(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116761779 A
(43)申请公布日 2023.09.15

(21)申请号 202180072921.7
(22)申请日 2021.10.06
(30)优先权数据
2020-182785 2020.10.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.04.25
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/036987 2021.10.06
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/091725 JA 2022.05.05
(71)申请人 株式会社大赛璐
地址 日本大阪府
(72)发明人 木本训弘 梅本浩一 柏木健
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 杨薇
(51)Int.Cl.
C01B 32/28(2017.01)

权利要求书1页 说明书25页

(54)发明名称

纳米金刚石分散组合物

(57)摘要

本公开提供一种有机分散介质中的纳米金刚石粒子的分散性优异的纳米金刚石分散组合物。一种纳米金刚石分散组合物，其包含：有机分散介质；分散于所述有机分散介质中的纳米金刚石粒子；以及脂肪酸酯系分散剂，所述纳米金刚石粒子为由包含有机基团的表面修饰基团或化合物进行了表面修饰的纳米金刚石粒子。优选的是，所述脂肪酸酯系分散剂在温度200℃的空气气氛下维持了180分钟时的质量减少率为30％以下。

CN 116761779 A

1.一种纳米金刚石分散组合物,所述纳米金刚石分散组合物包含:有机分散介质;分散于所述有机分散介质中的纳米金刚石粒子;以及脂肪酸酯系分散剂,

所述纳米金刚石粒子为由包含有机基团的表面修饰基团或化合物进行了表面修饰的纳米金刚石粒子。

2.根据权利要求1所述的纳米金刚石分散组合物,其中,

所述纳米金刚石粒子的含有比例超过3.0质量%。

3.根据权利要求1或2所述的纳米金刚石分散组合物,其中,

所述脂肪酸酯系分散剂的、在温度200℃的空气气氛下维持了180分钟时的质量减少率为30%以下。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,

所述脂肪酸酯系分散剂的酸值为40mgKOH/g以下。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,

所述纳米金刚石粒子的平均分散粒径为2nm～240nm。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,

所述纳米金刚石分散组合物的雾度值为5以下。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,

所述有机分散介质的SP值为6.0$(cal/cm^3)^{1/2}$～12.0$(cal/cm^3)^{1/2}$。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,

所述纳米金刚石分散组合物的在25℃的粘度为0.2mPa·s～120mPa·s。

9.根据权利要求1～8中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,

所述脂肪酸酯系分散剂的平均分子量Mp为300以上。

10.根据权利要求1～9中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,

所述纳米金刚石粒子包含如下表面修饰纳米金刚石:下述式(I)所示的基团对纳米金刚石粒子表面进行了修饰的表面修饰纳米金刚石,

-X-R(I)

式(I)中,X表示-Si-、-NH-、-O-、-O-C(=O)-、-C(=O)-O-、-NH-C(=O)-、-C(=O)-NH-或-S-,从X向左伸出的键合键与纳米金刚石粒子键合,R表示一价有机基团,与X键合的原子为碳原子。

11.根据权利要求10所述的纳米金刚石分散组合物,其中,

所述式(I)中,X表示-Si-、-NH-、-O-、或-O-C(=O)-。

纳米金刚石分散组合物

技术领域

[0001] 本公开涉及一种纳米金刚石分散组合物。更详细而言，本公开涉及一种纳米金刚石粒子分散于有机分散介质中而成的组合物。本申请主张在2020年10月30日在日本申请的日本特愿2020-182785号的优先权，将其内容引用于此。

背景技术

[0002] 已知纳米尺寸的微细物质具有在大尺寸状态下无法体现的新特性。例如，纳米金刚石粒子(＝纳米尺寸的金刚石粒子)具有机械强度、高折射率、导热性、绝缘性、抗氧化性、促进树脂等的结晶化的作用等。关于与这样的纳米金刚石的制造相关的技术，例如记载于下述的专利文献1和2中。

[0003] 然而，纳米金刚石粒子通常表面原子的比例大，因此，能在邻接粒子的表面原子间产生作用的范德华力的总和大，容易凝聚(aggregation)。除此以外，在纳米金刚石粒子的情况下，邻接微晶的晶面间库仑相互作用作出贡献，会产生非常牢固地集成的凝集(agglutination)的现象。因此，使纳米金刚石粒子以一次粒子的状态分散于有机溶剂是非常困难的。

[0004] 在专利文献3和4中，公开了包含金刚石纳米粒子和特定的添加剂的润滑油组合物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2005-001983号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2010-126669号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2006-241443号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2008-179738号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 然而，在专利文献3和4中，制成纳米金刚石粒子的分散性优异的润滑油组合物的纳米金刚石粒子的含量均较少。例如，在专利文献3中，为了在组合物中使纳米金刚石粒子分散，配合纳米金刚石粒子的10倍量的乙醇、DMSO等分散溶剂。因此，在专利文献3的润滑剂组合物中，在想要大量配合纳米金刚石粒子的情况下，分散溶剂的使用量也进一步变多，因此，作为润滑油组合物的实用上的使用变得困难。

[0013] 此外，在专利文献4中，为了制成良好的分散性的组合物，需要配合相对于纳米金刚石粒子200倍的分散剂。因此，在专利文献4中，在想要大量配合纳米金刚石粒子的情况下，分散剂的量也变大量，超过作为添加剂的量，因此，无法以添加剂的形式配合分散剂。因此，要求纳米金刚石粒子的分散性更进一步优异的分散组合物。

[0014] 因此，本公开的目的在于，提供一种有机分散介质中的纳米金刚石粒子的分散性

优异的纳米金刚石分散组合物。

[0015] 技术方案

[0016] 本公开的发明人们为了实现上述目的而进行了深入研究，结果发现，通过使用特定的分散剂，能得到有机分散介质中的纳米金刚石粒子的分散性优异的纳米金刚石分散组合物。本公开涉及基于这些见解而完成的发明。

[0017] 即，本公开提供一种纳米金刚石分散组合物，其包含：有机分散介质；分散于上述有机分散介质中的纳米金刚石粒子；以及脂肪酸酯系分散剂，上述纳米金刚石粒子为由包含有机基团的表面修饰基团或化合物进行了表面修饰的纳米金刚石粒子。

[0018] 也可以是，上述纳米金刚石粒子的含有比例超过3.0质量％。

[0019] 优选的是，上述脂肪酸酯系分散剂的、在温度200℃的空气气氛下维持了180分钟时的质量减少率为30％以下。

[0020] 优选的是，上述脂肪酸酯系分散剂的酸值为40mgKOH/g以下。

[0021] 优选的是，上述纳米金刚石粒子的平均分散粒径为2nm～240nm。

[0022] 优选的是，上述纳米金刚石分散组合物的雾度值为5以下。

[0023] 优选的是，上述有机分散介质的SP值为6.0$(cal/cm^3)^{1/2}$～12.0$(cal/cm^3)^{1/2}$。

[0024] 优选的是，上述纳米金刚石分散组合物的25℃下的粘度为0.2mPa·s～120mPa·s。

[0025] 优选的是，上述脂肪酸酯系分散剂的平均分子量Mp为300以上。

[0026] 优选的是，上述纳米金刚石粒子包含如下表面修饰纳米金刚石：下述式(I)所示的基团对纳米金刚石粒子表面进行了修饰的表面修饰纳米金刚石。

[0027] -X-R (I)

[0028] [式(I)中，X表示-Si-、-NH-、-O-、-O-C(＝O)-、-C(＝O)-O-、-NH-C(＝O)-、-C(＝O)-NH-或-S-，从X向左伸出的键合键与纳米金刚石粒子键合。R表示一价有机基团，与X键合的原子为碳原子]。

[0029] 优选的是，上述式(I)中，X表示-Si-、-NH-、-O-、或-O-C(＝O)-。

[0030] 发明效果

[0031] 就本公开的纳米金刚石分散组合物而言，有机分散介质中的纳米金刚石粒子的分散性优异。特别是，即使在纳米金刚石粒子的含量为大量的情况下，有机分散介质中的纳米金刚石粒子的分散性也优异。此外，脂肪酸酯系分散剂的耐热性高，本公开的纳米金刚石分散组合物存在高温环境下的分散稳定性也优异的倾向。

具体实施方式

[0032] 本公开的一个实施方式的纳米金刚石分散组合物(ND分散组合物)至少包含：有机分散介质；分散于上述有机分散介质中的纳米金刚石粒子(ND粒子)；以及脂肪酸酯系分散剂。

[0033] 上述ND分散组合物中的ND粒子的平均分散粒径(D50，中位径)优选为2nm～240nm，更优选为4nm～200nm，更优选为5nm～100nm，进一步优选为10nm～70nm，特别优选为12nm～40nm。上述平均分散粒径可以通过动态光散射法来测定。上述ND分散组合物的ND粒子的分散性优异，因此能以上述范围内的平均分散粒径分散于有机分散介质中。

[0034] 上述ND分散组合物中的ND粒子的含有比例例如为0.01质量%～5.0质量%，优选为0.1质量%～4.0质量%，更优选为0.25质量%～3.0质量%，进一步优选为0.5质量%～2.0质量%。若含有比例在上述范围内，则ND粒子的分散性更优异。此外，上述含有比例可以超过3.0质量%，也可以为3.5质量%以上。上述ND分散组合物的ND粒子的分散性优异，因此即使含有比例超过3质量%，也能抑制分散剂的添加量并且使ND粒子以小的分散粒径分散。从ND粒子的分散性更优异的观点考虑，上述含有比例优选为10质量%以下。需要说明的是，上述ND分散组合物也可以为以ND粒子的含有比例变低(例如0.1质量ppm～2000质量ppm)的方式在使用时稀释的浓缩液。

[0035] 上述ND分散组合物中的脂肪酸酯系分散剂的含量相对于上述ND分散组合物中的ND粒子的总量100质量份例如为10质量份～10000质量份(或10质量份以上且小于10000质量份)，优选为50质量份～1000质量份，更优选为70质量份～300质量份。若脂肪酸酯系分散剂的含量在上述范围内，则上述ND分散组合物中的ND粒子的分散性更进一步优异。

[0036] 上述ND分散组合物中的溶剂的含有比例例如为90质量%～99.9999质量%，也可以为90质量%～96.999质量%。并且，溶剂的总量中的有机分散介质的含有比例例如为60质量%以上，优选为70质量%以上，进一步优选为80质量%以上，特别优选为90质量%以上。

[0037] 上述ND分散组合物的雾度值优选为5以下，更优选为3以下，进一步优选为1以下，进一步优选为0.5以下，进一步优选为0.1以下，特别优选为0.05以下。上述ND分散组合物的ND粒子的分散性优异，因此能得到上述雾度值的ND分散组合物。上述雾度值可以基于JIS K 7136来测定。此外，ND浓度为0.1质量%的ND分散组合物的雾度值也可以在上述范围内。

[0038] 上述ND分散组合物的在25℃的粘度优选为0.2mPa·s～120mPa·s，更优选为10mPa·s～100mPa·s，进一步优选为20mPa·s～90mPa·s。上述ND分散组合物的ND粒子的分散性优异，因此上述粘度在上述范围内，有机分散介质中的分散性也优异。测定上述粘度时的转子和转子的旋转速度根据测定值来适当选择。上述粘度例如可以使用EMS粘度计(商品名“EMS1000”，京都电子工业株式会社制)来测定。

[0039] 上述ND分散组合物可以为仅由ND粒子、脂肪酸酯系分散剂以及有机分散介质构成的组合物，也可以含有其他成分。作为其他成分，例如可列举出：脂肪酸酯系分散剂以外的分散剂、表面活性剂、增粘剂、偶联剂、防锈剂、防腐蚀剂、凝固点降低剂、消泡剂、耐磨耗添加剂、防腐剂、着色料等。需要说明的是，脂肪酸酯系分散剂的含有比例相对于上述ND分散组合物中的分散剂的总量优选为90质量%以上，更优选为95质量%以上，进一步优选为99质量%以上。上述其他成分的含有比例相对于上述ND分散组合物总量例如为30质量%以下，优选为20质量%以下，进一步优选为10质量%以下，进一步优选为5质量%以下，进一步优选为1质量%以下，特别优选小于1质量%。因此，ND粒子、脂肪酸酯系分散剂以及有机分散介质的合计的含有比例相对于上述ND分散组合物总量例如为70质量%以上，优选为80质量%以上，更优选为90质量%以上，进一步优选为95质量%以上，进一步优选为99质量%以上，特别优选为超过99质量%。特别是，作为上述其他成分的表面活性剂的含有比例优选为作为上述其他成分的含有比例而举例示出的范围。

[0040] (纳米金刚石粒子)

[0041] 上述ND粒子没有特别限定，可以使用公知或惯用的纳米金刚石粒子。上述ND粒子

可以为进行了表面修饰的ND(表面修饰ND)粒子,也可以为未进行表面修饰的ND粒子。需要说明的是,未进行表面修饰的ND粒子在表面具有羟基(-OH)、羧基(-COOH)。ND粒子可以仅使用一种,也可以使用两种以上。

[0042] 作为在上述表面修饰ND中对ND粒子进行表面修饰的化合物或官能团,例如可列举出:硅烷化合物、膦酸离子或膦酸残基、末端具有乙烯基的表面修饰基团、酰胺基、阳离子表面活性剂的阳离子、包含聚甘油链的基团、包含聚乙二醇链的基团等。

[0043] 在上述表面修饰ND中对ND粒子进行表面修饰的化合物或官能团优选包含有机基团。上述有机基团更优选为碳原子数为4以上(例如4～25)的有机基团,进一步优选为碳原子数为6以上(例如6～22)的有机基团,特别优选为碳原子数为8以上(例如8～20)的有机基团。若上述进行表面修饰的化合物或官能团包含有机基团(特别是,碳原子数为4以上的有机基团),则由于上述有机基团与有机分散介质的疏水性相互作用,有机分散介质中的ND粒子的分散性变得更良好。作为上述有机基团,例如可列举出:取代或未取代的烃基;取代或未取代的杂环式基团,上述烃基和/或上述杂环式基团中的两个以上键合而成的基团等。作为上述有机基团的具体例子,可列举出作为后述的式(I)中的R而举例示出并说明的一价有机基团中的有机基团。

[0044] 作为在上述表面修饰ND中对ND粒子进行表面修饰的化合物或官能团,其中,从通过与脂肪酸酯系分散剂组合而使有机分散介质中的分散性更优异的观点考虑,优选为下述式(I)所示的基团。即,上述表面修饰ND优选为如下表面修饰ND:下述式(I)所示的基团对纳米金刚石粒子表面进行了修饰的表面修饰ND。

[0045] -X-R (I)

[0046] [式(I)中,X表示-Si-、-NH-、-O-、-O-C(=O)-、-C(=O)-O-、-NH-C(=O)-、-C(=O)-NH-或-S-,从X向左伸出的键合键与纳米金刚石粒子键合。R表示一价有机基团,与X键合的原子为碳原子]。

[0047] 作为上述R中的一价有机基团,例如可列举出:取代或未取代的烃基(一价烃基);取代或未取代的杂环式基团(一价杂环式基团);上述一价烃基和/或上述一价杂环式基团中的两个以上键合而成的基团等。上述键合而成的基团可以直接键合,也可以经由连接基团键合。作为上述连接基团,例如可列举出:氨基、醚键、酯键、次膦酸基、硫醚键、羰基、有机基团取代酰胺基、有机基团取代氨基甲酸酯键、有机基团取代酰亚胺键、硫羰基、硅氧烷键、它们中的两个以上键合而成的基团等。

[0048] 作为上述一价有机基团中的烃基,例如可列举出:脂肪族烃基、脂环式烃基、芳香族烃基、它们中的两个以上键合而成的基团等。

[0049] 作为上述脂肪族烃基,例如可列举出:烷基、烯基、炔基等。作为烷基,例如可列举出:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基、辛基、异辛基、癸基、十二烷基等C_{1-22}烷基(优选为C_{2-20}烷基,更优选为C_{3-18}烷基)等。作为烯基,例如可列举出:乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、1-丙烯基、异丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、5-己烯基、油基等C_{2-22}烯基(优选为C_{4-20}烯基,更优选为C_{8-18}烯基)等。作为炔基,例如可列举出:乙炔基、丙炔基等C_{2-22}炔基(优选为C_{4-20}炔基,更优选为C_{8-18}炔基)等。

[0050] 作为上述脂环式烃基,例如可列举出:环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环十二烷基等C_{3-12}环烷基;环己烯基等C_{3-12}环烯基;双环庚基、双环庚烯基等C_{4-15}桥环式烃基等。

[0051] 作为上述芳香族烃基，例如可列举出：苯基、萘基等C_{6-14}芳基(特别是C_{6-10}芳基)等。

[0052] 作为形成上述杂环式基团的杂环，可列举出芳香族性杂环、非芳香族性杂环。作为这样的杂环，可列举出：在构成环的原子中具有碳原子和至少一种杂原子(例如，氧原子、硫原子、氮原子等)三元环～十元环(优选为四元环～六元环)、它们的稠环。具体而言，可列举出：包含氧原子作为杂原子的杂环(例如，环氧乙烷环等三元环；氧杂环丁烷环等四元环；呋喃环、四氢呋喃环、噁唑环、异噁唑环、γ-丁内酯环等五元环；4-氧代-4H-吡喃环、四氢吡喃环、吗啉环等六元环；苯并呋喃环、异苯并呋喃环、4-氧代-4H-苯并吡喃环、色满环、异色满环等稠环；3-氧杂三环[4.3.1.$1^{4,8}$]十一烷-2-酮环、3-氧杂三环[4.2.1.$0^{4,8}$]壬烷-2-酮环等桥环)；包含硫原子作为杂原子的杂环(例如，噻吩环、噻唑环、异噻唑环、噻二唑环等五元环；4-氧代-4H-噻喃环等六元环；苯并噻吩环等稠环等)；包含氮原子作为杂原子的杂环(例如，吡咯环、吡咯烷环、吡唑环、咪唑环、三唑环等五元环；三聚异氰酸环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、哌啶环、哌嗪环等六元环；吲哚环、二氢吲哚环、喹啉环、吖啶环、萘啶环、喹唑啉环、噌呤环等稠环等)等。

[0053] 作为脂肪族烃基与脂环式烃基键合而成的基团，例如可列举出：环己基甲基、甲基环己基等。作为脂肪族烃基与芳香族烃基键合而成的基团，例如可列举出：苄基、苯乙基等C_{7-18}芳烷基(特别是C_{7-10}芳烷基)、肉桂基等C_{6-10}芳基-C_{2-6}烯基、甲苯基等C_{1-4}烷基取代芳基、苯乙烯基等C_{2-4}烯基取代芳基等。

[0054] 作为上述一价烃基和/或上述一价杂环式基团中的两个以上经由连接基团键合而成的基团，例如可列举出上述一价烃基和/或上述一价杂环式基团与下述基团键合而成的基团：烷氧基、烯氧基、炔氧基、芳氧基、芳烷氧基、酰氧基、烷硫基、烯硫基、芳硫基、芳烷硫基、酰基、烯基羰基、芳基羰基、芳烷基羰基、烷氧基羰基、烯氧基羰基、芳氧基羰基、芳烷氧基羰基、二烷基氨基、酰基氨基、含有氧杂环丁基的基团、氨基甲酰基、或它们中的两个以上键合而成的基团。

[0055] 上述一价有机基团任选地具有取代基。作为上述取代基，例如可列举出：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子；氰基；异氰酸酯基；异硫氰酸酯基等。此外，上述一价有机基团优选不具有包含活性氢的官能团(羟基、羧基、氨基、单取代氨基、硫醇基、磷酸基等)。

[0056] 上述一价有机基团中的碳原子数优选为4～25，更优选为6～22，进一步优选为8～20。若上述碳原子数为4以上，则表面修饰基团彼此的空间位阻变得充分，在分散介质中容易分散。若上述碳原子数为25以下，则抑制表面修饰基团彼此相互缠绕，在分散介质中容易分散。

[0057] 作为上述一价有机基团，其中，优选一价取代或未取代的烃基、一价取代或未取代的烃基与烷氧基键合而成的基团、一价取代或未取代的烃基与二烷基氨基键合而成的基团。

[0058] 上述R优选包含四个以上碳原子呈直链状连续而成的烃基。作为这样的烃基，可列举出：四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基、十亚甲基等直链状亚烷基；2-乙基六亚甲基等支链状亚烷基；1-亚丁烯基、2-亚丁烯基、1-亚戊烯基、2-亚戊烯基、3-亚戊烯基等直链状亚烯基；2-甲基-2-亚丁烯基等支链状亚烯基；环己基等碳原子数4以上的脂环式烃基；苯基等碳原子数6以上的芳香族烃基；哌啶环等包含四个以上碳原子连

续而成的结构的杂环式基团等。

[0059] 式(I)中,碳原子相对于选自由氮原子、氧原子、硫原子以及硅原子构成的组中的杂原子的总量的摩尔比优选为4.5以上,更优选为5以上,进一步优选为5.5以上。若上述摩尔比为4.5以上,则在有机溶剂中的分散性更优异。上述摩尔比没有特别限定,例如可以为22以下,也可以为20以下。

[0060] 特别是,上述式(I)中,X优选为-Si-、-NH-、-O-、-O-C(=O)-、或-C(=O)-O-,更优选为-Si-、-NH-、-O-、或-O-C(=O)-。在该情况下,能更容易地制作在有机分散介质中的分散性优异的表面修饰ND。

[0061] 上述式(I)中,在X为-O-、-O-C(=O)-、或-C(=O)-O-的情况下,R优选为一价取代或未取代的烃基,更优选为碳原子数8～20的直链状或支链状烃基。

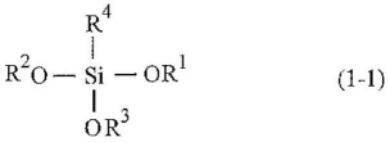
[0062] 上述式(I)中,在X为-NH-的情况下,R优选为包含8个～20个碳原子的一价有机基团。上述一价有机基团优选为取代或未取代的烃基,更优选为取代或未取代的脂肪族烃基,进一步优选为取代或未取代的不饱和脂肪族烃基。此外,在X为-NH-的情况下,R优选为包含四个以上碳原子呈直链状连续而成的烃基的一价有机基团。

[0063] 上述式(I)中,在X为-Si-的情况下,该硅原子除了存在与纳米金刚石粒子键合的键合键和与上述式(I)中的R键合的键合键以外,还存在两个键合键。上述两个键合键相同或不同,经由氧原子与氢原子、碳原子数1～3的脂肪族烃基、其他上述式(I)所示的基团中的硅原子、后述的硅烷化合物中的硅原子、或纳米金刚石粒子键合。具体而言,上述两个键合键相同或不同,与后述的OR^1、OR^2、或纳米金刚石粒子键合。

[0064] 上述式(I)中,X为-Si-的情况下的上述表面修饰ND优选为硅烷化合物键合于表面而成的表面修饰ND。作为上述硅烷化合物,优选具有水解性基团和脂肪族烃基。用于ND粒子的表面修饰的硅烷化合物可以仅为一种,也可以为两种以上。

[0065] 作为上述硅烷化合物,其中,优选至少含有下述式(1-1)所示的化合物。

[0066] [化学式1]

[0067] 

(1-1)

[0068] 上述式(1-1)中,R^1、R^2、R^3相同或不同,表示碳原子数1～3的脂肪族烃基。R^4表示碳原子数1以上的脂肪族烃基。

[0069] 作为上述R^1、R^2、R^3中的碳原子数1～3的脂肪族烃基,例如可列举出:甲基、乙基、丙基、异丙基等直链状或支链状烷基;乙烯基、烯丙基等直链状或支链状烯基;乙炔基、丙炔基等炔基等。其中,优选直链状或支链状烷基。

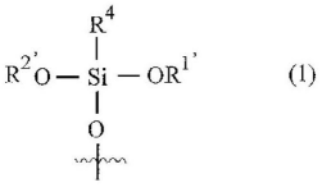
[0070] 上述R^4相当于上述式(I)中的R,表示一价有机基团。上述一价有机基团优选为碳原子数1以上的脂肪族烃基,例如可列举出:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、正辛基、2-乙基己基、壬基、异壬基、癸基、异癸基、月桂基、肉豆蔻基、异肉豆蔻基、丁基辛基、异鲸蜡基、己基癸基、硬脂基、异硬脂基、辛基癸基、辛基十二烷基、异山萮基等直链状或支链状烷基;乙烯基、烯丙基、1-丁烯基、7-辛烯基、8-壬烯基、9-癸烯基、11-十二碳烯基、油基等直链状或支链状烯基;乙炔基、丙炔基、癸炔基、十五碳炔基、十八碳炔基等直链状或支链状炔基等。

[0071] 其中，在亲油性更高，此外能成为更大的空间位阻因此凝聚抑制效果优异，能赋予更高度的分散性的方面考虑，R^4优选为碳原子数4以上的脂肪族烃基，特别优选为碳原子数6以上的脂肪族烃基。需要说明的是，脂肪族烃基的碳原子数的上限例如为25，优选为20，更优选为12。此外，作为脂肪族烃基，优选直链状或支链状的烷基或烯基，特别优选直链状或支链状烷基。

[0072] 若R^4为碳原子数为4以上的脂肪族烃基，则显示对有机分散介质的亲和性，此外，能成为更大的空间位阻因此凝聚抑制效果优异，而且，包含氧原子的基团(式(1)中的$OR^{1'}$基和$OR^{2'}$基)显示对有机分散介质的亲和性，因此对有机分散介质的亲和性优异，能在有机分散介质中发挥更进一步优异的分散性。

[0073] 因此，作为由硅烷化合物进行了表面修饰的ND粒子(硅烷化合物表面修饰ND粒子)，例如可列举出具有由下述式(1)所示的基团进行了表面修饰的结构的ND粒子。

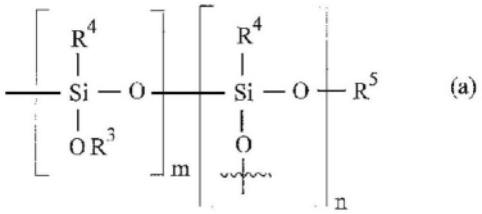
[0074] [化学式2]

[0075] 

(1)

[0076] 上述式(1)中，R^4相当于上述式(1)所示的基团中的R，表示一价有机基团。$R^{1'}$、$R^{2'}$相同或不同，为氢原子、碳原子数1～3的脂肪族烃基、或下述式(a)所示的基团。式中的带波浪线的键合键键合于纳米金刚石粒子的表面。

[0077] [化学式3]

[0078] 

(a)

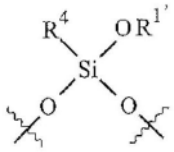
[0079] 上述式(a)中，R^4相当于上述式(1)所示的基团中的R，表示一价有机基团。R^3、R^5相同或不同，表示氢原子、或碳原子数1～3的脂肪族烃基。m、n相同或不同，表示0以上的整数。需要说明的是，从硅原子向左伸出的键合键与氧原子键合。此外，带波浪线的键合键键合于纳米金刚石粒子的表面。上述式(1)中的R^4与式(1-1)中的R^4对应。

[0080] 作为上述式(1)中的$R^{1'}$、$R^{2'}$、R^3、R^5中的碳原子数1～3的脂肪族烃基，例如可列举出：甲基、乙基、丙基、异丙基等直链状或支链状烷基；乙烯基、烯丙基等直链状或支链状烯基；乙炔基、丙炔基等炔基等。其中，优选直链状或支链状烷基。

[0081] m、n为括号内所示的结构单元的数量，m、n相同或不同，表示0以上的整数。在m、n为2以上的情况下，作为两个以上结构单元的键合方法，可以为无规、交替、嵌段中的任一种方法。

[0082] 上述硅烷化合物表面修饰ND粒子除了具有上述式(1)所示的基团以外，例如还可以具有下述式(1')所示的基团、其他表面官能团(例如，氨基、羟基、羧基等)等其他官能团。上述其他官能团可以仅为一种，也可以为两种以上。

[0083] [化学式4]

[0084]  (1')

[0085] 上述式(1')中,$R^{1'}$、R^4与上述相同。式中的带波浪线的键合键键合于纳米金刚石粒子的表面。

[0086] 在将硅烷化合物(特别是上述式(1-1)所示的化合物)用作实施表面处理的化合物的情况下,上述化合物的例如上述式(1-1)中的OR^1基、OR^2基、OR^3基等水解性烷氧硅烷基容易水解而形成硅烷醇基,因此,例如硅烷醇基中的一个能与存在于ND粒子的表面的羟基脱水缩合而形成共价键,并且其他硅烷化合物的硅烷醇基能与剩余的两个硅烷醇基缩合而形成硅氧烷键(Si-O-Si),能对ND粒子赋予对有机分散介质的亲和性,能在有机分散介质中发挥更进一步优异的分散性。

[0087] 构成表面修饰ND的ND粒子优选包含纳米金刚石的一次粒子。除此以外,也可以包含多个上述一次粒子凝聚(凝集)而成的二次粒子。此外,在表面修饰ND的表面,除了具有上述表面修饰基团以外,还可以具有一种或两种以上其他表面官能团(例如,氨基、羟基、羧基等)。

[0088] 上述表面修饰ND中的、ND与上述表面修饰基团的质量比[ND/表面修饰基团]没有特别限定,优选为0.5以上,更优选为2.5以上。此外,上述质量比优选为15.0以下,更优选为10.0以下,进一步优选为7.0以下,特别优选为5.0以下。若上述质量比为0.5以上,则不易损害作为纳米金刚石材料的特性。若上述质量比为15.0以下(特别是7.0以下),则上述表面修饰基团的修饰度变得充分,有机分散介质中的分散性更优异。上述质量比基于通过热重分析测定的从200℃至450℃的质量减少率,求出减少的重量作为表面修饰基团的质量。

[0089] (有机分散介质)

[0090] 作为上述有机分散介质,可以使用公知或惯用的有机溶剂。其中,从在更低SP值的有机分散介质中的ND粒子的分散性优异的观点考虑,SP值[基于希尔德布兰德(Hildebrand)的溶解性参数(δ),在25℃下,单位:$(cal/cm^3)^{1/2}$]优选为6.0～12.0,更优选为6.0以上且小于11.0。特别是,上述ND分散组合物通过配合脂肪酸酯系分散剂,即使在使用了ND粒子的分散性低的有机溶剂的情况下,ND粒子的分散性也优异,因此,优选上述SP值优选为8.2以下(例如6.0～8.2)或9.0以上(例如9.0～12.0),更优选为8.0以下(例如6.5～8.0)或9.2以上(例如9.2～12.0,优选为9.2以上且小于11.0)的有机分散介质。上述有机分散介质可以仅使用一种,也可以使用两种以上。需要说明的是,在使用两种以上有机分散介质的情况下,两种以上有机分散介质的混合物的SP值优选为上述范围,各自的有机分散介质的SP值可以在上述范围外。

[0091] 作为上述有机分散介质,例如可列举出:己烷(SP:7.0)等烷烃;丙酮(SP:10.0)、甲基乙基酮(MEK,SP:9.3)、甲基异丁基酮(MIBK,SP:8.4)等酮;二氧六环(SP:9.8)、四氢呋喃(SP:9.1)等醚;正丙醇(SP:11.9)、异丙醇(IPA,SP:11.5)、己醇(SP:10.7)、环己醇(SP:11.4)等醇;乙酸乙酯(SP:9.1)、多元醇酯(SP:9.6)等酯;甲苯(SP:8.8)、烷基苯(SP:7.6)等芳香族化合物;氯仿(SP:9.3)、二氯甲烷(SP:9.7)、二氯乙烷(SP:9.8)等卤代烃;碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯(EC/DEC＝1/1:体积比)混合溶剂(SP:11.75)、碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯/碳

酸甲乙酯(1/1/1:体积比)混合溶剂(SP:10.97)等碳酸酯化合物;聚α-烯烃(SP:6.0～8.0左右)等聚烯烃;矿物油(SP:6.0～8.0左右)、乙酸(SP:12.4)、乙腈(SP:11.8)等。

[0092] 此外,在将上述ND分散组合物用作后述的润滑剂的情况下,上述有机分散介质也可以为润滑基剂。作为上述润滑基剂,可以使用用作润滑基剂的公知或惯用的有机溶剂,例如可列举出:聚苯醚、烷基苯、烷基萘、酯油、二醇系合成油、聚烯烃系合成油、矿物油等。更具体而言,可列举出:聚α-烯烃、乙烯-α-烯烃共聚物、聚丁烯、烷基苯、烷基萘、聚亚烷基二醇、聚苯醚、烷基取代二苯基醚、多元醇酯、二元酸酯、碳酸酯、磷酸酯、硅油、氟化油、GTL(Gas to Liquids:天然气合成油)、矿物油等。其中,从滑动构件的磨耗量降低效果更优异的观点考虑,优选多元醇酯、聚α-烯烃、矿物油、烷基苯、聚亚烷基二醇。

[0093] 此外,在将上述润滑基剂用作上述有机分散介质的情况下,上述ND分散组合物在上述润滑基剂中ND粒子的分散性也优异,因此无需配合用于提高分散性的润滑基剂以外的分散溶剂(乙醇、DMSO等)。因此,上述润滑基剂以外的溶剂(特别是分散溶剂)的含量相对于ND粒子的总量100质量份优选小于1000质量份,更优选为100质量份以下,进一步优选为50质量份以下,特别优选实质上不含有(即,除了不可避免存在的溶剂,不主动配合)。

[0094] (脂肪酸酯系分散剂)

[0095] 上述ND分散组合物通过使用脂肪酸酯系分散剂,有机分散介质中的ND粒子的分散性特别优异。此外,脂肪酸酯系分散剂的耐热性高,因此不易发生由热导致的分解。因此,即使上述ND分散组合物在使用中升温的情况下、在高温环境下使用的情况下,上述ND分散组合物的高温环境下的分散稳定性也优异,此外也不易发生变色。而且,脂肪酸酯系分散剂为市售而容易获取,因此无需经过繁琐的制造工序来制造,制造容易性优异。脂肪酸酯系分散剂可以仅使用一种,也可以使用两种以上。

[0096] 脂肪酸酯系分散剂的酸值优选为40mgKOH/g以下,更优选为35mgKOH/g以下,进一步优选为30mgKOH/g以下,进一步优选为20mgKOH/g以下,特别优选为6mgKOH/g以下。此外,上述酸值例如可以为0.1mgKOH/g以上、0.3mgKOH/g以上、0.5mgKOH/g以上。若上述酸值为40mgKOH/g以下(特别是30mgKOH/g以下),则存在在SP值低的有机分散介质中的分散性更优异的倾向。

[0097] 脂肪酸酯系分散剂的胺值优选为5mgKOH/g以下,更优选为1mgKOH/g以下,进一步优选为0.5mgKOH/g以下,进一步优选为0.1mgKOH/g以下,特别优选为0mgKOH/g。

[0098] 脂肪酸酯系分散剂的平均分子量Mp优选为300以上,更优选为1000以上(例如,1000～100000),进一步优选为3000以上(例如,3000～10000)。若上述平均分子量Mp为300以上,则存在在SP值低的有机分散介质中的分散性更优异的倾向。需要说明的是,上述平均分子量Mp是通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定的标准聚苯乙烯换算的分子量。

[0099] 脂肪酸酯系分散剂在温度200℃的空气气氛下维持了180分钟时的质量减少率(有时称为“200℃180分钟质量减少率”)优选为30％以下,更优选为25％以下,进一步优选为20％以下,特别优选为15％以下。若上述质量减少率为30％以下,则上述ND分散组合物的耐热性更优异,高温环境下的分散稳定性优异。上述质量减少率可以通过差热热重同时测定法(TG-DTA)来测定。

[0100] 脂肪酸酯系分散剂也可以具有酸性官能团。作为上述酸性官能团,例如可列举出:羧酸、磺酸以及它们的盐。

[0101] 作为构成脂肪酸酯系分散剂的脂肪酸，例如可列举出：羧酸、磺酸以及它们的盐。作为上述羧酸，例如可列举出：乙酸、丙酸、辛酸(caprylic acid)、壬酸、癸酸、辛酸(octylic acid)、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、异壬酸、花生酸等脂肪族单羧酸；苯甲酸、对(叔丁基丁基)苯甲酸等芳香族单羧酸等。作为上述磺酸，例如可列举出萘磺酸等。上述脂肪酸优选为高级脂肪酸。即，脂肪酸酯系分散剂优选为高级脂肪酸酯分散剂。上述脂肪酸可以仅使用一种，也可以使用两种以上。

[0102] 作为构成脂肪酸酯系分散剂的酯成分的化合物，例如可列举出：丙内酯、戊内酯、己内酯等环状酯化合物；二醇与二元酸的缩合物；甘油等。此外，脂肪酸酯系分散剂中的聚酯的分子量优选为约300～9000，更优选为400～6000。作为脂肪酸酯系分散剂，具体而言，例如可列举出单油酸甘油酯。

[0103] 脂肪酸酯系分散剂也可以使用市售品。作为脂肪酸酯系分散剂的市售品，例如可列举出：商品名“AJISPER PA111”、商品名“AJISPER PN411”(以上，Ajinomoto Fine-Techno株式会社制)、商品名“RHEODOL MO-60”(花王株式会社制)等。

[0104] 上述ND分散组合物可以包含氧化锆，也可以不包含氧化锆。在包含氧化锆的情况下，氧化锆可以附着于上述ND粒子，也可以不附着于上述ND粒子而分散于ND分散组合物中。氧化锆的附着状态可以为物理性的附着(固接、粘接等)，可以为化学性的附着(与ND粒子或上述表面修饰基团的共价键、基于分子间力的键合、氢键、离子键等)，也可以为它们两者。

[0105] 上述ND分散组合物中的氧化锆的含有比例优选小于100质量ppm，更优选为20质量ppm以下，进一步优选为2质量ppm以下。若上述氧化锆的含有比例小于100质量ppm，则在将上述ND分散组合物用作润滑剂(特别是初期磨合用润滑剂)的情况下，磨合面的形成性优异，能容易在被滑动构件上形成磨合面。此外，锆向磨合面中的混入得到抑制，即使是薄膜也起到优异的磨耗抑制效果和摩擦降低效果。上述氧化锆的含有比例的下限例如可以为0.02质量ppm、0.1质量ppm。

[0106] 此外，上述ND分散组合物中的氧化锆的含有比例可以为0.01质量%～7.5质量%，也可以为0.1质量%～6.0质量%、0.25质量%～4.5质量%、或0.5质量%～3.0质量%。此外，上述润滑剂组合物中的氧化锆的含有比例例如可以为0.1质量ppm～3000质量ppm，也可以为0.2质量ppm～1500质量ppm、0.5质量ppm～750质量ppm、或1质量ppm～150质量ppm。上述ND分散组合物的ND粒子的分散性优异，因此在这样的两阶段的含有比例中，有机分散介质(特别是润滑基剂)中的分散性也优异。因此，例如关于上述ND分散组合物中的氧化锆的含有比例，可以在流通时设为0.01质量%～7.5质量%，使用时设为0.1质量ppm～3000质量ppm等，在流通时和使用时设为不同含有比例。

[0107] 氧化锆的含有比例可以通过高频感应耦合等离子体发光分光分析法(ICP发光分光分析法)来检测Zr，以含有比例已知的分散液为基准，基于Zr的检测量来求出。氧化锆大多源自珠磨机所含的氧化锆珠而混入ND分散组合物中，该珠磨机用于将ND粒子的凝集体破碎来使ND粒子纳米分散。因此，通过不进行使用氧化锆珠的珠磨，或者将进行该珠磨的时间设为最小限，能得到氧化锆的含有比例低的ND分散组合物。

[0108] 上述ND分散组合物例如可以优选用作对树脂等(例如，热或者光固化性树脂、热塑性树脂等)赋予微细的ND粒子所具有的特性的添加剂。作为上述ND粒子所具有的特性，例如可列举出：机械强度、高折射率、导热性、绝缘性、抗氧化性、结晶化促进作用、树枝晶抑制作

用等。并且，将上述ND分散组合物添加至树脂而得到的组合物例如可以优选用作下述材料：功能性复合材料、热功能(耐热、蓄热、热电导、绝热等)材料、光子学(有机EL元件、LED、液晶显示器、光盘等)材料、生物/生物体适合性材料、涂布材料、膜(触摸面板、各种显示器等的硬涂膜、隔热膜等)材料、片材料、屏幕(透射型透明屏幕等)材料、填料(散热用填料、机械特性提高用填料等)材料、耐热性塑料基板(柔性显示器用基板等)材料、锂离子电池等。此外，上述ND分散组合物此外还能优选用作应用于机械部件(例如，汽车、航空器等)的滑动部等的减磨剂或润滑剂(初期磨合用途、正式润滑用途等)。

[0109] 上述初期磨合用途的润滑剂(初期磨合用润滑剂)在具有滑动构件的机械的初期用于形成低摩擦面(磨合面)。通过使用初期磨合用润滑剂，例如使滑动构件表面的凹凸平整而平滑化，或者形成改性面。在形成磨合面后，初期磨合用润滑剂通过清洗等来去掉，进行使用了进行正式润滑的润滑剂的滑动。在此，进行正式润滑的润滑剂是指，通常在滑动构件的运转中(机械的使用中)不被去除而持续存在于滑动部的润滑剂。需要说明的是，上述初期磨合用润滑剂也可以在形成磨合面后不去除而直接供给至滑动部、或暂时去除后再次供给至滑动部，用作进行正式润滑的润滑剂。(纳米金刚石分散组合物的制造方法)

[0110] 上述ND分散组合物例如可以通过在上述有机分散介质中混合ND粒子和脂肪酸酯系分散剂，进而根据需要混合其他成分来制造。例如，使用了表面修饰ND粒子的分散组合物可以经过下述工序(修饰化工序)来制造：在有机分散介质中，使实施表面处理的化合物与ND粒子反应。在该情况下，可以将在修饰化工序中使用的溶剂直接作为ND分散组合物中的有机分散介质，也可以在修饰化工序之后进行溶剂交换。

[0111] 在上述修饰化工序中，在ND粒子中包含ND粒子凝集而形成二次粒子的ND粒子凝聚体的情况下，可以一边将ND粒子破碎或分散化一边进行实施表面修饰的化合物与ND粒子的反应。这是由于，由此能将ND粒子凝聚体破碎至一次粒子，能对ND一次粒子的表面进行修饰，能提高ND分散组合物中的纳米金刚石粒子的分散性。

[0112] (1)修饰/分散化工序

[0113] 首先，对一边将ND粒子破碎或分散化一边进行上述修饰化工序即进行实施表面修饰的化合物与ND粒子的反应的情况(修饰/分散化工序)进行说明。供于修饰化工序中的反应的ND粒子与实施表面处理的化合物(特别是硅烷化合物)的质量比(前者：后者)例如为2:1～1:20。此外，实施表面处理时的上述有机分散介质中的ND粒子的浓度例如为0.5质量%～10质量%，上述化合物的浓度例如为5质量%～40质量%。

[0114] 用于表面处理的反应时间例如为4小时～20小时。此外，上述反应优选一边使用冰水等对产生的热进行冷却一边进行。

[0115] 作为将ND粒子破碎或分散化的方法，例如可列举出利用下述装置来处理的方法：高剪切混合机、高切力混合机(high shear mixer)、均质混合器、球磨机、珠磨机、高压均化器、超声波均化器、胶体磨、喷磨机等。其中，优选在破碎介质(例如氧化锆珠等)的存在下实施超声波处理。

[0116] 上述破碎介质(例如氧化锆珠等)的直径例如为15μm～500μm，优选为15μm～300μm，特别优选为15μm～100μm。

[0117] (2)修饰化工序

[0118] 为了使氧化锆向ND分散组合物中的混入为最小限，制作包含上述式(I)所示的基

团的表面修饰ND的修饰化工序可以与ND粒子的破碎或者分散化另行进行。上述表面修饰ND可以通过具有下述工序(有时称为“反应工序”)的制造方法来制造:在表面具有羟基或羧基的ND粒子纳米分散于水中的状态下,在酸催化剂的存在下,使ND粒子与下述式(II)所示的化合物反应而得到表面修饰ND粒子。

[0119] R-X-H (II)

[0120] [式(II)中,X和R分别相当于上述式(I)中的R和X]。

[0121] 在上述反应工序中,在表面具有羟基和/或羧基的ND粒子纳米分散于水中的状态下,使ND粒子与上述式(II)所示的化合物反应,使ND粒子中的羟基和/或羧基与上述式(II)所示的化合物中的-H脱水缩合,由此得到表面修饰ND粒子。

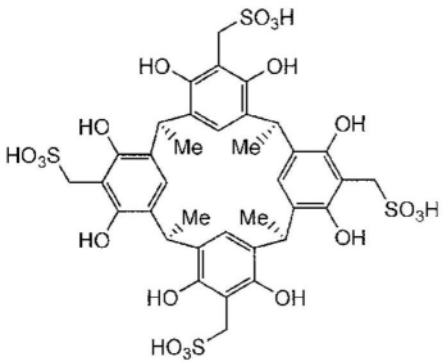
[0122] 上述反应工序在ND粒子纳米分散于水中的状态下进行,即在ND粒子的水分散组合物中进行。上述水分散组合物中的ND粒子的中位径(D50)优选为1nm～100nm,更优选为1nm～50nm,进一步优选为1nm～10nm。若上述中位径在上述范围内,则ND粒子表面的羟基和/或羧基的量多,与上述式(II)所示的化合物的反应更多地进行。此外,所得到的表面修饰ND粒子的分散性优异。

[0123] 上述酸催化剂可以使用用于下述反应等的公知或惯用的酸催化剂:羧酸与醇的酯化、醇与胺的脱水缩合反应、醇与硫醇的脱水缩合反应。作为上述酸催化剂,例如可列举出:含有磺酸基的化合物、盐酸、硝酸、硫酸、硫酸酐、磷酸、硼酸、三卤乙酸(三氯乙酸、三氟乙酸等)、它们的盐(铵盐等)、无机固体酸等。上述酸催化剂可以仅使用一种,也可以使用两种以上。

[0124] 上述酸催化剂可以为在反应时能溶解于溶剂、基质中的均相催化剂;在反应时不溶解的非均相催化剂的中的任一种形态。作为非均相催化剂,例如可列举出酸成分负载于载体的负载型催化剂。

[0125] 作为上述含有磺酸基的化合物,例如可列举出:甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、丁磺酸、十二烷磺酸、十六烷磺酸、三氟甲磺酸、十七氟辛磺酸等脂肪族磺酸;10-樟脑磺酸等脂环式磺酸;苯磺酸、对甲苯磺酸、2,4,6-三甲基苯磺酸、己基苯磺酸、辛基苯磺酸、癸基苯磺酸、十二烷基苯磺酸(DBSA)、十八烷基苯磺酸、1-萘磺酸、2-萘磺酸、丁基-2-萘磺酸等芳香族磺酸;磺酸型离子交换树脂、3-[三辛基氨基]丙烷-1-磺酸-三氟亚酰胺、4-[三辛基铵基]丁烷-1-磺酸-三氟亚酰胺、下述式(A)所示的化合物等。

[0126] [化学式5]

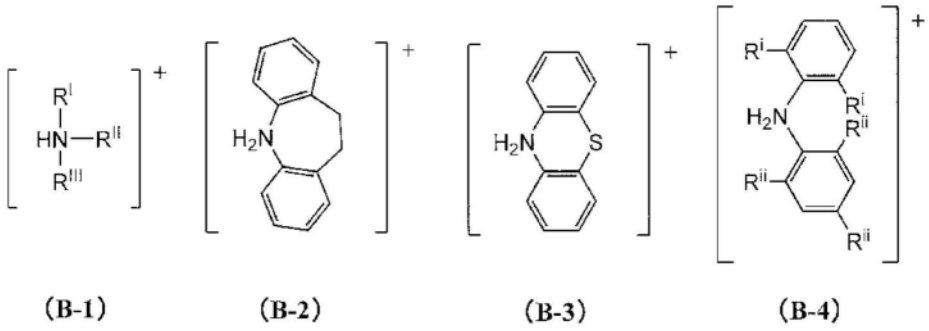
[0127] 

(A)

[0128] 作为上述无机固体酸,例如可列举出:二氧化硅、硅铝氧化物(silica alumina)、氧化铝、沸石类、活性白土、蒙脱土等。

[0129] 作为成为上述酸催化剂的铵盐，例如可列举出：下述式(B-1)所示的铵离子的盐、下述式(B-2)所示的铵离子的盐、下述式(B-3)所示的铵离子的盐、下述式(B-4)所示的铵离子的盐等。

[0130] [化学式6]

[0131] 

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

[0132] 上述式(B-1)中，R^{I}～R^{III}相同或不同，表示氢原子、脂肪族烃基、或包含芳香族烃基的基团。上述脂肪族烃基优选直链状或支链状C_{1-22}烃基。作为包含上述芳香族烃基的基团，可列举出：苯基等芳香族烃基；4-叔丁基苯基、均三甲苯基(mesityl)等肪族烃基与芳香族烃基键合而成的基团等。其中，优选上述R^{I}～R^{III}中的两个以上为包含芳香族烃基的基团。

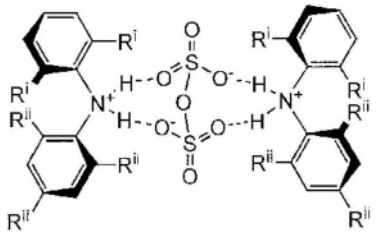
[0133] 作为成为上述式(B-1)～(B-3)所示的铵离子的抗衡阴离子的酸阴离子，优选磺酸离子，更优选芳香族磺酸离子，特别优选对十二烷基苯磺酸离子。

[0134] 上述式(B-4)中，R^{i}和R^{ii}相同或不同，表示氢原子、脂肪族烃基、或包含芳香族烃基的基团。上述脂肪族烃基优选直链状或支链状C_{1-4}烃基。作为包含上述芳香族烃基的基团，可列举出：苯基等芳香族烃基、肪族烃基与芳香族烃基键合而成的基团等。其中，优选氢原子、甲基、异丙基、苯基。

[0135] 作为成为上述式(B-4)所示的铵离子的抗衡阴离子的酸阴离子，优选磺酸离子、硫酸离子，特别优选三氟甲磺酸离子、10-樟脑磺酸离子、苯磺酸离子、硫酸离子。

[0136] 成为上述式(B-1)～(B-4)所示的铵离子的抗衡阴离子的酸阴离子也可以由形成酸基的氧原子与上述式(B-1)～(B-4)中的氮原子上的氢原子形成氢键而形成络盐。就上述络盐而言，可以由一个铵阳离子与一个酸阴离子形成一种盐，也可以由两个铵阳离子与两个酸阴离子形成一种盐，形成一种盐的铵阳离子和酸阴离子的各自的个数没有特别限定。此外，在一种盐中，酸阴离子也可以形成多聚体。例如，形成硫酸离子的硫酸也可以形成$[H_2SO_4(SO_3)_X]$所示的结构。作为由酸阴离子与上述式(B-4)形成的络盐，例如可列举出下述式(C)所示的化合物。

[0137] [化学式7]

[0138]  (C)

[0139] 上述式(C)中，Ri和Rii与上述式(B-4)中的基团相同。

[0140] 作为上述酸催化剂,其中,从进一步促进上述反应工序中的反应的观点考虑,优选含有磺酸基的化合物、含有磺酸基的化合物的铵盐。

[0141] 供于反应的ND粒子与上述式(II)所示的化合物的比率(前者:后者,质量比)例如为1:1～1:25。此外,水分散组合物中的ND粒子的浓度例如为1质量%～10质量%,水分散组合物中的上述式(II)所示的化合物的浓度例如为1质量%～60质量%。

[0142] ND粒子与上述式(II)所示的化合物的反应条件例如可以从温度0℃～100℃、反应时间1小时～48小时、压力1atm～5atm的范围内适当选择。

[0143] 如上所述,能得到包含上述式(I)所示的基团的表面修饰ND的水分散组合物。

[0144] 需要说明的是,在得到了使用了ND粒子的分散性较低的有机分散介质的ND分散组合物的情况下、或在以水分散组合物的形式得到了ND分散组合物的情况下,可以对ND分散组合物中的分散介质进行交换。例如,可以向ND粒子的分散性较高的ND分散组合物中添加/搅拌分散剂,利用蒸发器等蒸馏除去ND分散组合物中的有机分散介质后,新混合有机分散介质并搅拌。通过采用在暂时得到ND粒子纳米分散而成的分散组合物后,不将ND粒子制成干燥粉体而对有机分散介质进行交换的方法,此外,考虑与交换前后的有机分散介质彼此的润湿性、溶解性来适当选择两种有机分散介质,ND粒子容易纳米分散于分散性较低的有机分散介质中。需要说明的是,分散剂的添加/搅拌可以在分散介质的交换前后的任一阶段进行。此外,在不进行分散介质的交换的情况下,也可以向所得到的ND分散组合物中添加并搅拌。

[0145] 如上所述,能得到ND粒子分散于有机溶剂中而成的ND分散组合物。

[0146] 需要说明的是,上述ND粒子例如可以通过爆轰法来制造。在上述爆轰法中,可列举出空冷式爆轰法、水冷式爆轰法。其中,空冷式爆轰法从能得到一次粒子比水冷式爆轰法小的ND粒子的方面考虑是优选的。

[0147] 爆轰可以在大气气氛下进行,也可以在氮气气氛、氩气气氛、二氧化碳气氛等惰性气体气氛下进行。

[0148] 以下,对ND粒子的制造方法的一个例子进行说明,但上述ND粒子不限定于通过以下的制造方法来得到。

[0149] (生成工序)

[0150] 将在成型后的炸药装接有电雷管而成的物体设置于爆轰用的耐压性容器的内部,在容器内大气组成的常压的气体与使用炸药共存的状态下,将容器密闭。容器例如为铁制,容器的容积例如为0.5m^3～40m^3。作为炸药,也可以使用三硝基甲苯(TNT)与环三亚甲基三硝基胺即黑索金(RDX)的混合物。TNT与RDX的质量比(TNT/RDX)例如为40/60～60/40的范围。

[0151] 在生成工序中,接着,使电雷管起爆,在容器内使炸药爆轰。爆轰是指在伴随着化学反应的爆炸中反应所产生的火焰面以超过音速的高速移动。爆轰时,以使用炸药部分地发生不完全燃烧而游离的碳为原料,通过爆炸产生的冲击波的压力和能量的作用生成ND粒子。就生成的ND粒子而言,邻接的一次粒子或者微晶之间除了范德华力的作用以外晶面间库仑相互作用也做出贡献而非常牢固地集成,形成凝集体。

[0152] 在生成工序中,接着,通过在室温下放置24小时左右进行放冷,使容器和其内部降温。在该放冷之后,进行用刮刀刮取附着于容器的内壁的ND粒子粗产物(包含如上所述生成的ND粒子的凝集体和煤)的作业,回收ND粒子粗产物。通过如上所述的方法,能得到ND粒子

的粗产物。此外，通过进行需要次数的如上所述的纳米金刚石生成工序，能获取期望量的纳米金刚石粗产物。

[0153] (酸处理工序)

[0154] 在酸处理工序中，例如在水溶剂中使强酸作用于作为原料的纳米金刚石粗产物而去除金属氧化物。在通过爆轰法得到的纳米金刚石粗产物中容易包含金属氧化物，该金属氧化物为源自爆轰法中使用的容器等的Fe、Co、Ni等的氧化物。例如通过在水溶剂中使强酸作用，能从纳米金刚石粗产物中溶解/去除金属氧化物(酸处理)。作为在该酸处理中使用的强酸，优选无机酸，例如可列举出：盐酸、氢氟酸、硫酸、硝酸、王水。上述强酸可以使用一种，也可以使用两种以上。在酸处理中使用的强酸的浓度例如为1质量％～50质量％。酸处理温度例如为70℃～150℃。酸处理时间例如为0.1小时～24小时。此外，酸处理可以在减压下、常压下、或加压下进行。在这样的酸处理之后，例如通过倾析，进行固体成分(包含纳米金刚石凝集体)的水洗。优选反复进行基于倾析的该固体成分的水洗直至沉淀液的pH达到例如2～3为止。在通过爆轰法得到的纳米金刚石粗产物中的金属氧化物的含量少的情况下，也可以省略如上所述的酸处理。

[0155] (氧化处理工序)

[0156] 氧化处理工序是使用氧化剂从ND粒子粗产物中去除石墨的工序。在通过爆轰法得到的ND粒子粗产物中包含石墨(graphite)，该石墨源自使用炸药部分地发生不完全燃烧而游离的碳中未形成ND粒子结晶的碳。通过在水溶剂中使氧化剂作用于ND粒子粗产物，能从ND粒子粗产物中去除石墨。此外，通过使氧化剂作用，能向ND粒子表面引入羧基、羟基等含氧基团。

[0157] 作为在该氧化处理中使用的氧化剂，例如可列举出：铬酸、铬酸酐、重铬酸、高锰酸、高氯酸、硝酸、它们的混合物、选自它们中的至少一种酸和其他酸(例如硫酸等)的混酸、它们的盐。其中，使用混酸(特别是硫酸和硝酸的混酸)从环保且氧化/去除石墨的作用优异的方面考虑是优选的。

[0158] 上述混酸中的硫酸与硝酸的混合比例(前者/后者；质量比)例如为60/40～95/5，从即使在常压附近的压力(例如0.5atm～2atm)下，也能在例如为130℃以上(特别优选为150℃以上。需要说明的是，上限例如为200℃)的温度下高效地氧化并去除石墨的方面考虑是优选的。下限优选为65/35，更优选为70/30。此外，上限优选为90/10，更优选为85/15，进一步优选为80/20。若上述混合比例为60/40以上，则具有高沸点的硫酸的含量高，因此在常压附近的压力下，反应温度例如成为120℃以上，存在石墨的去除效率提高的倾向。若上述混合比例为95/5以下，则对石墨的氧化贡献大的硝酸含量变多，因此存在石墨的去除效率提高的倾向。

[0159] 氧化剂(特别是上述混酸)的使用量相对于纳米金刚石粗产物1质量份例如为10质量份～50质量份，优选为15质量份～40质量份，更优选为20质量份～40质量份。此外，上述混酸中的硫酸的使用量相对于纳米金刚石粗产物1质量份例如为5质量份～48质量份，优选为10质量份～35质量份，更优选为15质量份～30质量份。此外，上述混酸中的硝酸的使用量相对于纳米金刚石粗产物1质量份例如为2质量份～20质量份，优选为4质量份～10质量份，更优选为5质量份～8质量份。

[0160] 此外，在使用上述混酸作为氧化剂的情况下，可以与混酸一起使用催化剂。通过使

用催化剂，能进一步提高石墨的去除效率。作为上述催化剂，例如可列举出碳酸铜(II)等。催化剂的使用量相对于纳米金刚石粗产物100质量份例如为0.01质量份～10质量份左右。

[0161] 氧化处理温度例如为100℃～200℃。氧化处理时间例如为1小时～24小时。氧化处理可以在减压下、常压下、或加压下进行。

[0162] 优选在上述氧化处理工序之后，例如通过倾析去除上清。此外，优选在倾析时进行固体成分的水洗。水洗最初的上清液被着色，但优选反复进行该固体成分的水洗，直至上清液通过目视观察变得透明。

[0163] (破碎处理工序)

[0164] 可以根据需要对ND粒子实施破碎处理。在破碎处理中，例如可以使用高剪切混合机、高切力混合机、均质混合器、球磨机、珠磨机、高压均化器、超声波均化器、胶体磨等。需要说明的是，破碎处理可以以湿式(例如，在悬浮于水等中的状态下的破碎处理)进行，也可以以干式进行。在以干式进行的情况下，优选在破碎处理前设置干燥工序。

[0165] (干燥工序)

[0166] 优选在上述氧化处理之后设置干燥工序。例如，使用喷雾干燥装置、蒸发器等使液体成分从经过上述碱性过氧化氢处理工序而得到的含有ND粒子的溶液中蒸发后，通过干燥用烘箱内的加热干燥使由此产生的残留固体成分干燥。加热干燥温度例如为40℃～150℃。通过经过这样的干燥工序，能得到ND粒子。

[0167] 此外，也可以根据需要，对ND粒子在气相中实施氧化处理(例如氧气氧化)、还原处理(例如氢化处理)。通过在气相中实施氧化处理，能得到表面具有大量C＝O基团的ND粒子。此外，通过在气相中实施还原处理，能得到表面具有大量C-H基团的ND粒子。

[0168] 本说明书所公开的各种方案可以与本说明书所公开的其他任何特征组合。各实施方式中的各构成和各构成的组合等是一个例子，可以在不脱离本公开的主旨的范围内进行适当的构成的附加、省略、置换以及其他变更。此外，本公开的各发明不由实施方式、以下实施例限定，仅由专利权利要求限定。

[0169] 实施例

[0170] 以下，基于实施例对本公开的一个实施方式更详细地进行说明。

[0171] 制造例1

[0172] (硅烷化合物表面修饰ND粒子的制作(1))

[0173] 首先，进行了基于爆轰法的纳米金刚石的生成工序。在本工序中，首先，将成型后的炸药装接有电雷管而成的物体设置于爆轰用的耐压性容器的内部，将容器密闭。容器为铁制，容器的容积为15m^3。作为炸药，使用了TNT与RDX的混合物0.50kg。该炸药中的TNT与RDX的质量比(TNT/RDX)为50/50。接着，使电雷管起爆，在容器内使炸药爆轰(基于爆轰法的纳米金刚石的生成)。接着，通过在室温下放置24小时使容器及其内部降温。在该放冷之后，进行用刮刀刮取凝集于容器的内壁的纳米金刚石粗产物(包含通过上述爆轰法生成的纳米金刚石粒子的凝集体和煤)的作业，回收纳米金刚石粗产物。

[0174] 接着，对通过进行多次如上所述的生成工序而获取到的纳米金刚石粗产物进行了酸处理工序。具体而言，对向该纳米金刚石粗产物200g中加入6L的10质量％盐酸而得到的浆料，在常压条件下的回流下进行了1小时的加热处理。该酸处理中的加热温度为85℃～100℃。接着，冷却后，通过倾析，进行了固体成分(包含纳米金刚石凝集体和煤)的水洗。反

复进行了基于倾析的该固体成分的水洗直至沉淀液的pH从低pH侧达到2为止。

[0175] 接着，进行了氧化处理工序。具体而言，向经过酸处理后的倾析而得到的沉淀液(包含纳米金刚石凝集体)中加入6L的98质量％硫酸和1L的69质量％硝酸制成浆料后，对该浆料在常压条件下的回流下进行了48小时的加热处理。该氧化处理中的加热温度为140℃～160℃。接着，冷却后，通过倾析，进行了固体成分(包含纳米金刚石凝集体)的水洗。水洗最初的上清液被着色，但反复进行了基于倾析的该固体成分的水洗，直至上清液通过目视观察变得透明。

[0176] 接着，使用喷雾干燥装置(商品名“Spray Dryer B-290”，日本BUCHI株式会社制)对经过上述的水洗处理而得到的含有纳米金刚石的液体1000mL实施了喷雾干燥(干燥工序)。由此，得到了50g的纳米金刚石粉体。

[0177] 在反应容器中量取在上述干燥工序中得到的纳米金刚石粒子0.3g，添加MIBK13.5g和作为硅烷化合物的己基三甲氧基硅烷1.2g，搅拌10分钟。

[0178] 搅拌后，添加了氧化锆珠(东曹株式会社制，注册商标“YTZ”，直径30μm)36g。添加后，一边在冰水中冷却，一边使用超声波分散机(型号“UP-400s”，Hielscher社制)，在将超声波分散机的振子的顶端浸于反应容器内的溶液的状态下进行20小时的超声波处理，使ND粒子与硅烷化合物反应。最初为灰色，但逐渐小粒径化，分散状态也变好，最后成为了均匀的黑色液体。这可认为是由于ND粒子从ND粒子凝聚体中依次被拆解(破碎)，硅烷化合物作用于处于解离状态的ND粒子而键合，由硅烷化合物进行了表面修饰的ND粒子在MIBK中分散稳定化。如此，得到了硅烷化合物表面修饰ND分散液(MIBK分散液)。

[0179] 制造例2

[0180] (油氨基表面修饰ND粒子的制作)

[0181] 对与制造例1同样地通过爆轰法得到的纳米金刚石粗产物与制造例1同样地进行了酸处理工序和氧化处理工序后，通过倾析，进行了固体成分(包含纳米金刚石凝集体)的水洗。水洗最初的上清液被着色，但反复进行了基于倾析的该固体成分的水洗，直至上清液通过目视观察变得透明。之后，干燥而以粉体的形式得到了ND凝集体。进而，在以流速20L/min吹入氧约8体积％、氮约92体积％的气体的回转窑中，在400℃下加热了6小时。

[0182] 接着，对包含上述ND凝集体的浆料约30ml使用氨水将pH调整为10后，使用珠磨装置(商品名“并联四筒式砂磨机LSG-4U-2L型”，IMEX株式会社制)进行了珠磨。具体而言，向100ml的作为研磨容器的容器瓶(IMEX株式会社制)中投入超声波照射后的浆料30ml和直径30μm的氧化锆珠并封入，驱动装置而执行了珠磨。在该珠磨中，氧化锆珠的投入量相对于研磨容器的容积例如为33体积％，研磨容器的旋转速度为2570rpm，研磨时间为3小时。

[0183] 接着，对经过了如上所述的破碎工序的浆料使用离心分离装置进行了离心分离处理(分级操作)。该离心分离处理中的离心力设为20000×g，离心时间设为30分钟。接着，回收到经过了该离心分离处理的含有ND的溶液的上清液10ml。如此，得到了纳米金刚石分散于纯水中的ND水分散液。关于该ND水分散液，固体成分浓度为6.0质量％，pH为9.0。如上所述得到的ND水分散液的中位径(粒径D50)为6.0nm。

[0184] 接着，向经过上述的破碎工序而得到的ND水分散液3.33g中添加作为酸催化剂的十二烷基苯磺酸1.5mmol、油胺3mmol，进行搅拌并且在80℃下使其反应8小时。反应结束后，添加甲苯10g并冷却至室温后，进行利用水和饱和食盐水的清洗，得到了由油氨基进行了表

面修饰的ND粒子的甲苯分散组合物。

[0185] 制造例3

[0186] (油氧基表面修饰ND粒子的制作)

[0187] 与制造例2同样地,向经过破碎工序而得到的ND水分散液1g中添加作为酸催化剂的十二烷基苯磺酸0.5mmol、油醇2mmol,进行搅拌并且在80℃下使其反应24小时。反应结束后,添加甲苯10mL并冷却至室温后,进行利用水和饱和食盐水的清洗,得到了由油氧基进行了表面修饰的ND粒子的甲苯分散组合物。

[0188] 制造例4

[0189] (油酸酯基表面修饰ND粒子的制作)

[0190] 与制造例2同样地,向经过破碎工序而得到的ND水分散液1g中添加作为酸催化剂的十二烷基苯磺酸0.5mmol、油酸2mmol,进行搅拌并且在100℃下使其反应24小时。反应结束后,添加甲苯10mL并且冷却至室温后,进行利用水和饱和食盐水的清洗,得到了由油酸酯基进行了修饰的表面ND粒子的甲苯分散组合物。

[0191] 制造例5

[0192] (硅烷化合物表面修饰ND粒子的制作(2))

[0193] 与制造例1同样地在反应容器中量取经过干燥工序而得到的纳米金刚石粒子0.3g,添加甲苯13.5g和作为硅烷化合物的己基三甲氧基硅烷1.2g,搅拌10分钟。

[0194] 搅拌后,添加了氧化锆珠(东曹株式会社制,注册商标“YTZ”,直径30μm)36g。添加后,一边在冰水中冷却,一边使用超声波分散机(型式“UP-400s”,Hielscher社制),在将超声波分散机的振子的顶端浸于反应容器内的溶液的状态下进行7小时超声波处理,使ND粒子与硅烷化合物反应。最初为灰色,但逐渐小粒径化,分散状态也变好,最后成为了均匀的黑色液体。这可认为是由于ND粒子从ND粒子凝聚体中依次被拆解(破碎),硅烷化合物作用于处于解离状态的ND粒子而键合,由硅烷化合物进行了表面修饰的ND粒子在甲苯中分散稳定化。如此,得到了硅烷化合物表面修饰ND分散液(甲苯分散液)。

[0195] 实施例1～4

[0196] (ND分散组合物的制作)

[0197] 向上述制造例1中得到的表面修饰ND分散液10g中加入分散剂0.2g进行搅拌后,利用旋转蒸发器蒸馏除去MIBK,加入分散介质使总重量成为10g。如此,制作出ND分散组合物。需要说明的是,ND分散组合物的纳米金刚石浓度为2质量%。纳米金刚石浓度根据350nm下的吸光度来求出。在实施例1～4中使用的分散剂和分散介质如下所述。

[0198] 实施例1

[0199] 分散剂:高级脂肪酸酯分散剂(酸值35mgKOH/g、胺值0mgKOH/g、平均分子量Mp5200、200℃180分钟质量减少率17.8%)。

[0200] 分散介质:POE(多元醇酯)。

[0201] 实施例2

[0202] 分散剂:高级脂肪酸酯分散剂(酸值35mgKOH/g、胺值0mgKOH/g、平均分子量Mp5200、200℃180分钟质量减少率17.8%)。

[0203] 分散介质:己烷。

[0204] 实施例3

[0205] 分散剂:高级脂肪酸酯分散剂(酸值0.5mgKOH/g、胺值0mgKOH/g、平均分子量Mp8100、200℃180分钟质量减少率12.1%)。

[0206] 分散介质:POE。

[0207] 实施例4

[0208] 分散剂:高级脂肪酸酯分散剂(酸值0.5mgKOH/g、胺值0mgKOH/g、平均分子量Mp8100、200℃180分钟质量减少率12.1%),分散介质:己烷。

[0209] 实施例5～10

[0210] (ND分散组合物的制作)

[0211] 向上述制造例2～4中得到的各种表面修饰ND分散液3g中加入分散剂0.06g进行搅拌后,利用旋转蒸发器蒸馏除去甲苯,加入分散介质使总重量成为3g。如此,制作出ND分散组合物。需要说明的是,ND分散组合物的纳米金刚石浓度为2质量%。纳米金刚石浓度根据350nm下的吸光度来求出。在实施例5～10中使用的表面修饰ND、分散剂以及分散介质如下所述。

[0212] 实施例5

[0213] 表面修饰ND:在制造例2中得到的油氨基表面修饰ND。

[0214] 分散剂:高级脂肪酸酯分散剂(酸值0.5mgKOH/g、胺值0mgKOH/g、平均分子量Mp8100、200℃180分钟质量减少率12.1%)。

[0215] 分散介质:POE。

[0216] 实施例6

[0217] 表面修饰ND:在制造例2中得到的油氨基表面修饰ND。

[0218] 分散剂:高级脂肪酸酯分散剂(酸值0.5mgKOH/g、胺值0mgKOH/g、平均分子量Mp8100、200℃180分钟质量减少率12.1%)。

[0219] 分散介质:己烷。

[0220] 实施例7

[0221] 表面修饰ND:在制造例3中得到的油氧基表面修饰ND。

[0222] 分散剂:高级脂肪酸酯分散剂(酸值0.5mgKOH/g、胺值0mgKOH/g、平均分子量Mp8100、200℃180分钟质量减少率12.1%)。

[0223] 分散介质:POE。

[0224] 实施例8

[0225] 表面修饰ND:在制造例3中得到的油氧基表面修饰ND。

[0226] 分散剂:高级脂肪酸酯分散剂(酸值0.5mgKOH/g、胺值0mgKOH/g、平均分子量Mp8100、200℃180分钟质量减少率12.1%)。

[0227] 分散介质:己烷。

[0228] 实施例9

[0229] 表面修饰ND:在制造例4中得到的油酸酯基表面修饰ND。

[0230] 分散剂:高级脂肪酸酯分散剂(酸值0.5mgKOH/g、胺值0mgKOH/g、平均分子量Mp8100、200℃180分钟质量减少率12.1%)。

[0231] 分散介质:POE。

[0232] 实施例10

[0233] 表面修饰ND:在制造例4中得到的油酸酯基表面修饰ND。

[0234] 分散剂:高级脂肪酸酯分散剂(酸值0.5mgKOH/g、胺值0mgKOH/g、平均分子量Mp8100、200℃180分钟质量减少率12.1%)。

[0235] 分散介质:己烷。

[0236] 比较例1～5

[0237] 将下述物质用作分散剂和分散介质,除此以外,与实施例1同样地制作出ND分散组合物。需要说明的是,在比较例1和2中未使用分散剂。

[0238] 比较例1

[0239] 分散介质:己烷。

[0240] 比较例2

[0241] 分散介质:POE。

[0242] 比较例3

[0243] 分散剂:商品名"SOLSPERSE 20000"(Lubrizol社制,聚酯系分散剂,200℃180分钟质量减少率:49.2%)。

[0244] 分散介质:POE。

[0245] 比较例4

[0246] 分散剂:商品名"SN SPERSE 70"(San Nopco株式会社制,不饱和烃/饱和脂肪酸系分散剂,200℃180分钟质量减少率:32.3%)。

[0247] 分散介质:POE。

[0248] 比较例5

[0249] 分散剂:商品名"SN SPERSE 70"(San Nopco株式会社制,不饱和烃/饱和脂肪酸系分散剂,200℃180分钟质量减少率:32.3%)。

[0250] 分散介质:己烷。

[0251] 实施例11和12

[0252] (ND分散组合物的制作)

[0253] 向上述制造例2和5中得到的各种表面修饰ND分散液10g(ND浓度:2质量%)中加入分散剂0.1g进行搅拌后,利用旋转蒸发器蒸馏除去甲苯,以纳米金刚石浓度成为4重量%的方式加入分散介质后,缓慢进行搅拌混合。如此,制作出黑色透明的ND分散组合物。需要说明的是,纳米金刚石浓度根据350nm下的吸光度来求出。在实施例11和12中使用的表面修饰ND、分散剂以及分散介质如下所述。

[0254] 实施例11

[0255] 表面修饰ND:在制造例5中得到的硅烷化合物表面修饰ND粒子。

[0256] 分散剂:脂肪酸酯分散剂(酸值2mgKOH/g以下、胺值0mgKOH/g、平均分子量Mp360、200℃180分钟质量减少率25.0%)。

[0257] 分散介质:PAO(聚α-烯烃)。

[0258] 实施例12

[0259] 表面修饰ND:在制造例2中得到的油氨基表面修饰ND。

[0260] 分散剂:脂肪酸酯分散剂(酸值2mgKOH/g以下、胺值0mgKOH/g、平均分子量Mp360、200℃180分钟质量减少率25.0%)。

[0261] 分散介质:PAO。

[0262] 比较例6

[0263] 加入与制造例1同样地经过干燥工序而得到的纳米金刚石粉体0.4g、脂肪酸酯分散剂(酸值2mgKOH/g以下、胺值0mgKOH/g、平均分子量Mp360、200℃180分钟质量减少率25.0%)0.2g、PAO 9.4g,使用振荡机剧烈地进行搅拌。一部分成为灰色浑浊的状态,大部分成为沉降的状态,未成为实施例11和12那样的黑色透明的ND分散组合物。

[0264] (评价)

[0265] 对在实施例和比较例中得到的各ND分散组合物和使用的分散剂,如下所述地进行了评价。评价结果记载于表。

[0266] (1)雾度值

[0267] 使用雾度测定装置(商品名“Haze Meter 300A”,日本电色工业株式会社制)对在实施例和比较例中得到的ND分散组合物进行了测定。供于测定的各试样液经过了利用超声波清洗机进行的10分钟的超声波清洗。填充试样液而用于测定的测定用玻璃池的厚度(内部尺寸)为1mm,测定的试样内光路长度为1mm。需要说明的是,表中的“-”表示未进行测定。需要说明的是,关于实施例11和12,对加入分散介质稀释为纳米金刚石浓度成为0.1质量%而成的试样进行了测定。

[0268] (2)D50

[0269] 加入分散介质将在实施例和比较例中得到的ND分散组合物稀释为0.1质量%,使用Malvern社制的装置(商品名“Zetasizer Nano ZS”),通过动态光散射法(非接触后向散射法)对ND粒子的粒度分布进行了测定。

[0270] (3)分散性

[0271] 加入分散介质将在实施例和比较例中得到的ND分散组合物稀释为0.1质量%,基于下述的评价基准通过目视进行了分散性的评价。

[0272] ○:透明且未观察到凝聚。

[0273] Δ:稍微浑浊但未能确认到凝聚。

[0274] ×:浑浊且能确认到明显的凝聚。

[0275] (4)粘度

[0276] 使用EMS粘度计(商品名“EMS1000”,京都电子工业株式会社制)对在实施例和比较例中得到的ND分散组合物进行了测定。向试管中加入样品500μL和φ2mm铝球,设为温度25℃、转速1000rpm进行了测定。

[0277] (5)200℃180分钟质量减少率

[0278] 关于实施例和比较例中使用的分散剂,使用差热热重同时测定装置(商品名“TG-DTA 6200”,株式会社Hitachi High-Tech Science制),在下述的条件下对200℃180分钟的质量减少率进行了测定。

[0279] 气氛:空气。

[0280] 温度:从30℃起,以升温速度20℃/min升温至200℃,达到200℃后保持180分钟。

[0281] 样品盘:石英。

[0282] [表1]

[0283]

	雾度值	D50 [nm]	分散性	粘度 [mPa· s]
实施例 1	-	30	○	63.7
实施例 2	-	30	○	0.29
实施例 3	0.06	30	○	63.7
实施例 4	0.06	30	○	0.29
实施例 5	0.21	60	○	63.7
实施例 6	0.06	30	○	0.29
实施例 7	0.00	20	○	63.7
实施例 8	0.03	25	○	0.29
实施例 9	0.02	30	○	63.7
实施例 10	0.00	25	○	0.29
实施例 11	0.03	38	○	25.7
实施例 12	0.01	15	○	25.7
比较例 1	-	250	×	0.29
比较例 2	-	250	×	63.7
比较例 3	-	-	Δ	63.7
比较例 4	-	-	×	63.7

[0284]

比较例 5	-	-	×	0.29
比较例 6	-	-	×	25.7

[0285] 根据表1可知，使用了脂肪酸酯系分散剂的ND分散组合物(实施例)在SP值低的己烷、POE、PAO中分散性优异。另一方面，在未使用分散剂的情况(比较例1和2)下，以及聚酯系分散剂(比较例3)、不饱和烃/饱和脂肪酸系分散剂(比较例4和5)在SP值低的己烷、POE中分散性差。

[0286] 此外，向具备搅拌子和温度计，填充有空气的三口烧瓶中投入在实施例3中得到的ND分散组合物40g，在加热温度230℃(液温190℃～200℃)下搅拌17小时，加热后，对通过目视观察的变色的程度和酸值进行了评价，其结果是，酸值为0.43mgKOH/g且未能确认到变色。需要说明的是，对未使用分散剂的比较例2也进行了同样的试验，其结果是，酸值为0.42mgKOH/g且未能确认到变色。因此，评价为在实施例3中得到的ND分散组合物具有与不使用分散剂的情况相同程度的耐热性。需要说明的是，在实施例4～10中使用与实施例3相同的分散剂，此外，在实施例1和2中使用的分散剂的200℃180分钟质量减少率与在实施例3中使用的分散剂为相同程度，因此可推测为实施例1、2以及4～10也具有与实施例3相同程度的耐热性。

[0287] 以下，记载本公开的发明的变形。

[0288] [附记1]一种纳米金刚石分散组合物,所述纳米金刚石分散组合物包含:有机分散介质;分散于所述有机分散介质中的纳米金刚石粒子;以及脂肪酸酯系分散剂。

[0289] [附记2]根据附记1所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述脂肪酸酯系分散剂的、在温度200℃的空气气氛下维持了180分钟时的质量减少率为30%以下(优选为20%以下,更优选为15%以下)。

[0290] [附记3]根据附记1或2所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述脂肪酸酯系分散剂的酸值为40mgKOH/g以下(优选为35mgKOH/g以下,更优选为30mgKOH/g以下,进一步优选为20mgKOH/g以下,特别优选为6mgKOH/g以下)。

[0291] [附记4]根据附记1～3中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述脂肪酸酯系分散剂的酸值为0.1mgKOH/g以上(优选为0.3mgKOH/g以上,更优选为0.5mgKOH/g以上)。

[0292] [附记5]根据附记1～4中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述纳米金刚石粒子的平均分散粒径为2nm～240nm(优选为4nm～200nm,更优选为5nm～100nmnm,进一步优选为10nm～70nm,特别优选为12nm～40nm)。

[0293] [附记6]根据附记1～5中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述纳米金刚石分散组合物的雾度值为5以下(优选为3以下,更优选为1以下,进一步优选为0.5以下)。

[0294] [附记7]根据附记1～6中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述有机分散介质的SP值为6.0(cal/cm^3)$^{1/2}$～12.0(cal/cm^3)$^{1/2}$(优选为6.0以上且小于11.0)。

[0295] [附记8]根据附记1～7中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述纳米金刚石分散组合物的在25℃的粘度为0.2mPa·s～120mPa·s(优选为10mPa·s～100mPa·s,更优选为20mPa·s～90mPa·s)。

[0296] [附记9]根据附记1～8中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述脂肪酸酯系分散剂的平均分子量Mp为300以上(优选为1000以上(例如1000～100000),更优选为3000以上(例如3000～10000))。

[0297] [附记10]根据附记1～9中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述脂肪酸酯系分散剂的胺值为5mgKOH/g以下(优选为1mgKOH/g以下,更优选为0.5mgKOH/g以下,进一步优选为0.1mgKOH/g以下,特别优选为0mgKOH/g)。

[0298] [附记11]根据附记1～10中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,纳米金刚石粒子的含有比例为0.01质量%～5.0质量%(优选为0.1质量%～4.0质量%,更优选为0.25质量%～3.0质量%,进一步优选为0.5质量%～2.0质量%)。

[0299] [附记12]根据附记1～10中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,纳米金刚石粒子的含有比例超过3.0质量%(优选为3.5质量%以上)。

[0300] [附记13]根据附记1～12中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述脂肪酸酯系分散剂的含量相对于所述纳米金刚石分散组合物中的纳米金刚石粒子的总量100质量份为10质量份～10000质量份(优选为50质量份～1000质量份,更优选为70质量份～300质量份)。

[0301] [附记14]根据附记1～13中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,脂肪酸酯系分散剂的含有比例相对于所述纳米金刚石分散组合物中的分散剂的总量为90质量%以上(优选为95质量%以上,更优选为99质量%以上)。

[0302] [附记15]根据附记1～14中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,纳米金刚石粒子、脂肪酸酯系分散剂以及有机分散介质的合计的含有比例相对于所述纳米金刚石分散组合物总量为70质量%以上(优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,特别优选为99质量%以上)。

[0303] [附记16]根据附记1～15中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述脂肪酸酯系分散剂以外的表面活性剂的含有比例相对于所述纳米金刚石分散组合物总量为30质量%以下(优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下,进一步优选为1质量%以下,特别优选小于1质量%)。

[0304] [附记17]根据附记1～16中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述纳米金刚石粒子包含由包含有机基团的化合物或官能团进行了表面修饰的表面修饰纳米金刚石粒子。

[0305] [附记18]根据附记17所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述有机基团为碳原子数4以上(例如4～25)(优选为6以上(例如6～22)的有机基团,更优选为碳原子数8以上(例如8～20))的有机基团。

[0306] [附记19]根据附记1～18中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述纳米金刚石粒子包含如下表面修饰纳米金刚石:下述式(I)所示的基团对纳米金刚石粒子表面进行了修饰的表面修饰纳米金刚石。

[0307] -X-R (I)

[0308] [式(I)中,X表示-Si-、-NH-、-O-、-O-C(=O)-、-C(=O)-O-、-NH-C(=O)-、-C(=O)-NH-或-S-,从X向左伸出的键合键与纳米金刚石粒子键合。R表示一价有机基团,与X键合的原子为碳原子]。

[0309] [附记20]根据附记19所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述一价有机基团为一价取代或未取代的烃基、一价取代或未取代的烃基与烷氧基键合而成的基团、一价取代或未取代的烃基与二烷基氨基键合而成的基团。

[0310] [附记21]根据附记19或20所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述一价有机基团中的碳原子数为4～25(优选为6～22,更优选为8～20)。

[0311] [附记22]根据附记19～21中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述式(I)中,X表示-Si-、-NH-、-O-、-O-C(=O)-、或-C(=O)-O-(优选表示-Si-、-NH-、-O-、或-O-C(=O)-)。

[0312] [附记23]根据附记19～22中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述式(I)中,X为-O-、-O-C(=O)-、或-C(=O)-O-,R为一价取代或未取代的烃基(优选为碳原子数8～20的直链状或支链状烃基)。

[0313] [附记24]根据附记19～23中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述式(I)中,X为-NH-,R为包含8个～20个碳原子的一价有机基团。

[0314] [附记25]根据附记19～24中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述式(I)中,X为-NH-,R为包含四个以上碳原子呈直链状连续而成的烃基的一价有机基团。

[0315] [附记26]根据附记19～25中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述式(I)中,R包含四个以上碳原子呈直链状连续而成的烃基。

[0316] [附记27]根据附记19～26中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述式

(I)中,碳原子相对于选自由氮原子、氧原子、硫原子以及硅原子构成的组中的杂原子的总量的摩尔比为4.5以上(优选为5以上,更优选为5.5以上)。

[0317] [附记28]根据附记1～27中任一项所述的纳米金刚石分散组合物,其中,所述有机分散介质包含润滑基剂,上述润滑基剂以外的溶剂的含量相对于所述纳米金刚石粒子的总量100质量份小于1000质量份(优选为100质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选实质上不含有)。

[0318] 工业上的可利用性

[0319] 本公开的纳米金刚石分散组合物具有机械强度、高折射率、导热性、绝缘性、抗氧化性、促进树脂等的结晶化的作用,能用于具有这些特征的制品。