

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年12月7日(07.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/209224 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 7/00 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)
B29C 59/02 (2006.01) G03G 9/09 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/020373

(22) 国際出願日: 2017年5月31日(31.05.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-109631 2016年5月31日(31.05.2016) JP
特願 2016-136489 2016年7月11日(11.07.2016) JP
特願 2016-223667 2016年11月16日(16.11.2016) JP

(71) 出願人: 国立大学法人千葉大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION

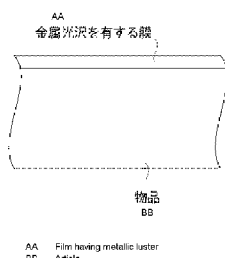
CHIBA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒2638522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 Chiba (JP).

(72) 発明者: 星野 勝義 (HOSHINO Katsuyoshi); 〒2638522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人千葉大学 大学院融合科学研究科内 Chiba (JP). 水戸川 輝大(MITOGAWA Terumasa); 〒2638522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人千葉大学 大学院融合科学研究科内 Chiba (JP). 宮本克真(MIYAMOTO Katsuma); 〒2638522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人千葉大学 大学院融合科学研究科内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 高橋 昌義 (TAKAHASHI Masayoshi); 〒2600013 千葉県千葉市中央区中央3-13-7 コスモ千葉中央ビル401 Chiba (JP).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ARTICLE HAVING METALLIC LUSTER, AND TONER FOR METALLIC LUSTER COLORS AND PRINTING METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: 金属光沢を備えた物品を製造する方法、並びに、これを用いる金属光沢色用トナー及び印刷方法。



(57) Abstract: Provided are: a novel method for producing an article having metallic luster, wherein a solvent is not used when an article having metallic luster is formed; and a toner for metallic luster colors and a printing method, each of which uses this method. One embodiment of the present invention is a method for producing an article having metallic luster by applying a pressure to a thiophene polymer. In this case, it is preferable that the thiophene polymer is obtained by electropolymerization or chemical polymerization. Another embodiment of the present invention is a toner for metallic luster colors, which contains a thiophene polymer. Another embodiment of the present invention is a printing method, wherein a toner for metallic luster colors, which contains a thiophene polymer, is arranged on an article and the toner for metallic luster colors is fixed thereon by applying a pressure to the toner for metallic luster colors.

(57) 要約: 金属光沢を有する物品を形成する際に溶媒を用いない新規な金属光沢を備えた物品を製造する方法、並びに、これを用いる金属光沢色用トナー及び印刷方法を提供する。そのため、本発明の一観点は、チオフェン重合体を加圧することによって金属光沢を備えた物品を製造する方法である。また、この場合において、チオフェン重合体は、電解重合又は化学重合によって形成されたものであることが好ましい。また、本発明の他の一観点は、チオフェン重合体を含む金属光沢色用トナーである。また、本発明の他の一観点は、チオフェン重合体を含む金属光沢色用トナーを物品の上に配置し、当該金属光沢色用トナーを加圧することで定着させる印刷方法である。

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

金属光沢を備えた物品を製造する方法、並びに、これを用いる金属光沢色用トナー及び印刷方法。

技術分野

[0001] 本発明は、金属光沢を備えた物品を製造する方法、並びに、これを用いる金属光沢色用トナー及び印刷方法に関する。

背景技術

[0002] 金属は一般に硬く、家電や自動車等、機械的強度が必要な部品に使用されているだけでなく、金属光沢を有するため質感に優れ、家具や雑貨等、日常生活のありとあらゆる物品において使用されている。特に金は、高級感を出すことができ人気が高い。しかしながら、金属は材料そのものが高価であるだけでなく加工も容易ではなく、高価になってしまうといった課題がある。

[0003] 上記の課題を解決するための手段として、例えば、高分子やガラスといった物品の表面に金属の薄膜を被覆する金属めっき方法や、微粒子又はフレーク状の金属を添加した塗料を物品の表面に塗布する方法等の表面処理技術がある。この技術を用いると、高分子化合物で物品を製造する一方、その表面に金属薄膜又は金属を含む塗料を被覆することで、安価に金属光沢を有する物品を製造することができるといった効果がある。

[0004] しかしながら、上記金属めっき方法は、表面処理を行うことができる材質に制限が少なからずある。また上記表面技術は結局のところ金属を使用するものであり、物品全部を金属で使用する場合よりは少なくても済むが結局高価になってしまう。特に、上記金属を添加した塗料は塗料中のポリマーバインダーと金属との比重の違いにより、金属粒子が沈降し、塗膜にしたときに斑が生じやすくなってしまうといった課題もある。

[0005] そこで、金属以外の物質を用いて金属光沢を示す物質が存在すれば、上記課題を解決することができると考えられており、金属光沢を示す非金属物質

に関する技術として、例えば下記特許文献 1 に記載の技術がある。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 特許文献1：WO 2 0 1 4 / 0 2 3 1 4 0 5 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記特許文献 1 に記載の技術は、溶媒に溶解して物品上に均一に塗布することによって金属光沢を出すものであって、溶媒による溶解が必要となっている。すなわち、溶媒を用いずとも金属光沢を出すことができれば応用の範囲は更に広がる。

[0008] そこで、本発明は上記課題を鑑み、金属光沢を有する物品を形成する際に溶媒を用いない新規な金属光沢を備えた物品を製造する方法、並びに、これを用いる金属光沢色用トナー及び印刷方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決する本発明の一観点に係る金属光沢を有する物品を製造する方法は、チオフェン重合体を加圧するものである。

[0010] またこの観点において、チオフェン重合体は、化学重合又は電解重合によって形成されたものであることが好ましい。

[0011] また、本発明の他の一観点に係る金属光沢色用トナーは、チオフェン重合体を含むものである。

[0012] また、本発明の他の一観点に係る印刷方法は、チオフェン重合体を含む金属光沢色用トナーを紙の上に配置し、当該金属光沢色用トナーを加圧することで定着させるものである。

発明の効果

[0013] 以上、本発明により、金属光沢を有する物品を形成する際に溶媒を用いない新規な金属光沢を有する物品を製造する方法、並びに、これを用いる金属光沢色用トナー及び印刷方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]実施形態 1 に係る金属光沢を有する物品の概略を示す図である。
- [図2]実施形態 1 に係る金属光沢を有する物品の他の一例の概略を示す図である。
- [図3]実施形態 1 に係る金属光沢膜を有する物品の製造工程のイメージを示す図である。
- [図4]実施形態 1 に係る金属光沢を有する物品の製造工程のイメージを示す図である。
- [図5]応用例に係るトナー粒子のイメージを示す図である。
- [図6]応用例に係るトナー粒子を用いて印刷する場合のイメージを示す図である。
- [図7]実施例にて作製した金属光沢を有する物品の写真図である。
- [図8]実施例にて作製した金属光沢を有する物品の写真図である。
- [図9]実施例にて作製した金属光沢を有する物品の写真図である。
- [図10]実施例にて作製した金属光沢を有する物品の写真図である。
- [図11]実施例にて作製した金属光沢を有する物品の写真図である。
- [図12]実施例にて作製した金属光沢を有する物品の写真図である。
- [図13]実施例にて作製した金属光沢を有する物品の写真図である。
- [図14]実施例にて作成した金属光沢を有する物品の正反射スペクトルを示す図である。
- [図15]プレス時に加えた圧力と最大反射率の関係を示すグラフである。
- [図16]レーザー顕微鏡による 3 D 画像と算術平均粗さ R_a を示す図である。
- [図17]レーザー顕微鏡による 3 D 画像と算術平均粗さ R_a を示す図である。
- [図18]レーザー顕微鏡による 3 D 画像と算術平均粗さ R_a を示す図である。
- [図19]レーザー顕微鏡による 3 D 画像と算術平均粗さ R_a を示す図である。
- [図20]レーザー顕微鏡による 3 D 画像と算術平均粗さ R_a を示す図である。
- [図21]レーザー顕微鏡による 3 D 画像と算術平均粗さ R_a を示す図である。
- [図22]レーザー顕微鏡による 3 D 画像と算術平均粗さ R_a を示す図である。

[図23]プレス時に加えた圧力と R_a の関係を示す図である。

[図24]チオフェンオリゴマーの粉末及びラビングにより作製した金属光沢を有する膜の写真図である。

[図25]ラビングにより作製した膜の正反射スペクトルの測定結果を示す図である。

[図26]ラビングにより作製した膜の測色の結果を示す図である。

[図27]ラビングにより作製した膜のX線開設スペクトル測定の結果を示す図である。

[図28]エッジオンラメラとフェイスオンラメラの構造のイメージを示す図である。

[図29]実施形態3に係る物品の概略を示す図である。

[図30]実施形態3に係る物品の他の形状の一例を示す図である。

[図31]ニトロメタン溶液から作製された膜を示す図である。

[図32]GBL溶液から作製された膜を示す図である。

[図33]ニトロメタン溶液から作製された膜の正反射スペクトルを示す図である。

[図34]GBL溶液から作製された膜の正反射スペクトルを示す図である。

[図35]ニトロメタン溶液から作製された膜の色度図である。

[図36]GBL溶液から作製された膜の色度図である。

[図37]ニトロメタン溶液から作製された膜と金蒸着膜との差を示す図である。

[図38]GBL溶液から作製された膜と金蒸着膜との差を示す図である。

[図39]ニトロメタン溶液から作製された膜と金蒸着膜との色差を示す図である。

[図40]GBL溶液から作製された膜と金蒸着膜との色差を示す図である。

[図41]実施例に係る立体的形状とした物品の写真図である。

[図42]実施例にて作製した金色調膜の写真図である。

[図43]実施例にて作製した金色調膜の全反射スペクトルを示す図である。

[図44]実施例にて作製した金色調膜の全反射スペクトルを示す図である。

[図45]実施例にて作製した金色調膜の全反射スペクトルを示す図である。

[図46]実施例にて作製した金色調膜の測色データの絶対値を示す図である。

[図47]実施例にて作製した金色調膜の測色データの絶対値を示す図である。

[図48]実施例にて作製した金色調膜の測色データの絶対値を示す図である。

[図49]金蒸着膜と実施例の金色調膜との色差を示す図である。

[図50]金蒸着膜と実施例の金色調膜との色差を示す図である。

[図51]金蒸着膜と実施例の金色調膜との色差を示す図である。

[図52]樹脂なしの金色調膜と実施例の金色調膜との色差を示す図である。

[図53]樹脂なしの金色調膜と実施例の金色調膜との色差を示す図である。

[図54]樹脂なしの金色調膜と実施例の金色調膜との色差を示す図である。

[図55]実施例にて作製した金色調膜の写真図である。

[図56]実施例にて作製した金色調膜の全反射スペクトルを示す図である。

[図57]実施例にて作製した金色調膜の測色データの絶対値を示す図である。

[図58]金蒸着膜と実施例の金色調膜との色差を示す図である。

[図59]樹脂なしの金色調膜と実施例の金色調膜との色差を示す図である。

[図60]X線回折スペクトルを示す図である。

[図61]P E S表面及びP M M A裏面のワイドスキャンX P Sスペクトルである。

[図62]P E S表面及びP M M A裏面のS 2 p領域のX P Sスペクトルである。

[図63]P E S表面及びP M M A裏面のC 1 2 p領域のX P Sスペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下、本発明の実施形態について、図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は多くの異なる形態による実施が可能であり、以下に示す実施形態、実施例の例示に限定されるものではない。

[0016] (実施形態1)

(金属光沢を有する膜が形成された物品)

図1は、本実施形態に係るチオフェン重合体を含む金属光沢を有する膜が形成されてなる物品（以下「金属光沢を有する物品」という。）の断面の概略図である。

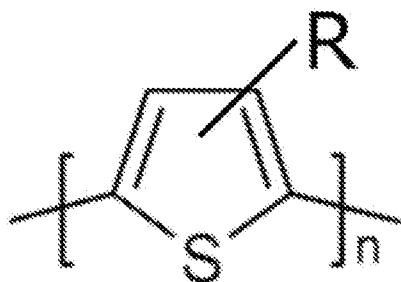
[0017] ここで本実施形態に係る物品としては、金属光沢を有する限りにおいて特に限定されるものではなく、家電や自動車等の電子機械部品だけでなく、家具や玩具等の日常生活において用いる雑貨、衣類、紙製品等、ありとあらゆるものを挙げることができるが、表面が平坦なものであることは均等に圧力を加えやすくする観点から好ましい一例である。本図の例では紙の例を示している。また、後述の記載にもあるように、物品の全体そのものが金属光沢を有する物品であってもよい。

[0018] また本実施形態において金属光沢を有する膜の厚さとしては、金属光沢を発揮することができる限りにおいて限定されるわけではないが、 $0.1\mu\text{m}$ 以上あれば金属光沢を有する膜とすることができ、より好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $0.6\mu\text{m}$ 以上あればより十分な金属光沢を有する膜となる。

[0019] また、本実施形態に係る金属光沢を有する膜は、チオフェン重合体を含む。

[0020] 本実施形態において「チオフェン重合体」は、二以上のチオフェンが互いに結合して重合したものをいい、下記一般式で示される化合物である。

[化1]

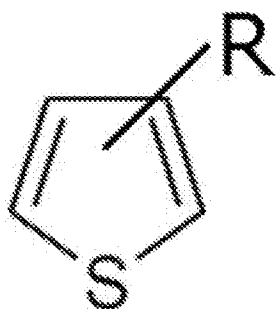


[0021] 上記式において、Rは置換基であり、膜に金属光沢を付与できる限りにおいて限定されるわけではないが、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、ヒ

ドロキシル基、ヒドロシアルキル基、アリール基、シアノ基、又は、ハロゲンのいずれかであることが好ましい。また、Rは一つのチオフエン環に一つであっても、二つであってもよい。また、本実施形態に係るチオフエン重合体において、各チオフエンの上記Rは同じであっても異なってもよい。

[0022] なお「チオフエン」は、上記の記載からも明らかなように、硫黄を含む複素環式化合物であって、下記一般式で示される化合物である。式中Rの定義は上記と同様である。

[化2]



[0023] なお、上記式中Rがアルコキシ基である場合、限定されるわけではないが、炭素数は1以上8以下であることが好ましく、より具体的には、3-メトキシチオフエン、3,4-ジメトキシチオフエン、3-エトキシチオフエン、3,4-ジエトキシチオフエン、3-プロポキシチオフエン、3-ブトキシチオフエン、3-ヒドロキシチオフエン、3,4-エチレンジオキシチオフエン、3,4-プロピレンジオキシチオフエン等を例示することができる。

[0024] また、上記式中Rがアルキル基である場合、限定されるわけではないが、炭素数は1以上12以下であることが好ましく、より具体的には、3-メチルチオフエン、3,4-ジメチルチオフエン、3-エチルチオフエン、3,4-ジエチルチオフエン、3-ブチルチオフエン、3-ヘキシルチオフエン、3-ヘプチルチオフエン、3-オクチルチオフエン、3-ノニルチオフエン、3-デシルチオフエン、3-ウンデシルチオフエン、3-ドデシルチオフエン、3-ブromo-4-メチルチオフエン等を例示することができる。

[0025] また、上記式中Rがアミノ基である場合、3-アミノチオフェン、3,4-ジアミノチオフェン、3-メチルアミノチオフェン、3-ジメチルアミノチオフェン、3-チオフェンカルボキシアミド、4-(チオフェン-3-イル)アニリン等を例示することができる。

[0026] また本実施形態において、「チオフェン重合体」の分子量としては、金属光沢を有するものとすることができ、膜として形成できるものである限りにおいて限定されるわけではないが、GPC測定法により求められる重量平均分子量の分布のピークが200以上30000以下の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは500以上10000以下の範囲内である。

[0027] また、本実施形態に係る金属光沢を有する物品は、上記のとおり、物品表面に金属光沢を有する膜が形成されているのではなく金属光沢を有するチオフェン重合体を含む物品で構成することも可能である。製造方法については別途後述するが、チオフェン重合体を所望の物品の形状そのものとなるよう成型し、金属光沢を持たせたものであっても良い。この例として、例えばタブレット形の物品の例を図2に示しておく。

[0028] (金属光沢を有する物品を製造する方法)

本実施形態におけるチオフェン重合体からなる金属光沢を有する物品を製造する方法（以下「本方法」ともいう。）は、物品上にチオフェン重合体の粉末を配置し、チオフェン重合体を加圧するものである。

[0029] またこの観点において、チオフェン重合体は、化学重合又は電解重合によって形成されたものであることが好ましい。

[0030] (化学重合)

本実施形態において、上記のとおりチオフェン重合体は、化学重合を用いて製造することもできる。ここで「化学重合法」とは、酸化剤を用いて液相及び固相の少なくともいずれかにおいて行う重合をいう。

[0031] 本実施形態において、電解重合の場合と同様チオフェン重合体が金属光沢を示す理由は推測の域にあるが、チオフェン重合体を構成する分子が規則的に配向し、特定の波長を反射するためであると考えられる。このことは、作

製された膜がX線回折において鋭いピークを示していることから裏付けられる。この詳細は後述の実施例から明らかとなるが、チオフェン重合体のX線回折測定において、アモルファスに起因するハローパターンが存在せずチオフェン重合体の規則的な構造に由来すると考えられる3つのピークが5度から30度の回折角（ 2θ ）の範囲で明確に観測できることを意味する。

[0032] 本実施形態における物品は、上記のチオフェン重合体からなる膜が形成されており、このチオフェン重合体は空気中において非常に安定であり、長期間空気中に放置しても劣化が殆どなく、長期間にわたり金属光沢を示すことができる。

[0033] ここで、本実施形態における化学重合法を用いた金属光沢を有する膜の製造方法（以下単に「本方法」という。）について説明する。

[0034] 本方法は、（1）酸化剤を用いてチオフェンを重合してチオフェン重合体を含む溶液とする工程、（2）チオフェン重合体を含む溶液を除去してチオフェン重合体粉末を得る工程、を有する。すなわち、本実施形態では、化学重合を行い、チオフェン重合体を製造する。

[0035] まず、本方法では、（1）酸化剤を用いてチオフェンを重合し、このチオフェン重合体を含む溶液を作製する。ここで用いる「チオフェン」及び得られる「チオフェン重合体」は、上記したものである。チオフェン重合体は、上記の通り、いわゆるオリゴマーの範囲にあることが好ましく、具体的には重量平均分子量の分布ピークが200以上30000以下の範囲内となるように重合することが好ましい。

[0036] 本工程において、酸化剤は、チオフェン重合体を製造することができる限りにおいて限定されず様々なものを使用することができるが、例えば第二鉄塩、第二銅塩、セリウム塩、ニクロム酸塩、過マンガン酸塩、過硫酸アンモニウム、三フッ化ホウ素、臭素酸塩、過酸化水素、塩素、臭素及びヨウ素を挙げることができ、中でも第二鉄塩が好ましい。なお水和物であっても良い。また、この場合において、この対となるイオンも適宜調整可能であって限定されるわけではなく、例えば塩化物イオン、クエン酸イオン、シュウ酸イ

オン、パラトルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン等を挙げることができ、その中でも、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、及び、テトラフルオロホウ酸イオンの少なくともいずれかを用いると、金色に近い金属光沢を得ることができ好ましい。金色に近い金属光沢を得ることができる理由は、推測の域であるが、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオンが重合の際、チオフェン重合体にドーパントとして組み込まれ、チオフェン重合体内に生成されるカチオン部位と結合して安定化し、規則正しい構造の形成に寄与するためであると考えられる。実際のところ金属光沢を有する膜を分析するとこれらが安定的に存在することが確認されている。

[0037] また本工程において、重合は溶媒を用い、この溶媒中において行うことが好ましい。用いる溶媒は、上記酸化剤及びチオフェンを十分に溶解し効率的に重合させることができる限りにおいて限定されるわけではないが、高い極性を有し、ある程度の揮発性を有する有機溶媒であることが好ましく、例えばアセトニトリル、ニトロメタン、 γ -ブチロラクトン、炭酸プロピレン、ニトロメタン、1-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシド、2-ブタノン、テトラヒドロフラン、アセトン、メタノール、アニソール、クロロホルム、酢酸エチル、ヘキサン、トリクロロエチレン、シクロヘキサノン、ジクロロメタン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、エタノール、ブタノール、ピリジン、ジオキサン、及びこれらの混合物等を用いることができるが、アセトニトリル、ニトロメタン、 γ -ブチロラクトン、炭酸プロピレンはチオフェン重合体が可溶であり、より良好な金属光沢を備えた膜となりやすく好ましい。

[0038] なお本工程において、溶媒に対し用いるチオフェン、酸化剤の量は適宜調整可能であり限定されるわけではないが、溶媒の重量を1とした場合、チオフェンの重量は0.00007以上7以下であることが好ましく、より好ましくは0.00007以上0.7以下であり、過塩素酸鉄(III) n 水和物

の場合、重量は0.0006以上6以下であることが好ましく、より好ましくは0.006以上0.6以下である。

[0039] また、本工程において、用いるチオフェンと酸化剤の比としてはチオフェンの重量を1とした場合、0.1以上1000以下であることが好ましく、1以上100以下であることがより好ましい。

[0040] また本工程は、チオフェンと酸化剤を溶媒に一度に加えてもよいが、溶媒にチオフェンを加えた溶液と、酸化剤を溶媒に加えた溶液の二種類の溶液を別途作製し、これらを加え合わせることで重合反応を行わせても良い。

[0041] また本方法において、上記作製したチオフェン重合体は、溶媒を除去して粉末状のチオフェン重合体（チオフェン重合体粉末）としておくことが好ましい。このようにしておくことで加圧のみによって容易に金属光沢を有する物品を製造することが可能となる。なお、酸化剤において上記過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、塩化物イオンを含むものを用いた場合、上記重合体に安定的に結合されているため残り、金属光沢の状態を安定的に維持することができる。

[0042] （電解重合）

本実施形態において、電解重合とは、重合体の前駆体となる物質（モノマー）を支持電解質を含む溶液に溶解し、その後モノマーを電極酸化することにより、導電体上に溶液不溶性重合体膜を形成する手法をいう。

[0043] また、本実施形態において、陽極酸化させる際、電位掃引法を用いることが好ましい。電位掃引法とは、支持電解質を含む溶液に一对の電極を浸漬し、一定の速度で電位を変化させつつ印加する処理をいう。

[0044] また本実施形態において用いられる溶液の溶媒としては、特に限定されるわけではないが、例えば水、アルコールの他、藤島昭、相澤益男、井上 徹、電気化学測定法、技報堂出版、上巻107—114頁、1984年に記載の溶媒を採用できる。また、種々の溶媒の混合溶媒も好ましい。

[0045] また本実施形態において用いられる溶液の支持電解質は、電気分解において必須の成分であり、溶媒に十分溶解し、電気分解されにくいカチオン又は

アニオンを構成要素とするものが好ましく、限定されるわけではないが、カチオンに注目すれば例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩の少なくともいずれかを用いることが好ましく、アニオンに注目すれば例えばハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩、三フッ化ホウ素塩、六フッ化リン酸塩の少なくともいずれかを用いることが好ましい。支持電解質の濃度は、限定されるわけではないが0.001 M以上溶解度以下であることが好ましく、0.01 M以上1 M以下であることがより好ましい。

[0046] また、本実施形態において、電解重合で用いられるチオフェンモノマーの電解溶液中における濃度は、限定されるわけではないが、0.1 mM以上溶解度以下であることが好ましく、より具体的には1 mM以上1 M以下であることがより好ましい。

[0047] また本実施形態において、電解重合は溶液を入れた電解容器に導電体（動作電極として機能させる）を浸漬し、これに対向電極、必要に応じて電位の基準となる参照電極の3本の電極を用いる3電極式、又は、導電体と対向電極だけを用いる2電極式を採用することができる。なお、導電体の電位を基準となる参照電極に対して厳密に規定することのできる3電極式は、本方法によって形成されるチオフェン重合体を含む金属光沢を有する物品を再現性良く作製することができる点においてより好ましい。

[0048] 動作電極としての導電体は、3電極式及び2電極式のいずれの場合においても、電極酸化に対して安定な物質であれば良く、限定されるわけではないが、例えば上記したように、酸化インジウムスズ（以下「ITO」と略記する。）や酸化錫が塗布された透明ガラス電極、金属電極、グラシーカーボン電極等を好適に用いることができる。また、対向電極としては、上記電極材料に加え、ステンレスや銅板などの金属電極を好適に用いることができる。また参照電極は、限定されるわけではないが例えば銀・塩化銀電極（Ag/AgCl電極）、飽和カロメル電極を好適に用いることができる。

[0049] また、本実施形態において電解重合における電位掃引法は、負電位と正電

位の間で掃引することが好ましい。またこの場合において、負電位は、 -1.5 V 以上 -0.01 V 以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは -1.0 V 以上 -0.1 V 以下の範囲、さらに好ましくは -0.7 V 以上 -0.2 V 以下の範囲である。また、正電位は、 $+1.0\text{ V}$ 以上 $+3.0\text{ V}$ 以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは $+1.0\text{ V}$ 以上 $+2.0\text{ V}$ 以下の範囲、さらに好ましくは $+1.0\text{ V}$ 以上 $+1.5\text{ V}$ 以下の範囲内である。

[0050] また本実施形態において、電位掃引法は、掃引速度について、金属光沢を有する物品を製造することができる限りにおいて限定されるわけではないが、 0.1 mV/秒 以上 10 V/秒 以下の範囲内とすることが好ましく、より好ましくは 1 mV/秒 以上 1 V/秒 以下の範囲、さらに好ましくは 2 mV/秒 以上 300 mV/秒 以下の範囲内である。

[0051] また電解重合の時間としては、金属光沢を有する物品を析出させることができる限りにおいて限定されるわけではないが、上記印加電圧の範囲内において1秒以上5時間以下の範囲内において行うことが好ましく、10秒以上1時間以下の範囲内において行うことがより好ましい。

[0052] また、この電気分解の温度としては電解重合により金属光沢を有する物品を析出させることができる限りにおいて限定されるわけではないが、 -20°C 以上 60°C 以下の範囲内にあることが好ましい。

[0053] また、この電気分解は、大気中の成分物質が関与することの少ない反応でありまた比較的低電位で行われるため、大気中で行うことができる。電解液中の不純物の酸化など、生成した膜を汚染する可能性を回避する観点から、窒素ガスやアルゴンガス雰囲気中に行うことが好ましいが、汚染の心配はほとんど無い。しかしながらそれでもやはり、電解重合を形成する場合、溶液中に酸素が多く存在すると電極反応に影響を与えてしまうおそれがあるため、不活性ガス（窒素ガスやアルゴンガス）によるバブリングを行うことも有用である。

[0054] そして、本方法では、上記によって作製されたチオフェン重合体を、物品

上に配置し加圧する。この結果、物品上に安定的に固着した金属光沢を有する物品を形成することができる。ここで「加圧」は、膜に対して圧力を加えることをいい、いわゆる「擦る」ことも膜に対する加圧に含まれる。またこの場合において作製されるチオフェン重合体は粉末となっていることが好ましい。なおこの物品の製造に関するイメージ図を図3に示しておく。

[0055] また、本方法では、上記によって作成されたチオフェン重合体を金属等で構成された型内に配置し、これを加圧することでほぼチオフェン重合体のみで物品そのものを形成することもできる。この物品の製造に関するイメージ図を図4に示しておく。

[0056] また本方法において加圧する際の圧力の範囲としては特に限定されるわけではないが、例えば 10 kg/cm^2 以上あることが好ましく、より好ましくは 50 kg/cm^2 以上である。なお、上限としては、金属光沢を有する膜又は物品が破壊されない限りにおいて限定されるわけではないが、 $1.0 \times 10^5\text{ kg/cm}^2$ 以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは $5.0 \times 10^4\text{ kg/cm}^2$ 以下の範囲である。 50 kg/cm^2 以上とすることで表面粗さを小さくし、光沢感をよりよく示すことができ、 $5.0 \times 10^4\text{ kg/cm}^2$ 以下とすることで物品の構造を破壊するのを防ぐことができる。

[0057] なお本方法において、加圧する際、物品及びチオフェン重合体に対して加熱を行うことも好ましい。このようにすることで、より加圧効率が高まるといった効果があり、更に次に述べるとおりトナー粒子を溶解させて紙等の物品に安定的に固着させることが可能となる。なお加熱の温度としては、熱分解温度以下であれば特に限定されない。

[0058] 以上、本発明により、金属光沢を有する物品を形成する際に溶媒を用いない新規な金属光沢を有する物品を製造する方法を提供することができる。

[0059] 本発明者らは、上記特許文献1において、深青色のポリチオフェン系の導電性ポリマーを合成し、これを溶媒に溶解して得られた塗布液を物品上に塗布すると金色調の塗布膜が形成することを発見している。これは世界初の金属を含まず溶媒に溶けて金色調膜を与える有機材料である。これに対し今回

は、この材料に圧力をかけることで金属色調を呈することを見出したことに基づくものである。すなわち、深青色の粉体が圧力刺激によって金色等の金属色を呈する新たな原理の色変化（クロミズム）である。

[0060] （応用例：トナー）

本実施形態に係るチオフェン重合体の応用例は、上記の記載からも明らかのように広く、限定されるわけではないが、非常に有効と考えられる一例として、金属光沢色用トナーがある。すなわち、以下説明する本応用例に係る金属光沢色用トナーは、バインダー樹脂粒子にチオフェン重合体が外添又は内添（あるいはその両方の添加様式）されたもの、あるいはバインダー樹脂を含まずチオフェン重合体自身がトナー本体となるものである。

[0061] 本トナーは、上記のとおり、バインダー樹脂粒子にチオフェン重合体が外添あるいは内添（あるいはその両方の添加様式）されたもの、あるいはバインダー樹脂を含まずチオフェン重合体自身がトナー本体となるものであるが、このチオフェン重合体による金属光沢を有する物品形成を阻害しない範囲でトナーとして必要な成分を含んでいても良い。具体的には例えば鉄粉等の磁性体、ワックス、帯電制御剤、外添剤等を含ませることができるとは限定されない。この場合のイメージ図を図5に示しておく。

[0062] バインダー樹脂粒子にチオフェン重合体を外添あるいは内添（あるいはその両方の添加様式）させたトナーの場合において、チオフェン重合体を含ませる量としては金属光沢を発現させることができる限りにおいて限定されるわけではないが、トナー全量に対し0.1重量%以上あることが好ましくは1重量%以上である。また、バインダー樹脂を用いない場合には、チオフェン重合体がトナーのほとんどの重量を占めることとなる。

[0063] また、本応用例に係る印刷方法は、チオフェン重合体を含む金属光沢色用トナーを物品の上に配置し、当該金属光沢色用トナーを加圧することで定着させるものである。この際、上記したように、加圧と同時に加熱を加えることでトナーのバインダー等を熔融して紙等の物品上により固着させやすくなる。図6にこの工程のイメージ図を示しておく。

[0064] 以上、本発明により、金属光沢を有する物品を形成する際に溶媒を用いない新規な金属光沢を有する物品を製造する方法、並びに、これを用いる金属光沢色用トナー及び印刷方法を提供することができる。

[0065] (実施形態2)

本実施形態では、上記実施形態において言及した加圧のうち、横方向に力を加えて膜を形成するいわゆる「擦る」ことに関し、より具体的に説明する。

[0066] より具体的に説明すると、本実施形態に係る方法（以下「本方法」という。）は、チオフェン重合体を擦ることにより、金属光沢を備えた物品を製造するものである。本方法において「擦る」（「ラビング」ともいう）とは、具体的には、加圧した状態で、加圧した方向とは異なる方向（横方向）に力を加えること、より具体的には、基板上にチオフェン重合体の粉末を配置し、この粉末を加圧物によって加圧した状態で、当該加圧物を基板上において移動させることをいう。またこの場合において、加圧物は特に限定されるわけではないが、例えば板状の部材そのもの又は板状の部材に錘を載せたものであることは均一に力を加えることができるため好ましい。このようにすることで、上記の通り金属光沢を備えた物品を製造することができる。この原理についてはまだ推定の域であるが、擦ることで、チオフェン重合体の配列に対し規則的な配列を誘起し、金属的な光沢を備えた膜となると考えられる。

[0067] また、本方法において擦る場合、加圧の値は加圧する場合に比べ、大幅にこの値減少させることができる。より具体的には、 500 g/cm^2 以下の圧力でも擦ることにより金属（金色）の光沢を得ることができる。なお、加圧の下限としては加圧といえる程度であればよく、例えば 3 g/cm^2 以上あればよい。すなわち、擦る場合、加圧の範囲としては、 3 g/cm^2 以上 500 g/cm^2 以下、より好ましくは 300 g/cm^2 以下である。

[0068] 以上、本実施形態によると、より加圧の値を低減させ、より容易に金属光沢を有する膜を製造することができる。

[0069] (実施例)

ここで、上記実施形態にかかる膜を実際に作製し、その効果を確認した。
以下具体的に説明する。

[0070] 本実施例では、3-メトキシチオフェン (3MeOT) オリゴマーの粉末に圧力をかけて圧縮したところ、金色調光沢をもつ固体 (タブレット形状) となった。タブレット作製時に印加する圧力を変え、各サンプルの外観、正反射スペクトルおよび算術平均粗さの評価を行った。

[0071] (3MeOTオリゴマーの作製)

原料モノマーである3MeOT (濃度0.1M) のアセトニトリル溶液10mLに、酸化剤である過塩素酸鉄 (III) (濃度0.2M) のアセトニトリル溶液 (10mL) を加え、窒素雰囲気下で2時間重合を行った。重合後に、ろ過、洗浄、真空乾燥を経て生成物である3MeOTオリゴマーを得た。

[0072] (3MeOTオリゴマータブレットの作製)

次に、上記の手法で得られた3MeOTオリゴマーを乳鉢で15分程度すりつぶして粉碎した後、錠剤成形器 (島津製作所社製ハンドプレスSSP-10A) を使用してタブレット (直径13mm) を作製した。1つのタブレット作製には100mgのオリゴマーを使用した。そして、その際にかかる加重を50kg、0.5t、1t、2t、4t、8t、10tと変え (圧力としてはそれぞれ0.038ton/cm²、0.38ton/cm²、0.75ton/cm²、1.5ton/cm²、3.0ton/cm²、6.0ton/cm²、7.5ton/cm²)、それぞれの圧力を10分間加えて複数のタブレットを作製した (50kgのサンプルは圧力を1分間加えた)。その後、得られたタブレットの正反射率及び表面粗さを測定した。

[0073] (外観)

プレスの圧力を変えて作製した3MeOTタブレットをキーエンス社のデジタルマイクロスコープVHX-5000で撮影した。この結果を図7乃至図13にそれぞれ示しておく。

[0074] この結果、どの圧力で作製したサンプルも、金色調光沢を発現していることを確認した。ただし、加重 1 t（圧力としては 0.75 t on/cm^2 ）のサンプルは錠剤成形器から取り外す際に割れてしまった。また、各サンプルの拡大像を観察したところ、圧力の低いサンプルほど表面に凹凸が見られることを確認した。

[0075] （正反射スペクトル）

次に、上記による作成したサンプルの正反射スペクトルの測定を行った。反射スペクトルの測定には、日本分光社製 MSV-370 スペクトロメーターを用いた。各サンプルの正反射スペクトルを図 14 に示す。

[0076] この結果、タブレットの正反射スペクトルはオリゴマーの塗布膜のスペクトルと同じ概形を示した。プレス時に加えた圧力が大きいサンプルほど、最大反射率は大きくなった。

[0077] そこで、横軸にプレス時にかけた圧力、縦軸に最大反射率をとったときのグラフを図 15 に示す。

[0078] また、上記作製した物品について、表面粗さの代表的なパラメータである算術平均粗さ R_a を計算した。計算にはキーエンス社製のレーザー顕微鏡 VK-9700 及びその解析ソフトウェアを使用し、固定長 $500 \mu\text{m}$ あたりの線粗さ 10ヶ所の平均値を算出した。測定結果について、図 16 乃至図 22 に、レーザー顕微鏡による 3D 画像と算術平均粗さ R_a を、図 23 に、プレス時に加えた圧力と R_a の関係について示しておく。

[0079] この測定結果より、プレス時に加えた圧力が大きくなると、表面の平滑性が高くなっていることがわかる。タブレットの最大反射率が大きいサンプルは、 R_a が小さく、表面平滑性が高いという関係が成り立つことがわかる。

[0080] 以上、本実施例によって加圧により金属光沢を発現させることができるのを確認した。

[0081] （ラビング）

また、上記作製した 3MeOT オリゴマー粉末 0.2 g を 2 枚のガラス板（ $0.5 \text{ cm} \times 7.6 \text{ cm} \times 5.2 \text{ cm}$ ）に挟み、5 kg の錘をガラス板上

に載せ、このガラス板を50往復させた。なお、この場合の加圧は 253 g/cm^2 であった。

[0082] この結果、擦る（ラビング）前は黒褐色であった粉末が、ラビング後には金色調の膜となった。この写真図を図24に示す。

[0083] また本膜に対し、正反射スペクトルを測定した。この結果を図25の実線に示す。本図で示すように、塗布膜（有機溶媒に3MeOTオリゴマー粉末を溶解させた後基板上に塗布及び乾燥させた膜）の場合（破線）と同様のスペクトルを得ることができ、黄色味の強い金色調を示す膜であることを定量的に確認した。なお本スペクトルの測定条件は入射角 23° 、アパーチャー0.1mm角、標準サンプルは蒸着アルミニウム膜とした。

[0084] また、この膜に対して、測色（ $L^*a^*b^*$ ）を行った。この結果について図26に示す。

測色はD65光源を使用し、結果をCIE LAB表色系（ $L^*a^*b^*$ ）で表している。なお図中 a^*b^* は色相を表し、 a^* 値がプラスになると赤みが増し、マイナスになると緑みが増し、 b^* 値がプラスになると黄みが増し、マイナスになると青みが増すことを表しています。測定には分光測色計CM-600d（コニカミノルタ株式会社）を使用し、色彩管理ソフトウェアSpectraMagixNX（コニカミノルタ株式会社）を使用してデータの可視化を行った。なお、比較として、塗布膜を○、3MeOTオリゴマー粉末を●で示す。

[0085] この結果、光沢ない3MeOTオリゴマー粉末では明度、彩度ともに小さい値をとっていたのに対して、ラビングサンプル（▲）や塗布膜（○）では、明度が著しく増大し、彩度も第一象限方向へ伸びていることを確認した。また、ラビングサンプルを塗布膜と比べると、色相はほぼ同じであるものの、彩度がやや小さい値をとっていることを確認した。これはおそらく、ラビングサンプルは塗布膜と比較して表面粗さが大きいために拡散反射が大きく存在し、結果として光沢色の黄色が薄まって観察されたためだと考えられる。

[0086] また、本膜に対し、X線回折スペクトル測定を行った。この結果の図を図27の実線に示す。なお、本測定は、全自動水平型多目的X線回折装置SmartLab（リガク）を使用し、Out-of-plane法による測定を行ったものである。Out-of-plane法による測定では、層の厚さ方向の情報を得ることができ、厚さ方向に規則的な層間隔があるときにピークを示す。

[0087] この結果、点線の塗布膜では、金色（光沢を除くと黄色）を示すエッジオンラメラによる（100）ピークが極めて大きく、マゼンタ（赤紫）色を示すフェイスオンラメラによる（020）ピークが小さいため金色（光沢を除くと黄色）になっていることが確認できた。なお、（100）ピークから1.13nmの層間距離が、（020）ピークから0.35nmの層間距離が、それぞれブラックの式から算出された。一方、破線のオリゴマー粉末の回折パターンでは、（100）ピークと（020）ピークを比較したところ、エッジオンラメラとフェイスオンラメラが同等かフェイスオンラメラの方が多いことがわかった。この場合において、3MeOTオリゴマー粉末の色は黄色とマゼンタの減法混色となり茶色、実際には非常に濃い茶色であるため、黒色に近く呈色している。しかもこの粉末においてはピーク強度が低いため、ラメラ構造の数密度が極めて小さく、粉末中にアモルファス部位が多いことがわかる。これに対し、ラビング試料ではそれと比較して、（100）ピークが著しく増大しており、また、塗布膜と比較して半値幅の小さな鋭いピークを示すため、結晶サイズの大きなエッジオンラメラが形成されていることがわかる（図28参照）。すなわち、ラビングは粉末試料に含まれるエッジオンラメラとフェイスオンラメラの数密度を増加させる効果があり、特にエッジオンラメラの数密度とサイズの増加によって金色調光沢が発現したものと考えられる。

[0088] 以上、本実施例によってラビング（擦ること）により金属光沢を発現させることができるのを確認した。

[0089] （別観点による発明）

ところで、金属光沢を発現させるに関し、別の観点から発明を完成させた。以下具体的に説明する。

[0090] 金属は一般に硬く、家電や自動車等、機械的強度が必要な部品に使用されているだけでなく、金属光沢を有するため質感に優れ、家具や雑貨等、日常生活のありとあらゆる物品において使用されている。特に金は、高級感を出すことができ人気が高い。しかしながら、金属は材料そのものが高価であるだけでなく加工も容易ではなく、高価になってしまうといった課題がある。

[0091] 上記の課題を解決するための手段として、例えば、高分子やガラスといった物品の表面に金属の薄膜を被覆する金属めっき方法や、微粒子又はフレーク状の金属を添加した塗料を物品の表面に塗布する方法等の表面処理技術がある。この技術を用いると、高分子化合物で物品を製造する一方、その表面に金属薄膜又は金属を含む塗料を被覆することで、安価に金属光沢を有する物品を製造することができるといった効果がある。

[0092] しかしながら、上記金属めっき方法は、表面処理を行うことができる材質に制限が少なからずある。また上記表面技術は結局のところ金属を使用するものであり、物品全部を金属で使用する場合よりは少なく済むが結局高価になってしまう。特に、上記金属を添加した塗料は塗料中のポリマーバインダーと金属との比重の違いにより、金属粒子が沈降し、塗膜にしたときに斑が生じやすくなってしまう、金属が腐食されて光沢が失われてしまう、塗膜が重いといった課題もある。

[0093] そこで、金属以外の物質を用いて金属光沢を示す物質が存在すれば、上記課題を解決することができると考えられており、金属光沢（金色光沢及び銅色光沢）を示す非金属物質に関する技術として、例えばWO／2014／021405に記載された技術がある。この非金属物質は、溶媒に溶解することができ、ガラス・プラスチックフィルム・金属・紙に均一に塗布でき、塗布膜が金色調あるいは銅色調の光沢を発現し、さらに光沢が何年も持続する世界初の物質である。

[0094] しかしながら、上記特許文献に記載の技術は、金属光沢を示す膜を形成す

ることができるが、その強度において課題がある。

[0095] そこで、本発明は、上記課題に鑑み、高い強度を備えた金属光沢を有する物品及びトナー並びに金属光沢を有する物品の製造方法を提供することを目的とする。

[0096] 上記課題を解決する本発明の一観点に係る金属光沢を有する物品は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂及びスチレンアクリル共重合体樹脂の少なくともいずれかと、チオフェン重合体が混合された金属光沢を有するものである。

[0097] なおこの観点において、限定されるわけではないが、チオフェン重合体の重量は、物品の重量を100とした場合、0.1以上99.9以下の範囲となっていることが好ましい。

[0098] なおこの観点において、限定されるわけではないが、物品は立体物であることが好ましい。

[0099] また、本発明の他の一観点に係るトナーは、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂及びスチレンアクリル共重合体樹脂の少なくともいずれかと、チオフェン重合体が混合された金属光沢を有するものである。

[0100] また、本観点において、限定されるわけではないが、チオフェン重合体の重量は、物品の重量を100とした場合、0.1以上99.9以下の範囲となっていることが好ましい。

[0101] また、本発明の他の一観点に係る物品の製造方法は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂及びスチレンアクリル共重合体樹脂の少なくともいずれかとチオフェン重合体を、溶媒を用いて混合し、前記溶媒を除去することで固化させる金属光沢を有するものである。

[0102] また、本観点において、限定されるわけではないが、チオフェン重合体の重量は、物品の重量を100とした場合0.1以上99.9以下の範囲とな

っていることが好ましい。

[0103] また、本発明の他の一観点に係る物品の製造方法は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂及びスチレンアクリル共重合体樹脂の少なくともいずれかと、チオフェン重合体と、溶媒を、を含む金属光沢を有する物品を製造するための溶液である。

[0104] また、本発明の他の一観点に係る立体物は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂及びスチレンアクリル共重合体樹脂の少なくともいずれかと、チオフェン重合体と、が混合されたものである。

[0105] また、本発明の他の一観点に係る金属光沢を有するトナーは、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂及びスチレンアクリル共重合体樹脂の少なくともいずれかと、チオフェン重合体と、が混合されたものである。

[0106] また、本発明の他の一観点に係る金属光沢を有する立体物の製造方法は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂及びスチレンアクリル共重合体樹脂の少なくともいずれかとチオフェン重合体を、溶媒を用いて混合し、溶媒を除去することで固化させるものである。

[0107] また、本発明の他の一観点に係る金属光沢を有する物品を製造するための溶液は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂及びスチレンアクリル共重合体樹脂の少なくともいずれかと、チオフェン重合体と、溶媒を、を有するものである。

[0108] 以上、本発明によって、高い強度の金属光沢を有する物品及びトナー並びに金属光沢を有する物品の製造方法を提供することができる。

[0109] 以下、本発明の実施形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は多くの異なる形態による実施が可能であり、以下に示す実施形態、

実施例の具体的な例示にのみ限定されるわけではない。

[0110] (実施形態3)

(物品)

図29は、本実施形態に係る金属光沢を有する物品（以下「本物品」ともいう。）1の概略図である。本図の本物品は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂及びスチレンアクリル共重合体樹脂の少なくともいずれかと、チオフェン重合体と、が混合されたものであり、基板の上に物品が形成された膜の形態となっている例であるが、例えば図30で示す、より立体的で複雑な形状とすることも可能である。

[0111] (ポリエステル樹脂)

本物品において、ポリエステル樹脂とは、多価カルボン酸と多価アルコールとの重縮合体からなる樹脂をいい、この限りにおいて限定されるわけではないが、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチルテレフタレート、ポリトリメチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリトリテトラメチレンナフタレート及びこれらの混合物等を例示することができるがこれに限定されない。

[0112] また本物品において、ポリエステル樹脂の平均分子量は、金属光沢を有する限りにおいて限定されるわけではないが、1000以上1000000以下であることが好ましく、より好ましくは3000以上100000以下である。

[0113]

(ポリカーボネート樹脂)

本物品において、ポリカーボネート樹脂とは、カーボネート基を構成要素として有する樹脂であって、例えばビスフェノールAとホスゲンによって製造可能な樹脂である。また本物品において、ポリカーボネート樹脂の平均分

子量は、金属光沢を有する限りにおいて限定されるわけではないが、1000以上1000000以下であることが好ましく、より好ましくは3000以上100000以下である。

[0114] (ポリビニルピロリドン (PVP) 樹脂)

本物品において、ポリビニルピロリドン樹脂とは、N-ビニル-2-ピロリドンが重合した樹脂をいう。また本物品において、ポリビニルピロリドン樹脂の平均分子量は、金属光沢を有する限りにおいて限定されるわけではないが、1000以上1000000以下であることが好ましく、より好ましくは3000以上100000以下である。

[0115] (ポリスチレン樹脂)

本物品において、ポリスチレン樹脂とは、スチレンを重合してなる樹脂をいう。また本物品において、ポリスチレン樹脂の平均分子量は、金属光沢を有する限りにおいて限定されるわけではないが、1000以上1000000以下であることが好ましく、より好ましくは3000以上500000以下であり、さらにこのましくは300000以下である。

[0116] (ポリメタクリル酸メチル樹脂 (アクリル樹脂))

本物品において、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 樹脂とは、アクリル酸エステルを重合させた樹脂をいう。またポリメタクリル酸メチル樹脂の平均分子量は、金属光沢を有する限りにおいて限定されるわけではないが、1000以上1000000以下であることが好ましく、より好ましくは3000以上500000以下である。

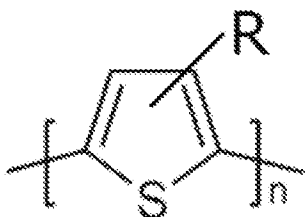
[0117] (スチレンアクリル共重合体樹脂)

本物品において、スチレンアクリル共重合体樹脂とは、アクリルニトリルとスチレンの共重合化合物をいう。スチレンアクリル共重合体樹脂の平均分子量は、金属光沢を有する限りにおいて限定されるわけではないが、1000以上1000000以下であることが好ましく、より好ましくは3000以上500000以下である。

(チオフェン重合体)

また本物品において「チオフェン重合体」とは、二以上のチオフェンが互いに結合して重合したものをいい、下記一般式で示される化合物をいう。

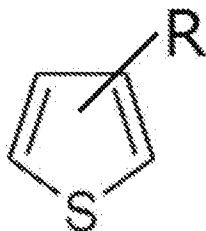
[化3]



[0118] 上記式において、Rは置換基であり、膜に金属光沢を付与できる限りにおいて限定されるわけではないが、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、アリール基、シアノ基、又は、ハロゲンのいずれかであることが好ましい。また、Rは一つのチオフェン環に一つであっても、二つであってもよい。また、本実施形態に係るチオフェン重合体において、各チオフェンの上記Rは同じであっても異なってもよい。さらに、チオフェン重合体は陰イオンによってドーピングされていると、金及び銅に近い金色調及び銅色調を呈する。陰イオンとしては、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、酢酸イオン、硝酸イオン、クエン酸イオン、シュウ酸イオン、パラトルエンスルホン酸イオン、ポリスチレンスルホン酸イオン等を挙げることができる。

[0119] なお「チオフェン」は、上記の記載からも明らかなように、硫黄を含む複素環式化合物であって、下記一般式で示される化合物である。式中Rの定義は上記と同様である。

[化4]



[0120] なお、上記式中Rがアルコキシ基である場合、限定されるわけではないが

、炭素数は1以上8以下であることが好ましく、より具体的には、3-メトキシチオフエン、3,4-ジメトキシチオフエン、3-エトキシチオフエン、3-プロポキシチオフエン、3-ブトキシチオフエン、3-メトキシ-4-メチルチオフエン、3-エトキシ-4-メチルチオフエン、3-ブトキシ-4-メチルチオフエン、3,4-ジエトキシチオフエン、3,4-エチレンジオキシチオフエン、3,4-プロピレンジオキシチオフエン等を例示することができる。

[0121] また、上記式中Rがアルキル基である場合、限定されるわけではないが、炭素数は1以上12以下であることが好ましく、より具体的には、3-メチルチオフエン、3,4-ジメチルチオフエン、3-エチルチオフエン、3,4-ジエチルチオフエン、3-ブチルチオフエン、3-ヘキシルチオフエン、3-ヘプチルチオフエン、3-オクチルチオフエン、3-ノニルチオフエン、3-デシルチオフエン、3-ウンデシルチオフエン、3-ドデシルチオフエン、3-ブロモ-4-メチルチオフエン等を例示することができる。

[0122] また、上記式中Rがアミノ基である場合、3-アミノチオフエン、3,4-ジアミノチオフエン、3-メチルアミノチオフエン、3-ジメチルアミノチオフエン、3-チオフエンカルボキシアミド、4-(チオフエン-3-イル)アニリン等を例示することができる。

[0123] また本物品において、「チオフエン重合体」の分子量としては、金属光沢を有するものとすることができ、膜として形成できるものである限りにおいて限定されるわけではないが、GPC測定法により求められる重量平均分子量の分布のピークが200以上30000以下の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは500以上10000以下の範囲内である。

[0124] また、本物品において、チオフエン重合体の重量は、物品全体の重量を100とした場合、0.1以上99.9以下の範囲となっていることが好ましく、より好ましくは0.5以上99以下の範囲である。

[0125] また本物品において、チオフエン重合体は、作製することができる限りにおいて限定されず種々の方法を採用することができる。例えば、チオフエン

重合体は、化学重合又は電解重合によって作製することができる。

[0126] (化学重合)

ここで「化学重合法」とは、酸化剤を用いて液相及び固相の少なくともいずれかにおいて行う重合をいう。

[0127] この方法では、具体的に(1)酸化剤を用いてチオフェンを重合してチオフェン重合体を含む溶液とする工程、(2)チオフェン重合体を含む溶液から未反応原料及び副生成物を除去してチオフェン重合体粉末を得る工程、を有する。

[0128] まず、この方法では、(1)酸化剤を用いてチオフェンを重合し、このチオフェン重合体を含む溶液を作製する。ここで用いる「チオフェン」及び得られる「チオフェン重合体」は、上記したものである。チオフェン重合体は、上記の通り、いわゆるオリゴマーの範囲にあることが好ましく、具体的には重量平均分子量の分布ピークが200以上30000以下の範囲内となるように重合することが好ましい。

[0129] 本工程において、酸化剤は、チオフェン重合体を製造することができる限りにおいて限定されず様々なものを使用することができるが、例えば第二鉄塩、第二銅塩、セリウム塩、ニクロム酸塩、過マンガン酸塩、過硫酸アンモニウム、三フッ化ホウ素、臭素酸塩、過酸化水素、塩素、臭素及びヨウ素を挙げることができ、中でも第二鉄塩が好ましい。なお水和物であっても良い。また、この場合において、この対となるイオンも適宜調整可能であって限定されるわけではなく、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、クエン酸イオン、シュウ酸イオン、パラトルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン等を挙げることができ、その中でも、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、及び、パラトルエンスルホン酸イオンの少なくともいずれかを用いると、測色計による数値評価で規定される金色に近い金属光沢を得ることができ好ましい。金色に近い金属光沢を得ることができる理由は、推測の域であるが、過塩素酸イオン、ヘ

キサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、パラトルエンスルホン酸イオンが重合の際、チオフェン重合体にドーパントとして組み込まれ、チオフェン重合体内に生成されるカチオン部位と結合して安定化し、規則正しい分子配向構造の形成（ラメラ結晶構造の形成）に寄与するためであると考えられる。実際のところ金属光沢を有する膜を分析するとこれらが安定的に存在することが確認されている。

[0130] また本工程において、重合は溶媒を用い、この溶媒中において行うことが好ましい。用いる溶媒は、上記酸化剤及びチオフェンを十分に溶解し効率的に重合させることができる限りにおいて限定されるわけではないが、高い極性を有し、ある程度の揮発性を有する有機溶媒であることが好ましく、例えばアセトニトリル、ニトロメタン、 γ -ブチロラクトン、炭酸プロピレン、ニトロメタン、1-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシド、2-ブタノン、テトラヒドロフラン、アセトン、メタノール、アニソール、クロロホルム、酢酸エチル、ヘキサン、トリクロロエチレン、シクロヘキサノン、ジクロロメタン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、エタノール、ブタノール、ピリジン、ジオキサン、及びこれらの混合物等を用いることができるが、アセトニトリル、ニトロメタン、 γ -ブチロラクトン、炭酸プロピレンはチオフェン重合体が可溶であり、より良好な金属光沢を備えた膜となりやすく好ましい。

[0131] なお本工程において、溶媒に対し用いるチオフェン、酸化剤の量は適宜調整可能であり限定されるわけではないが、溶媒の重量を1とした場合、チオフェンの重量は0.00007以上7以下であることが好ましく、より好ましくは0.0007以上0.7以下であり、過塩素酸鉄(III) n 水和物の場合、重量は0.0006以上6以下であることが好ましく、より好ましくは0.006以上0.6以下である。

[0132] また、本工程において、用いるチオフェンと酸化剤の比としてはチオフェンの重量を1とした場合、0.1以上1000以下であることが好ましく、1以上100以下であることがより好ましい。

[0133] また本工程は、チオフェンと酸化剤を溶媒に一度に加えてもよいが、溶媒にチオフェンを加えた溶液と、酸化剤を溶媒に加えた溶液の二種類の溶液を別途作製し、これらを加え合わせることで重合反応を行わせても良い。

[0134] またこの方法において、上記作製したチオフェン重合体は、溶媒を除去して粉末状のチオフェン重合体（チオフェン重合体粉末）としておくことが好ましい。このようにしておくことで後述の溶媒に溶解させつつポリエステル樹脂と混合し、金属光沢を有する物品を製造することが可能となる。なお、酸化剤において上記過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、パラトルエンスルホン酸イオンを含むものを用いた場合、上記重合体に安定的に結合されているため残り、金属光沢の状態を安定的に維持することができる。

[0135] （電解重合）

また、本物品において、上記のとおりチオフェン重合体は、電解重合を用いて製造することもできる。本実施形態において、電解重合とは、重合体の前駆体となる物質（モノマー）を、支持電解質を含む溶液に溶解し、その後モノマーを電極酸化することにより、導電体上に溶液不溶性重合体膜を形成する手法をいう。

[0136] また、本実施形態において、陽極酸化させる際、電位掃引法を用いることが好ましい。電位掃引法とは、支持電解質を含む溶液に一对の電極を浸漬し、一定の速度で電位を変化させつつ印加する処理をいう。

[0137] また本実施形態において用いられる溶液の溶媒としては、特に限定されるわけではないが、例えば水、アルコールの他、藤島昭、相澤益男、井上徹、電気化学測定法、技報堂出版、上巻107—114頁、1984年に記載の溶媒を採用できる。また、種々の溶媒の混合溶媒も好ましい。さらに、ドデシル硫酸ナトリウム等の陰イオン界面活性剤、臭化ドデシルトリメチルアンモニウム等のカチオン性界面活性剤、及びポリオキシエチレンラウリルエーテル等の非イオン性界面活性剤を用いると、測色計による数値評価で規定される金色に近い金属光沢を得ることができ好ましい。

[0138] また本実施形態において用いられる溶液の支持電解質は、電気分解において必須の成分であり、溶媒に十分溶解し、電気分解されにくいカチオン又はアニオンを構成要素とするものが好ましく、限定されるわけではないが、カチオンに注目すれば例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩の少なくともいずれかを用いることが好ましく、アニオンに注目すれば例えばハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩、四フッ化ホウ酸塩、六フッ化リン酸塩の少なくともいずれかを用いることが好ましい。支持電解質の濃度は、限定されるわけではないが0.001 M以上溶解度以下であることが好ましく、0.01 M以上5 M以下であることがより好ましい。

[0139] また、本実施形態において、電解重合で用いられるチオフェンモノマーの電解溶液中における濃度は、限定されるわけではないが、0.1 mM以上溶解度以下であることが好ましく、より具体的には0.5 mM以上1 M以下であることがより好ましい。

[0140] また本実施形態において、電解重合は溶液を入れた電解容器に導電体（動作電極として機能させる）を浸漬し、これに対向電極、必要に応じて電位の基準となる参照電極の3本の電極を用いる3電極式、又は、導電体と対向電極だけを用いる2電極式を採用することができる。なお、導電体の電位を基準となる参照電極に対して厳密に規定することのできる3電極式は、本方法によって形成されるチオフェン重合体を含む金属光沢を有する物品を再現性良く作製することができる点においてより好ましい。

[0141] 動作電極としての導電体は、3電極式及び2電極式のいずれの場合においても、電極酸化に対して安定な物質であれば良く、限定されるわけではないが、例えば上記したように、酸化インジウムスズ（以下「ITO」と略記する。）や酸化錫が塗布された透明ガラス電極、金属電極、ステンレス等の合金電極、グラシーカーボン電極等を好適に用いることができる。また、対向電極としては、上記電極材料に加え、ステンレスや銅板などの金属電極を好適に用いることができる。また参照電極は、限定されるわけではないが例え

ば銀・塩化銀電極（ Ag / AgCl 電極）、飽和カロメル電極を好適に用いることができる。

[0142] また、本実施形態において電解重合における電位掃引法は、負電位と正電位の間で掃引することが好ましい。またこの場合において、負電位は、 -1.5 V 以上 -0.01 V 以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは -1.0 V 以上 -0.1 V 以下の範囲、さらに好ましくは -0.7 V 以上 -0.2 V 以下の範囲である。また、正電位は、 $+1.0 \text{ V}$ 以上 $+3.0 \text{ V}$ 以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは $+1.0 \text{ V}$ 以上 $+2.0 \text{ V}$ 以下の範囲、さらに好ましくは $+1.0 \text{ V}$ 以上 $+1.5 \text{ V}$ 以下の範囲内である。

[0143] また本実施形態において、電位掃引法は、掃引速度について、金属光沢を有する物品を製造することができる限りにおいて限定されるわけではないが、 $0.1 \text{ mV} / \text{秒}$ 以上 $10 \text{ V} / \text{秒}$ 以下の範囲内とすることが好ましく、より好ましくは $1 \text{ mV} / \text{秒}$ 以上 $1 \text{ V} / \text{秒}$ 以下の範囲、さらに好ましくは $2 \text{ mV} / \text{秒}$ 以上 $300 \text{ mV} / \text{秒}$ 以下の範囲内である。

[0144] また電解重合の時間としては、金属光沢を有する物品を析出させることができる限りにおいて限定されるわけではないが、上記印加電圧の範囲内において 1 秒 以上 5 時間 以下の範囲内において行うことが好ましく、 10 秒 以上 1 時間 以下の範囲内において行うことがより好ましい。

[0145] また、この電気分解の温度としては電解重合により金属光沢を有する物品を析出させることができる限りにおいて限定されるわけではないが、 -20°C 以上 60°C 以下の範囲内にあることが好ましい。

[0146] また、この電気分解は、大気中の成分物質が関与することの少ない反応でありまた比較的低電位で行われるため、大気中で行うことができる。電解液中の溶存酸素の酸化など、生成した膜を汚染する可能性を回避する観点から、窒素ガスやアルゴンガス雰囲気中に行うことが好ましいが、汚染の心配はほとんど無い。しかしながらそれでもやはり、電解重合を形成する場合、溶液中に酸素が多く存在すると電極反応に影響を与えてしまうおそれがあるた

め、不活性ガス（窒素ガスやアルゴンガス）によるバブリングを行うことも有用である。

[0147] （製造方法）

本物品は、上記の化学重合あるいは電解重合で合成されたチオフェン重合体とポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂及びスチレンアクリル共重合体樹脂の少なくともいずれかを混合することで作製するが、この混合においては、溶媒を用いることが好ましい。溶媒としては、上記ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂及びスチレンアクリル共重合体樹脂の少なくともいずれかとチオフェン重合体を混合させることができる限りにおいて限定されるわけではないが、例えばニトロメタン、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、炭酸プロピレン、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン及びこれらの混合物を用いることができるがこれに限定されない。

[0148] また、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂及びスチレンアクリル共重合体樹脂の少なくともいずれかとチオフェン重合体の比率は上記した範囲でよいが、溶媒とこの混合物の濃度の比は、溶解が可能で、必要な粘度とすることができる限りにおいて適宜調整可能であれば限定されるものではないが、例えば、上記ポリエステル樹脂とチオフェン重合体の総重量を1とした場合、0.1以上500以下であることが好ましい。

[0149] そして、上記作製した溶液を板等の上に塗布し、所望の形状に形成した後、乾燥させて溶媒を除去することで、所望の立体的形状を維持した物品を形成することができる。もちろん、立体的形状には膜が含まれており、この膜の強度は後述の実施例から明らかなように、非常に高い強度を備えている。

[0150] 以上、本物品では、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂及びスチレンアクリル共重合体樹脂の少なくともいずれかとチオフェン重合体を混

合させたとしても金属光沢を失わず、より強度の高い物品を提供することができる。

[0151] なお、本物品において、チオフェン重合体が金属光沢を示す理由は推測の域にあるが、チオフェン重合体を構成する分子が規則的に配向し、特定の波長を反射するためであると考えられる。このことは、作製されたチオフェン重合体を含む膜がX線回折において鋭いピークを示していることから裏付けられる。

[0152] しかしながら、上記の背景を考えると、通常、チオフェン重合体に他の混合物である樹脂を混合させた場合、上記の特殊な規則的な配列は乱され、金属光沢を示す構造は実現できないものと考えられる。しかしながら、本物品では、数ある樹脂の中でもポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂及びスチレンアクリル共重合体樹脂の少なくともいずれかを採用することで、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂及びスチレンアクリル共重合体樹脂の少なくともいずれかが入り込んできたとしても金属光沢を失わないことを見出した。しかもポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂及びスチレンアクリル共重合体樹脂の少なくともいずれかは適宜分子量の調整が可能であり、また混合する溶媒を調整することでその溶液の粘度を調整することが可能である。

[0153] (トナー)

ところで、本実施形態に係る物品は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂及びスチレンアクリル共重合体樹脂の少なくともいずれかとチオフェン重合体を混合したものとなっている。ポリエステル樹脂自体は、例えばプリンターやコピー機等で用いられるトナーのバインダーとして使用されており、この物品はプリンター等のトナーとして用いることが可能である。

トナーとする場合、上記ポリエステル樹脂とチオフェン重合体の混合物を微小な粒子とすることで実現できる。なお、微小な粒子とする方法としては上記ポリエステル樹脂とチオフェン重合体を混合した物品を破砕して所望の粒径とすることができるが、例えば上記作製した溶液の粘度を低くし、インクジェットノズルを用いた噴霧等により所望の粒径より少し大きい程度の液滴を形成し、この液滴から溶媒を除去させることで乾燥した粒とすることができる。もちろん、他の樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂及びスチレンアクリル共重合体樹脂なども可能である限り用いることができる。

[0154] 以上、本実施形態によって、より強度の高い金属光沢を有する物品を得ることができる。

[0155] (実施例)

ここで、上記実施形態に係る物品について、実際にその製品の作製を行い効果を確認した。以下具体的に説明する。

[0156] (チオフェン重合体)

まず、3-メトキシチオフェン（以下、「3MeOT」とする）のモノマーを重合前に蒸留し、不純物を除去した。蒸留したモノマー5.418gをアセトニトリル475mlに、窒素をバブリングしながら30分間プロペラ攪拌機で攪拌し、モノマー溶液0.1mol/lを調製した。

[0157] 次に、酸化剤として過塩素酸鉄(III)・n水和物($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)48.02gをアセトニトリル475mlに加え、20分間、超音波分散させて溶解し、酸化剤溶液0.2mol/lを調製した。

[0158] そして、モノマー溶液を重合セルに入れ、酸化剤溶液をビュレットでゆっくり滴下し、2時間重合させた。この操作により、濃青色を呈する3MeOTオリゴマーを得た。

[0159] そして、ガラスろ過器に、重合後の3MeOTオリゴマーを含む溶液を入れ、吸引ろ過した。ガラスろ過器のフィルター上に残った残渣をメタノールを用いて洗浄し、そして吸引ろ過をする操作を繰り返した。

[0160] その後、洗浄後の残渣を真空乾燥機に入れ、50℃下で90分間真空乾燥を行い、オリゴマーを乾燥させた。

[0161] (チオフェン重合体とポリエステル樹脂の混合)

上記作製したオリゴマー、高分子樹脂であるポリエステル(PES)樹脂(東洋紡社製 バイロン200、平均分子量17,000)、そして溶媒であるニトロメタン及びγ-ブチロラクトン(以下、GBLとする)をそれぞれ下記表1、表2で示す量で混合し、攪拌した。なお、下記表中、3MeOT:PESはオリゴマーとポリエステルの重量比を表し、以降その表記をサンプル名とする。従って、1:0は樹脂を含まない、オリゴマーのみの溶液を表す。

[表1]

表1 ニトロメタン溶液の組成比

3MeOT:PES	3MeOTオリゴマー	ポリエステル	ニトロメタン
1:0	10 mg (1wt%)	-	0.885 g
1:1	10 mg (1wt%)	10 mg (1 wt%)	0.885 g
1:2	10 mg (1wt%)	20 mg (2 wt%)	0.885 g
1:4	10 mg (1wt%)	40 mg (4 wt%)	0.885 g
1:8	10 mg (1wt%)	80 mg (8 wt%)	0.885 g

[表2]

表2 GBL溶液の組成比

3MeOT:PES	3MeOTオリゴマー	ポリエステル	GBL
1:0	10 mg (1wt%)	-	0.885 g
1:1	10 mg (1wt%)	10 mg (1 wt%)	0.885 g
1:2	10 mg (1wt%)	20 mg (2 wt%)	0.885 g
1:4	10 mg (1wt%)	40 mg (4 wt%)	0.885 g
1:8	10 mg (1wt%)	80 mg (8 wt%)	0.885 g

[0162] (物品の製造)

よく洗浄したガラス基板上に上記溶液をスポイトで滴下して塗布した。ニトロメタン溶媒の塗膜は、室温で1時間(20℃、40%RH)乾燥、GBL溶媒の塗膜は、恒温温風乾燥機で30分間(45℃)乾燥させた。

[0163] 図31に、上記表1において示したニトロメタン溶液から作成された膜を示す。なお図中の比は3MeOT:PESの質量比である。また、1:0はPESが含まれていないオリゴマーのみの膜である。

[0164] また、図32に、上記表2において示したGBL溶液から作成された膜を以下に示す。なお図中の比は3MeOT:PESの質量比である。また、1

: O は P E S が含まれていない、オリゴマーのみの膜である。

[0165] (正反射スペクトル)

ここで、図 3 3 及び図 3 4 に、上記表 1 および表 2 それぞれの溶液から作成された塗布膜の正反射スペクトルを顕微紫外可視近赤外分光光度計（日本分光社製 MSV-370）で測定した結果を示す。なお波長間隔は 0.5 nm、アパーチャーサイズは 100×100 μm とした。

[0166] 図 3 3 で示すニトロメタン溶液から作成された塗膜の正反射スペクトルによると、塗布膜は、高分子樹脂の添加により反射率は多少低下するが、立ち上がり波長のシフトは見られないことを確認した。

[0167] また、図 3 4 で示す G B L 溶液から作製された塗膜は、高分子樹脂の添加によって反射率が向上していることを確認した。また、立ち上がり波長は、高分子樹脂の添加によって短波長シフトしていることから、樹脂の添加によって色味を変化させることができることがわかった。

[0168] (測色データ)

また、分光測色計（コニカミノルタ社製 CM-600d）を用いて膜の測色の結果を以下の表 3、4 にそれぞれ示す。この場合において、光源は D 6 5、視野角は 10 度、測定は正反射光を含んだ結果で測色を行った。

[0169] 図 3 5 及び図 3 6 は、C I E 1 9 7 6 (L*, a*, b*) 色空間 (<http://www.konicaminolta.jp/instruments/knowledge/color/part1/07.html>) における L*, a*, b* の値をそれぞれプロットしたものである。

[表3]

表 3 ニトロメタン溶液から作成した塗布膜の測色結果

3MeOT: PES	L*	a*	b*
蒸着金	87.56	9.32	38.05
1:0	37.57	9.47	38.51
1:1	39.18	5.88	26.74
1:2	37.72	7.77	31.84
1:4	37.76	5.88	27.61
1:8	37.78	4.84	28.16

[表4]

表 4 GBL 溶液から作成した塗布膜の測色結果

3MeOT : PES	L*	a*	b*
蒸着金	87.56	9.32	38.05
1:0	43.5	2.98	26.19
1:1	41.24	1.61	19.6
1:2	39.45	-0.58	18.89
1:4	37.77	-0.46	16.39
1:8	38.77	-0.26	17.09

[0170] また、真空蒸着によって作製した金の膜と比較した値を表5、表6にそれぞれ示す。なお、 $\Delta E^* a b$ は色差（色空間における距離）を表す。また、この塗膜と金蒸着膜との差について図37、38にニトロメタン溶液及びGBL溶液それぞれの場合を示し、図39、図40に、ニトロメタン溶液及びGBL溶液それぞれの場合における塗膜と金蒸着膜との色差 $\Delta E^* a b$ について示しておく。

[表5]

表 5 ニトロメタン溶媒の塗膜と金蒸着膜との色差

3MeOT : PES	$\Delta E^* ab$	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
1:0	50.01	-49.99	3.15	-1.54
1:1	49.56	-48.39	-4.24	-11.31
1:2	50.25	-49.84	-1.55	-8.21
1:4	51.13	-49.8	-3.44	-11.04
1:8	50.95	-49.78	-4.48	-9.88

[表6]

表 6 GBL 溶媒の塗膜と金蒸着膜との色差

3MeOT : PES	$\Delta E^* ab$	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
1:0	46.87	-44.08	-6.34	-11.86
1:1	50.46	-46.92	-7.72	-18.45
1:2	52.72	-48.11	-9.9	-19.16
1:4	55.17	-49.79	-9.78	-21.66
1:8	53.96	-48.79	-8.88	-20.96

[0171]（機械的強度の測定）

次に、塗膜の機械的性質を引っかかり硬度（JIS 5600-5-4）に基づいて評価した。鉛筆は、三菱鉛筆ハイユニを使用し、塗膜にキズ跡が生じなかったもっとも硬い鉛筆の硬度を表7、表8にそれぞれ示す。

[表7]

表 7 ニトロメタン溶液から作成された塗膜の引っかかり硬度試験

1:0	1:1	1:2	1:4	1:8
B	H	H	3H	6H

[表8]

表 8 GBL 溶液から作成された塗膜の引っかかり硬度試験

1:0	1:1	1:2	1:4	1:8
E	F	H	6H	8H

[0172] この結果、高分子樹脂の添加量を増やすことで、塗膜の強度が向上した。

[0173] 以上、金属調光沢を発現する 3-メトキシチオフェンオリゴマーとポリエステル樹脂を混合した塗布液を作製し、基板上に塗布したところ、金色調光沢を失うことなく機械的強度に優れた金属調光沢膜を作製することができた。

[0174] (立体形状の作製)

なお、上記作製した溶液の粘度を調整することで、膜ではなく立体的形状の物品を作成することができる。図 4 1 に、膜ではなく実際の立体的形状とした物品の例について写真図を示しておく。本図で示すように、高い強度を備えた立体的形状の物品とすることが可能である。

[0175] (他の樹脂との組み合わせ：チオフェン重合体と樹脂の混合塗布液作製)

上記 P E S の例と同様、他の樹脂との組み合わせを行い、塗布液を作製した。具体的には、下記表 9 で示す種々の樹脂 1 0 m g を γ -ブチラクトン 1. 0 g (以下「G B L」という。) 又はニトロメタン 1. 0 g に完全に溶解させ、その溶液に上記作製したチオフェン重合体 1 0 m g を混合し、撹拌した。

[表9]

表記	樹脂	会社	平均分子量	溶媒
PES-N	ポリエステル PES (バイロン 200)	東洋紡	170,000	ニトロメタン
PES-G	ポリエステル PES (バイロン 200)	東洋紡	170,000	GBL
PC	ポリカーボネート PC (バンライト)	帝人	65,000	GBL
PVP	ポリビニルピロリドン PVP	Aldrich	10,000	GBL
PS	ポリスチレン PS	Aldrich	260,000	GBL
PMMA	ポリメタクリル酸メチル PMMA	Aldrich	250,000	GBL
StAc	スチレンアクリル共重合体 StAc	三井化学	340,000	GBL

[0176] (他の樹脂との組み合わせ：膜の作成)

そして、よく洗浄したガラス基板上に上記作製した塗布液をスポイトで滴下して塗布し、塗膜を恒温温風乾燥機で 1 時間 (6 0 °C) 乾燥させた。なおいずれも膜厚は 1 8 μ m 程度であった。

[0177] 図42に、上記作製した塗膜と、比較例として樹脂を含まない塗膜の写真図を示す。図中、上段左から、比較例として樹脂を含まない塗膜（ニトロメタン溶媒）、比較例として樹脂を含まない塗膜（GBL溶媒）、PES-N、PES-Gを示し、下段左から、PC、PVP、PS、PMMA、StAcをそれぞれ示している。なお、PS、PMMA、StAcについては、膜の裏側が金色を発現したため、裏側の写真図とした。

[0178] （他の樹脂との組み合わせ：反射スペクトル）

図43乃至図45に、分光測色計（コニカミノルタ製CM-600d）を用いて、反射スペクトルを測定した。光源はD65、視野角は10度、測定は制反射を含んだ測定法（SCI方式）で測定を行った。なお図43はニトロメタン溶媒から作製した樹脂を含まない膜及びPEN-N膜の全反射スペクトルを示し、図44は、GBL溶媒から作製した樹脂を含まない膜及びPES-G膜、PC膜及びPVP膜の全反射スペクトルを示し、また図45は、GBL溶媒から作製した樹脂を含まない膜及び、PES膜、PMMA膜及びStAc膜の全反射スペクトルをそれぞれ示している。

[0179] （分光測色）

次に、上記した分光測色計を用い、上記図で示した膜の金色調面の測色を行った。光源はD65、視野角は10度、測定は制反射光を含んだ測定法（SCI方式）で測色を行った。なお、 L^* 、 a^* 、 b^* の値は、CIE1976（ L^* ， a^* ， b^* ）色空間における明度 L^* 、色相と彩度 a^* 、 b^* を表し、JIS Z 8781-4：2013の規格に基づいている。この結果得られた測色の絶対値データについて下記表10に示し、その値の L^* 、 a^* 、 b^* のグラフを図46乃至48に示す。なお図46中の●は金蒸着膜を、■1はニトロメタン溶媒から作製された樹脂を含有しない金色調膜、■2はPES-N膜をそれぞれ示している。また、図47中の●は金蒸着膜を、■1はGBL溶媒から作製された樹脂を含まない金色調膜、■2はPES-G膜を、■3はPC膜を、■4はPVP膜をそれぞれ示す。また、図48中の●は金蒸着膜を、■1はGBL溶媒から作製された樹脂を含有しない金色調膜、■2はPS

膜、■ 3 は PMMA 膜、■ 4 は StAc 膜をそれぞれ示している。

[表10]

膜	L*	a*	b*
金蒸着膜	87.56	9.32	38.05
ニトロメタン溶媒から作製された樹脂を 含有しない金色調膜	37.57	9.47	36.51
GBL 溶媒から作製された樹脂を含有しな い金色調膜	43.5	2.98	26.19
PES-N	39.18	5.08	26.74
PES-G	41.24	1.61	19.6
PC	41.26	9.92	40.11
PVP	32.9	10.03	19.1
PS (ガラス接着面である裏面)	32.3	8.49	24.31
PMMA (ガラス接着面である裏面)	43.51	6.96	31.35
StAc (ガラス接着面である裏面)	35.19	8.41	27.31

[0180] 次に、ここで得られた金色調膜と、蒸着金属金との色の比較をするために、金の蒸着膜の測色値を基準としたときの色差 ΔE^*ab と、 L^* 、 a^* 、 b^* の値の差 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* の値を下記表 11 に示し、図 49 乃至図 51 にプロットした結果を示す。ただし、色差 ΔE^*ab は、 $L^*a^*b^*$ 空間における基準色（金蒸着膜）との直線距離であり、下記式で与えられる。なお図 49 は、金蒸着膜との色差を表し、図中●は金蒸着膜を、■ 1 はニトロメタン溶媒から作製された樹脂を含有しない金色調膜、■ 2 は PES-N 膜をそれぞれ示している。また、図 50 も、金蒸着膜との色差を表し、図中の●は金蒸着膜を、■ 1 は GBL 溶媒から作製された樹脂を含まない金色調膜、■ 2 は PES-G 膜を、■ 3 は PC 膜を、■ 4 は PVP 膜をそれぞれ示す。また、図 51 中の●は金蒸着膜を、■ 1 は GBL 溶媒から作製された樹脂を含有しない金色調膜、■ 2 は PS 膜、■ 3 は PMMA 膜、■ 4 は StAc 膜をそれぞれ示している。

[数1]

$$\Delta E^*ab = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$$

[表11]

塗布膜	ΔE^*ab	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
PES-N	49.86	-48.38	-4.24	-11.31
PES-G	50.46	-46.32	-7.72	-18.45
PC	46.35	-46.3	0.6	2.06
PVP	57.86	-54.66	0.71	-18.95
PS	56.94	-55.25	-0.83	-13.74
PMMA	44.62	-44.05	-2.36	-6.7
StAc	53.46	-52.37	-0.91	-10.74

[0181] 次に樹脂を含まない膜との比較を行った。具体的には、上記得られた膜と、樹脂を含まない膜との色の比較をするために、チオフェン重合体のみで作製した膜の測色値を基準とし、色差 ΔE^*ab と、 L^* 、 a^* 、 b^* の値の差 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* を下記表12に示し、図52乃至54にプロットした結果を示す。なお図52は、金蒸着膜との色差を表し、図中●は金蒸着膜を、■1はニトロメタン溶媒から作製された樹脂を含有しない金色調膜、■2はPES-N膜をそれぞれ示している。また、図53も、金蒸着膜との色差を表し、図中の●は金蒸着膜を、■1はGBL溶媒から作製された樹脂を含まない金色調膜、■2はPES-G膜を、■3はPC膜を、■4はPVP膜をそれぞれ示す。また、図54中の●は金蒸着膜を、■1はGBL溶媒から作製された樹脂を含有しない金色調膜、■2はPS膜、■3はPMMA膜、■4はStAc膜をそれぞれ示している。

[表12]

塗布膜	ΔE^*ab	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
PES-N	10.84	1.61	-4.4	-9.77
PES-G	7.11	-2.26	-1.38	-6.59
PC	15.71	-2.23	6.94	13.92
PVP	14.57	-10.6	7.05	-7.09
PS	12.61	-11.19	5.51	-1.88
PMMA	6.51	0.01	3.98	5.16
StAc	9.98	-8.3	5.42	1.12

[0182] (樹脂の添加量を変化させた場合の金色膜形成)

次に、樹脂の添加量をオリゴマーに対し8倍以上に増量したときの塗布膜において、同様の金色調光沢の発現が確認された。以下にその結果について示す。

[0183] (作製)

チオフェン重合体は上記実施例と同様に行った。また、下記表13で示す種々の樹脂80mgを1.0gのGBLに完全に溶解させ、その溶液に上記作製した3MeOTオリゴマー10mgを混合し、攪拌した。次いで、よく洗浄したガラス基板上に上記溶液をスポイトで滴下して塗布し、塗膜を恒温温風乾燥機で1時間(60℃)乾燥させた。膜厚は約50μm程度であった。

[表13]

表記	樹脂	会社	平均分子量	溶媒
PES-G	ポリエスデルPES(バイロン200)	東洋紡	170,000	GBL
PS	ポリスチレンPS	Aldrich	280,000	GBL
PMMA	ポリメタクリル酸メチルPMMA	Aldrich	350,000	GBL
StAc	スチレン/アクリル共重合体StAc	三井化学	340,000	GBL

[0184] ここで、図55に、上記で作成した膜と、樹脂を含まない膜(60℃乾燥)の写真を示す。ただし、PS、PMMA、StAcはガラス基板との接着面(裏面)を撮影したものである。

[0185] (正反射スペクトル)

図56に、上記作製された塗布膜のうち、PESの表面及びPS、PMMA、StAcのガラス基板との接着面(裏面)の正反射スペクトルを、顕微紫外可視近赤外分光光度計(日本分光社製MSV-370)で測定した結果をそれぞれ示す。本図の結果と上記した同様の結果を比較すると、立ち上がり波長や反射率に差がないことから、樹脂をオリゴマーに対して過剰に混合しても金色光沢が発現することが確認された。

[0186] (分光測色)

次に、それぞれの膜のL*、a*、b*の値を下記表14に示し、その値のL*とa*-b*のグラフを図57に示す。結果として、いずれの樹脂膜とも金蒸

着と近い値をとっているが a^* 及び b^* の値は金蒸着膜と比較してやや低い値となり、緑と青みがやや強いことがわかる。なお、上記表と比較すると樹脂を増量しても色調に変化はあまりなかった。なお図中の●は金蒸着膜を、■1はGBL溶媒から作製された樹脂を含まない金色調膜、■2はPES膜を、■3はPS膜を、■4はPMMA膜を、■5はStAc膜をそれぞれ示す。

[表14]

膜	L^*	a^*	b^*
金蒸着膜	87.56	9.32	38.05
GBL 溶媒から作製した樹脂を含有しない膜	43.5	2.98	26.19
PES	40.86	2.23	19.15
PS	38.8	4.8	27.07
PMMA	43.59	4.09	19.31
StAc	44.62	8.26	31.92

[0187] 次に、上記金色調膜と、蒸着金属金との色の比較をするために、金の蒸着膜の測色値を基準としたときの色差 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* を下記表15に示し、図58にプロットした結果を示す。なお本図において、●は金蒸着膜を、■1はGBL溶媒から作製された樹脂を含まない金色調膜、■2はPES膜を、■3はPS膜を、■4はPMMA膜を、■5はStAc膜をそれぞれ示す。

[表15]

塗布膜	ΔE^*_{ab}	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
GBL 溶媒から作製した樹脂を含有しない膜	32.71	-29.12	-10.96	10.08
PES	23.98	-31.76	-11.71	3.05
PS	36.71	-33.82	-9.14	10.96
PMMA	30.89	-29.04	-9.85	3.20
StAc	32.65	-28.00	-5.68	15.81

[0188] 次に、上記金色調膜と、樹脂を含まない膜との色の比較をするために、金の蒸着膜の測色値を基準としたときの色差 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* を下記表16に示し、図59にプロットした結果を示す。なお本図において、●は金蒸着

膜を、■ 1 は G B L 溶媒から作製された樹脂を含まない金色調膜、■ 2 は P E S 膜を、■ 3 は P S 膜を、■ 4 は P M M A 膜を、■ 5 は S t A c 膜をそれぞれ示す。

[表16]

塗布膜	ΔE^*ab	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
PES	7.55	-2.63	-0.75	-7.04
PS	5.12	-4.7	1.82	0.88
PMMA	6.97	0.09	1.11	-6.88
StAc	7.87	1.13	5.27	5.73

[0189] (X線回折スペクトル)

ここで、金色調光沢が発現している P E S 膜の表面と P M M A 膜の裏面の X 線回折分析を行い、チオフェン重合体に起因する結晶性構造（ラメラ構造）の有無に関する知見を得た。測定には、リガク社製 S m a r t L a b を用いて、薄膜法で測定を行った。この場合の膜厚は 5 0 μ m 程度であった。

[0190] 図 6 0 にそれらの X R D パターンを示す。いずれのパターンにおいても 7 . 7 9 度付近に鋭いピークが確認され、膜中にはラメラ結晶が存在し、ラメラ相関距離が 1 . 1 3 n m であることが産出された。

[0191] (X線光電子分光分析 (X P S))

X 線高電子分光分析により、膜の表面（深さ 2 . 5 n m 程度までの表面）の構成元素と存在量に関する知見を得た。測定には P H I 社製 Q u a n t e r a l l を用い、X 線源は単色化 A l (1 4 8 6 . 6 e V) とした。

[0192] 図 6 0 にワイドスキャンスペクトルを示す。これによると P E S も P M M A も酸素 O、炭素 C、塩素 C l、硫黄 S のピークのみが確認された。

[0193] また、S 2 p と C 1 2 p 付近のナローズキャンスペクトルを図 6 1、6 2 に示す。金色調光沢が発現している P E S 表面も P M M A 表面も、深さ 2 . 5 n m 以内にチオフェン環に由来する硫黄とドーパントの過塩素酸に由来する塩素のシグナルが明瞭に観察された。すなわち、5 0 μ m 厚のフィルム最表面及び最裏面にチオフェン重合体が存在することがわかり、そのチオフェン重合体が形成するラメラ結晶によって金色調の色調が発現することが分か

った。なお、得られたスペクトルから得られる塩素と硫黄の原子数濃度を下記表 17 に示しておく。この濃度から、本実施例によって得られたチオフェン重合体は、チオフェン環 10 ユニットに対して塩化物イオンが約 3 個の割合でドーピングされていることが分かった。

[表17]

サンプル	Cl (atomic%)	S (atomic%)	塩化物イオンのドーブ率
PES	2.6	8.7	29.9%
PMMA	2.7	9.7	27.8%

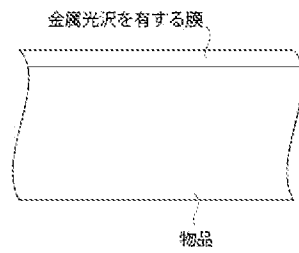
産業上の利用可能性

[0194] 本発明は、金属光沢を有する物品およびその製造方法として産業上の利用可能性がある。

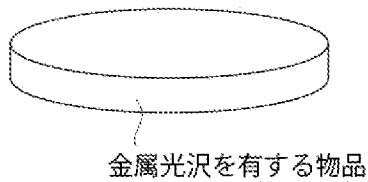
請求の範囲

- [請求項1] チオフェン重合体を加圧することによって金属光沢を備えた物品を製造する方法。
- [請求項2] 前記チオフェン重合体は、化学重合又は電解重合によって形成されたものである請求項1記載の金属光沢を備えた物品を製造する方法。
- [請求項3] チオフェン重合体を含む金属光沢色用トナー。
- [請求項4] チオフェン重合体を含む金属光沢色用トナーを物品の上に配置し、当該金属光沢色用トナーを加圧することで定着させる印刷方法。
- [請求項5] 前記チオフェン重合体を擦る請求項1記載の金属光沢を備えた物品を製造する方法。

[図1]

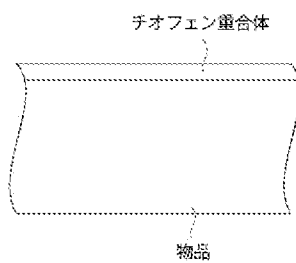


[図2]

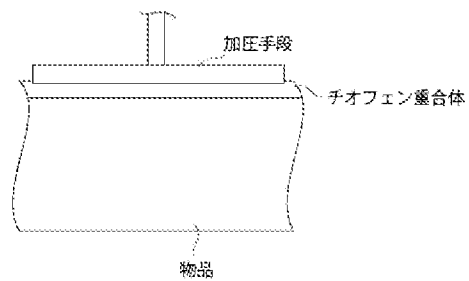


[図3]

(a) チオフェン重合体を配置

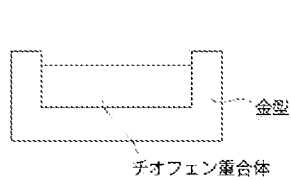


(b) チオフェン重合体を加圧

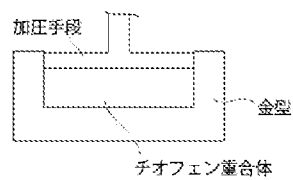


[図4]

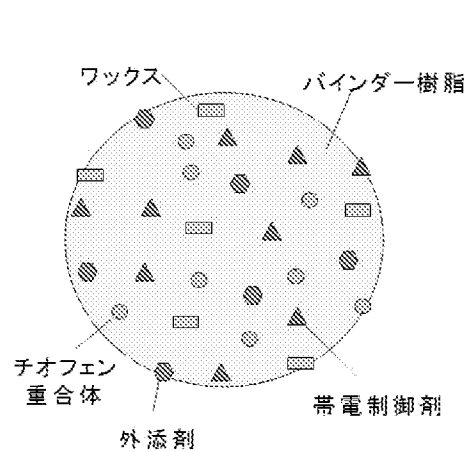
(a) チオフェン重合体を配置



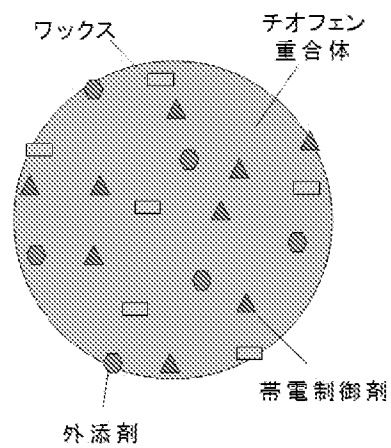
(b) チオフェン重合体を加圧



[図5]

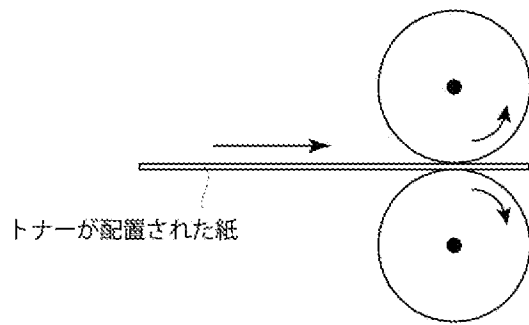


(a) バインダー樹脂を用いる場合

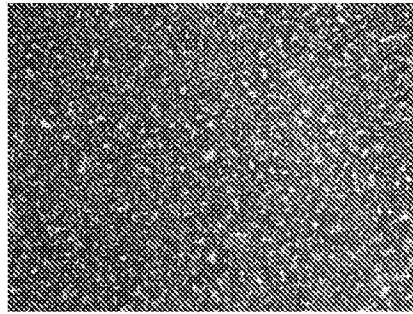
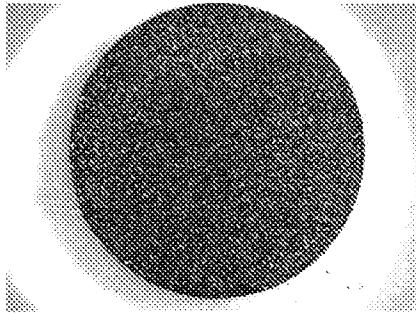


(b) バインダー樹脂を用いない場合

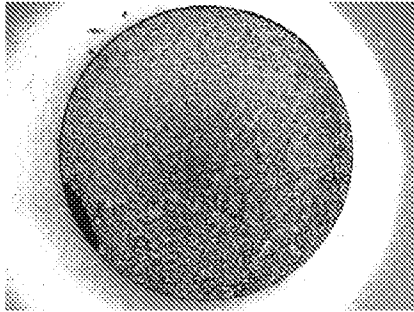
[図6]



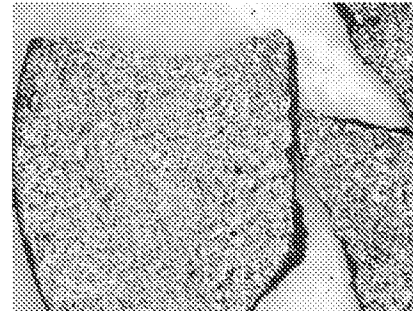
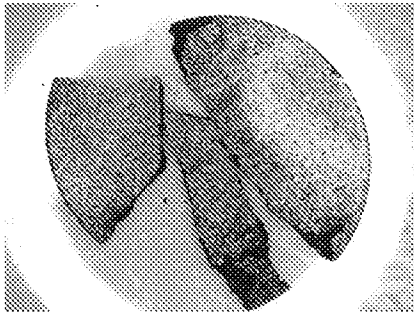
[図7]

圧力 0.038 ton/cm²

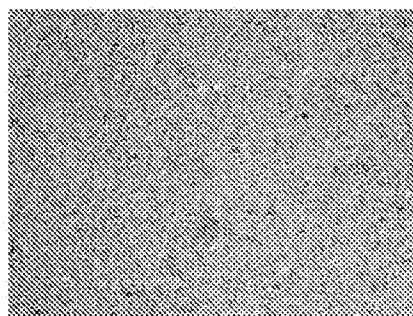
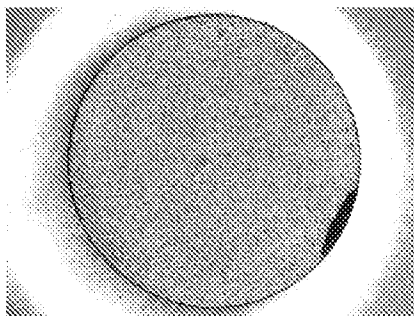
[図8]

圧力 0.38 ton/cm²

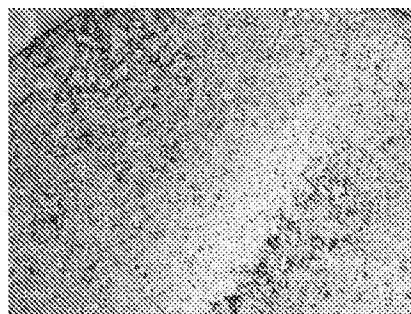
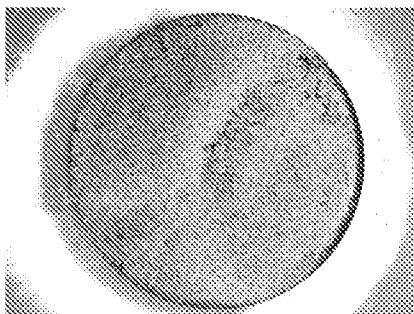
[図9]

圧力 0.75 ton/cm²

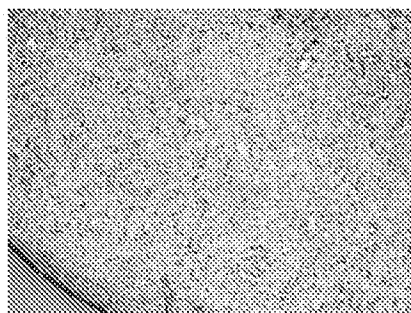
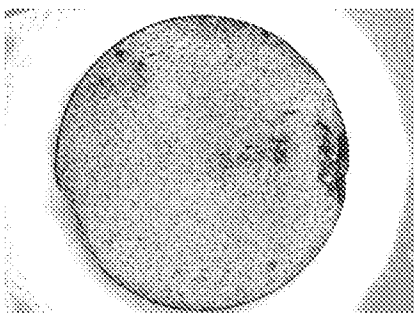
[図10]

压力 1.5 ton/cm²

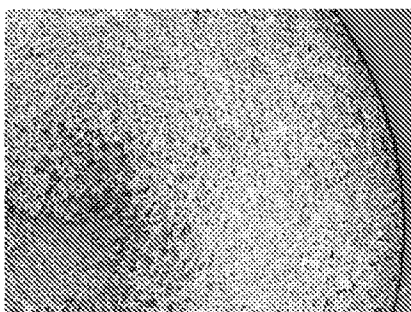
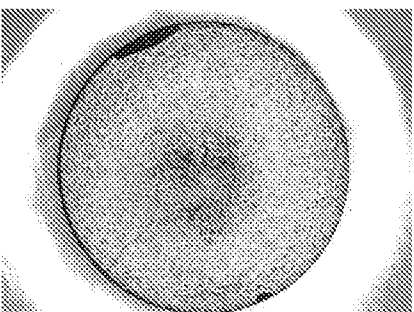
[図11]

压力 3.0 ton/cm²

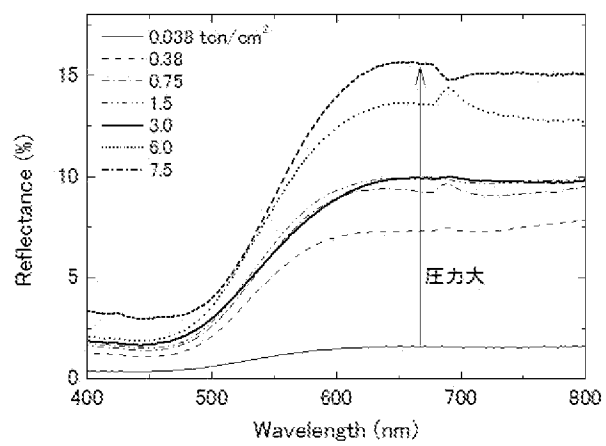
[図12]

压力 6.0 ton/cm²

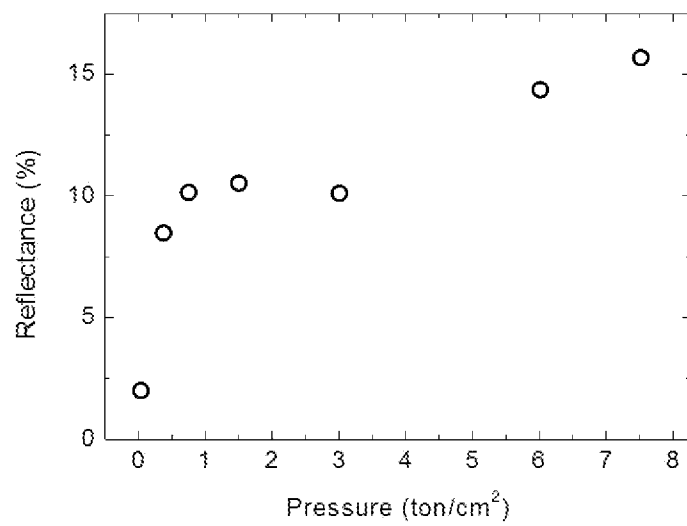
[図13]

压力 7.5 ton/cm²

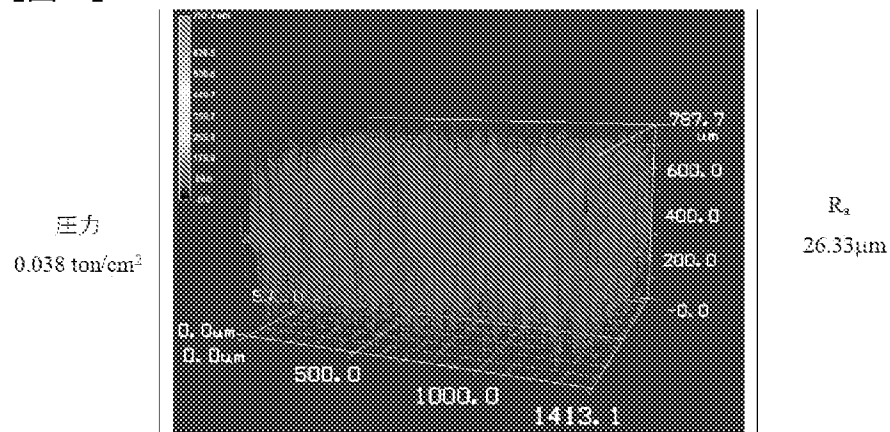
[図14]



[図15]

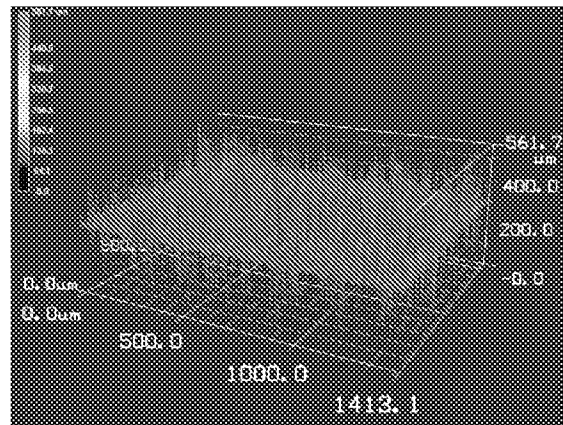


[図16]



[図17]

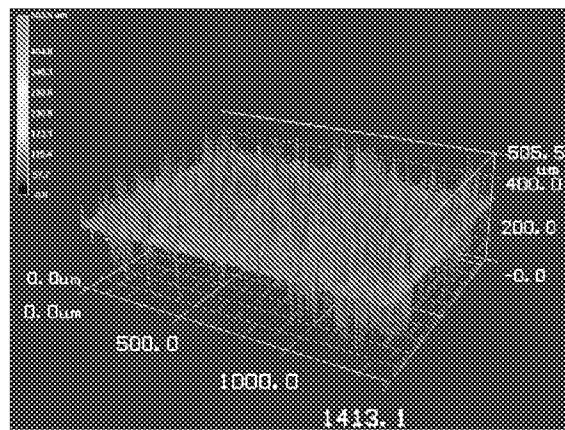
圧力
0.38 ton/cm²



R_s
8.343 μm

[図18]

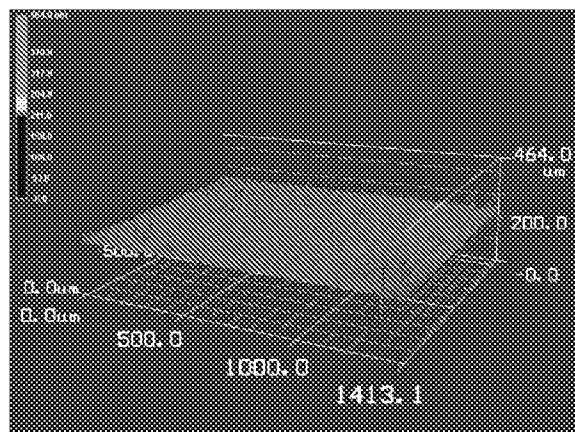
圧力
0.75 ton/cm²



R_s
7.999 μm

[図19]

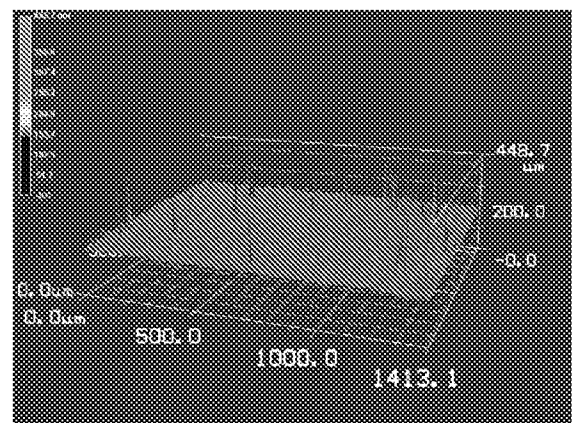
圧力
1.5 ton/cm²



R_s
3.385 μm

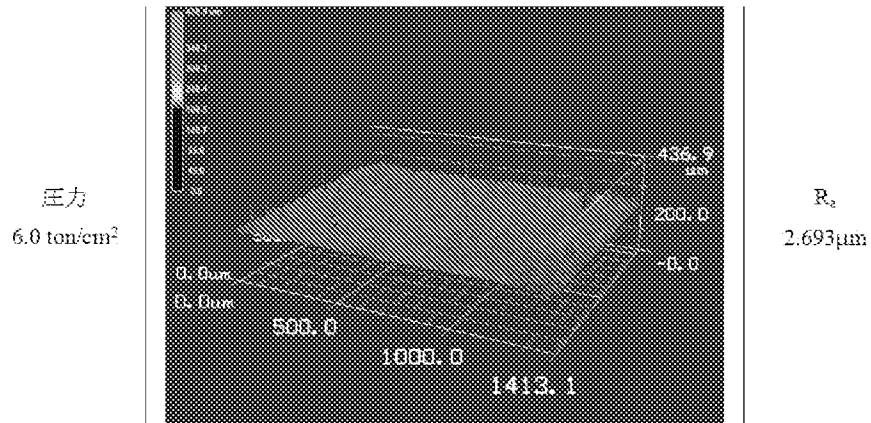
[図20]

圧力
3.0 ton/cm²

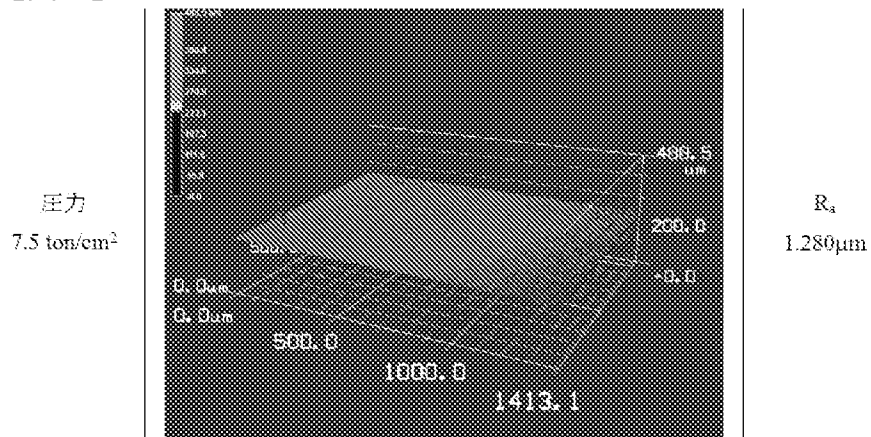


R_s
3.730 μm

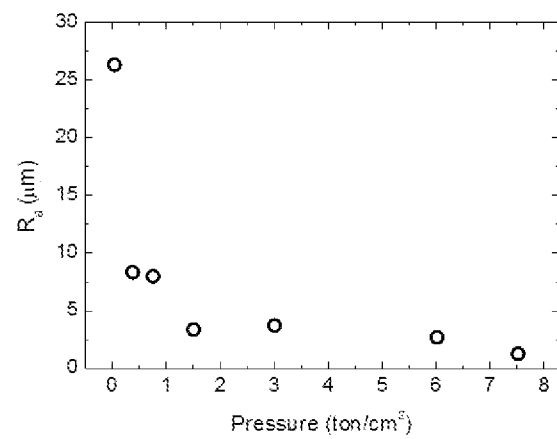
[図21]



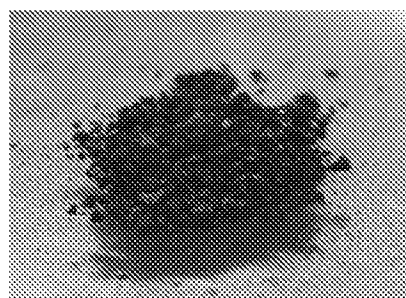
[図22]



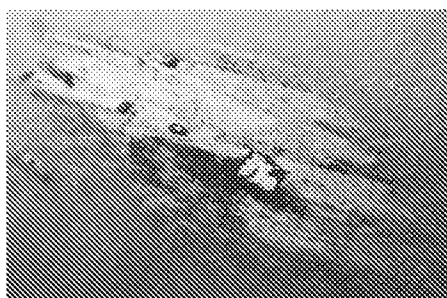
[図23]



[図24]

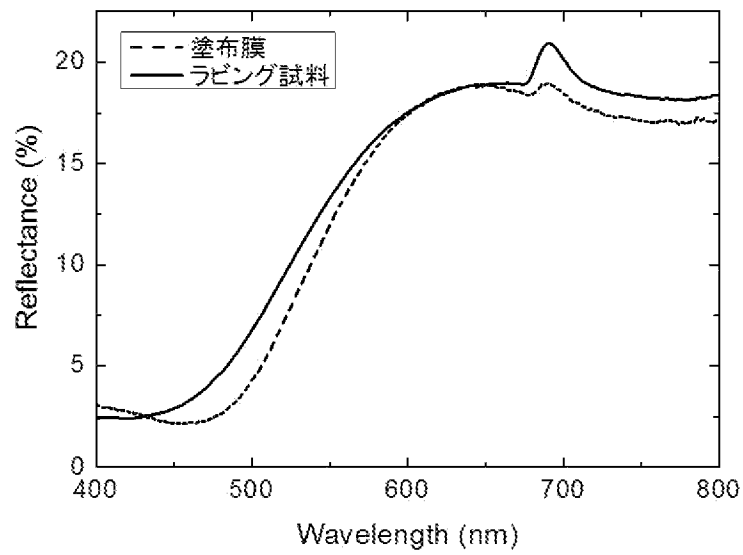


(a)ラビング前

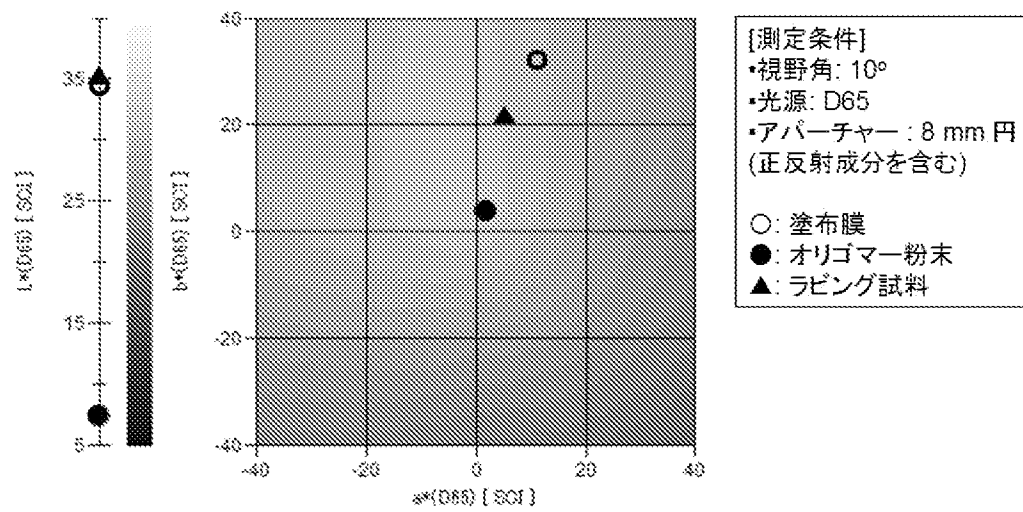


(b)ラビング後

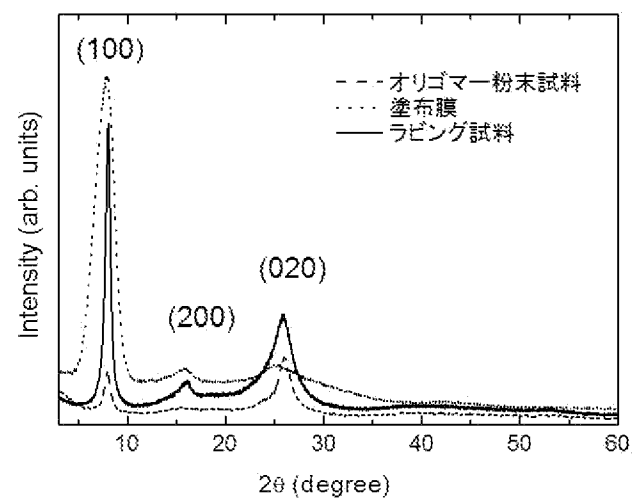
[図25]



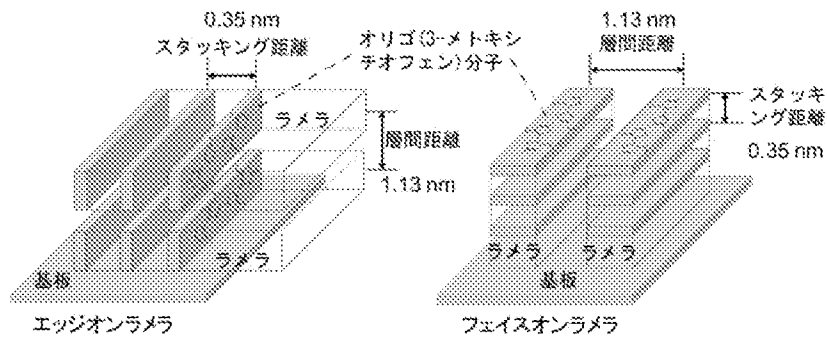
[図26]



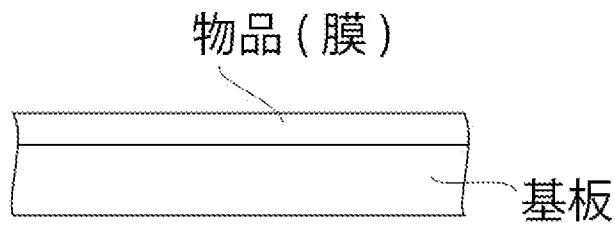
[図27]



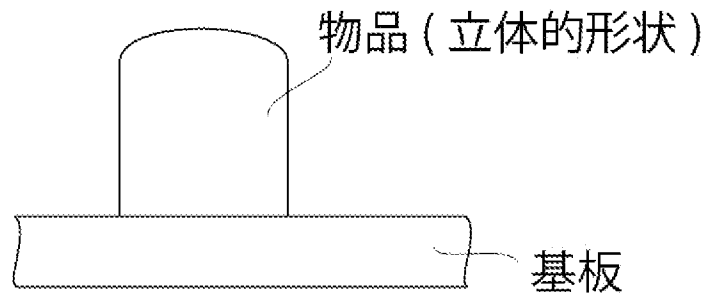
[図28]



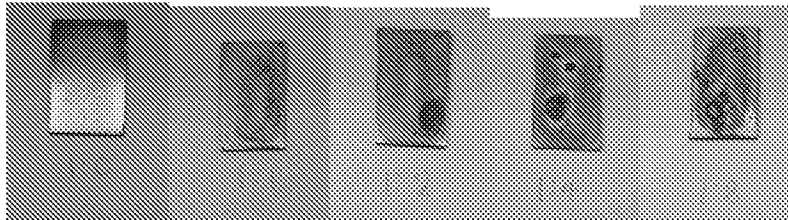
[図29]



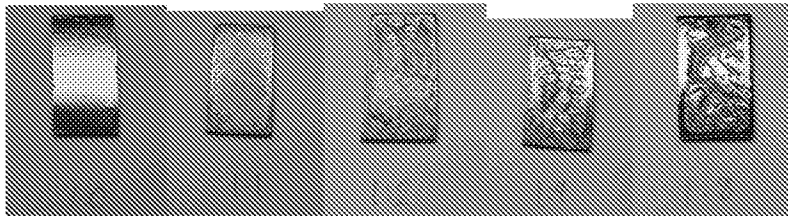
[図30]



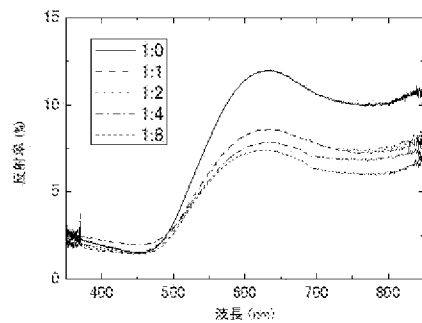
[図31]



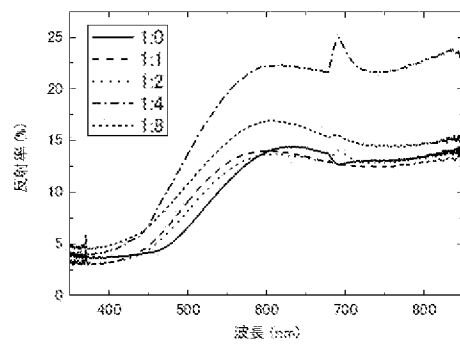
[図32]



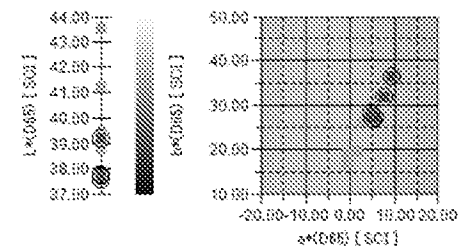
[図33]



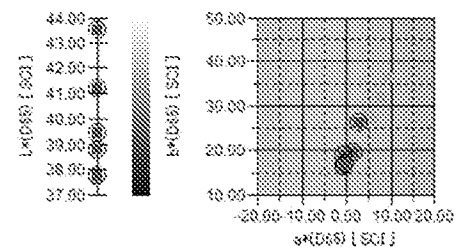
[図34]



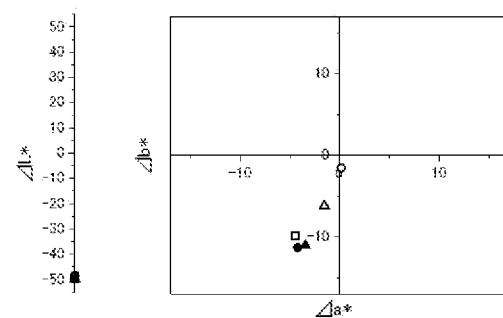
[図35]



[図36]

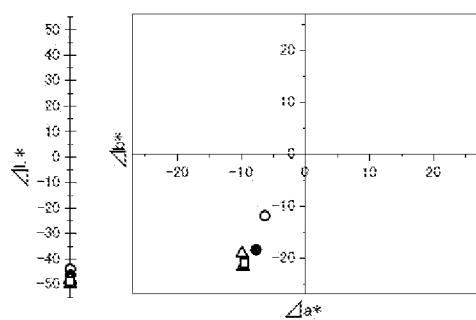


[図37]



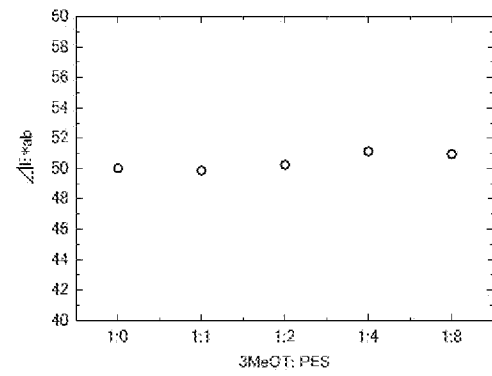
(○: 1:0, ●: 1:1, △: 1:2, ▲: 1:4, □: 1:8)

[図38]

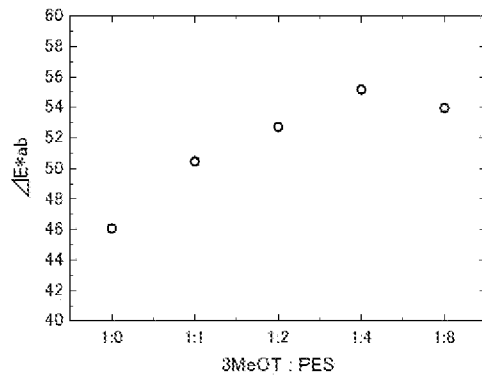


(○: 1:0, ●: 1:1, △: 1:2, ▲: 1:4, □: 1:8)

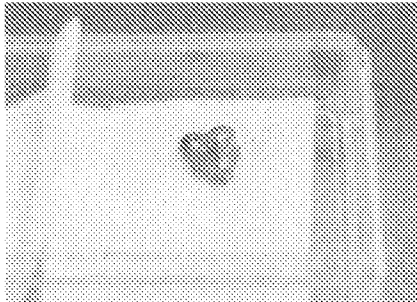
[図39]



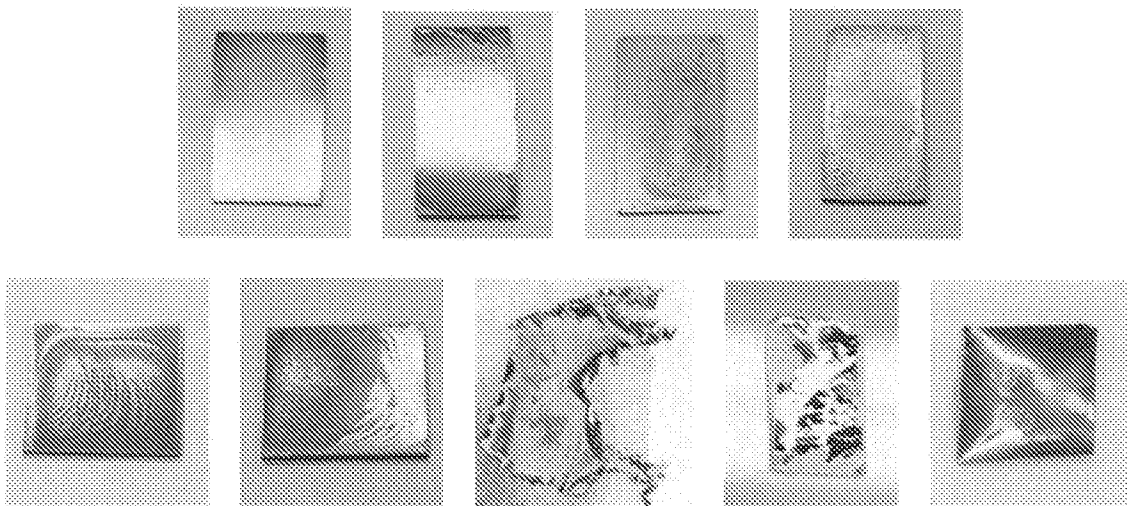
[図40]



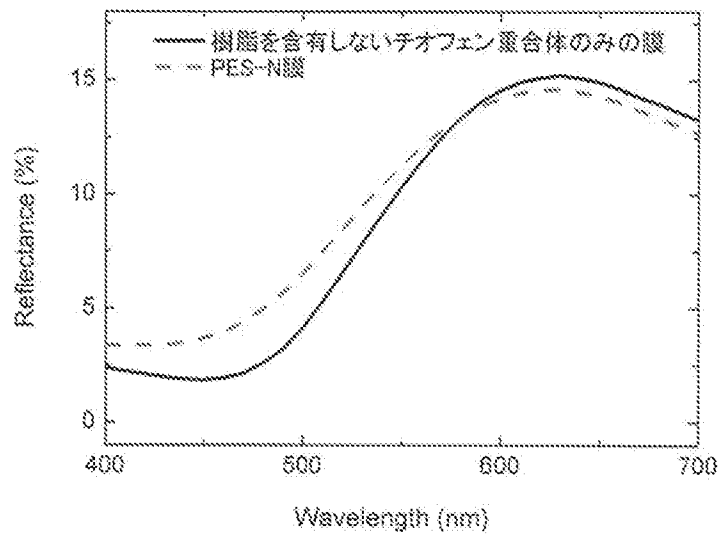
[図41]



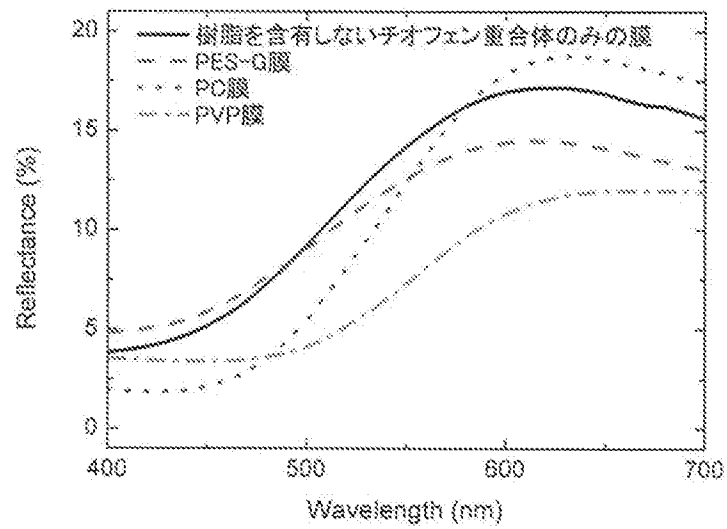
[図42]



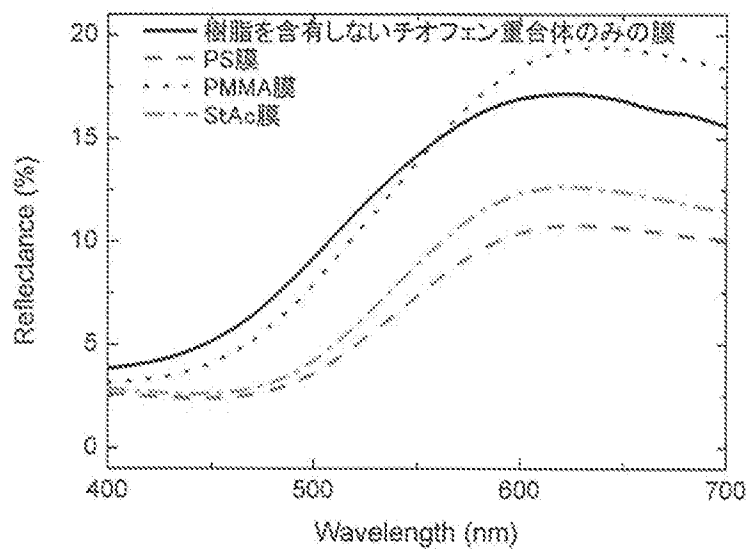
[図43]



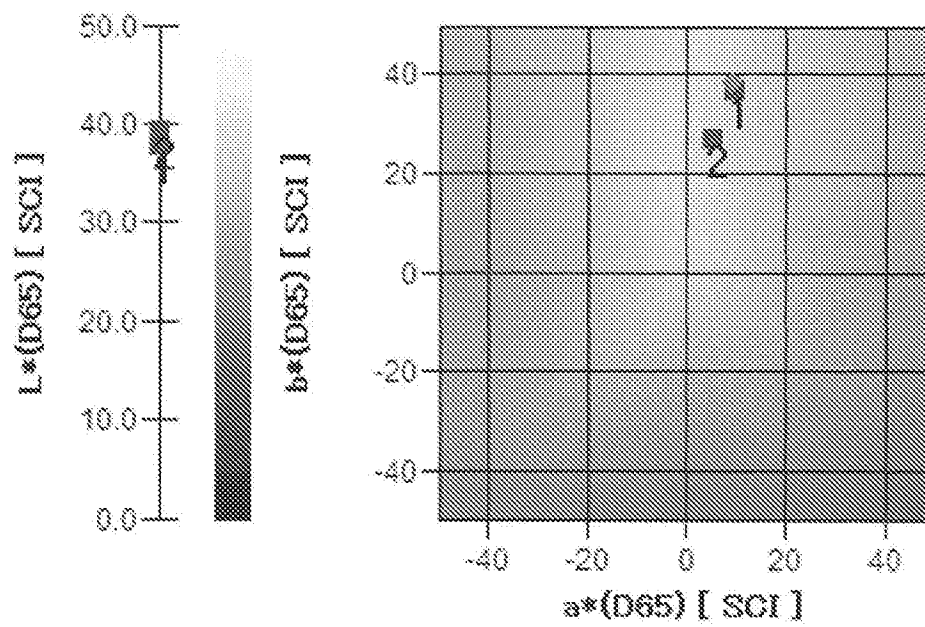
[図44]



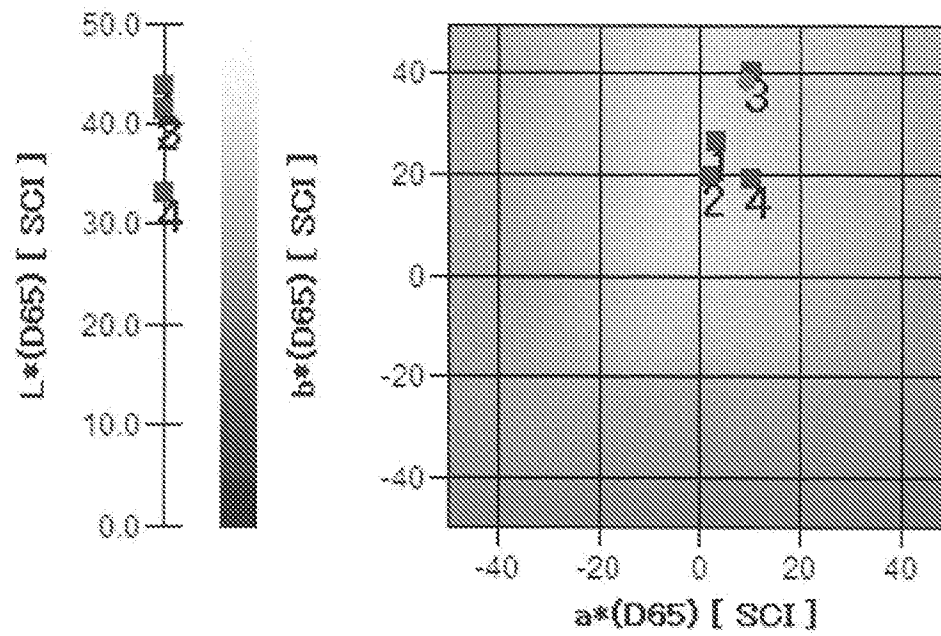
[図45]



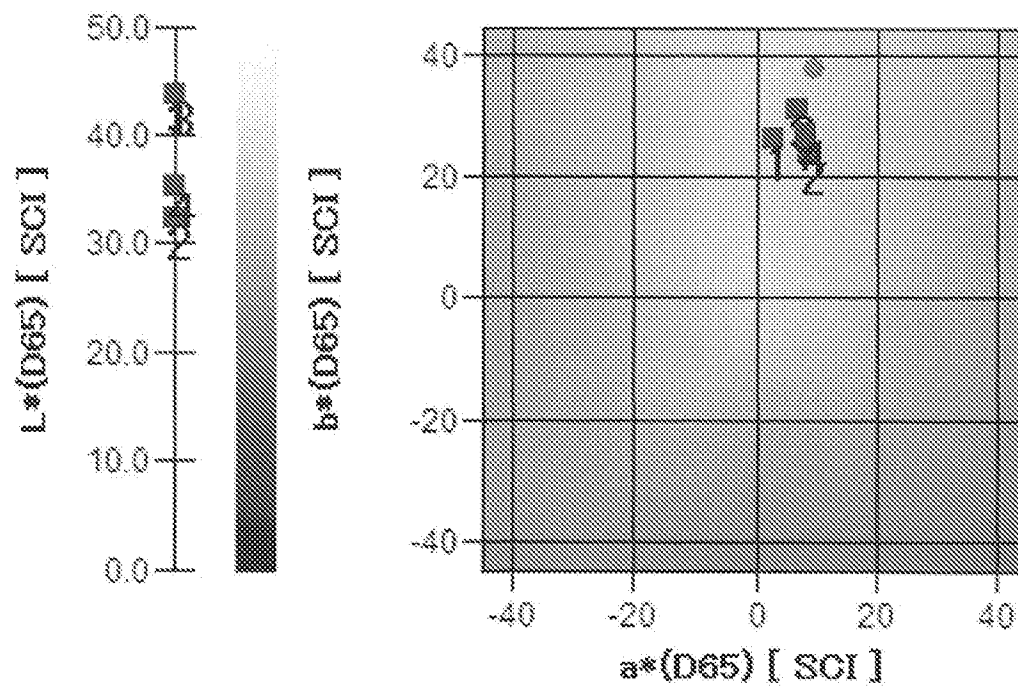
[図46]



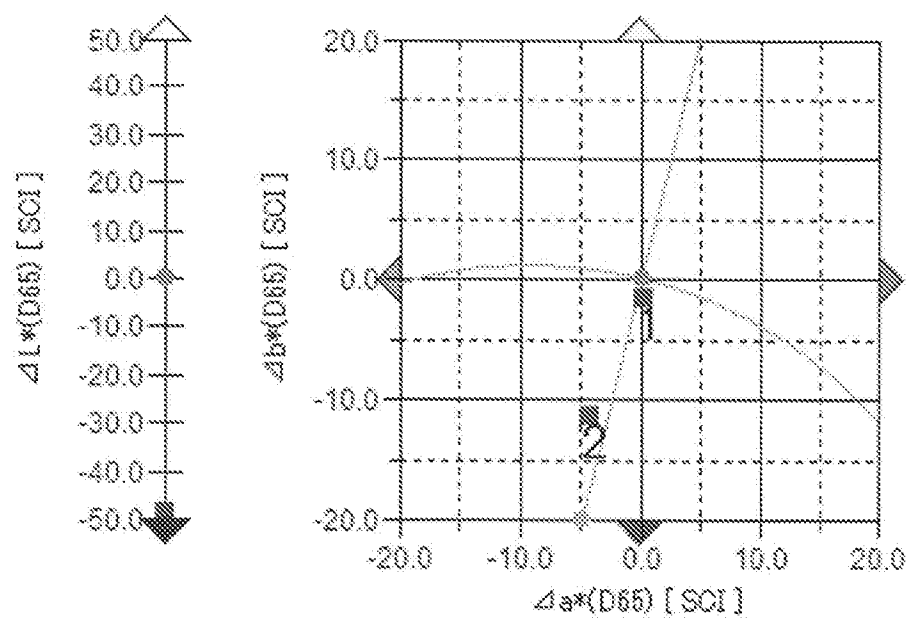
[図47]



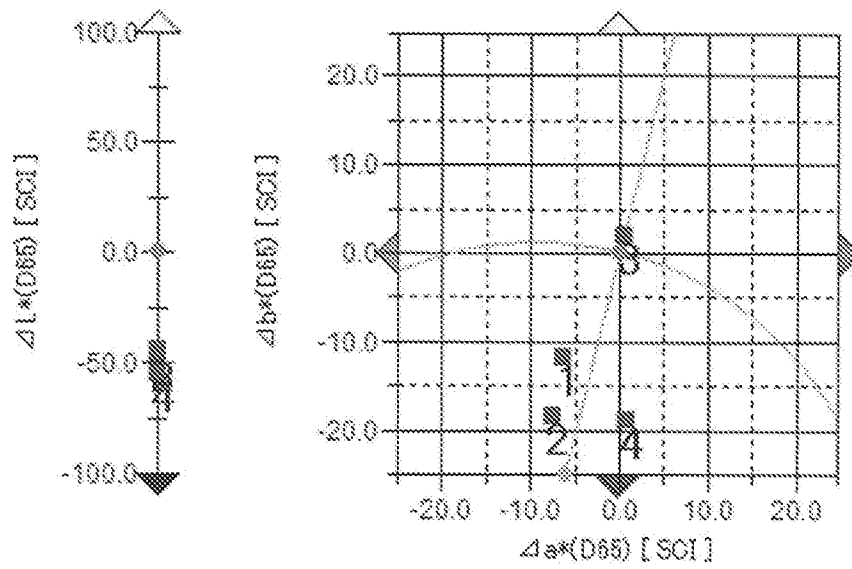
[図48]



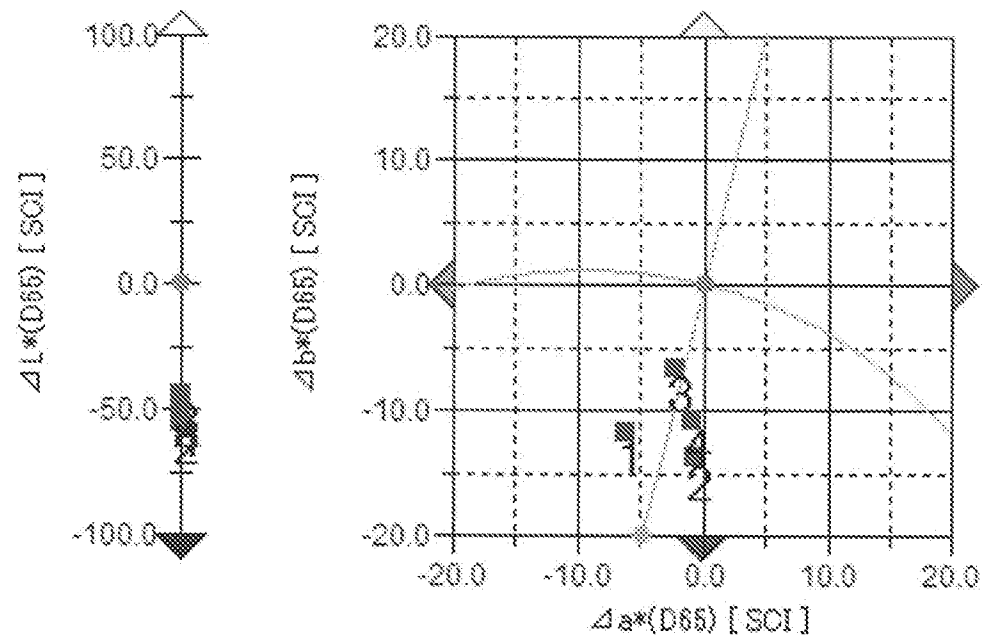
[図49]



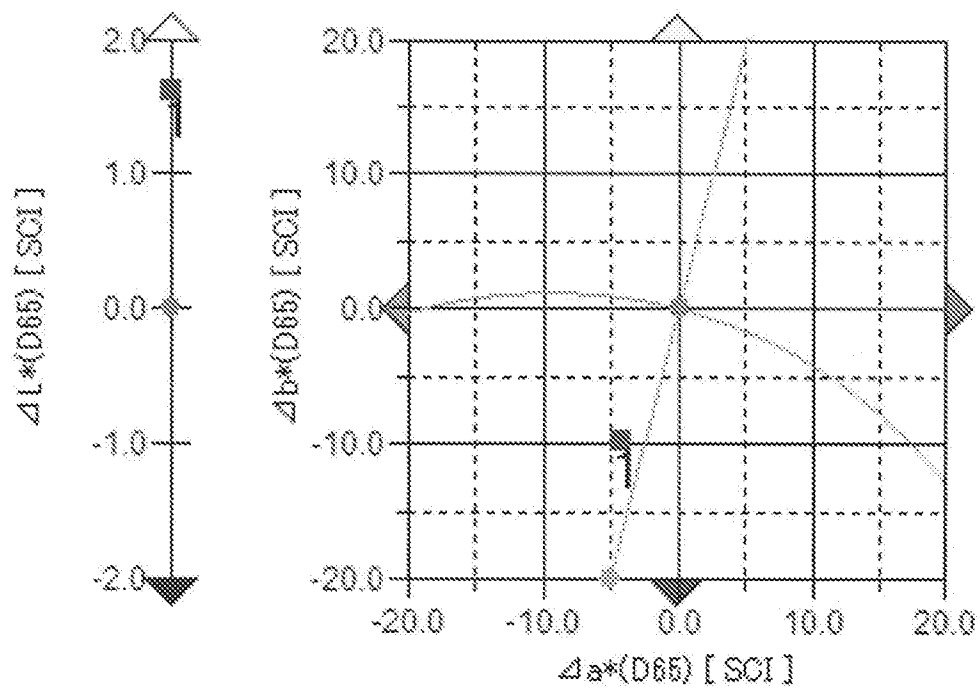
[図50]



[図51]



[図52]



[図53]

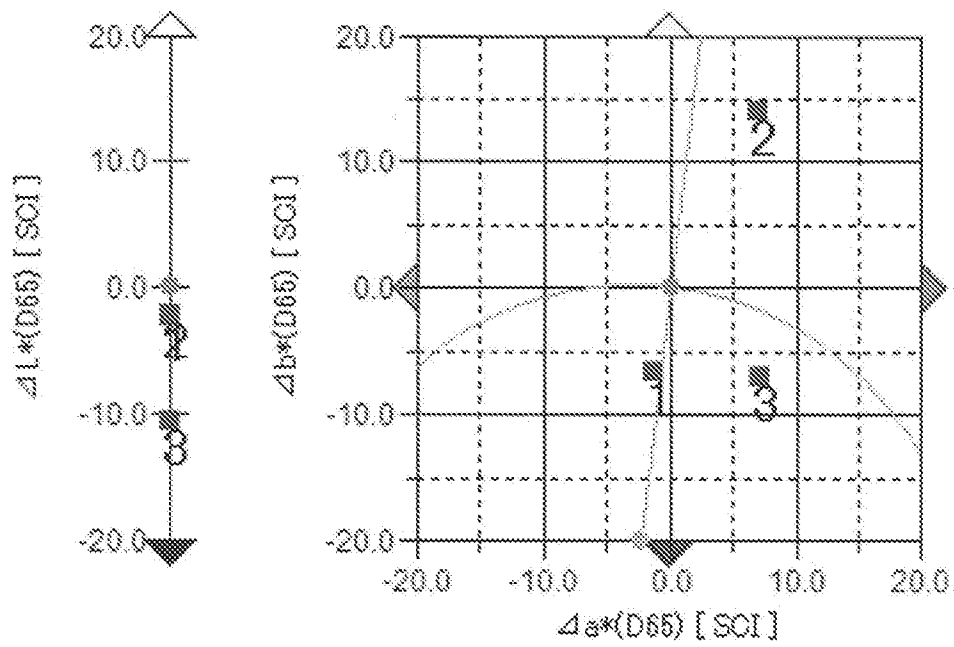
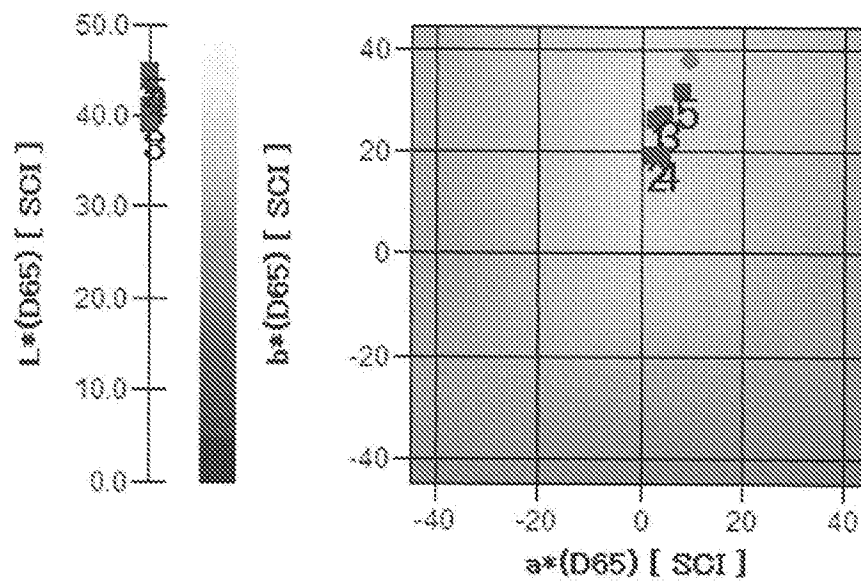
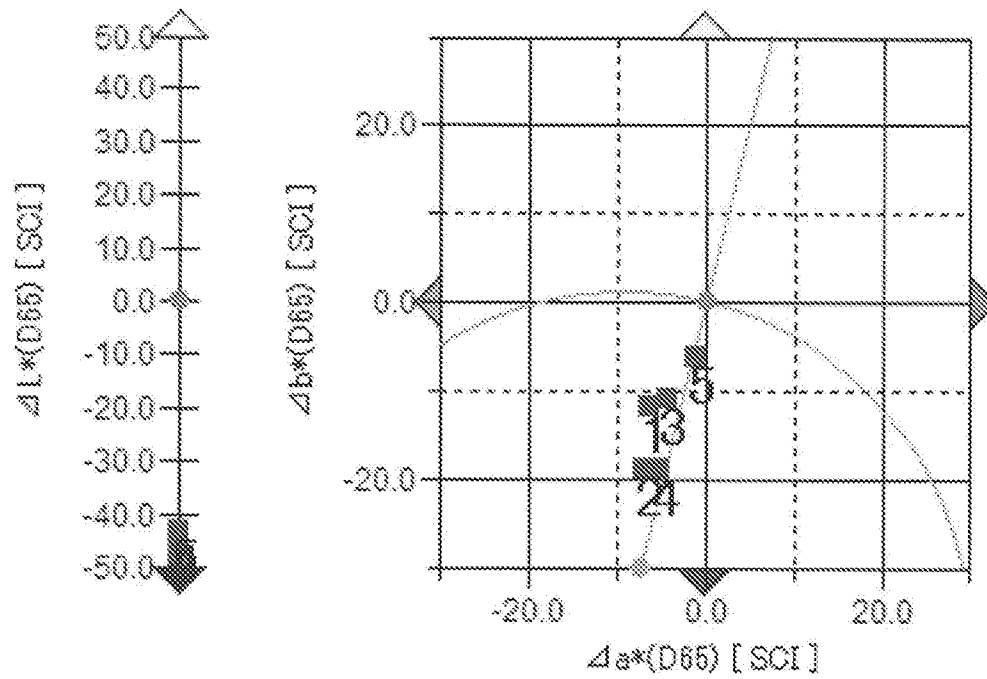


Figure 1 is a line graph showing the reflectance spectra of various films. The y-axis is labeled 'Reflectance (%)' and ranges from 0 to 25. The x-axis is labeled 'Wavelength (nm)' and ranges from 400 to 800. The legend indicates five data series: GBL solvent-extracted film (solid line), PEG-G film (dashed line), PMMA film (dotted line), StAc film (dash-dot line), and PS film (long-dashed line). The GBL film shows a broad peak around 650 nm. The PEG-G film shows a sharp peak around 650 nm. The PMMA film shows a broad peak around 650 nm. The StAc film shows a broad peak around 650 nm. The PS film shows a broad peak around 650 nm.

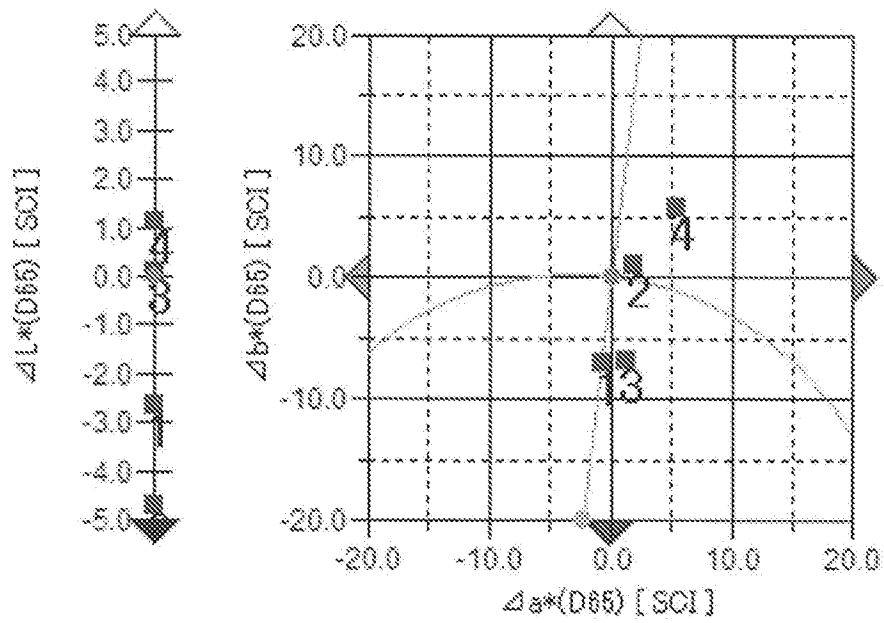
[図57]



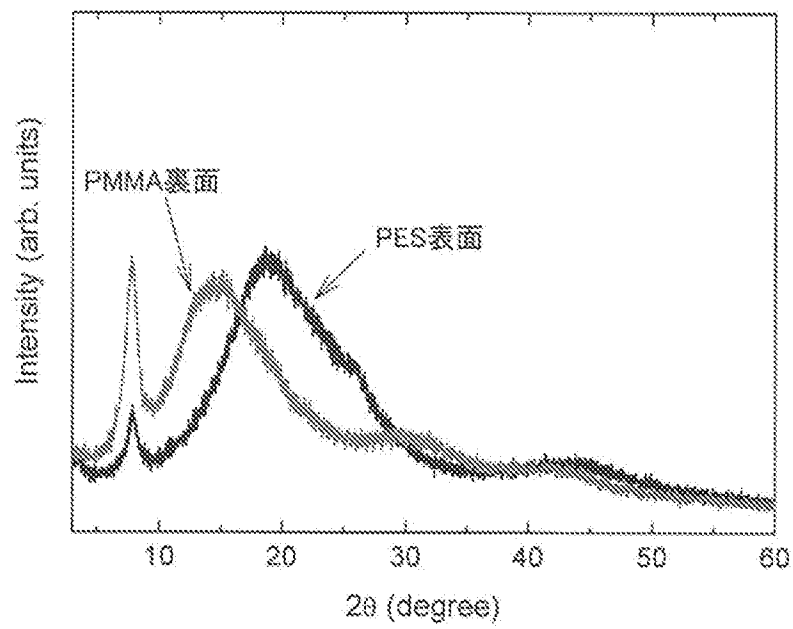
[図58]



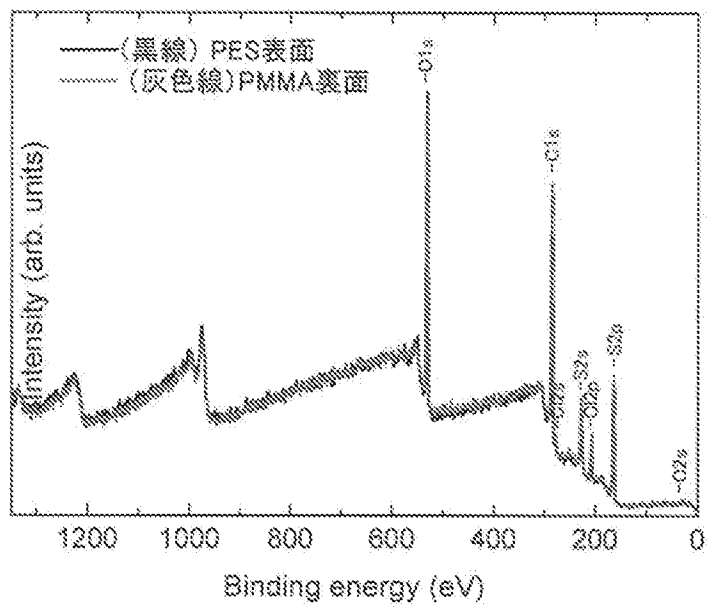
[図59]



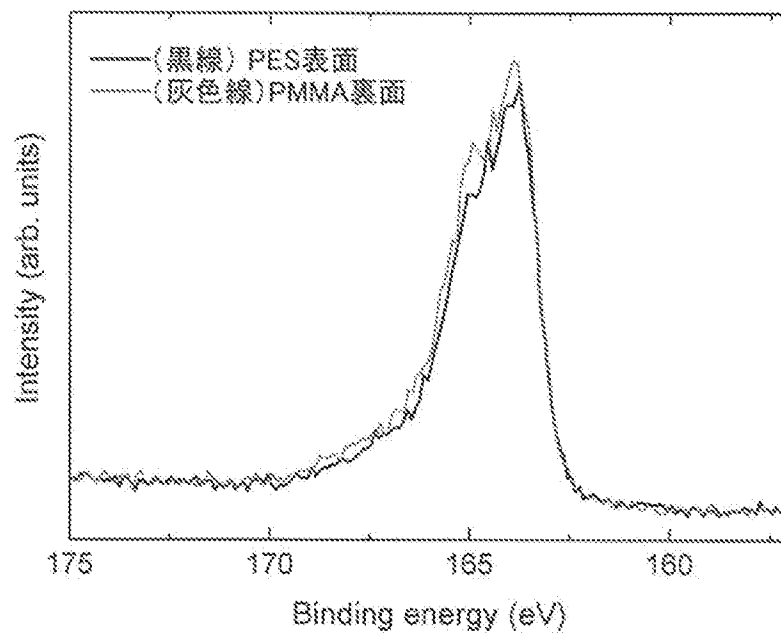
[図60]



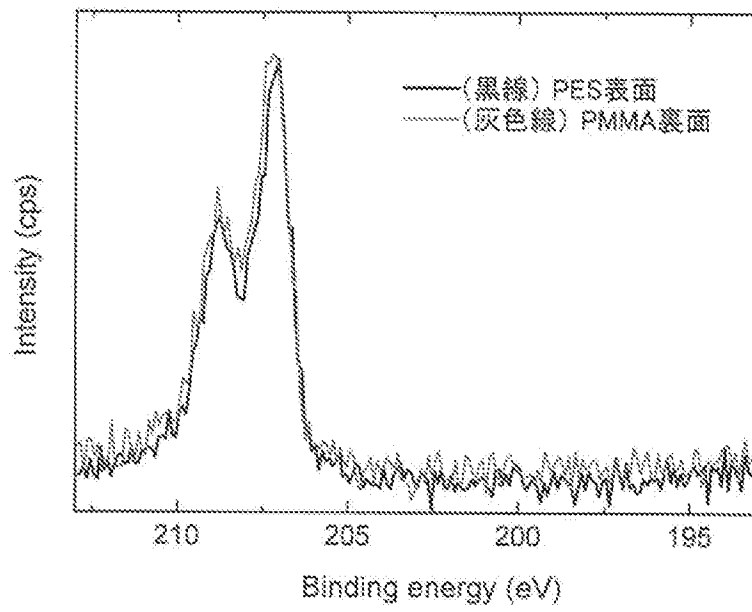
[図61]



[図62]



[図63]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J7/00(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i, G03G9/09(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J7/00, B29C59/02, C08J3/12, G03G9/08, G03G9/09

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-153691 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 25 August 2014 (25.08.2014), claims 1 to 6; paragraphs [0001], [0007], [0017] to [0021], [0090] to [0091] (Family: none)	1-5
X A	JP 63-72726 A (Research Institute for Production Development), 02 April 1988 (02.04.1988), page 6, upper left column, lines 14 to 19; page 6, upper right column, line 19 to lower right column, line 16 (Family: none)	1-2 3-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 August 2017 (16.08.17)

Date of mailing of the international search report
29 August 2017 (29.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020373

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-86206 A (Kao Corp.), 16 April 1988 (16.04.1988), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 10-88030 A (Bayer AG.), 07 April 1998 (07.04.1998), entire text & US 6084040 A & EP 825219 A2 & CN 1175610 A & KR 10-0453868 B	1-5
A	JP 2007-529094 A (Bayer Beteiligungsverwaltung Goslar GmbH), 18 October 2007 (18.10.2007), entire text & US 2005/0202251 A1 & EP 1727847 A1 & CN 1950421 A & KR 10-2007-0012362 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J7/00(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i, G03G9/09(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J7/00, B29C59/02, C08J3/12, G03G9/08, G03G9/09

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-153691 A（富士ゼロックス株式会社） 2014.08.25, 請求項1-6, 段落[0001], [0007], [0017]-[0021], [0090]-[0091] (ファミリーなし)	1-5
X A	JP 63-72726 A（財団法人生産開発科学研究所） 1988.04.02, 第6頁左上欄第14-19行, 第6頁右上欄第19行-右下 欄第16行 (ファミリーなし)	1-2 3-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.08.2017

国際調査報告の発送日

29.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

飛弾 浩一

4 F

5815

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 63-86206 A (花王株式会社) 1988.04.16, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 10-88030 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1998.04.07, 全文 & US 6084040 A & EP 825219 A2 & CN 1175610 A & KR 10-0453868 B	1-5
A	JP 2007-529094 A (バイエル・ベタイリグングスフエアヴァルトウ ング・ゴスラー・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハ フツング) 2007.10.18, 全文 & US 2005/0202251 A1 & EP 1727847 A1 & CN 1950421 A & KR 10-2007-0012362 A	1-5