우, 또는 ND 분산 조성물을 수분산 조성물로서 얻는 경우, ND 분산 조성물 중의 분산매를 교환해도 된다. 예를 들어, ND 입자의 분산성이 비교적 높은 ND 분산 조성물에 분산제를 첨가·교반하고, 증발기 등으로 ND 분산 조성물 중의 유기 분산매를 증류 제거한 후, 새롭게 유기 분산매를 혼합하여 교반할 수 있다. ND 입자가 나노 분산된 분산 조성물을 한 번 얻은 후, ND 입자를 건조 분체로 하지 않고 유기 분산매를 교환하는 방법을 채용하는 것, 또한 교환 전후의 유기 분산매끼리와의 습윤성이나 용해성을 고려하여 양쪽 유기 분산매를 적절하게 선택함으로써, 분산성이 비교적 낮은 유기 분산매 내에 ND 입자가 나노 분산되기 쉬워진다. 또한, 분산제의 첨가·교반은 분산매의 교환 전후 중 어느 단계에서 행해도 된다. 또한, 분산매의 교환을 행하지 않는 경우에는 얻어진 ND 분산 조성물에 첨가하여 교반해도 된다.

[0128] 이상과 같이 하여, ND 입자가 유기 용매 내에 분산된 ND 분산 조성물이 얻어진다.

[0129] 또한, 상기 ND 입자는 예를 들어 폭굉법에 의해 제조할 수 있다. 상기 폭굉법에는 공랭식 폭굉법, 수랭식 폭굉법을 들 수 있다. 그 중에서도 공랭식 폭굉법이 수랭식 폭굉법보다 1차 입자가 작은 ND 입자를 얻을 수 있는 점에서 바람직하다.

[0130] 폭굉은 대기 분위기 하에서 행해도 되고, 질소 분위기, 아르곤 분위기, 이산화탄소 분위기 등의 불활성 가스 분위기 하에서 행해도 된다.

[0131] ND 입자의 제조 방법의 일례를 이하에 설명하지만, 상기 ND 입자는 이하의 제조 방법에 의해 얻어지는 것에 한정되지 않는다.

[0132] (생성 공정)

[0133] 성형된 폭약에 전기 뇌관이 장착된 것을 폭굉용의 내압성 용기의 내부에 설치하고, 용기 내에 있어서 대기 조성의 상압의 기체와 사용 폭약이 공존하는 상태에서 용기를 밀폐한다. 용기는 예를 들어 철제이며, 용기의 용적은 예를 들어 0.5 내지 40m^3이다. 폭약으로서는, 트리니트로톨루엔(TNT)과 시클로트리메틸렌트리니트로아민, 즉 헥소겐(RDX)의 혼합물을 사용할 수 있다. TNT와 RDX의 질량비(TNT/RDX)는 예를 들어 40/60 내지 60/40의 범위이다.

[0134] 생성 공정에서는, 다음으로 전기 뇌관을 기폭시키고, 용기 내에서 폭약을 폭굉시킨다. 폭굉이란, 화학 반응에

수반하는 폭발 중 반응이 발생하는 화염면이 음속을 초과한 고속으로 이동하는 것을 말한다. 폭굉 시, 사용 폭약이 부분적으로 불완전 연소를 일으켜 유리된 탄소를 원료로 하여, 폭발에서 생긴 충격파의 압력과 에너지의 작용에 의해 ND 입자가 생성된다. 생성된 ND 입자는, 인접하는 1차 입자 혹은 결정자 사이가 반데르발스힘의 작용에 더하여 결정면간 쿨롱 상호 작용이 기여하여 매우 견고하게 집성하고, 응착체를 형성한다.

[0135] 생성 공정에서는, 다음으로 실온에 있어서 24시간 정도 방치함으로써 방랭하고, 용기 및 그의 내부를 강온시킨다. 이 방랭 후, 용기의 내벽에 부착되어 있는 ND 입자 조생성물(상술한 바와 같이 하여 생성된 ND 입자의 응착체 및 검댕을 포함함)을 주걱으로 긁어내는 작업을 행하여 ND 입자 조생성물을 회수한다. 이상과 같은 방법에 의해 ND 입자의 조생성물을 얻을 수 있다. 또한, 이상과 같은 나노다이아몬드 생성 공정을 필요 횟수 행함으로써, 원하는 양의 나노다이아몬드 조생성물을 취득하는 것이 가능하다.

[0136] (산 처리 공정)

[0137] 산 처리 공정에서는, 원료인 나노다이아몬드 조생성물에 예를 들어 수용매 중에서 강산을 작용시켜 금속 산화물을 제거한다. 폭굉법으로 얻어지는 나노다이아몬드 조생성물에는 금속 산화물이 포함되기 쉽고, 이 금속 산화물은 폭굉법에 사용되는 용기 등에서 유래하는 Fe, Co, Ni 등의 산화물이다. 예를 들어 수용매 중에서 강산을 작용시킴으로써, 나노다이아몬드 조생성물로부터 금속 산화물을 용해·제거할 수 있다(산 처리). 이 산 처리에 사용되는 강산으로서는 무기산이 바람직하며, 예를 들어 염산, 불화수소산, 황산, 질산, 왕수를 들 수 있다. 상기 강산은 1종을 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다. 산 처리에서 사용되는 강산의 농도는 예를 들어 1 내지 50질량%이다. 산 처리 온도는 예를 들어 70 내지 150℃이다. 산 처리 시간은 예를 들어 0.1 내지 24시간이다. 또한, 산 처리는 감압 하, 상압 하 또는 가압 하에서 행하는 것이 가능하다. 이러한 산 처리 후, 예를 들어 데칸테이션에 의해 고형분(나노다이아몬드 응착체를 포함함)의 수세를 행한다. 침전액의 pH가 예를 들어 2 내지 3에 이르기까지, 데칸테이션에 의한 당해 고형분의 수세를 반복하여 행하는 것이 바람직하다. 폭굉법으로 얻어지는 나노다이아몬드 조생성물에 있어서의 금속 산화물의 함유량이 적은 경우에는, 이상과 같은 산 처리를 생략해도 된다.

[0138] (산화 처리 공정)

[0139] 산화 처리 공정은, 산화제를 사용하여 ND 입자 조생성물로부터 그래파이트를 제거하는 공정이다. 폭굉법으로 얻어지는 ND 입자 조생성물에는 그래파이트(흑연)가 포함되는데, 이 그래파이트는, 사용 폭약이 부분적으로 불완전 연소를 일으켜 유리된 탄소 중 ND 입자 결정을 형성하지 않은 탄소에서 유래한다. ND 입자 조생성물에 수용매 중에서 산화제를 작용시킴으로써, ND 입자 조생성물로부터 그래파이트를 제거할 수 있다. 또한, 산화제를 작용시킴으로써, ND 입자 표면에 카르복시기나 히드록시기 등의 산소 함유기를 도입할 수 있다.

[0140] 이 산화 처리에 사용되는 산화제로서는, 예를 들어 크롬산, 무수 크롬산, 2크롬산, 과망간산, 과염소산, 질산, 이들의 혼합물이나, 이들로부터 선택되는 적어도 1종의 산과 다른 산(예를 들어 황산 등)의 혼산, 이들의 염을 들 수 있다. 그 중에서도 혼산(특히, 황산과 질산의 혼산)을 사용하는 것이 친환경적이며, 또한 그래파이트를 산화·제거하는 작용이 우수한 점에서 바람직하다.

[0141] 상기 혼산에 있어서의 황산과 질산의 혼합 비율(전자/후자; 질량비)은 예를 들어 60/40 내지 95/5인 것이, 상압 부근의 압력(예를 들어, 0.5 내지 2atm) 하에서도, 예를 들어 130℃ 이상(특히 바람직하게는 150℃ 이상. 또한 상한은 예를 들어 200℃)의 온도에서, 효율적으로 그래파이트를 산화하여 제거할 수 있는 점에서 바람직하다. 하한은 바람직하게는 65/35, 보다 바람직하게는 70/30이다. 또한, 상한은 바람직하게는 90/10, 보다 바람직하게는 85/15, 더욱 바람직하게는 80/20이다. 상기 혼합 비율이 60/40 이상이면 고비점을 갖는 황산의 함유량이 높기 때문에, 상압 부근의 압력 하에서는, 반응 온도가 예를 들어 120℃ 이상이 되고, 그래파이트의 제거 효율이 향상되는 경향이 있다. 상기 혼합 비율이 95/5 이하이면, 그래파이트의 산화에 크게 공헌하는 질산의 함유량이 많아지기 때문에 그래파이트의 제거 효율이 향상되는 경향이 있다.

[0142] 산화제(특히, 상기 혼산)의 사용량은, 나노다이아몬드 조생성물 1질량부에 대하여 예를 들어 10 내지 50질량부, 바람직하게는 15 내지 40질량부, 보다 바람직하게는 20 내지 40질량부이다. 또한, 상기 혼산 중의 황산의 사용량은, 나노다이아몬드 조생성물 1질량부에 대하여 예를 들어 5 내지 48질량부, 바람직하게는 10 내지 35질량부, 보다 바람직하게는 15 내지 30질량부이다. 또한, 상기 혼산 중의 질산의 사용량은, 나노다이아몬드 조생성물 1질량부에 대하여 예를 들어 2 내지 20질량부, 바람직하게는 4 내지 10질량부, 보다 바람직하게는 5 내지 8질량부이다.

[0143] 또한, 산화제로서 상기 혼산을 사용하는 경우, 혼산과 함께 촉매를 사용해도 된다. 촉매를 사용함으로써, 그래

파이트의 제거 효율을 한층 향상시킬 수 있다. 상기 촉매로서는, 예를 들어 탄산구리(II) 등을 들 수 있다. 촉매의 사용량은, 나노다이아몬드 조생성물 100질량부에 대하여 예를 들어 0.01 내지 10질량부 정도이다.

[0144] 산화 처리 온도는 예를 들어 100 내지 200℃이다. 산화 처리 시간은 예를 들어 1 내지 24시간이다. 산화 처리는 감압 하, 상압 하 또는 가압 하에서 행하는 것이 가능하다.

[0145] (알칼리 과산화수소 처리 공정)

[0146] 상기 산 처리 공정을 거친 후라도, ND 입자에 전부 제거하지 못한 금속 산화물이 존재하는 경우에는, 1차 입자 사이가 매우 강하게 상호 작용하여 집성되어 있는 응착체(2차 입자)의 형태를 취한다. 이러한 경우에는, ND 입자에 대하여 수용매 내에서 알칼리 및 과산화수소를 작용시켜도 된다. 이에 의해, ND 입자에 잔존하는 금속 산화물을 제거할 수 있고, 응착체로부터 1차 입자의 분리를 촉진할 수 있다. 이 처리에 사용되는 알칼리로서는, 예를 들어 수산화나트륨, 암모니아, 수산화칼륨 등을 들 수 있다. 알칼리 과산화수소 처리에 있어서, 알칼리의 농도는 예를 들어 0.1 내지 10질량%이고, 과산화수소의 농도는 예를 들어 1 내지 15질량%이며, 처리 온도는 예를 들어 40 내지 100℃이고, 처리 시간은 예를 들어 0.5 내지 5시간이다. 또한, 알칼리 과산화수소 처리는 감압 하, 상압 하 또는 가압 하에서 행하는 것이 가능하다.

[0147] 상기 산화 처리 공정 혹은 상기 알칼리 과산화수소 처리 공정 후, 예를 들어 데칸테이션에 의해 상청을 제거하는 것이 바람직하다. 또한, 데칸테이션 시에는 고형분의 수세를 행하는 것이 바람직하다. 수세 당초의 상청액은 착색되어 있지만, 상청액이 눈으로 보아 투명해질 때까지, 당해 고형분의 수세를 반복하여 행하는 것이 바람직하다.

[0148] (해쇄 처리 공정)

[0149] ND 입자에는, 필요에 따라 해쇄 처리를 실시해도 된다. 해쇄 처리에는, 예를 들어 고전단 믹서, 하이시어 믹서, 호모 믹서, 볼 밀, 비즈 밀, 고압 균질기, 초음파 균질기, 콜로이드 밀 등을 사용할 수 있다. 또한, 해쇄 처리는 습식(예를 들어, 물 등에 현탁된 상태에서의 해쇄 처리)으로 행해도 되고, 건식으로 행해도 된다. 건식으로 행하는 경우에는, 해쇄 처리 전에 건조 공정을 마련하는 것이 바람직하다.

[0150] (건조 공정)

[0151] 상기 알칼리 과산화수소 처리 공정 후, 건조 공정을 마련하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 알칼리 과산화수소 처리 공정을 거쳐 얻어진 ND 입자 함유 용액으로부터 분무 건조 장치나 증발기 등을 사용하여 액분을 증발시킨 후, 이에 의해 생기는 잔류 고형분을 건조용 오븐 내에서의 가열 건조에 의해 건조시킨다. 가열 건조 온도는 예를 들어 40 내지 150℃이다. 이러한 건조 공정을 거침으로써 ND 입자가 얻어진다.

[0152] 또한, ND 입자에는, 필요에 따라 기상으로 산화 처리(예를 들어 산소 산화)나 환원 처리(예를 들어 수소화 처리)를 실시해도 된다. 기상으로 산화 처리를 실시함으로써, 표면에 C=O기를 많이 갖는 ND 입자가 얻어진다. 또한, 기상으로 환원 처리를 실시함으로써, 표면에 C-H기를 많이 갖는 ND 입자가 얻어진다.

[0153] 본 명세서에 개시된 각각의 양태는, 본 명세서에 개시된 다른 어떠한 특징과도 조합할 수 있다. 각 실시 형태에 있어서의 각 구성 및 그것들의 조합 등은 일례이며, 본 개시의 취지로부터 일탈하지 않는 범위 내에서, 적절하게 구성의 부가, 생략, 치환 및 그 밖의 변경이 가능하다. 또한, 본 개시에 관한 각 발명은 실시 형태나 이하의 실시예에 의해 한정되지 않으며, 특허청구범위에 의해서만 한정된다.

[0154] [실시예]

[0155] 이하에, 실시예에 기초하여 본 개시의 일 실시 형태를 보다 상세하게 설명한다.

[0156] 제조예 1

[0157] (실란 화합물 표면 수식 ND 입자의 제작)

[0158] 우선, 폭굉법에 의한 나노다이아몬드의 생성 공정을 행하였다. 본 공정에서는, 우선, 성형된 폭약에 전기 뇌관이 장착된 것을 폭굉용의 내압성 용기의 내부에 설치하여 용기를 밀폐하였다. 용기는 철제이며, 용기의 용적은 15m^3이다. 폭약으로서는, TNT와 RDX의 혼합물 0.50kg을 사용하였다. 이 폭약에 있어서의 TNT와 RDX의 질량비(TNT/RDX)는 50/50이다. 다음으로, 전기 뇌관을 기폭시켜, 용기 내에서 폭약을 폭굉시켰다(폭굉법에 의한 나노다이아몬드의 생성). 다음으로, 실온에서의 24시간의 방치에 의해 용기 및 그의 내부를 강온시켰다. 이 방랭 후, 용기의 내벽에 부착되어 있는 나노다이아몬드 조생성물(상기 폭굉법으로 생성된 나노다이아몬드 입자의 응

착체와 검댕을 포함함)을 주걱으로 긁어내는 작업을 행하여, 나노다이아몬드 조생성물을 회수하였다.

[0159] 상술한 바와 같은 생성 공정을 복수회 행함으로써 취득된 나노다이아몬드 조생성물에 대하여, 다음으로 산 처리 공정을 행하였다. 구체적으로는, 당해 나노다이아몬드 조생성물 200g에 6L의 10질량% 염산을 첨가하여 얻어진 슬러리에 대하여, 상압 조건에서의 환류 하에서 1시간의 가열 처리를 행하였다. 이 산 처리에 있어서의 가열 온도는 85 내지 100℃이다. 다음으로, 냉각 후, 데칸테이션에 의해 고형분(나노다이아몬드 응착체와 검댕을 포함함)의 수세를 행하였다. 침전액의 pH가 저pH측으로부터 2에 이르기까지, 데칸테이션에 의한 당해 고형분의 수세를 반복하여 행하였다.

[0160] 다음으로, 산화 처리 공정을 행하였다. 구체적으로는, 산 처리 후의 데칸테이션을 거쳐 얻은 침전액(나노다이아몬드 응착체를 포함함)에, 6L의 98질량% 황산과 1L의 69질량% 질산을 첨가하여 슬러리로 한 후, 이 슬러리에 대하여, 상압 조건에서의 환류 하에서 48시간의 가열 처리를 행하였다. 이 산화 처리에 있어서의 가열 온도는 140 내지 160℃이다. 다음으로, 냉각 후, 데칸테이션에 의해 고형분(나노다이아몬드 응착체를 포함함)의 수세를 행하였다. 수세 당초의 상청액은 착색되어 있는 바, 상청액이 눈으로 보아 투명해질 때까지, 데칸테이션에 의한 당해 고형분의 수세를 반복하여 행하였다.

[0161] 다음으로, 상술한 수세 처리를 거쳐 얻어진 나노다이아몬드 함유액 1000mL를, 분무 건조 장치(상품명 「스프레이 드라이어 B-290」, 닛본 뷔히 가부시키가이샤제)를 사용하여 분무 건조에 제공하였다(건조 공정). 이에 의해, 50g의 나노다이아몬드 분체를 얻었다.

[0162] 상기 건조 공정에서 얻어진 나노다이아몬드 입자 0.3g을 반응 용기에 측량하고, MIBK 13.5g 및 실란 화합물로서 헥실트리메톡시실란 1.2g을 첨가하여 10분간 교반하였다.

[0163] 교반 후, 지르코니아 비즈(도소 가부시키가이샤제, 등록 상표 「YTZ」, 직경 30㎛) 36g을 첨가하였다. 첨가 후, 빙수 내에서 식히면서 초음파 분산기(형식 「UP-400s」, 힐러셔사제)를 사용하여, 초음파 분산기의 진동자의 선단을 반응 용기 내의 용액에 담근 상태에서 20시간 초음파 처리하여, ND 입자와 실란 화합물을 반응시켰다. 처음에는 회색이었지만, 서서히 소입경화되어 분산 상태도 좋아지고 최후에는 균일하게 검은 액체가 되었다. 이것은, ND 입자 응집체로부터 순차적으로 ND 입자가 풀어지고(해쇄), 해리 상태에 있는 ND 입자에 실란 화합물이 작용하여 결합하고, 실란 화합물에 의해 표면 수식된 ND 입자가 MIBK 중에서 분산 안정화되어 있기 때문이라고 생각된다. 이와 같이 하여 실란 화합물 표면 수식 ND 분산액(MIBK 분산액)이 얻어졌다.

[0164] 제조예 2

[0165] (올레일아미노기 표면 수식 ND 입자의 제작)

[0166] 제조예 1과 마찬가지로 하여 폭굉법에 의해 얻어진 나노다이아몬드 조생성물에 대하여, 제조예 1과 마찬가지로 하여 산 처리 공정 및 산화 처리 공정을 행한 후, 데칸테이션에 의해 고형분(나노다이아몬드 응착체를 포함함)의 수세를 행하였다. 수세 당초의 상청액은 착색되어 있는 바, 상청액이 눈으로 보아 투명해질 때까지, 데칸테이션에 의한 당해 고형분의 수세를 반복하여 행하였다. 그 후, 건조시켜 ND 응착체를 분체로서 얻었다. 또한, 산소 약 8체적%, 질소 약 92체적%의 기체를 유속 20L/min으로 불어 넣은 로터리 킬른 내에서 400℃, 6시간 가열하였다.

[0167] 다음으로, 상기 ND 응착체를 포함하는 슬러리 약 30ml에, 암모니아수를 사용하여 pH를 10으로 조정한 후에, 비즈 밀링 장치(상품명 「병렬 4통식 샌드 그라인더 LSG-4U-2L형」, 아이멕스 가부시키가이샤제)를 사용하여 비즈 밀링을 행하였다. 구체적으로는, 100ml의 밀 용기인 베셀(아이멕스 가부시키가이샤제)에 대하여 초음파 조사 후의 슬러리 30ml와 직경 30㎛의 지르코니아 비즈를 투입하여 봉입하고, 장치를 구동시켜 비즈 밀링을 실행하였다. 이 비즈 밀링에 있어서, 지르코니아 비즈의 투입량은 밀 용기의 용적에 대하여 예를 들어 33체적%이고, 밀 용기의 회전 속도는 2570rpm이고, 밀링 시간은 3시간이다.

[0168] 다음으로, 상술한 바와 같은 해쇄 공정을 거친 슬러리에 대하여, 원심 분리 장치를 사용하여 원심 분리 처리를 행하였다(분급 조작). 이 원심 분리 처리에 있어서의 원심력은 20000×g로 하고, 원심 시간은 30분간으로 하였다. 다음으로, 당해 원심 분리 처리를 거친 ND 함유 용액의 상청 10ml를 회수하였다. 이와 같이 하여, 나노다이아몬드가 순수에 분산되는 ND 수분산액을 얻었다. 이 ND 수분산액에 대하여, 고형분 농도는 6.0질량%이고, pH는 9.0이었다. 상술한 바와 같이 하여 얻어진 ND 수분산액의 메디안 직경(입경 D50)은 6.0nm였다.

[0169] 다음으로, 상술한 해쇄 공정을 거쳐 얻어진 ND 수분산액 1g에, 산 촉매로서 도데실벤젠술폰산 0.5mmol, 올레일아민 2mmol을 첨가하고, 교반하면서 80℃에서 8시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 톨루엔 10mL를 첨가하여 실온

까지 냉각한 후, 물 및 포화 식염수에 의한 세정을 행하여, 올레일아미노기로 표면 수식된 ND 입자의 톨루엔 분산 조성물을 얻었다.

[0170] 제조예 3

[0171] (올레일옥시기 표면 수식 ND 입자의 제작)

[0172] 제조예 2와 마찬가지로 하여, 해쇄 공정을 거쳐 얻어진 ND 수분산액 1g에, 산 촉매로서 도데실벤젠술폰산 0.5mmol, 올레일알코올 2mmol을 첨가하고, 교반하면서 80℃에서 24시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 톨루엔 10mL를 첨가하여 실온까지 냉각한 후, 물 및 포화 식염수에 의한 세정을 행하여, 올레일옥시기로 표면 수식된 ND 입자의 톨루엔 분산 조성물을 얻었다.

[0173] 제조예 4

[0174] (올레이트기 표면 수식 ND 입자의 제작)

[0175] 제조예 2와 마찬가지로 하여, 해쇄 공정을 거쳐 얻어진 ND 수분산액 1g에, 산 촉매로서 도데실벤젠술폰산 0.5mmol, 올레산 2mmol을 첨가하고, 교반하면서 100℃에서 24시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 톨루엔 10mL를 첨가하여 실온까지 냉각한 후, 물 및 포화 식염수에 의한 세정을 행하여, 올레이트기로 수식된 표면 ND 입자의 톨루엔 분산 조성물을 얻었다.

[0176] 실시예 1 내지 4

[0177] (ND 분산 조성물의 제작)

[0178] 상기 제조예 1에서 얻어진 표면 수식 ND 분산액 10g에 분산제 0.2g을 첨가하여 교반한 후, 로터리 증발기에 의해 MIBK를 증류 제거하고, 분산매를 첨가하여 총 중량을 10g으로 하였다. 이와 같이 하여 ND 분산 조성물을 제작하였다. 또한, ND 분산 조성물의 나노다이아몬드 농도는 2질량%였다. 나노다이아몬드 농도는 350nm에 있어서의 흡광도로부터 구하였다. 실시예 1 내지 4에서 사용한 분산제 및 분산매는 하기한 바와 같다.

[0179] 실시예 1

[0180] 분산제: 고급 지방산 에스테르 분산제(산가 35mgKOH/g, 아민가 0mgKOH/g, 평균 분자량 Mp 5200, 200℃ 180분 질량 감소율 17.8%)

[0181] 분산매: POE

[0182] 실시예 2

[0183] 분산제: 고급 지방산 에스테르 분산제(산가 35mgKOH/g, 아민가 0mgKOH/g, 평균 분자량 Mp 5200, 200℃ 180분 질량 감소율 17.8%)

[0184] 분산매: 헥산

[0185] 실시예 3

[0186] 분산제: 고급 지방산 에스테르 분산제(산가 0.5mgKOH/g, 아민가 0mgKOH/g, 평균 분자량 Mp 8100, 200℃ 180분 질량 감소율 12.1%)

[0187] 분산매: POE

[0188] 실시예 4

[0189] 분산제: 고급 지방산 에스테르 분산제(산가 0.5mgKOH/g, 아민가 0mgKOH/g, 평균 분자량 Mp 8100, 200℃ 180분 질량 감소율 12.1%)

[0190] 분산매: 헥산

[0191] 실시예 5 내지 10

[0192] (ND 분산 조성물의 제작)

[0193] 상기 제조예 2 내지 4에서 얻어진 각종 표면 수식 ND 분산액 3g에 분산제 0.06g을 첨가하여 교반한 후, 로터리 증발기에 의해 톨루엔을 증류 제거하고, 분산매를 첨가하여 총 중량을 3g으로 하였다. 이와 같이 하여 ND 분산 조성물을 제작하였다. 또한, ND 분산 조성물의 나노다이아몬드 농도는 2질량%였다. 나노다이아몬드 농도는

350nm에 있어서의 흡광도로부터 구하였다. 실시예 5 내지 10에서 사용한 표면 수식 ND, 분산제 및 분산매는 하기한 바와 같다.

[0194] 실시예 5

[0195] 표면 수식 ND: 제조예 2에서 얻어진 올레일아미노기 표면 수식 ND

[0196] 분산제: 고급 지방산 에스테르 분산제(산가 0.5mgKOH/g, 아민가 0mgKOH/g, 평균 분자량 Mp 8100, 200℃ 180분 질량 감소율 12.1%)

[0197] 분산매: POE

[0198] 실시예 6

[0199] 표면 수식 ND: 제조예 2에서 얻어진 올레일아미노기 표면 수식 ND

[0200] 분산제: 고급 지방산 에스테르 분산제(산가 0.5mgKOH/g, 아민가 0mgKOH/g, 평균 분자량 Mp 8100, 200℃ 180분 질량 감소율 12.1%)

[0201] 분산매: 헥산

[0202] 실시예 7

[0203] 표면 수식 ND: 제조예 3에서 얻어진 올레일옥시기 표면 수식 ND

[0204] 분산제: 고급 지방산 에스테르 분산제(산가 0.5mgKOH/g, 아민가 0mgKOH/g, 평균 분자량 Mp 8100, 200℃ 180분 질량 감소율 12.1%)

[0205] 분산매: POE

[0206] 실시예 8

[0207] 표면 수식 ND: 제조예 3에서 얻어진 올레일옥시기 표면 수식 ND

[0208] 분산제: 고급 지방산 에스테르 분산제(산가 0.5mgKOH/g, 아민가 0mgKOH/g, 평균 분자량 Mp 8100, 200℃ 180분 질량 감소율 12.1%)

[0209] 분산매: 헥산

[0210] 실시예 9

[0211] 표면 수식 ND: 제조예 4에서 얻어진 올레이트기 표면 수식 ND

[0212] 분산제: 고급 지방산 에스테르 분산제(산가 0.5mgKOH/g, 아민가 0mgKOH/g, 평균 분자량 Mp 8100, 200℃ 180분 질량 감소율 12.1%)

[0213] 분산매: POE

[0214] 실시예 10

[0215] 표면 수식 ND: 제조예 4에서 얻어진 올레이트기 표면 수식 ND

[0216] 분산제: 고급 지방산 에스테르 분산제(산가 0.5mgKOH/g, 아민가 0mgKOH/g, 평균 분자량 Mp 8100, 200℃ 180분 질량 감소율 12.1%)

[0217] 분산매: 헥산

[0218] 비교예 1 내지 5

[0219] 분산제 및 분산매로서 하기의 것을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 ND 분산 조성물을 제작하였다. 또한, 비교예 1 및 2에서는 분산제를 사용하지 않았다.

[0220] 비교예 1

[0221] 분산매: 헥산

[0222] 비교예 2

[0223] 분산매: POE

[0224] 비교예 3

[0225] 분산제: 상품명 「SOLSPERSE 20000」(루브리졸사제, 폴리에테르계 분산제, 200℃ 180분 질량 감소율: 49.2%)

[0226] 분산매: POE

[0227] 비교예 4

[0228] 분산제: 상품명 「SN 스퍼스 70」(산노프코 가부시키가이샤제, 불포화 탄화수소·포화 지방산계 분산제, 200℃ 180분 질량 감소율: 32.3%)

[0229] 분산매: POE

[0230] 비교예 5

[0231] 분산제: 상품명 「SN 스퍼스 70」(산노프코 가부시키가이샤제, 불포화 탄화수소·포화 지방산계 분산제, 200℃ 180분 질량 감소율: 32.3%)

[0232] 분산매: 헥산

[0233] (평가)

[0234] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 ND 분산 조성물 및 사용한 분산제에 대하여 이하와 같이 평가하였다. 평가 결과는 표에 기재하였다.

[0235] (1) 헤이즈값

[0236] 실시예 및 비교예에서 얻어진 ND 분산 조성물에 대하여, 헤이즈 측정 장치(상품명 「헤이즈미터 300A」, 닛폰 덴쇼쿠 고교 가부시키가이샤제)를 사용하여 측정하였다. 측정에 제공된 각 시료액은, 초음파 세정기에 의한 10분간의 초음파 세정을 거친 것이다. 시료액이 충전되어 측정에 사용된 측정용 유리 셀의 두께(안쪽 치수)는 1mm이며, 측정에 관한 시료 내 광로 길이는 1mm이다. 또한, 표 중의 「-」은 측정을 행하지 않은 것을 나타낸다.

[0237] (2) D50

[0238] 실시예 및 비교예에서 얻어진 ND 분산 조성물을, 분산매를 첨가하여 0.1질량%로 희석하고, ND 입자의 입도 분포를 Malvern사제의 장치(상품명 「제타사이저 나노 ZS」)를 사용하여 동적 광산란법(비접촉 후방 산란법)에 의해 측정하였다.

[0239] (3) 분산성

[0240] 실시예 및 비교예에서 얻어진 ND 분산 조성물을, 분산매를 첨가하여 0.1질량%로 희석하고, 하기의 평가 기준에 기초하여 눈으로 보아 분산성의 평가를 행하였다.

[0241] ○: 투명하며 응집이 보이지 않는다.

[0242] △: 약간 흐려져 있지만 응집은 확인할 수 없었다.

[0243] ×: 흐려져 있고, 명확한 응집을 확인할 수 있었다.

[0244] (4) 점도

[0245] 실시예 및 비교예에서 얻어진 ND 분산 조성물에 대하여, EMS 점도계(상품명 「EMS1000」, 교토 덴시 고교 가부시키가이샤제)를 사용하여 측정하였다. 시험관에 샘플 500μL와 φ2mm 알루미늄 볼을 넣고, 온도 25℃, 회전수 1000rpm으로 하여 측정하였다.

[0246] (5) 200℃ 180분 질량 감소율

[0247] 실시예 및 비교예에서 사용한 분산제에 대하여, 시차열 열중량 동시 측정 장치(상품명 「TG-DTA 6200」, 가부시키가이샤 히타치 하이테크 사이언스제)를 사용하여, 하기의 조건에서 200℃ 180분의 질량 감소율을 측정하였다.

[0248] 분위기: 공기

[0249] 온도: 30℃에서부터 승온 속도 20℃/min으로 200℃까지 승온하고, 200℃ 도달 후 180분간 유지

[0250] 샘플 팬: 석영

표 1

	헤이즈값	D50 [nm]	분산성	점도 [mPa·s]
실시예 1	-	30	○	63.7
실시예 2	-	30	○	0.29
실시예 3	0.06	30	○	63.7
실시예 4	0.06	30	○	0.29
실시예 5	0.21	60	○	63.7
실시예 6	0.06	30	○	0.29
실시예 7	0.00	20	○	63.7
실시예 8	0.03	25	○	0.29
실시예 9	0.02	30	○	63.7
실시예 10	0.00	25	○	0.29
비교예 1	-	250	×	0.29
비교예 2	-	250	×	63.7
비교예 3	-	-	△	63.7
비교예 4	-	-	×	63.7
비교예 5	-	-	×	0.29

[0251]

[0252] 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 지방산 에스테르계 분산제를 사용한 ND 분산 조성물(실시예)은 SP값이 낮은 헥산이나 POE 내에 있어서 분산성이 우수하였다. 한편, 분산제를 사용하지 않은 경우(비교예 1 및 2), 및 폴리에테르계 분산제(비교예 3)나 불포화 탄화수소·포화 지방산계 분산제(비교예 4 및 5)는 SP값이 낮은 헥산이나 POE 내에 있어서 분산성이 떨어졌다.

[0253] 또한, 실시예 3에서 얻어진 ND 분산 조성물 40g을, 교반자 및 온도계를 구비하고, 공기 충전된 3구 플라스크에 투입하고, 가열 온도 230℃(액온 190 내지 200℃)에서 17시간 교반하고, 가열한 후에 대하여, 눈으로 보는 변색의 정도 및 산가를 평가한 바, 산가는 0.43mgKOH/g이며, 변색은 확인할 수 없었다. 또한, 분산제를 사용하지 않은 비교예 2에 대해서도 마찬가지의 시험을 행한 바, 산가는 0.42mgKOH/g이며 변색은 확인할 수 없었다. 따라서, 실시예 3에서 얻어진 ND 분산 조성물은 분산제를 사용하지 않는 경우와 동일 정도의 내열성을 갖는다고 평가된다. 또한, 실시예 4 내지 10에서는 실시예 3과 동일한 분산제를 사용하고 있으며, 또한 실시예 1 및 2에서 사용한 분산제의 200℃ 180분 질량 감소율이 실시예 3에서 사용한 분산제와 동일 정도이기 때문에, 실시예 1, 2 및 4 내지 10도 실시예 3과 동일 정도의 내열성을 갖는 것으로 추측된다.

[0254] 이하, 본 개시에 관한 발명의 베리에이션을 기재한다.

[0255] [부기 1] 유기 분산매와, 상기 유기 분산매 내에 분산되어 있는 나노다이아몬드 입자와, 지방산 에스테르계 분산제를 포함하는 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0256] [부기 2] 상기 지방산 에스테르계 분산제의, 온도 200℃의 공기 분위기 하에서 180분간 유지하였을 때의 질량 감소율이 20% 이하(바람직하게는 15% 이하)인, 부기 1에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0257] [부기 3] 상기 지방산 에스테르계 분산제의 산가가 40mgKOH/g 이하(바람직하게는 35mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 30mgKOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 20mgKOH/g 이하, 특히 바람직하게는 6mgKOH/g 이하)인, 부기 1 또는 2에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0258] [부기 4] 상기 지방산 에스테르계 분산제의 산가가 0.1mgKOH/g 이상(바람직하게는 0.3mgKOH/g 이상, 보다 바람직하게는 0.5mgKOH/g 이상)인, 부기 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0259] [부기 5] 상기 나노다이아몬드 입자의 평균 분산 입자경이 2 내지 240nm(바람직하게는 4 내지 200nm, 보다 바람

직하게는 10 내지 180nm, 더욱 바람직하게는 20 내지 150nm, 특히 바람직하게는 25 내지 80nm)인, 부기 1 내지 4 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0260] [부기 6] 헤이즈값이 5 이하(바람직하게는 3 이하, 보다 바람직하게는 1 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 이하)인, 부기 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0261] [부기 7] 상기 유기 분산매의 SP값이 6.0 내지 12.0$(cal/cm^3)^{1/2}$(바람직하게는 6.0 이상 11.0 미만)인, 부기 1 내지 6 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0262] [부기 8] 25℃에 있어서의 점도가 0.2 내지 120mPa·s(바람직하게는 10 내지 100mPa·s, 보다 바람직하게는 20 내지 90mPa·s)인, 부기 1 내지 7 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0263] [부기 9] 상기 지방산 에스테르계 분산제의 평균 분자량 Mp가 300 이상(바람직하게는 1000 이상(예를 들어, 1000 내지 100000), 보다 바람직하게는 3000 이상(예를 들어, 3000 내지 10000))인, 부기 1 내지 8 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0264] [부기 10] 상기 지방산 에스테르계 분산제의 아민가가 5mgKOH/g 이하(바람직하게는 1mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 0.5mgKOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 0.1mgKOH/g 이하, 특히 바람직하게는 0mgKOH/g)인, 부기 1 내지 9 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0265] [부기 11] 나노다이아몬드 입자의 함유 비율이 0.01 내지 5.0질량%(바람직하게는 0.1 내지 4.0질량%, 보다 바람직하게는 0.25 내지 3.0질량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2.0질량%)인, 부기 1 내지 10 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0266] [부기 12] 상기 지방산 에스테르계 분산제의 함유량이, 상기 나노다이아몬드 분산 조성물 중의 나노다이아몬드 입자의 총량 100질량부에 대하여 10 내지 10000질량부(바람직하게는 50 내지 1000질량부, 보다 바람직하게는 70 내지 300질량부)인, 부기 1 내지 11 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0267] [부기 13] 상기 지방산 에스테르계 분산제의 함유량이, 상기 나노다이아몬드 분산 조성물 중의 나노다이아몬드 입자의 총량 100질량부에 대하여 1000 내지 1000000질량부(바람직하게는 2000 내지 100000질량부, 보다 바람직하게는 3000 내지 50000질량부)인, 부기 1 내지 12 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0268] [부기 14] 지방산 에스테르계 분산제의 함유 비율은, 상기 나노다이아몬드 분산 조성물 중의 분산제의 총량에 대하여 90질량% 이상(바람직하게는 95질량% 이상, 보다 바람직하게는 99질량% 이상)인, 부기 1 내지 13 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0269] [부기 15] 나노다이아몬드 입자, 지방산 에스테르계 분산제 및 유기 분산매의 합계의 함유 비율은, 상기 나노다이아몬드 분산 조성물 총량에 대하여 70질량% 이상(바람직하게는 80질량% 이상, 보다 바람직하게는 90질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95질량% 이상, 특히 바람직하게는 99질량% 이상)인, 부기 1 내지 14 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0270] [부기 16] 상기 나노다이아몬드 입자는 유기기를 포함하는 화합물 또는 관능기에 의해 표면 수식된 표면 수식 나노다이아몬드 입자를 포함하는, 부기 1 내지 15 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0271] [부기 17] 상기 유기기는, 탄소 원자수가 4 이상(예를 들어 4 내지 25)(바람직하게는 6 이상(예를 들어 6 내지 22), 보다 바람직하게는 탄소수 8 이상(예를 들어 8 내지 20))인 유기기인, 부기 16에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0272] [부기 18] 상기 나노다이아몬드 입자가, 하기 식 (I)로 표시되는 기가 나노다이아몬드 입자 표면을 수식한 표면 수식 나노다이아몬드를 포함하는, 부기 1 내지 17 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0273] -X-R (I)

[0274] [식 (I) 중, X는 -Si-, -NH-, -O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, -NH-C(=O)-, -C(=O)-NH- 또는 -S-를 나타내고, X로부터 왼쪽으로 연장되는 결합손은 나노다이아몬드 입자에 결합한다. R은 1가의 유기기를 나타내고, X와 결합하는 원자가 탄소 원자이다.]

[0275] [부기 19] 상기 1가의 유기기가, 1가의 치환 또는 비치환의 탄화수소기, 1가의 치환 또는 비치환의 탄화수소기와 알콕시기가 결합한 기, 1가의 치환 또는 비치환의 탄화수소기와 디알킬아미노기가 결합한 기인, 부기 18에

기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0276] [부기 20] 상기 1가의 유기기 중의 탄소 원자수가 4 내지 25(바람직하게는 6 내지 22, 보다 바람직하게는 8 내지 20)인, 부기 18 또는 19에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0277] [부기 21] 상기 식 (I) 중, X는 -Si-, -NH-, -O-, -O-C(=O)- 또는 -C(=O)-O-(바람직하게는 -Si-, -NH-, -O- 또는 -O-C(=O)-)를 나타내는, 부기 18 내지 20 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0278] [부기 22] 상기 식 (I) 중, X가 -O-, -O-C(=O)- 또는 -C(=O)-O-이며, R이 1가의 치환 또는 비치환의 탄화수소기(바람직하게는 탄소수 8 내지 20의 직쇄상 또는 분지쇄상 탄화수소기)인, 부기 18 내지 21 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0279] [부기 23] 상기 식 (I) 중, X가 -NH-이며, R이 8 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 1가의 유기기인, 부기 18 내지 22 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0280] [부기 24] 상기 식 (I) 중, X가 -NH-이며, R이 직쇄상으로 탄소 원자가 4 이상 연속된 탄화수소기를 포함하는 1가의 유기기인, 부기 18 내지 23 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0281] [부기 25] 상기 식 (I) 중, R은 직쇄상으로 탄소 원자가 4 이상 연속된 탄화수소기를 포함하는, 부기 18 내지 24 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.

[0282] [부기 26] 상기 식 (I) 중, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 및 규소 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 헤테로 원자의 총량에 대한 탄소 원자의 몰비는 4.5 이상(바람직하게는 5 이상, 보다 바람직하게는 5.5 이상)인, 부기 18 내지 25 중 어느 하나에 기재된 나노다이아몬드 분산 조성물.