(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2024-108095
(P2024-108095A)
(43)公開日　令和6年8月9日(2024.8.9)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
B22F	*1/102(2022.01)*	B22F	1/102		2H500
G03G	*9/08 (2006.01)*	G03G	9/08	391	4J037
G03G	*9/09 (2006.01)*	G03G	9/09		4K018
B22F	*1/00 (2022.01)*	B22F	1/00	K	
B22F	*1/0545(2022.01)*	B22F	1/0545		

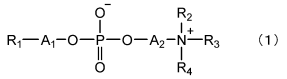
審査請求　未請求　請求項の数　12　ＯＬ　（全35頁）　最終頁に続く

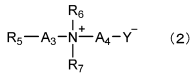
(21)出願番号　特願2023-78792(P2023-78792)
(22)出願日　令和5年5月11日(2023.5.11)
(31)優先権主張番号　特願2023-11951(P2023-11951)
(32)優先日　令和5年1月30日(2023.1.30)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

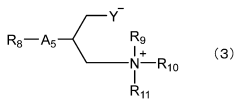
(71)出願人　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人　100098707
弁理士　近藤 利英子
(74)代理人　100135987
弁理士　菅野 重慶
(74)代理人　100168033
弁理士　竹山 圭太
(72)発明者　吉正 泰
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
キヤノン株式会社内
(72)発明者　山本 毅
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
キヤノン株式会社内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　金ナノ粒子含有組成物、金ナノ粒子含有組成物分散液、インク、及びトナー

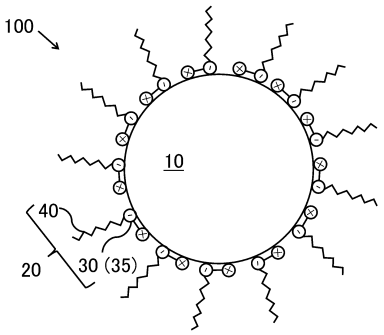
(57)【要約】　（修正有）
【課題】保存安定性に優れた金ナノ粒子含有組成物を提供する。
【解決手段】金ナノ粒子１０と、そのＨＬＢ値が１２以下である、下記一般式（１）～（３）のいずれかで表される構造を有する両性イオン化合物２０と、を含有する金ナノ粒子含有組成物１００である。


（1）

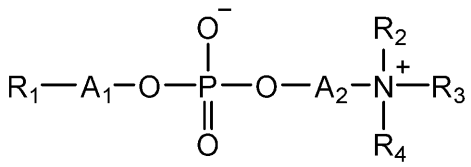

（2）

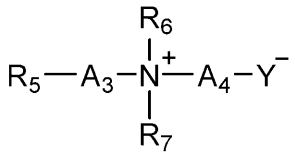

（3）

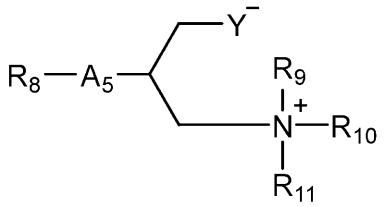
（式中、R_1、R_5、及びR_8は、独立に有機基を表し、R_2～R_4、R_6、R_7、及びR_9～R_{11}は、独立に水素原子又はアルキル基を表し、A_1～A_5は、独立に連結基を表し、Y^-はCOO^-又はSO_3^-を表す）
【選択図】図１



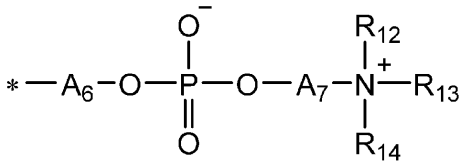
【特許請求の範囲】
【請求項１】
金ナノ粒子と、そのＨＬＢ値が１２以下である、下記一般式（１）～（３）のいずれかで表される構造を有する化合物と、を含有することを特徴とする金ナノ粒子含有組成物。


（１）

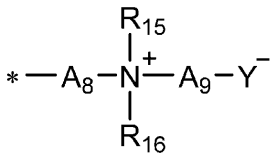

（２）


（３）

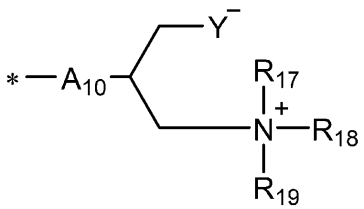
（前記一般式（１）～（３）中、Ｒ１、Ｒ５、及びＲ８は、それぞれ独立に有機基を表し、Ｒ２～Ｒ４、Ｒ６、Ｒ７、及びＲ９～Ｒ１１は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、Ａ１～Ａ５は、それぞれ独立に連結基を表し、Ｙ－はＣＯＯ－又はＳＯ３－を表す）
【請求項２】
前記化合物の少なくとも一部が、前記金ナノ粒子の表面に配位している請求項１に記載の金ナノ粒子含有組成物。
【請求項３】
前記金ナノ粒子が、金ナノロッドである請求項１又は２に記載の金ナノ粒子含有組成物。
【請求項４】
金ナノ粒子と、下記一般式（４）～（６）のいずれかで表される構造を有する高分子化合物と、を含有することを特徴とする金ナノ粒子含有組成物。



（４）



（５）



（６）

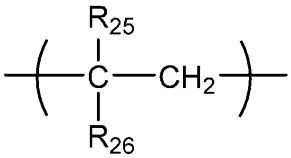
（前記一般式（４）～（６）中、Ｒ１２～Ｒ１９は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、Ａ６～Ａ１０は、それぞれ独立に連結基を表し、Ｙ－はＣＯＯ－又はＳＯ３－を表し、＊は高分子主鎖への結合箇所を表す）

【請求項５】

前記高分子化合物の少なくとも一部が、前記金ナノ粒子の表面に配位している請求項４に記載の金ナノ粒子含有組成物。

【請求項６】

前記高分子化合物が、下記一般式（７）で表されるユニットを含む高分子主鎖を有する請求項４に記載の金ナノ粒子含有組成物。



（７）

（前記一般式（７）中、Ｒ２５は、水素原子又はアルキル基を表し、Ｒ２６は、アルキル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、アルコキシ基、又はアリール基を表す）

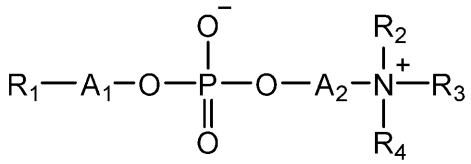
【請求項７】

前記金ナノ粒子が、金ナノロッドである請求項４乃至６のいずれか１項に記載の金ナノ粒子含有組成物。

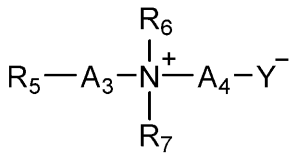
【請求項８】

分散媒体と、前記分散媒体中に分散した金ナノ粒子含有組成物と、を含有する金ナノ粒子含有組成物分散液であって、

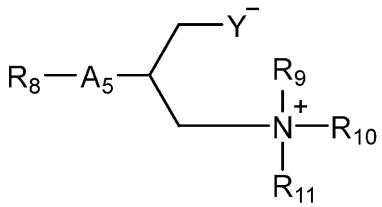
前記金ナノ粒子含有組成物が、金ナノ粒子と、そのＨＬＢ値が１２以下である、下記一般式（１）～（３）のいずれかで表される構造を有する化合物と、を含有することを特徴とする金ナノ粒子含有組成物分散液。



（１）



（２）



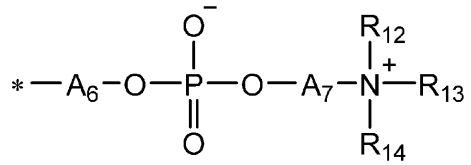
（３）

（前記一般式（１）～（３）中、Ｒ１、Ｒ５、及びＲ８は、それぞれ独立に有機基を表し、Ｒ２～Ｒ４、Ｒ６、Ｒ７、及びＲ９～Ｒ１１は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、Ａ１～Ａ５は、それぞれ独立に連結基を表し、Ｙ－はＣＯＯ－又はＳＯ３－を表す）

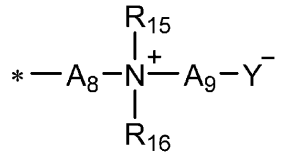
【請求項９】

分散媒体と、前記分散媒体中に分散した金ナノ粒子含有組成物と、を含有する金ナノ粒子含有組成物分散液であって、

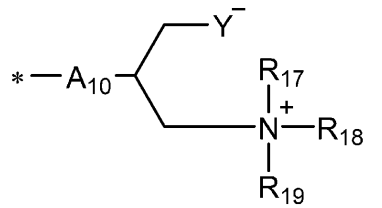
前記金ナノ粒子含有組成物が、金ナノ粒子と、下記一般式（４）～（６）のいずれかで表される構造を有する高分子化合物と、を含有することを特徴とする金ナノ粒子含有組成物分散液。



（４）



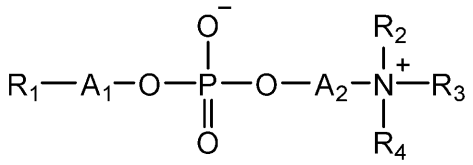
（５）

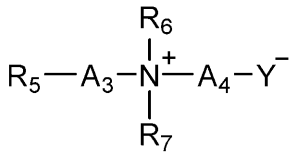


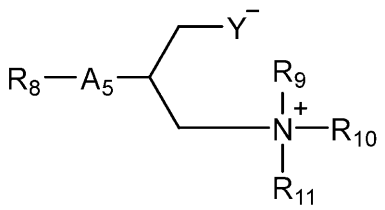
（６）

（前記一般式（４）～（６）中、Ｒ１２～Ｒ１９は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、Ａ６～Ａ１０は、それぞれ独立に連結基を表し、Ｙ－はＣＯＯ－又はＳＯ３－を表し、＊は高分子主鎖への結合箇所を表す）

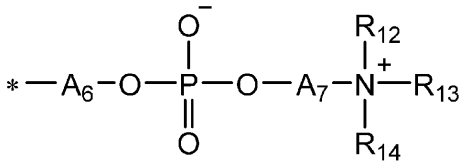
【請求項１０】
請求項８又は９に記載の金ナノ粒子含有組成物分散液を含有することを特徴とするインク。
【請求項１１】
結着樹脂と、金ナノ粒子含有組成物と、を含有するトナーであって、
前記金ナノ粒子含有組成物が、金ナノ粒子と、そのＨＬＢ値が１２以下である、下記一般式（１）～（３）のいずれかで表される構造を有する化合物と、を含有することを特徴とするトナー。


（１）

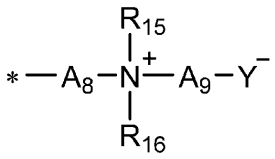

（２）


（３）

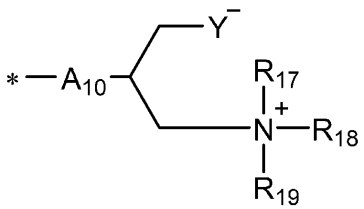
（前記一般式（１）～（３）中、R_1、R_5、及びR_8は、それぞれ独立に有機基を表し、R_2～R_4、R_6、R_7、及びR_9～R_{11}は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、A_1～A_5は、それぞれ独立に連結基を表し、Y^-はCOO^-又はSO_3^-を表す）
【請求項１２】
結着樹脂と、金ナノ粒子含有組成物と、を含有するトナーであって、
前記金ナノ粒子含有組成物が、金ナノ粒子と、下記一般式（４）～（６）のいずれかで表される構造を有する高分子化合物と、を含有することを特徴とするトナー。



（４）



（５）



（６）

（前記一般式（４）～（６）中、Ｒ１２～Ｒ１９は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、Ａ６～Ａ１０は、それぞれ独立に連結基を表し、Ｙ－はＣＯＯ－又はＳＯ３－を表し、＊は高分子主鎖への結合箇所を表す）

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、金ナノ粒子含有組成物、金ナノ粒子含有組成物分散液、インク、及びトナーに関する。

【背景技術】

【０００２】

金ナノ粒子は、ユニークな構造、電気特性、及び光学特性を持つことから、不可視印刷、先端エレクトロニクス、及び医療などの様々な用途での利用が期待されている。但し、金ナノ粒子、なかでもナノロッド、ナノキューブ、及びナノプレートなどの異方性形状の金ナノ粒子は、媒体中における分散安定性が低く、容易に凝集することが知られている。金ナノ粒子は、凝集すると本来の特性が失われてしまうため、様々な媒体中における分散安定性を向上させることが必要である。

【０００３】

例えば、媒体中における分散安定性が向上した、シリカコーティング層を有する金ナノロッドが提案されている（特許文献１）。また、金ナノロッドを含有するトナーが提案されている（特許文献２）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】特開２０２１－１５２２２３号公報

【特許文献２】特開２０２２－１１７４０６号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明者らは、特許文献１で提案されたシリカコーティング層を有する金ナノロッドの分散液の保存安定性について検討した。その結果、この分散液を６０℃の温度条件で保管すると、２４時間以内に吸収ピークの強度が低下することが判明し、保存安定性について改善の余地があることがわかった。また、特許文献２に記載のトナーのように、疎水性の

強い粒子中では金ナノロッドが凝集し、赤外吸収性が弱まる場合があった。

【０００６】

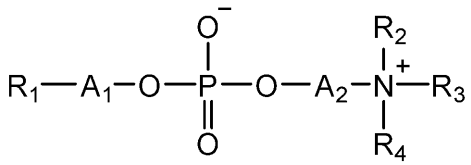
したがって、本発明の目的は、保存安定性に優れた金ナノ粒子含有組成物を提供することにある。また、本発明の別の目的は、保存安定性に優れた金ナノ粒子含有組成物分散液を提供することにある。また、本発明の別の目的は、保存安定性に優れたインクを提供することにある。さらに、本発明の別の目的は、金ナノ粒子の分散性に優れたトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

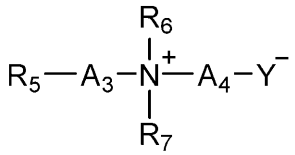
【０００７】

すなわち、本発明によれば、金ナノ粒子と、そのＨＬＢ値が１２以下である、下記一般式（１）～（３）のいずれかで表される構造を有する化合物と、を含有することを特徴とする金ナノ粒子含有組成物が提供される。

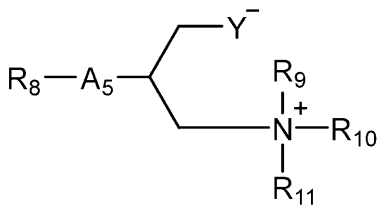
【０００８】



（１）



（２）



（３）

（前記一般式（１）～（３）中、R_1、R_5、及びR_8は、それぞれ独立に有機基を表し、R_2～R_4、R_6、R_7、及びR_9～R_{11}は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、A_1～A_5は、それぞれ独立に連結基を表し、Y^-はCOO^-又はSO_3^-を表す）

【発明の効果】

【０００９】

本発明によれば、保存安定性に優れた金ナノ粒子含有組成物を提供することができる。また、本発明によれば、保存安定性に優れた金ナノ粒子含有組成物分散液を提供することができる。また、本発明によれば、保存安定性に優れたインクを提供することができる。さらに、本発明によれば、金ナノ粒子の分散性に優れたトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】本発明の第１の金ナノ粒子含有組成物の一実施形態を示す模式図である。

【図２】本発明の第１の金ナノ粒子含有組成物の他の実施形態を示す模式図である。

【図３】本発明の第２の金ナノ粒子含有組成物の一実施形態を示す模式図である。

【図４】本発明の第２の金ナノ粒子含有組成物の他の実施形態を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

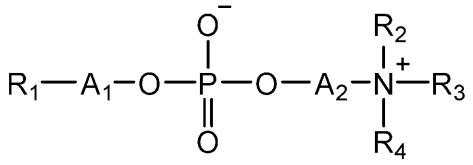
以下に、好ましい実施の形態を挙げて、さらに本発明を詳細に説明する。物性値は、特に断りのない限り、常温（２５℃）における値である。

【００１２】

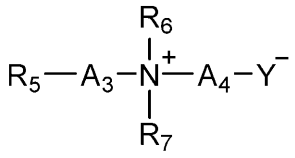
＜第１の金ナノ粒子含有組成物＞

本発明の金ナノ粒子含有組成物（第１の金ナノ粒子含有組成物）は、金ナノ粒子と、そのＨＬＢ値が１２以下である、下記一般式（１）～（３）のいずれかで表される構造を有する化合物と、を含有する。

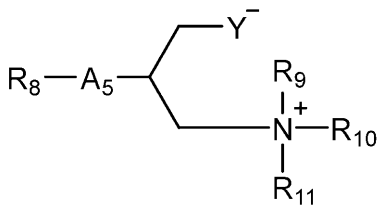
【００１３】



（１）



（２）



（３）

（前記一般式（１）～（３）中、R_1、R_5、及びR_8は、それぞれ独立に有機基を表し、R_2～R_4、R_6、R_7、及びR_9～R_{11}は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、A_1～A_5は、それぞれ独立に連結基を表し、Y^-はCOO^-又はSO_3^-を表す）

【００１４】

（金ナノ粒子）

金ナノ粒子は、金を主成分とする、好ましくは実質的に金で形成されるナノ粒子である。金ナノ粒子の形状としては、球状（ナノスフィア）、多面体状、立方体状（ナノキューブ）、双錐状、棒状（ナノロッド）、及び板状（ナノプレート）などがある。なかでも、金ナノ粒子は、金ナノロッドや金ナノスフィアであることが好ましく、異なる形状のナノ粒子の混合物であってもよい。

【００１５】

金ナノ粒子を構成する金属中の金（金元素）の含有量は、５０質量％以上であることが好ましい。金元素と金元素以外の金属元素との配置は、原子レベルで複合化された合金状であっても、実質的に金で形成されたナノ粒子を金以外の金属元素で被覆したコア－シェル状でもよい。金ナノ粒子の表面に分散剤などの物質が分散安定化のために配位している場合、金ナノ粒子と、分散剤などの物質との混合物を金ナノ粒子含有組成物と表現する。

【００１６】

金ナノ粒子は、ナノメートル（ｎｍ）オーダーの大きさの粒子である。金ナノ粒子の大きさは、１ｎｍ以上５００ｎｍ以下であることが好ましく、５ｎｍ以上２００ｎｍ以下であることがさらに好ましく、１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下であることが特に好ましい。粒子の大きさは、粒子の最大長さを意味する。金ナノ粒子の大きさは、例えば、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）観察、走査透過電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）観察、又は透過型電子顕微鏡（Ｔ

ＥＭ）観察によって計測することができる。金ナノ粒子の最大長さは、動的光散乱式粒度分布測定装置（ＤＬＳ）を使用して測定してもよい。ＳＥＭ観察写真、ＳＴＥＭ観察写真、及びＴＥＭ観察写真から金ナノ粒子の最大長さを計測する場合、任意の金ナノ粒子１００個の最大長さを計測したデータの内、上位と下位の値１０％を除いた８０個の平均値を採用することができる。

【００１７】

金ナノ粒子は、通常、局在表面プラズモン共鳴（Ｌｏｃａｌｉｚｅｄ　Ｓｕｒｆａｃｅ　Ｐｌａｓｍｏｎ　Ｒｅｓｏｎａｎｃｅ：ＬＳＰＲ）由来の光吸収特性を有する。金ナノ粒子の光吸収波長は、大きさ、形状、アスペクト比（棒状粒子の場合は長軸と短軸の比であり、板状粒子の場合は平面最大長と厚さの比である）、周囲の誘電率などで変化する。例えば、金ナノロッドの場合、ロッドの長軸、及びロッドの短軸のそれぞれに起因する、２本の特徴的なプラズモン吸収バンド（表面プラズモンバンドの励起に対応するバンド）を示す。短軸に起因する吸収バンドは５３０ｎｍ付近に存在し、長軸に起因する吸収バンドは６５０～２，０００ｎｍに存在する。アスペクト比（長軸／短軸）を制御することで、最大吸収波長を調節することができる。なお、金ナノロッドのアスペクト比は、通常、１．５以上である。

【００１８】

金ナノスフィアは、従来公知の方法にしたがって調製することができる。例えば、水溶液中で塩化金酸（$HAuCl_4$）に水素化ホウ素ナトリウム（$NaBH_4$）を添加し、２４時間反応させることで、金ナノスフィアを得ることができる。必要に応じて、臭化セチルトリメチルアンモニウム（ＣＴＡＢ）などの界面活性剤を用いてもよい。

【００１９】

金ナノロッドは、例えば、Ｂ．ＮｉｋｏｏｂａｋｆｔとＭ．Ａ．Ｅｌ－Ｓａｙｅｄによって提案された方法（Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　ｏｆ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ、２００３年、第１５号、１９５７－１９６２頁）にしたがって調製することができる。例えば、２種類の界面活性剤（ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド及びベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロリド）を含有する水溶液中で、塩化金酸（$HAuCl_4$）をアスコルビン酸で還元することで、金ナノロッドを得ることができる。

【００２０】

また、４級アンモニウム塩である臭化セチルトリメチルアンモニウム（ＣＴＡＢ）を過剰に含む水溶液中で金イオンを還元して金ナノロッド粒子を合成する方法もある。この方法では、まず、塩化金酸四水和物の水溶液にＣＴＡＢ水溶液を添加し、水素化ホウ素ナトリウムをさらに添加して、シード粒子を有する溶液を調製する。次いで、調製した溶液に、硝酸銀、塩化金酸四水和物、Ｌ－アスコルビン酸、及びＣＴＡＢの混合溶液を添加して一定時間保持するか、この混合溶液を少量ずつ添加する。これにより、核としてのシード粒子を異方的に成長させやすく、金ナノロッドを得ることができる。

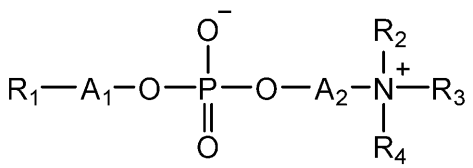
【００２１】

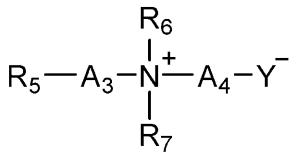
シード粒子を成長させる際に、塩化ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムを添加しておくことで、アスペクト比の大きい金ナノロッドを得ることができる。また、強い還元剤である水素化ホウ素ナトリウムを用いて還元した後、弱い還元剤であるトリエチルアミンを用いて還元することによっても、アスペクト比の大きい金ナノロッドを得ることができる。

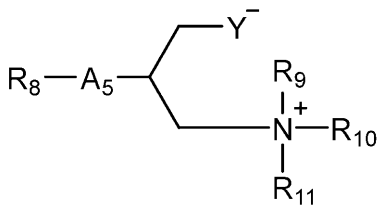
【００２２】

必要に応じて、金ナノロッドを精製してアスペクト比分布を調整してもよい。金ナノロッドの精製には、一般的に知られている方法のいずれも採用することができる。例えば、密度勾配超遠心分離法によって、金ナノロッドを精製することができる。具体的には、まず、濃度の異なるショ糖及びＣＴＡＢの混合溶液を用意し、遠心チューブ内に濃度勾配順に重層する。その上に金ナノロッドのサンプルを重層した後、超遠心分離処理する。これにより、標準偏差σが小さく、アスペクト比分布がより狭い金ナノロッドを得ることができる。

【００２３】
金ナノ粒子を調製する際には、界面活性剤を分散剤として用いることができる。界面活性剤としては、臭化セチルトリメチルアンモニウム（ＣＴＡＢ）、塩化ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウム（ＢＤＡＣ）、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド（ＤＴＡＢ）、及びテトラデシルトリメチルアンモニウムブロミド（ＴＴＡＢ）などを挙げることができる。
【００２４】
（両性イオン化合物）
図１は、本発明の第１の金ナノ粒子含有組成物の一実施形態を示す模式図である。図１に示すように、そのＨＬＢ値が１２以下である、下記一般式（１）～（３）のいずれかで表される構造を有する化合物（両性イオン化合物２０）は、結合部３０（親水部３５）を介して金ナノ粒子１０の表面に強く配位する。これにより、本実施形態の金ナノ粒子含有組成物１００が構成されている。結合部３０は、相互に隣接しない位置に配置された正電荷（＋）及び負電荷（－）を有する。また、両性イオン化合物２０は、分子全体としては電荷を有しない。金ナノ粒子は、通常、臭化セチルトリメチルアンモニウム（ＣＴＡＢ）などの界面活性剤を含有する液中で合成されるため、合成後の金ナノ粒子の表面にはＣＴＡＢなどが配位している。近年の研究により、金ナノ粒子表面におけるＣＴＡＢの密度差により、金ナノ粒子上に電位勾配が生ずることがわかってきた（Ｋｉｍ　ｅｔ　ａｌ．，ＳＣＩＥＮＣＥＡＤＶＡＮＣＥＳ　２０１８，４（２），ｅ１７００６８２）。両性イオン化合物２０は、正負両方の電荷を持つため、金ナノ粒子１０の表面の電位勾配に合わせて強力に配位すると考えられる。これにより、高い分散安定性が発揮されると推測される。
【００２５】


（１）


（２）


（３）

（前記一般式（１）～（３）中、Ｒ１、Ｒ５、及びＲ８は、それぞれ独立に有機基を表し、Ｒ２～Ｒ４、Ｒ６、Ｒ７、及びＲ９～Ｒ１１は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、Ａ１～Ａ５は、それぞれ独立に連結基を表し、Ｙ－はＣＯＯ－又はＳＯ３－を表す）
【００２６】
両性イオン化合物の少なくとも一部は、金ナノ粒子の表面に配位していることが好ましい。図１に示すように、両性イオン化合物２０は、疎水部４０及び結合部３０（親水部３５）を有する。分散媒体が疎水性である場合、結合部３０を金ナノ粒子１０の表面側に向

けて強く配位するとともに、疎水部４０を分散媒体側に向けることで、金ナノ粒子１０を効果的に分散安定化することができる。一方、分散媒体が親水性である場合、図２に示すように両性イオン化合物２０は二重層を形成し、最表面に親水部３５を配置させると推測される。これにより、金ナノ粒子１０が分散安定化された金ナノ粒子含有組成物２００が構成されると考えられる。

【００２７】

第１の金ナノ粒子含有組成物は、例えば、以下に示す手順にしたがって調製することができる。まず、金ナノ粒子及び両性イオン化合物を含有する分散液に、必要に応じて貧溶媒を添加した後に遠心分離処理する。次いで、生成した沈降物を乾燥させることで、目的とする第１の金ナノ粒子含有組成物を得ることができる。

【００２８】

金ナノ粒子の表面に両性イオン化合物の少なくとも一部を配位させる方法としては、金ナノ粒子に両性イオン化合物を作用させて後述の界面活性剤と交換する方法；金ナノ粒子と両性イオン化合物とを共存させる方法；などを挙げることができる。界面活性剤と交換する方法の場合では、遠心分離することで、遊離した余剰の界面活性剤を除去することができる。

【００２９】

一般式（１）～（３）中、R_1、R_5、及びR_8で表される有機基としては、置換基を有していてもよい直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖状、分岐状、若しくは環状のヘテロアルキル基；置換基を有していてもよいアリール基；置換基を有していてもよいヘテロアリール基；置換基を有していてもよいアラルキル基；置換基を有していてもよいヘテロアラルキル基；などを挙げることができる。

【００３０】

一般式（１）～（３）中、R_2～R_4、R_6、R_7、及びR_9～R_{11}で表されるアルキル基は、炭素数１～１８のアルキル基であることが好ましい。炭素数１～１８のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－オクチル基、２－エチルヘキシル基、ドデシル基、及びオクタデシル基などを挙げることができる。これらのアルキル基は、さらに置換されていてもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。

【００３１】

一般式（１）中、A_1は、R_1とリン酸エステル部位を結合する連結基である。連結基A_1としては、カルボニル基、アルキレン基、アリーレン基、及び－ＣＯＯR_{20}－（R_{20}は炭素数１～４のアルキレンを表す）などを挙げることができる。なお、A_1は単結合であってもよい。すなわち、R_1はリン酸エステル部位に直結していてもよい。

【００３２】

連結基A_1であるアルキレン基は、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよく、炭素数１～４のアルキレン基であることが好ましい。炭素数１～４のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、及び各種ブチレン基などを挙げることができる。

【００３３】

連結基A_1であるアリーレン基としては、１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基、ナフタレン－１，４－ジイル基、ナフタレン－１，５－ジイル基、及びナフタレン－２，６－ジイル基などを挙げることができる。

【００３４】

連結基A_1である「－ＣＯＯR_{20}－」中のカルボニル基は、リン酸エステル部位以外に結合している。R_{20}で表される炭素数１～４のアルキレンは、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよい。

【００３５】

連結基A_1は、さらに他の官能基に置換されていてもよい。連結基A_1は、原料の入手性や製造の容易性などの観点から、カルボニル基又は「－ＣＯＯR_{20}－」であることが好ましい。

【００３６】
一般式（１）中、A_2は、リン酸エステル部位と４級アンモニウム部位を結合する連結基である。連結基A_2としては、アルキレン基及びアリーレン基などを挙げることができる。連結基A_2であるアルキレン基は、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよく、炭素数１～４のアルキレン基であることが好ましい。炭素数１～４のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、及び各種ブチレン基などを挙げることができる。
【００３７】
連結基A_2であるアリーレン基としては、１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基、ナフタレン－１，４－ジイル基、ナフタレン－１，５－ジイル基、及びナフタレン－２，６－ジイル基などを挙げることができる。
【００３８】
連結基A_2は、さらに他の官能基に置換されていてもよい。連結基A_2は、原料の入手性や製造の容易性などの観点から、メチレン基及びエチレン基などのアルキレン基であることが好ましい。
【００３９】
一般式（２）中、A_3は、R_5と４級アンモニウム部位を結合する連結基である。連結基A_3としては、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、－$COOR_{21}$－、－$CONHR_{21}$－、及び－OR_{21}－（R_{21}はアルキレン基又はアリーレン基を表す）などを挙げることができる。なお、A_3は単結合であってもよい。すなわち、R_5は４級アンモニウム部位に直結していてもよい。
【００４０】
連結基A_3であるアルキレン基は、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよく、炭素数１～４のアルキレン基であることが好ましい。炭素数１～４のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、及び各種ブチレン基などを挙げることができる。
【００４１】
連結基A_3であるアリーレン基としては、１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基、ナフタレン－１，４－ジイル基、ナフタレン－１，５－ジイル基、及びナフタレン－２，６－ジイル基などを挙げることができる。
【００４２】
連結基A_3であるアラルキレン基としては、炭素数７～１５のアラルキレン基を挙げることができる。連結基A_3である「－$COOR_{21}$－」、「－$CONHR_{21}$－」、及び「－OR_{21}－」中、R_{21}で表されるアルキレン基は、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよく、炭素数１～４のアルキレン基であることが好ましい。炭素数１～４のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、及び各種ブチレン基などを挙げることができる。連結基A_3である「－$COOR_{21}$－」、「－$CONHR_{21}$－」、及び「－OR_{21}－」中、R_{21}で表されるアリーレン基としては、１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基、ナフタレン－１，４－ジイル基、ナフタレン－１，５－ジイル基、及びナフタレン－２，６－ジイル基などを挙げることができる。
【００４３】
連結基A_3は、さらに他の官能基に置換されていてもよい。連結基A_3は、原料の入手性や製造の容易性などの観点から、－$COOR_{21}$－又は－$CONHR_{21}$－であることが好ましい。
【００４４】
一般式（２）中、A_4は、４級アンモニウム部位とそのカウンターアニオン部位であるY^-を結合する連結基である。連結基A_4としては、アルキレン基及びアリーレン基などを挙げることができる。
【００４５】
一般式（３）中、A_5は、R_8と両性イオン部位を結合する連結基である。連結基A_5

としては、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、－ＣＯＯＲ$_{22}$－、－ＣＯＮＨＲ$_{22}$－、及び－ＯＲ$_{22}$－（Ｒ$_{22}$はアルキレン基又はアリーレン基を表す）などを挙げることができる。なお、Ａ$_5$は単結合であってもよい。すなわち、Ｒ$_8$は両性イオン部位に直結していてもよい。

【００４６】

連結基Ａ$_5$であるアルキレン基は、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよく、炭素数１～４のアルキレン基であることが好ましい。炭素数１～４のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、及び各種ブチレン基などを挙げることができる。連結基Ａ$_5$であるアリーレン基としては、１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基、ナフタレン－１，４－ジイル基、ナフタレン－１，５－ジイル基、及びナフタレン－２，６－ジイル基などを挙げることができる。連結基Ａ$_5$は、原料の入手性や製造の容易性などの観点から、メチレン基、エチレン基、及びプロピレン基などのアルキレン基であることが好ましい。

【００４７】

一般式（２）及び（３）中、Ｙ$^-$は、４級アンモニウム部位のカウンターアニオンであり、ＣＯＯ$^-$又はＳＯ$_3$$^-$である。両性イオン化合物は、式（１）で表される構造を有する、又は、式（２）若しくは式（３）で表され、かつ、Ｙ$^-$がＳＯ$_3$$^-$である構造を有することが好ましい。

【００４８】

ＨＬＢ値は、分子の親水性部分と疎水性部分のバランス（ｈｙｄｒｏｐｈｉｌｅ－ｌｉｐｏｐｈｉｌｅ　ｂａｌａｎｃｅ）を表す物性値であり、０乃至２０の値をとる。ＨＬＢ値が小さいほど疎水性が高く、ＨＬＢ値が大きいほど親水性が高い。本明細書における「ＨＬＢ値」は、以下に示す「グリフィンの式」にしたがって算出される値である。

［グリフィンの式］

ＨＬＢ値＝｛（１００／５）×親水部質量｝／（親水部質量＋疎水部質量）

【００４９】

一般式（１）中、Ａ$_1$及びＲ$_1$が疎水部であり、Ａ$_1$及びＲ$_1$以外の部分が親水部である。一般式（２）中、Ａ$_3$及びＲ$_5$が疎水部であり、Ａ$_3$及びＲ$_5$以外の部分が親水部である。一般式（３）中、Ｎ$^+$Ｒ$_9$Ｒ$_{10}$Ｒ$_{11}$及びＹ$^-$が親水部であり、Ｎ$^+$Ｒ$_9$Ｒ$_{10}$Ｒ$_{11}$及びＹ$^-$以外の部分が疎水部である。

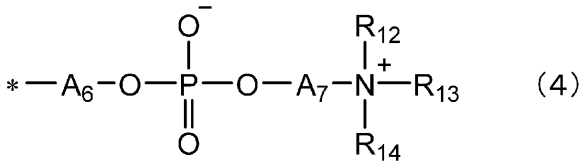
【００５０】

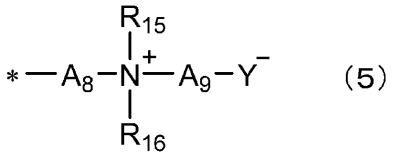
ＨＬＢ値は、通常、ノニオン性界面活性剤の親水性部分と疎水性部分のバランスの指標とされる物性値である。イオン性界面活性剤中の親水基の親水性は、ノニオン性界面活性剤中の親水基の親水性に比して顕著に高い。このため、イオン性界面活性剤については、親水基の種類によって単位質量当たりの親水性の程度がまちまちである。したがって、一般的には、イオン性界面活性剤のＨＬＢ値を算出する方法は存在しないとされている（例えば、「新・界面活性剤入門」（藤本武彦著、第４刷、１９９６年１０月、三洋化成工業株式会社発行））。しかし、上述の両性イオン化合物中の親水基は、単位質量当たりの親水性の程度が比較的近似していると推測される。このため、上述のグリフィンの式にしたがって算出されるＨＬＢ値によって、両性イオン化合物の親水性／疎水性の程度を比較することができると考えられる。

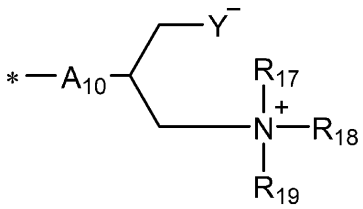
【００５１】

第１の金ナノ粒子含有組成物中、金ナノ粒子１００質量部に対する両性イオン化合物の含有量は、２５質量部以上５，０００質量部以下であることが好ましく、５０質量部以上２，５００質量部以下であることがさらに好ましい。また、７５質量部以上１，２５０質量部以下であることが特に好ましい。金ナノ粒子１００質量部に対する両性イオン化合物の含有量が２５質量部未満であると、保存安定性の向上効果がやや不十分になる場合がある。一方、金ナノ粒子１００質量部に対する両性イオン化合物の含有量が５，０００質量部超であると、分散媒体に対する両性イオン化合物の溶解性や分散性が低下することがあり、保存安定性の向上効果がやや不十分になる場合がある。

【００５２】
＜第２の金ナノ粒子含有組成物＞
本発明の金ナノ粒子含有組成物（第２の金ナノ粒子含有組成物）は、金ナノ粒子と、下記一般式（４）～（６）のいずれかで表される構造を有する高分子化合物と、を含有する。
【００５３】


（４）


（５）


（６）

（前記一般式（４）～（６）中、R_{12}～R_{19}は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、A_6～A_{10}は、それぞれ独立に連結基を表し、Y^-はCOO^-又はSO_3^-を表し、＊は高分子主鎖への結合箇所を表す）
【００５４】
（高分子化合物）
図３は、本発明の第２の金ナノ粒子含有組成物の一実施形態を示す模式図である。図３に示すように、一般式（４）～（６）のいずれかで表される構造を有する高分子化合物５０は、結合部３０（親水部３５）を介して金ナノ粒子１０の表面に強く配位する。これにより、本実施形態の金ナノ粒子含有組成物３００が構成されている。結合部３０は、相互に隣接しない位置に配置された正電荷（＋）及び負電荷（－）を有する。また、高分子化合物５０は、分子全体としては電荷を有しない。金ナノ粒子は、通常、臭化セチルトリメチルアンモニウム（ＣＴＡＢ）などの界面活性剤を含有する液中で合成されるため、合成後の金ナノ粒子の表面にはＣＴＡＢなどが配位している。近年の研究により、金ナノ粒子表面におけるＣＴＡＢの密度差により、金ナノ粒子上に電位勾配が生ずることがわかってきた（Ｋｉｍ　ｅｔ　ａｌ．，ＳＣＩＥＮＣＥＡＤＶＡＮＣＥＳ　２０１８，４（２），ｅ１７００６８２）。高分子化合物５０は、正負両方の電荷を持つため、金ナノ粒子１０の表面の電位勾配に合わせて強力に配位すると考えられる。これにより、高い分散安定性が発揮されると推測される。
【００５５】
高分子化合物の少なくとも一部は、金ナノ粒子の表面に配位していることが好ましい。図３に示すように、高分子化合物５０は、疎水性の高分子主鎖４５及び結合部３０（親水部３５）を有する。分散媒体が疎水性である場合、結合部３０を金ナノ粒子１０の表面側に向けて強く配位するとともに、高分子主鎖４５を分散媒体側に向けることで、金ナノ粒子１０を効果的に分散安定化することができる。一方、分散媒体が親水性である場合、図４に示すように、高分子化合物５０の一部の親水部３５が金ナノ粒子１０表面に配位するとともに、残余の親水部３５を分散媒体側に向けると推測される。すなわち、分散媒体の

親水性／疎水性の程度に合わせて、高分子化合物５０が配置されることで、様々な分散媒体中で分散安定化された金ナノ粒子含有組成物４００が構成されると考えられる。

【００５６】

一般式（４）中、R_{12}～R_{19}で表されるアルキル基は、炭素数１～１８のアルキル基であることが好ましい。炭素数１～１８のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－オクチル基、２－エチルヘキシル基、ドデシル基、及びオクタデシル基などを挙げることができる。これらのアルキル基は、さらに置換されていてもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。

【００５７】

一般式（４）中、A_6は、高分子主鎖とリン酸エステル部位を結合する連結基である。連結基A_6としては、カルボニル基、アルキレン基、アリーレン基、及び－ＣＯＯR_{23}－（R_{23}は炭素数１～４のアルキレンを表す）などを挙げることができる。なお、A_6は単結合であってもよい。すなわち、高分子主鎖はリン酸エステル部位に直結していてもよい。

【００５８】

連結基A_6であるアルキレン基は、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよく、炭素数１～４のアルキレン基であることが好ましい。炭素数１～４のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、及び各種ブチレン基などを挙げることができる。

【００５９】

連結基A_6であるアリーレン基としては、１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基、ナフタレン－１，４－ジイル基、ナフタレン－１，５－ジイル基、及びナフタレン－２，６－ジイル基などを挙げることができる。

【００６０】

連結基A_6である「－ＣＯＯR_{23}－」中のカルボニル基は、リン酸エステル部位以外に結合している。R_{23}で表される炭素数１～４のアルキレンは、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよい。

【００６１】

連結基A_6は、さらに他の官能基に置換されていてもよい。連結基A_6は、原料の入手性や製造の容易性などの観点から、カルボニル基又は「－ＣＯＯR_{23}－」であることが好ましい。

【００６２】

一般式（４）中、A_7は、リン酸エステル部位と４級アンモニウム部位を結合する連結基である。連結基A_7としては、アルキレン基及びアリーレン基などを挙げることができる。連結基A_7であるアルキレン基は、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよく、炭素数１～４のアルキレン基であることが好ましい。炭素数１～４のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、及び各種ブチレン基などを挙げることができる。

【００６３】

連結基A_7であるアリーレン基としては、１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基、ナフタレン－１，４－ジイル基、ナフタレン－１，５－ジイル基、及びナフタレン－２，６－ジイル基などを挙げることができる。

【００６４】

連結基A_7は、さらに他の官能基に置換されていてもよい。連結基A_7は、原料の入手性や製造の容易性などの観点から、メチレン基及びエチレン基などのアルキレン基であることが好ましい。

【００６５】

一般式（５）中、A_8は、高分子主鎖と４級アンモニウム部位を結合する連結基である。連結基A_8としては、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、－ＣＯＯR_{24}－、－ＣＯＮＨR_{24}－、及び－ＯR_{24}－（R_{24}はアルキレン基又はアリーレン基を表す）などを挙げることができる。なお、A_8は単結合であってもよい。すなわち、高分

子主鎖は４級アンモニウム部位に直結していてもよい。

【００６６】

連結基A_8であるアルキレン基は、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよく、炭素数１～４のアルキレン基であることが好ましい。炭素数１～４のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、及び各種ブチレン基などを挙げることができる。

【００６７】

連結基A_8であるアリーレン基としては、１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基、ナフタレン－１，４－ジイル基、ナフタレン－１，５－ジイル基、及びナフタレン－２，６－ジイル基などを挙げることができる。

【００６８】

連結基A_8であるアラルキレン基としては、炭素数７～１５のアラルキレン基を挙げることができる。連結基A_8である「－$COOR_{24}$－」、「－$CONHR_{24}$－」、及び「－OR_{24}－」中、R_{24}で表されるアルキレン基は、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよく、炭素数１～４のアルキレン基であることが好ましい。炭素数１～４のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、及び各種ブチレン基などを挙げることができる。連結基A_8である「－$COOR_{24}$－」、「－$CONHR_{24}$－」、及び「－OR_{24}－」中、R_{24}で表されるアリーレン基としては、１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基、ナフタレン－１，４－ジイル基、ナフタレン－１，５－ジイル基、及びナフタレン－２，６－ジイル基などを挙げることができる。

【００６９】

連結基A_8は、さらに他の官能基に置換されていてもよい。連結基A_8は、原料の入手性や製造の容易性などの観点から、－$COOR_{24}$－又は－$CONHR_{24}$－であることが好ましい。

【００７０】

一般式（５）中、A_9は、４級アンモニウム部位とそのカウンターアニオン部位であるY^-を結合する連結基である。連結基A_9としては、アルキレン基及びアリーレン基などを挙げることができる。

【００７１】

一般式（６）中、A_{10}は、高分子主鎖と両性イオン部位を結合する連結基である。連結基A_{10}としては、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、－$COOR_{25}$－、－$CONHR_{25}$－、及び－OR_{25}－（R_{25}はアルキレン基又はアリーレン基を表す）などを挙げることができる。なお、A_{10}は単結合であってもよい。すなわち、高分子主鎖は両性イオン部位に直結していてもよい。

【００７２】

連結基A_{10}であるアルキレン基は、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよく、炭素数１～４のアルキレン基であることが好ましい。炭素数１～４のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、及び各種ブチレン基などを挙げることができる。連結基A_{10}であるアリーレン基としては、１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基、ナフタレン－１，４－ジイル基、ナフタレン－１，５－ジイル基、及びナフタレン－２，６－ジイル基などを挙げることができる。連結基A_{10}は、原料の入手性や製造の容易性などの観点から、メチレン基、エチレン基、及びプロピレン基などのアルキレン基であることが好ましい。

【００７３】

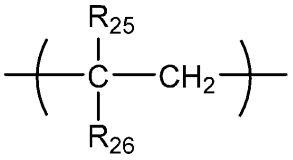
一般式（５）及び（６）中、Y^-は、４級アンモニウム部位のカウンターアニオンであり、COO^-又はSO_3^-である。高分子化合物は、式（１）で表される構造を有する、又は、式（２）若しくは式（３）で表され、かつ、Y^-がSO_3^-である構造を有することが好ましい。

【００７４】

高分子化合物は、下記一般式（７）で表されるユニットを含む高分子主鎖を有すること

が好ましい。

【００７５】



（７）

（前記一般式（７）中、Ｒ２５は、水素原子又はアルキル基を表し、Ｒ２６は、アルキル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、アルコキシ基、又はアリール基を表す）

【００７６】

一般式（７）中、Ｒ２５で表されるアルキル基としては、炭素数１～４のアルキル基を挙げることができる。炭素数宇１～４のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、及びｎ－ブチル基などを挙げることができる。Ｒ２５は、重合性などの観点から、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

【００７７】

一般式（７）中、Ｒ２６で表されるアルキル基としては、炭素数１～３０のアルキル基を挙げることができる。炭素数１～３０のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－デシル基、ｎ－ヘキサデシル基、オクタデシル基、ドコシル基、及びトリアコンチル基などを挙げることができる。

【００７８】

一般式（７）中、Ｒ２６で表されるカルボン酸エステル基としては、－ＣＯＯＲ２７（Ｒ２７は、炭素数１～３０のアルキル基、フェニル基、又は炭素数１～３０のヒドロキシアルキル基）などを挙げることができる。カルボン酸エステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基、ｎ－プロピルエステル基、イソプロピルエステル基、ｎ－ブチルエステル基、ｔｅｒｔ－ブチルエステル基、オクチルエステル基、２－エチルヘキシルエステル基、ドデシルエステル基、オクタデシルエステル基、ドコシルエステル基、トリアコンチルエステル基、フェニルエステル基、及び２－ヒドロキシエチルエステル基などを挙げることができる。

【００７９】

一般式（７）中、Ｒ２６で表されるカルボン酸アミド基としては、－ＣＯ－ＮＲ２８Ｒ２９（Ｒ２８及びＲ２９は、それぞれ独立に、水素、炭素数１～３０のアルキル基、又はフェニル基）などを挙げることができる。カルボン酸アミド基としては、Ｎ－メチルアミド基、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミド基、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミド基、Ｎ－イソプロピルアミド基、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチルアミド基、Ｎ－ｎ－デシルアミド基、Ｎ－ｎ－ヘキサデシルアミド基、Ｎ－オクタデシルアミド基、Ｎ－ドコシルアミド基、Ｎ－トリアコンチルアミド基、及びＮ－フェニルアミド基などを挙げることができる。

【００８０】

一般式（７）中、Ｒ２６で表されるアルコキシ基としては、炭素数１～３０のアルコキシ基、及び炭素数１～３０のヒドロキシアルコキシ基などを挙げることができる。アルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｎ－ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ｎ－オクチルオキシ基、２－エチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、ドコシルオキシ基、トリアコンチルオキシ基、及び２－ヒドロキシエトキシ基などを挙げることができる。

【００８１】

一般式（７）中、Ｒ２６で表されるアリール基としては、フェニル基、１－ナフチル基、及び２－ナフチル基などを挙げることができる。

【００８２】
一般式（７）中のR_{26}は、さらに置換されていてもよい。置換基としては、メトキシ基及びエトキシ基などのアルコキシ基；Ｎ－メチルアミノ基及びＮ，Ｎ－ジメチルアミノ基などのアミノ基；アセチル基などのアシル基；フッ素原子及び塩素原子などのハロゲン原子；などを挙げることができる。
【００８３】
一般式（７）中のR_{25}及びR_{26}は、上述した種々の置換基の中から、用途に応じて適宜選択することができる。例えば、疎水性の高い分散媒体を用いる場合、分散性及び安定性を向上させるために、長鎖アルキル鎖を持った置換基を選択することが好ましい。
【００８４】
高分子化合物中、一般式（７）で表されるユニットの含有量（モル％）は、全ユニットを基準として、３０モル％以上９８モル％以下であることが好ましく、４０モル％以上９７モル％以下であることがさらに好ましい。また、５０モル％以上９０モル％以下であることが特に好ましい。高分子化合物中の一般式（７）で表されるユニットの含有量を上記の範囲内とすることで、金ナノ粒子表面に対する高分子化合物の配位が安定化され、金ナノ粒子の分散性をより向上させることができる。
【００８５】
第２の金ナノ粒子含有組成物中、金ナノ粒子１００質量部に対する高分子化合物の含有量は、２５質量部以上５，０００質量部以下であることが好ましく、５０質量部以上２，５００質量部以下であることがさらに好ましい。また、７５質量部以上１，２５０質量部以下であることが特に好ましい。金ナノ粒子１００質量部に対する高分子化合物の含有量が２５質量部未満であると、保存安定性の向上効果がやや不十分になる場合がある。一方、金ナノ粒子１００質量部に対する高分子化合物の含有量が５，０００質量部超であると、分散媒体に対する高分子化合物の溶解性や分散性が低下することがあり、保存安定性の向上効果がやや不十分になる場合がある。
【００８６】
高分子化合物の重量平均分子量は、１，０００以上１００，０００以下であることが好ましく、２，０００以上５０，０００以下であることがさらに好ましい。なお、金ナノ粒子に対して、同じ量の両性イオン化合物と高分子化合物をそれぞれ用いた場合、高分子化合物を用いた場合の方が、得られる金ナノ粒子含有組成物や金ナノ粒子含有組成物分散液の保存安定性を高める効果が高い。
【００８７】
＜金ナノ粒子含有組成物分散液＞
本発明の金ナノ粒子含有組成物分散液（第１の金ナノ粒子含有組成物分散液）は、分散媒体と、分散媒体中に分散した金ナノ粒子含有組成物と、を含有する。そして、この金ナノ粒子含有組成物が、金ナノ粒子と、そのＨＬＢ値が１２以下である、一般式（１）～（３）のいずれかで表される構造を有する化合物とを含有する、前述の第１の金ナノ粒子含有組成物である。すなわち、第１の金ナノ粒子含有組成物分散液は、前述の第１の金ナノ粒子含有組成物を常法にしたがって分散媒体中に分散することで得ることができる。なお、第１の金ナノ粒子含有組成物分散液を乾燥させることなどによって分散媒体を除去すれば、第１の金ナノ粒子含有組成物へと戻すことも可能である。
【００８８】
また、本発明の金ナノ粒子含有組成物分散液（第２の金ナノ粒子含有組成物分散液）は、分散媒体と、分散媒体中に分散した金ナノ粒子含有組成物と、を含有する。そして、この金ナノ粒子含有組成物が、金ナノ粒子と、一般式（４）～（６）のいずれかで表される構造を有する高分子化合物とを含有する、前述の第２の金ナノ粒子含有組成物である。すなわち、第２の金ナノ粒子含有組成物分散液は、前述の第２の金ナノ粒子含有組成物を常法にしたがって分散媒体中に分散することで得ることができる。なお、第２の金ナノ粒子含有組成物分散液を乾燥させることなどによって分散媒体を除去すれば、第２の金ナノ粒子含有組成物へと戻すことも可能である。

【００８９】
金ナノ粒子含有組成物分散液中の金ナノ粒子の含有量（質量％）は、分散液全質量を基準として、０．００１質量％以上１０質量％以下であることが好ましく、０．００５質量％以上５質量％以下であることがさらに好ましい。金ナノ粒子の含有量が０．００１質量％未満であると、赤外吸収性などの特性が発現しにくくなる場合がある。一方、金ナノ粒子の含有量が１０質量％超であると、保存安定性の向上効果がやや低下する場合がある。金ナノ粒子含有組成物分散液中の金ナノ粒子の含有量は、熱重量示差熱分析（ＴＧ－ＤＴＡ）によって測定することができる。
【００９０】
（分散媒体）
分散媒体としては、水；メタノール、エタノール、プロパノール、ヘキサノール、エチレングリコールなどのアルコール類；キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素；ヘキサンなどの炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテル類；ジメチルスルホキシド；ジメチルホルムアミド；などを挙げることができる。必要に応じて、これらの分散媒体を混合して用いることもできる。
【００９１】
（添加剤）
金ナノ粒子含有組成物分散液には、必要に応じて、種々の添加剤を含有させることができる。添加剤としては、界面活性剤、ｐＨ調整剤、表面滑り剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤、蒸発促進剤、及びキレート化剤などを挙げることができる。
【００９２】
＜インク＞
本発明のインクは、金ナノ粒子含有組成物分散液（第１の金ナノ粒子含有組成物分散液又は第２の金ナノ粒子含有組成物分散液）を含有する。また、インクは、インクジェット記録用のインクであることが好ましい。
【００９３】
インク中の金ナノ粒子の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、０．００１質量％以上１０質量％以下であることが好ましく、０．００５質量％以上５質量％以下であることがさらに好ましい。金ナノ粒子の含有量が０．００１質量％未満であると、赤外吸収性などの特性が発現しにくくなる場合がある。一方、金ナノ粒子の含有量が１０質量％超であると、保存安定性の向上効果がやや低下する場合がある。インク中の金ナノ粒子の含有量は、熱重量示差熱分析（ＴＧ－ＤＴＡ）によって測定することができる。
【００９４】
インクに含有される分散媒体としては、前述の金ナノ粒子含有組成物分散液に含有される分散媒体と同じものを用いることができる。インクには、必要に応じて、種々の添加剤を含有させることができる。添加剤としては、界面活性剤、ｐＨ調整剤、表面滑り剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤、蒸発促進剤、及びキレート化剤などを挙げることができる。
【００９５】
＜トナー＞
本発明のトナーは、結着樹脂と、金ナノ粒子含有組成物と、を含有する。トナー中における金ナノ粒子の分散性を高めることができるため、金ナノ粒子の特性を保ったままトナー化することができる。
【００９６】
本発明のトナー（第１の金ナノ粒子含有トナー）は、結着樹脂と、金ナノ粒子含有組成物と、を含有する。そして、この金ナノ粒子含有組成物が、金ナノ粒子と、そのＨＬＢ値が１２以下である、一般式（１）～（３）のいずれかで表される構造を有する化合物とを含有する、前述の第１の金ナノ粒子含有組成物である。すなわち、第１の金ナノ粒子含有

トナーは、前述の第１の金ナノ粒子含有組成物を常法にしたがって結着樹脂とともに混合することで得ることができる。

【００９７】

また、本発明のトナー（第２の金ナノ粒子含有トナー）は、結着樹脂と、金ナノ粒子含有組成物とを含有する。そして、この金ナノ粒子含有組成物が、金ナノ粒子と、一般式（４）～（６）のいずれかで表される構造を有する化合物とを含有する、前述の第２の金ナノ粒子含有組成物である。すなわち、第２の金ナノ粒子含有トナーは、前述の第２の金ナノ粒子含有組成物を常法にしたがって結着樹脂とともに混合することで得ることができる。

【００９８】

結着樹脂としては、スチレン－アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、及びエポキシ樹脂などを挙げることができる。また、２種以上の結着樹脂を用いてもよい。結着樹脂は、その分子構造が線状の樹脂、その分子構造が分岐状の樹脂、及び架橋された樹脂のいずれでもあってもよい。

【００９９】

トナーには、必要に応じて、種々の添加剤を含有させることができる。添加剤としては、ワックス、荷電制御剤、及び外添剤などを挙げることができる。

【０１００】

＜各種測定方法など＞

（配位の確認）

両性イオン化合物又は高分子化合物が金ナノ粒子の表面に配位しているか否かは、赤外吸収分光法（ＩＲ）によって確認することができる。金ナノ粒子含有組成物については、それ自体を試料とすることができる。また、金ナノ粒子含有組成物分散液の場合は、必要に応じて貧溶媒を加えて遠心分離処理した後、生成した沈殿物を乾燥させたものを試料とすることができる。ＩＲスペクトルを測定し、結合部に特徴的なピークが認められれば、両性イオン化合物又は高分子化合物が金ナノ粒子の表面に配位していると判断することができる。

【０１０１】

（金含有量の定量方法）

金ナノ粒子含有組成物及び金ナノ粒子含有組成物分散液中の金含有量は、ＪＩＳ　Ｋ０１１６：２０１４に準拠したＩＣＰ発光分光分析法によって定量することができる。金ナノ粒子含有組成物については、それ自体を試料とし、ＩＣＰ発光分光分析法によって金含有量を定量することができる。また、金ナノ粒子含有組成物分散液の場合は、まず、ホットプレートなどを用いて加熱して乾固物を得る。次いで、得られた乾固物に王水を添加した後、マイクロ波試料前処理装置（商品名「ＥＴＨＯＳ　ＰＲＯ」、マイルストーンゼネラル製）などを使用し、マイクロウェーブ酸分解して液体を得る。その後、得られた液体を　ＩＣＰ発光分光装置（商品名「ＣＩＲＯＳ　ＣＣＤ」（ＳＰＥＣＴＲＯ製）など）を使用してＩＣＰ発光分光分析することにより、金含有量を定量することができる。

【０１０２】

（高分子化合物の重量平均分子量の測定）

高分子化合物の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって、単分散ポリメタクリル酸メチル換算で算出することができる。ＧＰＣによる重量平均分子量の測定は、例えば以下に示すように実施することができる。

【０１０３】

下記の溶離液に添加して濃度１質量％に調整したサンプルを室温（２５℃）で２４時間静置して溶液を得る。ポア径０．４５μｍの耐溶剤性メンブレンフィルターで得られた溶液をろ過したものを試料とし、以下に示す条件にしたがって分析する。なお、分子量分布の算出にあたっては、標準ポリメタクリル酸メチル樹脂（商品名「ＥａｓｉＶｉａｌ　ＰＭ　ポリマースタンダードキット」、アジレント・テクノロジー製）により作製した分子量校正曲線を使用する。

・装置：Ａｇｉｌｅｎｔ　１２６０　ｉｎｆｉｎｉｔｙ　ｓｙｓｔｅｍ（アジレント・テクノロジー製）
・カラム：ＰＦＧ　ａｎａｌｙｔｉｃａｌ　ｌｉｎｅａｒ　Ｍ　ｃｏｌｕｍｎｓ（ＰＳＳ製）
・溶離液：２，２，２－トリフルオロエタノール
・流速：０．２ｍＬ／ｍｉｎ
・オーブン温度：４０℃
・試料注入量：２０μＬ

【実施例】

【０１０４】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、下記の実施例によって何ら限定されるものではない。成分量に関して「部」及び「％」と記載しているものは特に断らない限り質量基準である。

【０１０５】

［実施例１～１８、比較例１、２］

＜金ナノ粒子分散液の調製＞

（金ナノ粒子分散液Ａ）

０．０００５ｍｏｌ／Ｌ塩化金酸四水和物（キシダ化学製）水溶液５００ｍＬと、０．２ｍｏｌ／Ｌ臭化セチルトリメチルアンモニウム（キシダ化学製）水溶液５００ｍＬとを混合した。次いで、０．０１ｍｏｌ／Ｌ水素化ホウ素ナトリウム（東京化成工業製）６０ｍＬを添加して、シード粒子溶液である溶液Ａを得た。

【０１０６】

０．１５ｍｏｌ／Ｌ塩化ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウム（東京化成工業製）水溶液５００ｍＬに、臭化セチルトリメチルアンモニウム１０ｇを溶解させた。０．００４ｍｏｌ／Ｌ硝酸銀水溶液２０ｍＬを添加した後、０．００１ｍｏｌ／Ｌ塩化金酸四水和物水溶液５００ｍＬをさらに添加した。次いで、０．０７８ｍｏｌ／Ｌ　Ｌ－アスコルビン酸水溶液（キシダ化学製）７ｍＬを添加して、溶液Ｂを得た。

【０１０７】

０．１５ｍｏｌ／Ｌ塩化ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウム（東京化成工業製）水溶液５００ｍＬに、臭化セチルトリメチルアンモニウム１０ｇを溶解させた。０．００４ｍｏｌ／Ｌ硝酸銀水溶液２０ｍＬを添加した後、０．０００５ｍｏｌ／Ｌ塩化金酸四水和物水溶液５００ｍＬをさらに添加した。次いで、０．０７８ｍｏｌ／Ｌ　Ｌ－アスコルビン酸水溶液（キシダ化学製）３．６ｍＬを添加して、溶液Ｃを得た。

【０１０８】

溶液Ｂに溶液Ａ１．２ｍＬを滴下した後、溶液Ｃ２．０ｍＬを１．０ｍＬ／２０分間の速度で添加して、核となるシード粒子を異方的に成長させた。１０，０００×ｇで５分間遠心分離した後、金ナノ粒子の含有量が０．０４％となるように水中に再分散させて、金ナノ粒子分散液Ａを得た。得られた金ナノ粒子分散液Ａ中の金ナノ粒子は金ナノロッドであり、アスペクト比（平均値）は６であった。

【０１０９】

（金ナノ粒子分散液Ｂ）

溶液Ｃの量を２５．０ｍＬに変更したこと以外は、前述の金ナノ粒子分散液Ａの場合と同様にして、金ナノ粒子分散液Ｂを得た。得られた金ナノ粒子分散液Ｂ中の金ナノ粒子は金ナノロッドであり、アスペクト比（平均値）は１３であった。

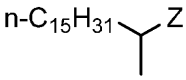
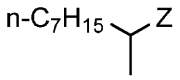
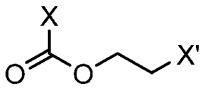
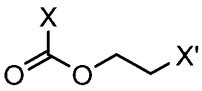
【０１１０】

（金ナノ粒子分散液Ｃ）

０．０００２６ｍｏｌ／Ｌ塩化金酸四水和物（キシダ化学製）水溶液３００ｍＬを撹拌しながら、０．０２９ｍｏｌ／Ｌの水素化ホウ素ナトリウム１０ｍＬを添加した。２４時間反応させて、金ナノ粒子分散液Ｃを得た。得られた金ナノ粒子分散液Ｃ中の金ナノ粒子は金ナノスフィアであり、平均粒子径は１４ｎｍであった。

【０１１１】
＜両性イオン化合物の製造、用意＞
（化合物ａ）
２－ヘキサデカノール１００部、トリエチルアミン７３部、及びトルエン３，０００部を混合して０℃に冷却した。撹拌しながら、２－クロロ－１，３，２－ジオキサホスホラン－２－オキシド７９部を滴下した。０℃で１５分間保持した後、室温に昇温して４時間撹拌した。生成した沈殿物をろ過し、溶媒を減圧留去して生成物を得た。得られた生成物をアセトニトリル２，７００部に溶解させた後、ドライアイス－アセトン浴中で冷却しながらトリエチルアミン４９１部を添加した。７０℃で４８時間撹拌後、メタノールで希釈した。カラムクロマトグラフィーにより精製して、一般式（１）で表される構造を有する化合物ａを得た。
【０１１２】
（化合物ｂ）
２－ヘキサデカノール１００部に代えて、２－ノナノール５９部を用いたこと以外は、前述の化合物ａの場合と同様にして、一般式（１）で表される構造を有する化合物ｂを得た。
【０１１３】
（化合物ｃ）
２－（ベンジルオキシ）エタノール６３部、トリエチルアミン７３部をトルエン３０００部中で混合し、０℃に冷却した。撹拌しながら、２－クロロ－１，３，２－ジオキサホスホラン－２－オキシド７９部を滴下した。１５分間０℃で保持し、室温に昇温後、４時間撹拌した。沈殿物をろ過し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をアセトニトリル２７００部に溶解させ、ドライアイス－アセトン浴中で冷却しながらトリエチルアミン４９１部を加えた。７０℃で４８時間撹拌後、メタノールで希釈した。カラムクロマトグラフィーにより精製後、生成物をメタノール２７００部に溶解させ、パラジウム／炭素（１０％）１０部を加えた。水素雰囲気下で４時間撹拌した。ろ過し、溶媒を減圧留去した。無水ジメチルホルムアミド３０００部、ノナン酸２５０部を混合し、０℃でＮ，Ｎ’－ジシクロヘキシルカルボジイミド３２６部、４－ジメチルアミノピリジン１９３部を加えた。室温に昇温し、１２時間撹拌した。メタノールで希釈し、カラムクロマトグラフィーにより精製し、一般式（１）で表される構造を有する化合物ｃを得た。
【０１１４】
（化合物ｄ）
化合物ｄとして、一般式（１）で表される構造を有するリン酸２－（メタクリロイルオキシ）エチル２－（トリメチルアンモニオ）エチル（東京化成工業製）を用意した。
【０１１５】
化合物ａ～ｄの構造、特性を表１に示す。表１中、ＸはＡ$_1$とＲ$_1$との結合部位を示し、Ｘ’はA$_1$とリン酸エステル部位との結合部位を示す。また、ＹはＡ$_2$とリン酸エステル部位との結合部位を示し、Ｙ’はA$_2$と４級アンモニウムカチオン部位との結合部位を示し、ＺはＲ$_1$とＡ$_1$との結合部位を示す。
【０１１６】

表１：両性イオン化合物a～dの構造、特性

	一般式(1)						HLB値
	R_1	R_2	R_3	R_4	A_1	A_2	
両性イオン化合物a		CH_3	CH_3	CH_3	−	Y−CH_2−CH_2−Y'	9
両性イオン化合物b		CH_3	CH_3	CH_3	−	Y−CH_2−CH_2−Y'	12
両性イオン化合物c	n-C_8H_{17}−Z	CH_3	CH_3	CH_3		Y−CH_2−CH_2−Y'	11
両性イオン化合物d		CH_3	CH_3	CH_3		Y−CH_2−CH_2−Y'	13

【０１１７】

（化合物ｅ）

化合物ｅとして、一般式（２）で表される構造を有するオクタデシルジメチル（３－スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド分子内塩（東京化成工業製）を用意した。化合物ｅの構造、特性を表２に示す。表２中、ＸはＲ５とＡ３との結合部位を示し、ＹはＡ４と４級アンモニウムカチオン部位との結合部位を示し、Ｙ’はA4とＳＯ３－との結合部位を示す。

【０１１８】

表２：両性イオン化合物eの構造、特性

	一般式(2)						HLB値
	R_5	R_6	R_7	A_3	A_4	Y^-	
両性イオン化合物e	X−$(CH_2)_{17}$−CH_3	CH_3	CH_3	−	Y−$(CH_2)_3$−Y'	SO_3^-	8

【０１１９】

＜高分子化合物の製造＞

（高分子化合物ａ）

冷却管、撹拌機、温度計、及び窒素導入管を取り付けた反応容器を用意した。この反応容器に、リン酸２－（メタクリロイルオキシ）エチル２－（トリメチルアンモニオ）エチル１７．９部、メタクリル酸オクタデシル８２．１部、アゾビスイソブチロニトリル４．１部、及びｎ－ブタノール９００部を入れた。窒素ガスで３０分間バブリングした後、６５℃で８時間加熱して重合反応を完結させた。室温まで冷却した後、減圧して溶剤を留去した。得られた残渣をメタノールに溶解し、透析膜（商品名「Ｓｐｅｃｔｒａ／Ｐｏｒ７ ＭＷＣＯ　１ｋＤａ」、スペクトラムラボラトリーズ製）を用いて透析精製した。溶媒を減圧留去した後、５０℃、０．１ｋＰａ以下で減圧乾燥して、一般式（４）で表される構

造を有する高分子化合物ａを得た。得られた高分子化合物ａ中、一般式（７）で表されるユニットの含有量は、全ユニットを基準として、７９モル％であることを確認した。

【０１２０】

（高分子化合物ｂ）

メタクリル酸オクタデシル８２．１部に代えて、メタクリル酸エチル２７．７部を用いたこと以外は、前述の高分子化合物ａの場合と同様にして、一般式（４）で表される構造を有する高分子化合物ｂを得た。

【０１２１】

（高分子化合物ｃ）

リン酸２－（メタクリロイルオキシ）エチル２－（トリメチルアンモニオ）エチルの量を８９．５部にするとともに、メタクリル酸オクタデシル８２．１部に代えて、メタクリル酸ブチル８．６部を用いた。さらに、ｎ－ブタノール９００部に代えて、２，２，２－トリフルオロエタノール９００部を用いた。これらのこと以外は、前述の高分子化合物ａの場合と同様にして、一般式（４）で表される構造を有する高分子化合物ｃを得た。

【０１２２】

（高分子化合物ｄ）

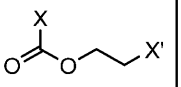
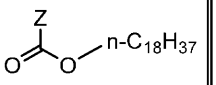
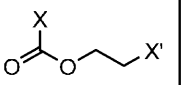
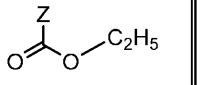
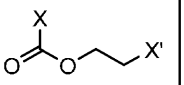
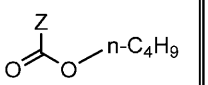
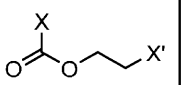
リン酸２－（メタクリロイルオキシ）エチル２－（トリメチルアンモニオ）エチル１７．９部及びメタクリル酸オクタデシル８２．１部に代えて、リン酸２－（メタクリロイルオキシ）エチル２－（トリメチルアンモニオ）エチル８９．５部を用いた。さらに、ｎ－ブタノール９００部に代えて、２，２，２－トリフルオロエタノール９００部を用いた。これらのこと以外は、前述の高分子化合物ａの場合と同様にして、一般式（４）で表される構造を有する高分子化合物ｄを得た。

【０１２３】

高分子化合物ａ～ｄの構造、特性を表３に示す。表３中、ＸはＡ$_6$と高分子主鎖との結合部位を示し、Ｘ’はA$_6$とリン酸エステル部位との結合部位を示す。また、ＹはＡ$_9$とリン酸エステル部位との結合部位を示し、Ｙ’はA$_9$と４級アンモニウムカチオン部位との結合部位を示し、ＺはＲ$_{26}$と高分子主鎖との結合部位を示す。

【０１２４】

表3：高分子化合物a～dの構造、特性

	一般式(4)					一般式(7)		組成比（モル比）一般式(4)：一般式(7)
	R_{12}	R_{13}	R_{14}	A_6	A_7	R_{25}	R_{26}	
高分子化合物a	CH_3	CH_3	CH_3		Y-CH_2-CH_2-Y'	CH_3		21：79
高分子化合物b	CH_3	CH_3	CH_3		Y-CH_2-CH_2-Y'	CH_3		20：80
高分子化合物c	CH_3	CH_3	CH_3		Y-CH_2-CH_2-Y'	CH_3		80：20
高分子化合物d	CH_3	CH_3	CH_3		Y-CH_2-CH_2-Y'	－	－	100：0

【０１２５】

（高分子化合物ｅ）

リン酸２－（メタクリロイルオキシ）エチル２－（トリメチルアンモニオ）エチル１７．９部に代えて、３－［［２－（メタクリロイルオキシ）エチル］ジメチルアンモニオ］プロパン－１－スルホン酸４２．３部を用いた。また、メタクリル酸オクタデシル８２．１部に代えて、メタクリル酸ヘキシル２５．８部を用いた。さらに、ｎ－ブタノール９００部に代えて、２，２，２－トリフルオロエタノール９００部を用いた。これらのこと以外は、前述の高分子化合物ａの場合と同様にして、一般式（５）で表される構造を有する高分子化合物ｅを得た。

【０１２６】

（高分子化合物ｆ）

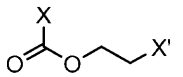
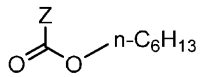
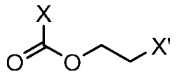
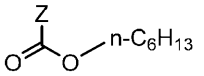
リン酸２－（メタクリロイルオキシ）エチル２－（トリメチルアンモニオ）エチル１７．９部に代えて、２－［［２－（メタクリロイルオキシ）エチル］ジメチルアンモニオ］酢酸３２．６部を用いた。また、メタクリル酸オクタデシル８２．１部に代えて、メタクリル酸ヘキシル２５．８部を用いた。さらに、ｎ－ブタノール９００部に代えて、２，２，２－トリフルオロエタノール９００部を用いた。これらのこと以外は、前述の高分子化合物ａの場合と同様にして、一般式（５）で表される構造を有する高分子化合物ｆを得た。

【０１２７】

高分子化合物ｅ、ｆの構造、特性を表４に示す。表４中、ＸはＡ$_8$と高分子主鎖との結合部位を示し、Ｘ’はA$_8$と４級アンモニウムカチオン部位との結合部位を示す。ＹはＡ$_9$と４級アンモニウムカチオン部位との結合部位を示し、Ｙ’はA$_9$とＳＯ$_3^-$あるいはＣＯ$_2^-$との結合部位を示し、ＺはＲ$_{26}$と高分子主鎖との結合部位を示す。

【０１２８】

表4：高分子化合物e、fの構造、特性

	一般式(5)					一般式(7)		組成比（モル比）一般式(5)：一般式(7)
	R_{15}	R_{16}	A_8	A_9	Y^-	R_{25}	R_{26}	
高分子化合物e	CH_3	CH_3		Y–$(CH_2)_3$–Y’	SO_3^-	CH_3		50：50
高分子化合物f	CH_3	CH_3		Y–CH_2–Y’	COO^-	CH_3		50：50

【０１２９】

＜金ナノ粒子含有組成物分散液の製造＞

（両性イオン化合物の水溶液の調製）

撹拌機及び温度計を備えた容器に、各両性イオン化合物５部及びイオン交換水９５部を入れて８０℃に昇温し、そのまま５分間加熱した。両性イオン化合物が完全に溶解したことを確認した後、室温まで冷却し、両性イオン化合物ａ～ｅの水溶液をそれぞれ得た。

【０１３０】

（高分子化合物の水溶液の調製）

撹拌機及び温度計を備えた容器に、各高分子化合物５部及びイオン交換水９５部を入れて８０℃に昇温し、そのまま５分間加熱した。高分子化合物が完全に溶解したことを確認した後、室温まで冷却し、高分子化合物ａ～ｆの水溶液をそれぞれ得た。

【０１３１】

（金ナノ粒子含有組成物分散液１）

金ナノ粒子分散液Ａ１００部及び両性イオン化合物ａの水溶液４．２部を混合した後、３時間撹拌して、金ナノ粒子含有組成物分散液１を得た。

【０１３２】
（金ナノ粒子含有組成物分散液２～２０）
表５－１及び５－２に示す配合としたこと以外は、前述の金ナノ粒子含有組成物分散液１の場合と同様にして、金ナノ粒子含有組成物分散液２～２０を得た。
【０１３３】
表５－１：金ナノ粒子含有組成物分散液の組成、特性

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
金ナノ粒子含有組成物分散液		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
金ナノ粒子分散液	A	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	B											
	C											
両性イオン化合物の水溶液	a	4.2	1	0.4	0.2							
	b					1						
	c						1					
	d											
	e							1				
高分子化合物の水溶液	a								4.2	1	0.4	0.2
	b											
	c											
	d											
	e											
	f											
金ナノ粒子の含有量(%)		0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
両性イオン化合物の含有量(%)		0.2	0.05	0.02	0.01	0.05	0.05	0.05				
高分子化合物の含有量(%)									0.2	0.05	0.02	0.01

【０１３４】

表５－２：分散液の組成、特性

		実施例							比較例	
		12	13	14	15	16	17	18	1	2
金ナノ粒子含有組成物分散液		12	13	14	15	16	17	18	19	20
金ナノ粒子分散液	A	100	100	100	100	100			100	100
	B						100			
	C							100		
両性イオン化合物の水溶液	a									
	b									
	c									
	d									1
	e									
高分子化合物の水溶液	a						1	1		
	b	1								
	c		1							
	d			1						
	e				1					
	f					1				
金ナノ粒子の含有量(%)		0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
両性イオン化合物の含有量(%)										0.05
高分子化合物の含有量(%)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05		

【０１３５】

＜評価＞

実施例１～１８及び比較例１、２で製造した金ナノ粒子含有組成物分散液１～２０について、以下に示すように保存安定性を評価した。

【０１３６】

（保存安定性）

容量１８０ｍＬのガラス製の密閉容器に金ナノ粒子含有組成物分散液１００ｇを入れ、密閉して、温度８０℃のオーブンに入れて４日間保存した。保存前及び保存後の金ナノ粒子含有組成物分散液１～２０のそれぞれの吸収スペクトルを以下に示す測定条件にしたがって測定するとともに、下記式（Ｘ）から吸収強度維持率を算出した。そして、以下に示す評価基準にしたがって保存安定性を評価した。結果を表６に示す。

吸収強度維持率（％）＝（Ａ$_2$／Ａ$_1$）×１００　・・・（Ｘ）
Ａ$_1$：保存前の金ナノ粒子含有組成物分散液の最大吸収波長における吸収強度
Ａ$_2$：保存後の金ナノ粒子含有組成物分散液の最大吸収波長における吸収強度

【０１３７】
［吸収スペクトルの測定条件］
測定装置：紫外可視近赤外分光光度計（商品名「Ｖ－６７０」、日本分光製）
波長範囲：４００～１，８００ｎｍ

【０１３８】
［評価基準］
Ａ：吸収強度維持率が７０％以上であった。
Ｂ：吸収強度維持率が５０％以上７０％未満であった。
Ｃ：吸収強度維持率が１０％以上５０％未満であった。
Ｄ：吸収強度維持率が１０％未満であった。

【０１３９】
表6:評価

		金ナノ粒子含有組成物分散液	保存安定性
実施例	1	1	A
	2	2	A
	3	3	B
	4	4	C
	5	5	A
	6	6	A
	7	7	A
	8	8	A
	9	9	A
	10	10	A
	11	11	C
	12	12	A
	13	13	A
	14	14	C
	15	15	A
	16	16	B
	17	17	A
	18	18	A
比較例	1	19	D
	2	20	D

【０１４０】
［実施例１９］
＜トナーの製造＞

（飽和ポリエステル１分散液）
以下に示す材料を十分に混合し、飽和ポリエステル１分散液を得た。
・飽和ポリエステル１（エチレンオキサイド変性ビスフェノールＡとテレフタル酸との重縮合物、ガラス転移温度：６０℃、重量平均分子量：２９，０００、数平均分子量：６，０００）：２０部
・トルエン：８０部
【０１４１】
（トナー１）
金ナノ粒子含有組成物分散液１　１０４部を減圧留去し、飽和ポリエステル１分散液４１６部を加えた。マグネチックスターラーを使用してよく撹拌し、ヘプタン（キシダ化学製）に滴下して再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過して回収し、金ナノ粒子と飽和ポリエステルの混合物を粉末状態で得た。得られた混合物１００部にエステルワックス（ＤＳＣ測定における最大吸熱ピークのピーク温度＝７０℃、Ｍｎ＝７０４）５部を加え、混合機（商品名「ＦＭミキサ」、日本コークス工業製）を使用して十分に混合した。その後、温度１５０℃に設定した二軸混錬機（商品名「ＰＣＭ－３０型」、池貝社製）を使用して溶融混練し、混練物を得た。得られた混練物を水冷した金属ベルト上にシート状に展延して冷却後、ハンマーミルにて１ｍｍ以下に粗粉砕し、粗砕物を得た。得られた粗砕物を機械式粉砕機（商品名「Ｔ－２５０」、フロイント・ターボ製）を使用して微粉砕した後、回転型分級機（商品名「２００ＴＳＰ」、ホソカワミクロン製）を使用して分級し、トナー粒子１を得た。
【０１４２】
得られたトナー粒子１　１００部、及びヘキサメチルジシラザンで表面処理された疎水性シリカ微粉体（一次粒子の個数平均粒径：７ｎｍ）１部を混合機（商品名「ＦＭミキサ」、日本コークス工業製）を使用して混合して、トナー１を得た。
【０１４３】
［実施例２０］
（トナー２）
金ナノ粒子含有組成物分散液１に代えて、金ナノ粒子含有組成物分散液８を用いたこと以外は、前述のトナー１の場合と同様にしてトナー２を得た。
【０１４４】
［比較例３］
（トナー３）
金ナノ粒子含有組成物分散液１に代えて、金ナノ粒子含有組成物分散液１９を用いたこと以外は、前述のトナー１の場合と同様にしてトナー３を得た。
【０１４５】
＜評価＞
実施例１９、２０、及び比較例３で製造したトナー１～３について、以下に示すように光吸収性を評価した。
【０１４６】
（熱定着膜の作製）
厚さ１ｃｍ、直径５ｃｍのＳＵＳ板３枚をホットプレート上で１００℃に加熱した。加熱機構を備えたプレス機を用意し、加熱したＳＵＳ板のうちの１枚を、１００℃に加熱したプレス機の熱板上に載せた。５ｃｍ×５ｃｍの白色ＰＥＴフィルム（東レ製）をＳＵＳ板上に載せるとともに、ＰＥＴフィルムの中央部にトナー１～３　２ｍｇをそれぞれ載せた。残りの２枚目のＳＵＳ板をさらに載せ、３０ＭＰａで３０秒間プレスした。２枚目のＳＵＳ板とＰＥＴフィルムをはがし、プレス機とホットプレートの温度を８０℃に低下させた。１枚目のＳＵＳ板上にトナーが加熱定着されたＰＥＴフィルムを再び載せ、その上に離型剤（ダイキン製）を塗布した３枚目のＳＵＳ板を載せた。３０ＭＰａで３０秒間プレスして表面を平滑化し、熱定着膜１～３を各５枚ずつ作製した。
【０１４７】

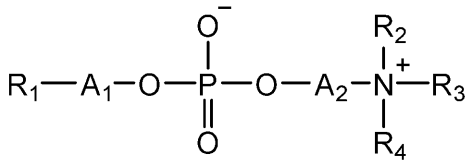
（近赤外領域における光吸収性）
トナー中における金ナノ粒子の分散性を、近赤外領域における光吸収性によって評価した。作製した熱定着膜１～３について、紫外可視近赤外分光光度計（商品名「ＭＶ－３３００」、日本分光製）を使用して、波長９００ｎｍ以上１８００ｎｍ以下の範囲の分光分析測定を行った。ブランクとして白色ＰＥＴフィルム単体の分光分析測定の値を使用し、熱定着膜の反射率の最大値（％）を算出した。そして、１００から反射率の最大値を差し引いた値を光吸収率（％）とした。５枚の平均値を光吸収率として採用し、以下に示す評価基準にしたがって光吸収性を評価した。結果を表７に示す。
［評価基準］
Ａ：光吸収率が１５％以上であった。
Ｂ：光吸収率が１０％以上１５％未満であった。
Ｃ：光吸収率が１０％未満であった。

【０１４８】

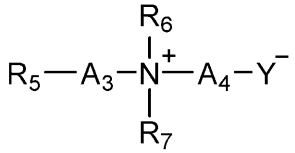
表7:評価

		トナー	近赤外領域における光吸収性
実施例	19	1	B
	20	2	A
比較例	3	3	C

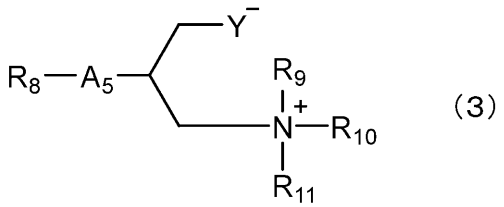
【０１４９】
本実施形態の開示は、以下の構成を含む。
（構成１）金ナノ粒子と、そのＨＬＢ値が１２以下である、下記一般式（１）～（３）のいずれかで表される構造を有する化合物と、を含有することを特徴とする金ナノ粒子含有組成物。



（1）



（2）



（3）

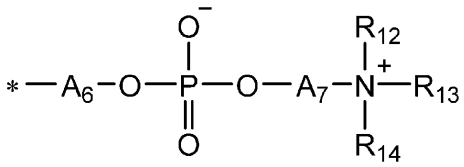
（前記一般式（１）～（３）中、Ｒ１、Ｒ５、及びＲ８は、それぞれ独立に有機基を表し、Ｒ２～Ｒ４、Ｒ６、Ｒ７、及びＲ９～Ｒ１１は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、Ａ１～Ａ５は、それぞれ独立に連結基を表し、Ｙ－はＣＯＯ－又はＳＯ３－を

表す）

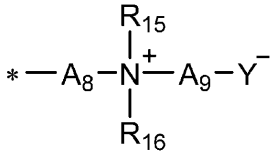
（構成２）前記化合物の少なくとも一部が、前記金ナノ粒子の表面に配位している構成１に記載の金ナノ粒子含有組成物。

（構成３）前記金ナノ粒子が、金ナノロッドである構成１又は２に記載の金ナノ粒子含有組成物。

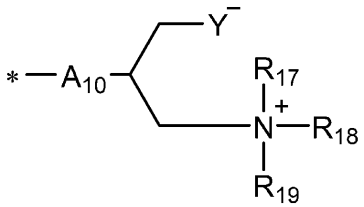
（構成４）金ナノ粒子と、下記一般式（４）～（６）のいずれかで表される構造を有する高分子化合物と、を含有することを特徴とする金ナノ粒子含有組成物。



（４）



（５）

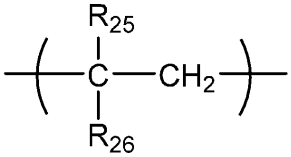


（６）

（前記一般式（４）～（６）中、Ｒ１２～Ｒ１９は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、Ａ６～Ａ１０は、それぞれ独立に連結基を表し、Ｙ－はＣＯＯ－又はＳＯ３－を表し、＊は高分子主鎖への結合箇所を表す）

（構成５）前記高分子化合物の少なくとも一部が、前記金ナノ粒子の表面に配位している構成４に記載の金ナノ粒子含有組成物。

（構成６）前記高分子化合物が、下記一般式（７）で表されるユニットを含む高分子主鎖を有する構成４又は５に記載の金ナノ粒子含有組成物。



（７）

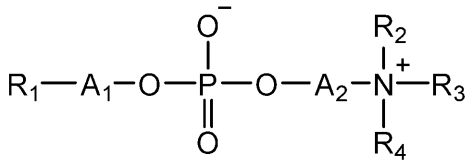
（前記一般式（７）中、Ｒ２５は、水素原子又はアルキル基を表し、Ｒ２６は、アルキル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、アルコキシ基、又はアリール基を表す）

（構成７）

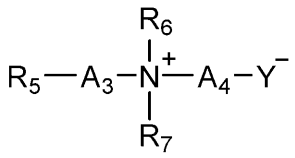
前記金ナノ粒子が、金ナノロッドである構成４乃至６のいずれか１項に記載の金ナノ粒子含有組成物。

（構成８）分散媒体と、前記分散媒体中に分散した金ナノ粒子含有組成物と、を含有する金ナノ粒子含有組成物分散液であって、

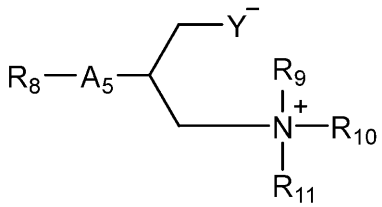
前記金ナノ粒子含有組成物が、金ナノ粒子と、そのＨＬＢ値が１２以下である、下記一般式（１）～（３）のいずれかで表される構造を有する化合物と、を含有することを特徴とする金ナノ粒子含有組成物分散液。



（１）



（２）

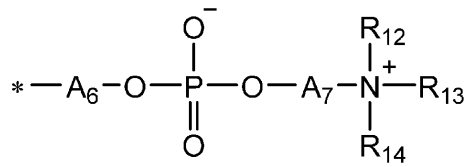


（３）

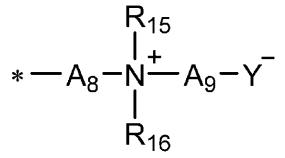
（前記一般式（１）～（３）中、Ｒ１、Ｒ５、及びＲ８は、それぞれ独立に有機基を表し、Ｒ２～Ｒ４、Ｒ６、Ｒ７、及びＲ９～Ｒ１１は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、Ａ１～Ａ５は、それぞれ独立に連結基を表し、Ｙ－はＣＯＯ－又はＳＯ３－を表す）

（構成９）分散媒体と、前記分散媒体中に分散した金ナノ粒子含有組成物と、を含有する金ナノ粒子含有組成物分散液であって、

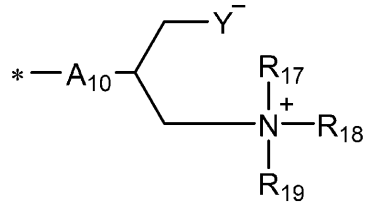
前記金ナノ粒子含有組成物が、金ナノ粒子と、下記一般式（４）～（６）のいずれかで表される構造を有する高分子化合物と、を含有することを特徴とする金ナノ粒子含有組成物分散液。



（４）



（５）



（６）

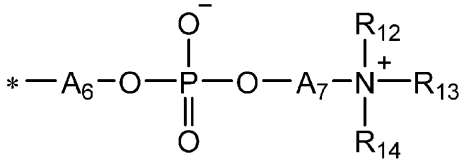
（前記一般式（４）～（６）中、Ｒ１２～Ｒ１９は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、Ａ６～Ａ１０は、それぞれ独立に連結基を表し、Ｙ－はＣＯＯ－又はＳＯ３－を表し、＊は高分子主鎖への結合箇所を表す）

（構成１０）構成８又は９に記載の金ナノ粒子含有組成物分散液を含有することを特徴

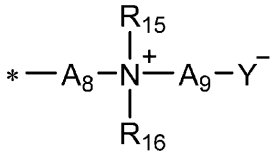
とするインク。

（構成１１）結着樹脂と、金ナノ粒子含有組成物と、を含有するトナーであって、

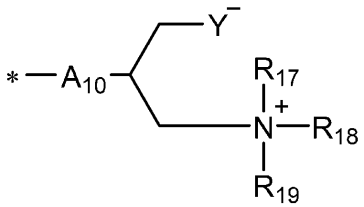
前記金ナノ粒子含有組成物が、金ナノ粒子と、そのＨＬＢ値が１２以下である、下記一般式（１）～（３）のいずれかで表される構造を有する化合物と、を含有することを特徴とするトナー。



（４）



（５）

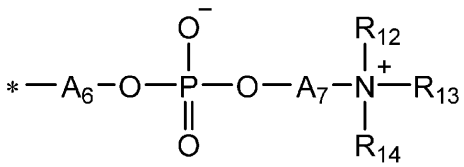


（６）

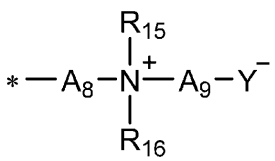
（前記一般式（１）～（３）中、Ｒ１、Ｒ５、及びＲ８は、それぞれ独立に有機基を表し、Ｒ２～Ｒ４、Ｒ６、Ｒ７、及びＲ９～Ｒ１１は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、Ａ１～Ａ５は、それぞれ独立に連結基を表し、Ｙ－はＣＯＯ－又はＳＯ３－を表す）

（構成１２）結着樹脂と、金ナノ粒子含有組成物と、を含有するトナーであって、

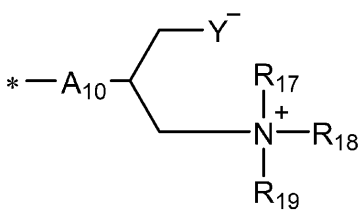
前記金ナノ粒子含有組成物が、金ナノ粒子と、下記一般式（４）～（６）のいずれかで表される構造を有する高分子化合物と、を含有することを特徴とするトナー。



（４）



（５）



（６）

（前記一般式（４）～（６）中、Ｒ１２～Ｒ１９は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、Ａ６～Ａ１０は、それぞれ独立に連結基を表し、Ｙ－はＣＯＯ－又はＳＯ３－

を表し、＊は高分子主鎖への結合箇所を表す）

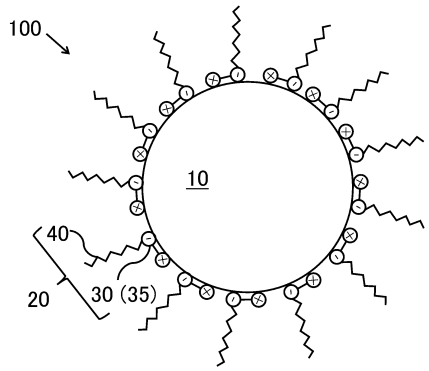
【符号の説明】

【０１５０】

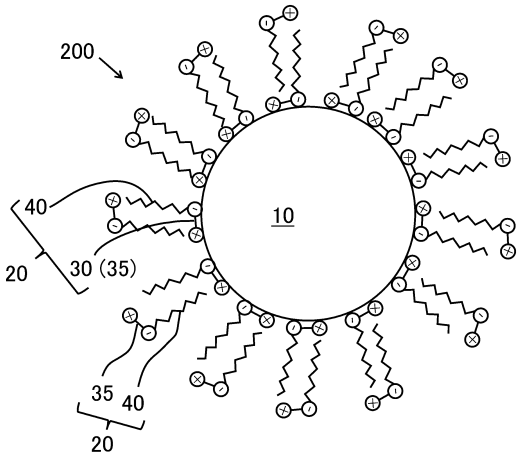
１０：金ナノ粒子
２０：両性イオン化合物
３０：結合部
３５：親水部
４０：疎水部
４５：高分子主鎖
５０：高分子化合物
１００、２００、３００、４００：金ナノ粒子含有組成物

【図面】

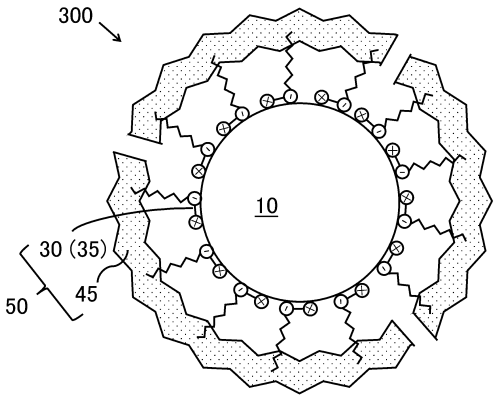
【図１】



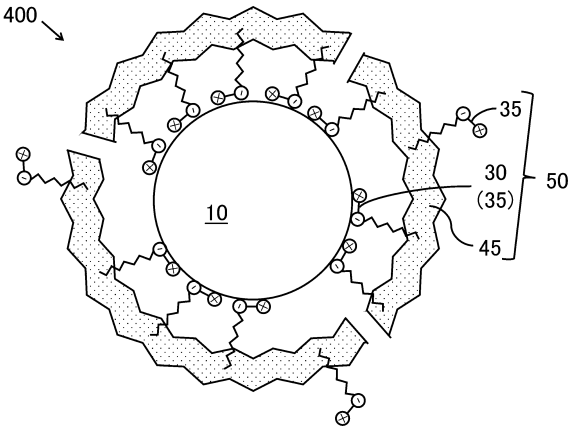
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(51)国際特許分類		FＩ		テーマコード（参考）
Ｂ２２Ｆ	*1/054(2022.01)*	Ｂ２２Ｆ	1/054	
Ｃ０９Ｃ	*1/62 (2006.01)*	Ｃ０９Ｃ	1/62	
Ｃ０９Ｄ	*17/00 (2006.01)*	Ｃ０９Ｄ	17/00	

Ｆターム（参考） 2H500 AA06 AA14 BA24 CB08
4J037 AA04 CB16 DD05 EE03 EE43 FF11 FF23
4K018 BA01 BB05 BC29 BD04 KA32