

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014年2月6日(06.02.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/021405 A2

- (51) 国際特許分類:  
C08G 61/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070816
- (22) 国際出願日: 2013年7月31日(31.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-170468 2012年7月31日(31.07.2012) 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). 田川 麗央 (TAGAWA Reo); 〒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: 井上 春季 (INOUE Haruki); 〒1100005 東京都台東区上野3-18-1 大熊ビル502号室 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告なし; 国際調査報告を受け取り次第公開される。(規則 48.2(g))

(54) Title: FILM HAVING METALLIC LUSTER, ARTICLE HAVING SAID FILM FORMED THEREON, AND MANUFACTURING METHOD FOR FILM HAVING METALLIC LUSTER

(54) 発明の名称: 金属光沢を有する膜及びこれが形成されてなる物品並びに金属光沢を有する膜の製造方法

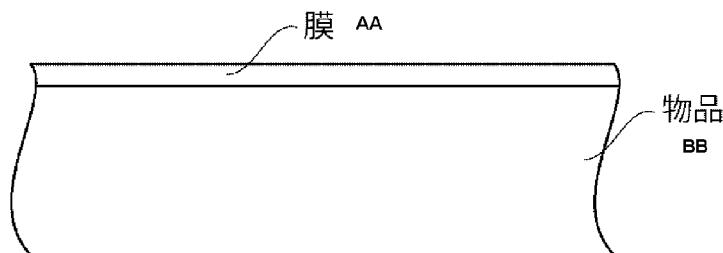


FIG. 1:

AA Film  
BB Article

(57) Abstract: Provided are a film having a metallic luster, said film being easier to manufacture and exhibiting little degradation over time, an article having the film formed thereon, and a manufacturing method for the film having a metallic luster. The film, which has a metallic luster, according to one aspect of the present invention is characterized by containing a thiophene polymer. The manufacturing method for the film, which has a metallic luster, according to another aspect of the present invention is characterized by thiophene being polymerized using an oxidizing agent and made into a solution containing the thiophene polymer, and then coating and drying the solution containing the thiophene polymer on an article. The article having the film, which has a metallic luster, formed thereon according to another aspect of the present invention is characterized by containing a thiophene polymer.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/021405 A2



---

より製造が容易で、経時劣化の少ない、金属光沢を有する膜及びこれが形成されてなる物品並びに金属光沢を有する膜の製造方法を提供する。そのため本発明の一観点に係る金属光沢を有する膜は、チオフェン重合体を含むことを特徴とする。また、本発明の他の一観点に係る金属光沢を有する膜の製造方法は、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し、チオフェン重合体を含む溶液を物品に塗布して乾燥させることを特徴とする。また本発明の他の一観点に係る金属光沢を有する膜が形成されてなる物品は、チオフェン重合体を含むことを特徴とする。

## 明 細 書

発明の名称：

金属光沢を有する膜及びこれが形成されてなる物品並びに金属光沢を有する膜の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、金属光沢を有する膜及びこれが形成されてなる物品並びに金属光沢を有する膜の製造方法に関する。

### 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、高価と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となってしまう。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、例えば下記非特許文献 1、2 に記載の技術がある。

### 先行技術文献

### 非特許文献

[0006] 非特許文献1：K. Ogura et al., Bulletin of the Chemical Society of Japan, 75巻, 2359-2370 (2002)

非特許文献2：A. Matsumoto et al., Journal of Oleo Science, 59巻, 151-156 (2010)

### 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、上記非特許文献 1 に記載の技術は、真空蒸着法を使用しなければ被膜形状の加工ができず、製造が困難であるばかりでなく、結局高価なものになってしまう。

[0008] また上記非特許文献 2 に記載の技術は確かに塗料化が可能であり、被膜を形成することができるが、経時劣化が大きく、1日程度放置するだけで光沢を失い、黄色の膜になってしまうといった課題がある。

[0009] そこで、本発明は上記課題を鑑み、より製造が容易で、経時劣化の少ない、金属光沢を有する膜及びこれが形成されてなる物品並びに金属光沢を有する膜の製造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

[0010] 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膜は、重量平均分子量の分布ピークが200以上30000以下の範囲内にあるチオフェン重合体を含むことを特徴とする。

[0011] また、本発明の他の一観点に係る金属光沢を有する膜が形成されてなる物品は、膜において重量平均分子量の分布ピークが200以上30000以下の範囲内にあるチオフェン重合体を含むことを特徴とする。

[0012] また、本発明の他の一観点に係る金属光沢を有する膜の製造方法は、酸化

剤を用いてチオフェンを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重合してチオフェン重合体を含む溶液とし、前記チオフェン重合体を含む溶液を物品に塗布して乾燥させる。

### 発明の効果

[0013] 以上、本発明により、より製造が容易で、経時劣化の少ない、金属光沢を有する膜及びこれが形成されてなる物品並びに金属光沢を有する膜の製造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た物体の断面概略図を示す図である。

[図2]実施例において用いた重合装置の概略を示す図である。

[図3]実施例において用いた重合装置を示す写真図である。

[図4]実施例1において得られた粉末の写真図である。

[図5]実施例1において得られた粉末の走査型電子顕微鏡写真図である。

[図6]実施例1において得られた粉末の分子量分布を示す図である。

[図7]実施例1において得られた粉末のIRスペクトルを示す図である。

[図8]実施例1において得られた粉末のX線回折測定の結果を示す図である。

[図9]実施例1においてえられた粉末の層構造のイメージ図である。

[図10]実施例1において得られた粉末のサイクリックボルタメトリー測定の結果を示す図である。

[図11]実施例1において得られた膜の写真図である。

[図12]実施例1において得られた膜のSEM画像を示す図である。

[図13]実施例1において得られた膜の反射スペクトルを示す図である。

[図14]実施例2において得られた膜の自然乾燥時の写真図である。

[図15]実施例2において得られた膜の写真図である。

[図16]実施例2において得られた膜のSEM画像を示す図である。

[図17]実施例5において得られた膜の写真図である。

[図18]実施例5において得られた膜の反射スペクトルを示す図である。

[図19]実施例5において得られた膜のFT-IRスペクトルを示す図である。

[図20]実施例6において得られた膜の写真図である。

[図21]実施例6において得られた膜のFT-IRスペクトルを示す図である。

[図22]実施例6において得られた膜の反射スペクトルを示す図である。

[図23]実施例7において得られた膜の写真図である。

[図24]実施例7において得られた膜のFT-IRスペクトルを示す図である。

[図25]実施例7において得られた膜の反射スペクトルを示す図である。

[図26]実施例8において得られた膜の写真図である。

[図27]実施例9において得られた膜の写真図である。

[図28]実施例10において得られた膜の写真図である。

### 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] 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の断面の概略図である。

[0017] 本実施形態に係る物品としては、金属光沢を有する膜が形成でき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製品や機械製品及びその部品だけでなく、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、包装等、ありとあらゆるものを挙げることができるが、材質としては高分子化合物やガラスによって構成されたものであることは、膜の形成しやすさと製造コストを低く抑えることができる観点において好ましい。

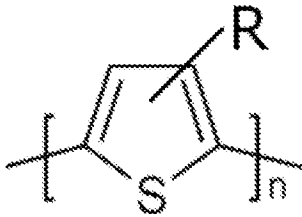
[0018] また本実施形態において金属光沢を有する膜の厚さとしては、金属光沢を発揮することができる限りにおいて限定されるわけではないが、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上あれば金属光沢を有する膜とすることができ、 $1\ \mu\text{m}$ 以上あればより十

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、重量平均分子量の分布ピークが200以上30000以下の範囲内にある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。なお本実施形態において、チオフェンはいわゆるオリゴマーである。

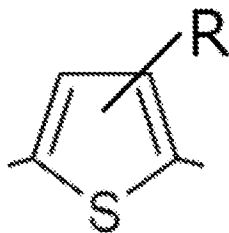
[化1]



[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く、より確実に金属光沢をえるためにはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン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。

[0022] 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2]



[0023] なお、上記式中Rがアルコキシ基である場合、炭素数は1又は2であるこ

とが好ましい。具体的には、3-メトキシチオフェン、3,4-ジメトキシチオフェン、3-エトキシチオフェン、3,4-ジエトキシチオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェンを例示することができる。炭素数を1又は2とすることで、層状の配向構造を効果的に発現させることができる。

[0024] また、上記式中Rがアルキル基である場合、炭素数は1又は2であることが好ましい。具体的には、3-メチルチオフェン、3,4-ジメチルチオフェン、3-エチルチオフェン、3,4-ジエチルチオフェンを例示することができる。炭素数を1又は2とすることで、層状の配向構造を効果的に発現させることができる。

[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等を例示することができる。またこの場合において、炭素が含まれる場合における炭素数も1又は2であることが好ましい。

[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、いわゆるオリゴマーであることが好ましく、具体的には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20000以下、更に好ましくは10000以下の範囲内である。分子量を上記の範囲に抑えることで層状の配向構造を有するものとなる。

[0027] また本実施形態において、チオフェン重合体は、金属光沢を有する膜と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、化学重合法によって重合されたものであることが好ましい。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。

[0028] 本実施形態において、化学重合法によって得られたチオフェン重合体が金属光沢を示す理由は、推測の域ではあるが、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。

[0029] 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。

[0030] ここで、本実施形態における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。

[0031] 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物品に塗布して乾燥させる工程、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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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、 $\gamma$ -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、 $\gamma$ -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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] また本工程により得るチオフェン重合体を含む溶液は、そのまま保存してもよいが、この溶液における溶媒を除去し、溶媒で洗浄した後乾燥させてチオフェン重合体粉末を得た後、膜を形成する際に、再び溶媒を加えてチオフェン重合体を含む溶液を作製しても良い。この場合において、用いる溶媒は、上記例示した溶媒と同様であり、重合において用いた溶媒と同じであっても良く、また異なっても良い。このようにすれば、重合反応において余剰に加えられ残留した単量体や酸化剤を除去することができ好ましい。ただし、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。

[0039] また本方法では、(2)チオフェン重合体を含む溶液を物品に塗布して乾燥させる工程を有する。本実施形態において、膜を形成する物品は、上記例示した物品である。

[0040] 本工程において、チオフェン重合体を含む溶液を物品に塗布する方法としては、塗布できる限りにおいて限定されるわけではないが、例えばスピコート法、バーコート法、ディップコーティング法、ドロップキャスト法等を採用することができるが、金属光沢を備えさせる程度の厚く形成するためにはドロップキャスト法あるいはディップコーティング法が好適である。

[0041] また本方法では、用いる溶媒によっても異なるが、上記工程において乾燥させた後、この膜を磨くことによって金属光沢がより顕著に発現することがある。膜を磨くことで、より重合体の配向の度合いを高めることができ、より良好な金属光沢を得ることができる。例えば、溶媒にニトロメタンを用いた場合は特に磨かなくても金属光沢のある膜を得ることができるが、アセトニトリルを用いた場合は膜を磨くことが極めて望ましい。なお、膜を磨く方法としては特に限定されないが、例えば布や紙のウエスで行うことが好ましい。

[0042] 以上、本発明により、より製造が容易で、経時劣化の少ない、金属光沢を有する膜及びこれが形成されてなる物品並びに金属光沢を有する膜の製造方法を提供することができる。

[0043] なお本発明による金属光沢を有する膜は電気導電性を有するものでもあり、絶縁性の物品上に本実施形態にかかる膜を形成することで導電性を確保することもできるといった利点もある。

## 実施例

[0044] 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。

[0045] (実施例1)

(1) 3-メトキシチオフエン重合体の合成

まず、酸化剤として過塩素酸鉄(III)n水和物のアセトニトリル溶液20ml(濃度0.2M)を調製し、磁気攪拌を行った。

[0046] 次に、3-メトキシチオフエンのアセトニトリル溶液20ml(濃度0.1M)を調製し、ガラス製の重合セルに入れ、400rpmで磁気攪拌を行いながらN<sub>2</sub>バブリングを約30分間行った。なおこの場合において用いた装置の概略図を図2に、実際の装置の写真図を図3に示しておく。

[0047] そして、上記3-メトキシチオフエンのアセトニトリル溶液に、上記過塩素酸鉄(III)n水和物のアセトニトリル溶液を加えて混合し、2時間放置し、重合を進行させた。

[0048] そして、ガラスろ過器（細孔径5～10 $\mu$ m）を用いて重合セル中の溶液及び沈殿物を吸引・ろ過した。その際、ろ過器上の残渣はメタノールで十分に洗浄し、酸化剤を除去した。

[0049] その後、残渣を50℃、真空下で乾燥させ、3-メトキシチオフェン重合体の粉末を得た。なお、粉末は黒色であり、金のような金属光沢が散見された。この得られた粉末の写真を図4に、この走査型電子顕微鏡（SEM）写真を図5に示す。なお、SEM観察は、トプコン社製ABT-32を用いて行った。また、この粉末の平均分子量・分子量分布をゲル浸透クロマトグラフィ分析（GPC）で確認したところ、その重量平均分子量は $1.6 \times 10^3$ であり、分子量の分布は数百以上1万以下の範囲であることがわかった。この分子量の分布について図6に示しておく。なお、GPC測定は、waters PDA 996検出器とShodex KF-806Mカラムを用いて行った（溶離速度：0.4ml/min，温度：60℃）。0.01Mの臭化リチウムを含むN-メチルピロリジノン溶離液として用い、ポリスチレン標準を校正として用いた。この粉末の元素組成データについては元素分析で確認した。この結果を以下の表で示す。なお、炭素および水素元素の分析は（株）パーキンエルマー製Perkin-Elmer 2400を用いて行い、硫黄及び塩素の分析は、（株）ヤナコ機器開発研究所製燃焼システム（燃焼炉SQ-1型および吸収ユニットHSU-35型）および東亜ディーケーケー（株）社製イオンクロマトシステムICA-2000を用いて行った。3-メトキシチオフェンユニット10個に対して、水分子1および酸素分子3が含まれるとすることによって、元素分析の理論値と測定値を極めて精度良く一致させることができた。

[表1]

元素	理論値（重量％）	測定値（重量％）
炭素	39.09	38.83
水素	2.85	2.95
酸素	30.24	30.39
塩素	6.95	6.96
硫黄	20.87	20.87

- [0050] また、本粉末に対してIRスペクトル測定を行い（日本分光社製FT/IR 410）、得られた物質が過塩素酸イオンがドーピングされた3-メトキシチオフェン重合体であることが確認された。このIRスペクトルを図7に示す。この結果、 $1100\text{ cm}^{-1}$ に明瞭な過塩素酸イオンに基づくシグナルが観察された。本結果により、過塩素酸イオンがドーピングされたチオフェン重合体によって金属光沢が発現させられている可能性が推測される。
- [0051] またドーピングされている過塩素酸イオンの量については、上記の元素分析の結果の表から算出することができる。すなわち、上表の結果から塩素元素の物質質量と硫黄の物質質量の比を算出し、ドーピング率0.3が得られた。この結果、チオフェンユニット10個に対して過塩素酸イオンが3個の割合でドーピングされていることが判明した。
- [0052] さらに、本粉末をガラス板状上に塗布して得られた膜（膜厚： $1.5\ \mu\text{m}$ ）に対してX線回折測定を行ったところ、図8で示すように、鋭いピークのあるX線回折を得ることができた。測定には、リガク社製SmartLabを用いた。この結果から、本塗布膜は非常に規則的な構造を有する重合体であることが確認できた。なお、この結果から推測されるチオフェン重合体の規則的な構造のイメージ図を図9に示しておく。本図で示すように、チオフェン重合体は層状に積み重なって規則正しく並んでいるものと推測され、これが金属光沢の原因の一つとなっていると考えられる。
- [0053] また、上記重合によって得られた3-メトキシチオフェン重合体に対してサイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、図10で示すように、少なくとも四段階の酸化還元反応を受けることが判明した。確定的ではないが、このような重合法を採用することで金属光沢が発現させられている可能性が考えられる。なお、サイクリックボルタンメトリー測定は、ALS社製電気化学アナライザーモデル600DHを用いて行った。測定溶液は、重合体と過塩素酸テトラブチルアンモニウム（0.1 M）を溶解した溶液であり、重合体の濃度は、モノマーユニットに換算して5 mMである。動作電極、対向電極および参照電極にはそれぞれ酸化インジウムスズがコートされたガ

ラス板、白金板および飽和カロメル電極（SCE）を用いた。電位掃引速度は10 mV / sである。

[0054] （金属光沢を有する膜の製造）

上記手順により得た3-メトキシチオフェン重合体の粉末11 mgをニトロメタン1 mlに溶解した。なおこの溶液は濃青色であった。

[0055] ついで、上記溶液を、スポイトを用いてガラス基板上に塗布した。この場合において、溶液は基板の反対側が透けて見えない程度に厚めに塗布した。

[0056] 次に、上記溶液を塗布した基板を十分に自然乾燥させた。その表面は溶液色である濃青色から金属光沢をもつ金色へと変化した。このポリマー膜の写真図を図11に、SEM像を図12に、反射スペクトルを図13にそれぞれ示しておく。

[0057] 以上、本実施例により、金属光沢を有する膜、この膜を備えた物品を製造することができた。

[0058] （実施例2）

本実施例では、上記実施例1で得られた3-メトキシチオフェン重合体の粉末12 mgをアセトニトリル1 mlに溶解した以外は上記実施例1と同様に膜を作製した。本実施例では、自然乾燥させた膜が、光沢の弱い銅色となった。この場合の写真図を図14に示す。

[0059] ここで、乾燥させたポリマー膜表面をウエスで磨いたところ、金色の金属光沢が現れた。この写真図を図15に示す。なおこの膜のSEM画像について図16に示す。

[0060] 以上、本実施例によっても、金属光沢を有する膜、この膜を備えた物品を製造することができることを確認した。

[0061] （実施例3）

上記実施例1においてチオフェン重合体を含む溶液を作製し、基材をPETフィルムに変えて複数の金属光沢を有する膜が形成された物品を作製した。この基材においても上記実施例と同様、良好な金属光沢を有する膜を形成することができることを確認した。

## [0062] (実施例4：電気伝導度)

上記作製した金属光沢を有する膜を有する物品を用い、電気伝導度の測定を行った。以下説明する。

[0063] 電気伝導度の測定は、四探針法（（株）三菱化学アナリテック社製L O R E S T A - G P M C P - T 6 0 0）で行った。具体的には、リミッタ電圧を10Vに設定し、試料表面上5点のシート抵抗を測定し、その平均値を用いた。また、ポリマー溶液調製時の溶媒にはニトロメタンを用い、基板としてガラスとPETフィルムの二種類を用いて膜を作製し、各膜の表面をウエスで摩擦する前と後のそれぞれの測定を行った（基板にPETフィルムを用いたものは膜を2つ作製した）。この結果について下記表に示す。

[表2]

通し番号	基板	表面摩擦	膜厚(μm)	シート抵抗(Ω/sq)	電気伝導度(S/cm)
1	ガラス	無	1.3	$1.0 \times 10^6$	$7.5 \times 10^{-3}$
2		有		$1.1 \times 10^6$	$7.2 \times 10^{-3}$
3	PETフィルム	無	1.8	$1.7 \times 10^6$	$3.4 \times 10^{-3}$
4		有		$2.4 \times 10^6$	$2.3 \times 10^{-3}$
5	PETフィルム	無	2.0	$7.4 \times 10^5$	$6.8 \times 10^{-3}$
6		有		$1.0 \times 10^6$	$4.9 \times 10^{-3}$

## [0064] (実施例5)

本実施例では、上記実施例1における過塩素酸鉄(III)n水和物を塩化鉄(III)六水和物とし、得られた3-メトキシチオフェン重合体の粉末4mgを蒸留水2.5mlに溶解し、その溶液を塗布に用いた以外は実施例1と同様に行った。この結果、赤みを帯びた銅色の金属光沢を有する膜及びその膜が形成された物品を得ることができた。ただし、本実施例に係るチオフェン重合体は、重合速度が上記実施例1に比べて遅く、重合セル壁面に付着したポリマーが既に強い金属光沢を有しており、収量が少なく、ポリマーの粉末が細かい点が異なっていた。なおこの場合におけるポリマー膜の写真を図17に、反射スペクトルを図18に、粉末のFT-IRスペクトルを図19にそれぞれ示しておく。

## [0065] (実施例6)



本実施例では、上記実施例 1 における過塩素酸鉄 ( I I I ) n 水和物を過塩素酸銅 ( I I I ) 六水和物とした以外は実施例 1 と同様に作製した。本実施例の結果、銅色の金属光沢を有する膜を形成することができることを確認した。なお、ポリマー膜の写真を図 2 0 に、粉末における F T - I R スペクトルを図 2 1 に、反射スペクトルを図 2 2 にそれぞれ示しておく。

[0066] (実施例 7)

本実施例では、上記実施例 1 における過塩素酸鉄 ( I I I ) n 水和物をテトラフルオロホウ酸銅 ( I I ) 六水和物とした以外は実施例 1 と同様に作製した。本実施例の結果、金色の金属光沢を有する膜を形成することができることを確認した。なお、ポリマー膜の写真を図 2 3 に、粉末における F T - I R スペクトルを図 2 4 に、反射スペクトルを図 2 5 にそれぞれ示しておく。

[0067] (実施例 8)

本実施例では、上記実施例 1 において、得られた 3 - メトキシチオフエン重合体の粉末 1 1 m g を  $\gamma$  - ブチロラクトン 1 m l に溶解し、その溶液を塗布に用いた以外は実施例 1 と同様に膜の製造を行った。この結果、緑味がかった黄土色の金属光沢を有する膜を形成することができるのを確認した。なお、ポリマー膜の写真を図 2 6 に示しておく。

[0068] (実施例 9)

本実施例では、上記実施例 1 において、重合を進行させるために放置した時間を 5 分間とし、得られた 3 - メトキシチオフエン重合体の粉末 1 0 m g をアセトニトリル 1 m l に溶解し、その溶液を塗布に用いた以外は実施例 1 と同様に作製した。この結果、黄緑色の金属光沢を有する膜を形成することができることを確認した。なお、ポリマー膜の写真を図 2 7 に示しておく。

[0069] (実施例 1 0)

本実施例では、上記実施例 1 において、得られた 3 - メトキシチオフエン重合体の粉末 1 1 m g をジメチルスルホキシド 1 m l に溶解し、その溶液を塗布に用い、塗布後 9 0 ° C で乾燥させたことを除き実施例 1 と同様に膜の製

造を行った。この結果、銅色の金属光沢を有する膜を形成することができるのを確認した。なお、このポリマー膜の写真を図28に示しておく。

[0070] 以上、これら実施形態及び実施例により、より製造が容易で、経時劣化の少ない、金属光沢を有する膜及びこれが形成されてなる物品並びに金属光沢を有する膜の製造方法を提供することができる。

### **産業上の利用可能性**

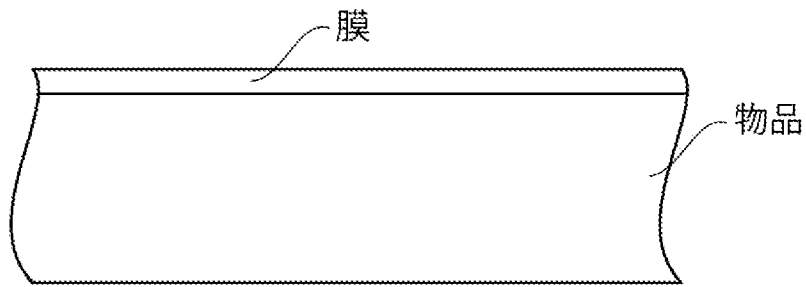
[0071] 本発明は、金属光沢を有する膜及びこれが形成されてなる物品として産業上の利用可能性がある。本発明は金属膜の代替として使用が可能であり、金属膜の応用範囲として車等のボディの塗装、菓子等の包装における遮光用金属膜等応用は広い。

## 請求の範囲

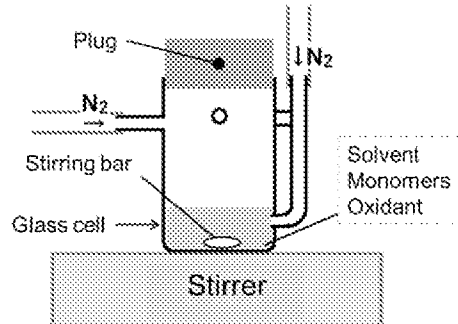
- [請求項1] 重量平均分子量の分布ピークが200以上30000以下の範囲内にあるチオフェン重合体を含む金属光沢を有する膜。
- [請求項2] 前記チオフェン重合体は、炭素数が1又は2のアルコキシチオフェン及びアルキルチオフェンの少なくともいずれかが重合したものである請求項1記載の金属光沢を有する膜。
- [請求項3] 前記チオフェン重合体は、層状の配向構造を有する請求項1記載の金属光沢を有する膜。
- [請求項4] 前記チオフェン重合体は、アルコキシチオフェン、アミノチオフェン、ヒドロキシチオフェン、及び、アルキルチオフェンの少なくともいずれかが重合したものである請求項1記載の金属光沢を有する膜。
- [請求項5] 前記チオフェン重合体は、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、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がドーピングされたものである請求項1記載の金属光沢を有する膜。
- [請求項6] 化学重合法により重合されたものである請求項1記載の金属光沢を有する膜。
- [請求項7] 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。
- [請求項8] 前記チオフェン重合体は、炭素数が1又は2のアルコキシチオフェン及びアルキルチオフェンの少なくともいずれかが重合したものである請求項7記載の物品。
- [請求項9] 前記チオフェン重合体は、層状の配向構造を有する請求項7記載の物品。
- [請求項10] 前記チオフェン重合体は、アルコキシチオフェン、アミノチオフェン、ヒドロキシチオフェン、及び、アルキルチオフェンの少なくともいずれかが重合したものである請求項7記載の物品。

- [請求項11] 前記チオフェン重合体は、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、及び、アルキルチオフェンの少なくともいずれかがドーピングされたものである請求項7記載の物品。
- [請求項12] 前記膜は、化学重合法により重合されたものである請求項7記載の物品
- [請求項13] 酸化剤を用いてチオフェンを重量平均分子量の分布のピークが200以上30000以下の範囲内となるよう重合してチオフェン重合体を含む溶液とし、  
前記チオフェン重合体を含む溶液を物品に塗布して乾燥させる、金属光沢を有する膜の製造方法。
- [請求項14] 前記チオフェン重合体は、炭素数が1又は2のアルコキシチオフェン及びアルキルチオフェンの少なくともいずれかが重合したものである請求項13記載の金属光沢を有する膜の製造方法。
- [請求項15] 前記チオフェン重合体は、層状の配向構造を有する請求項13記載の金属光沢を有する膜の製造方法。
- [請求項16] 前記チオフェン重合体を含む溶液を少なくとも一度乾燥させてチオフェン重合体を含む粉末を得たのち、再び溶媒を加えて前記チオフェン重合体を含む溶液を作製する請求項13記載の金属光沢を有する膜の製造方法。

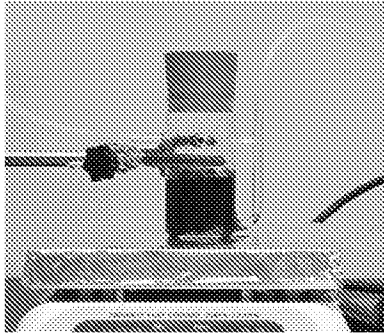
[図1]



[図2]



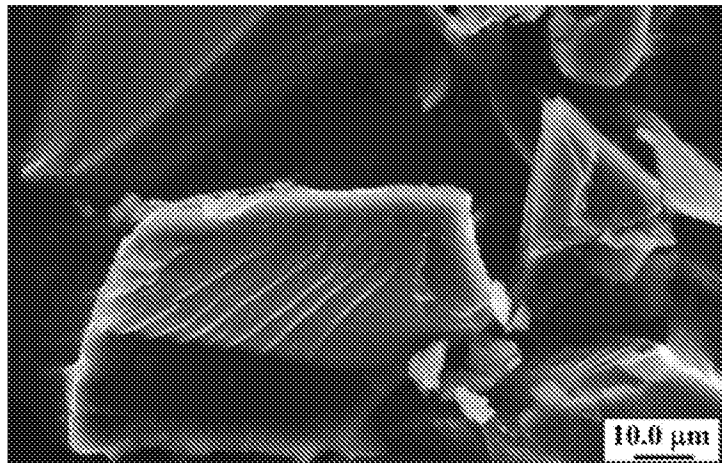
[図3]



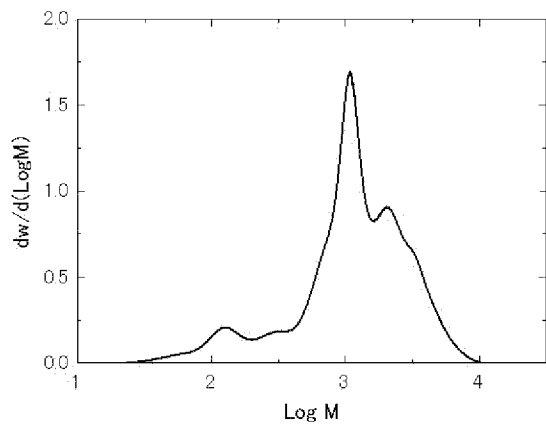
[図4]



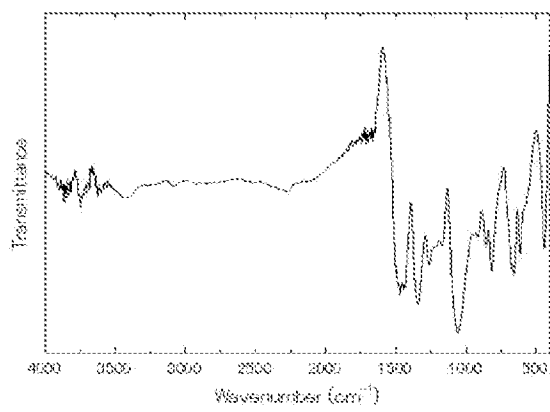
[図5]



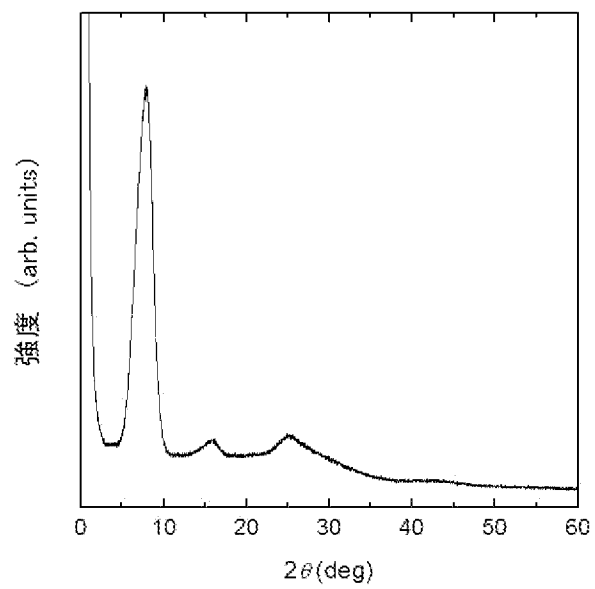
[図6]



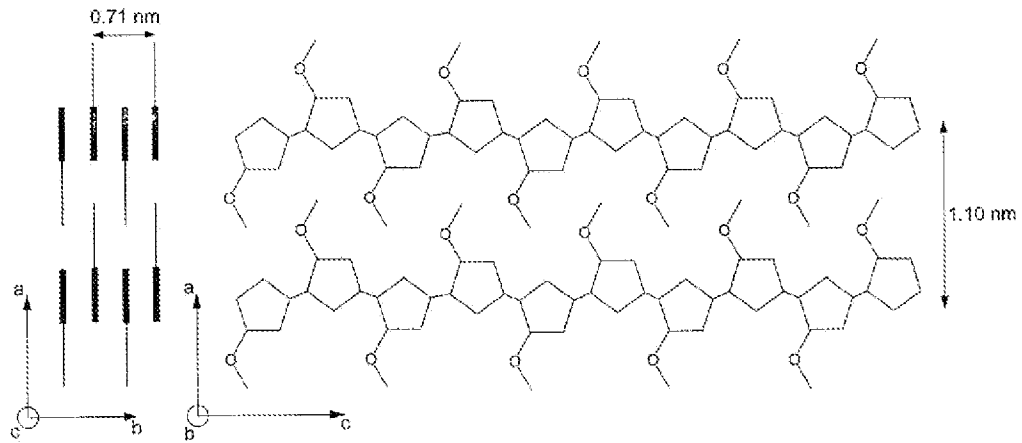
[図7]



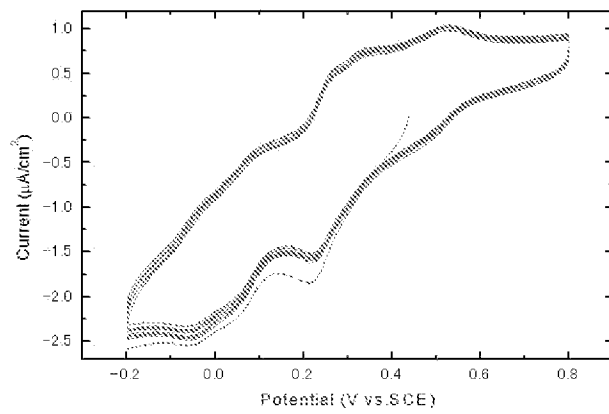
[図8]



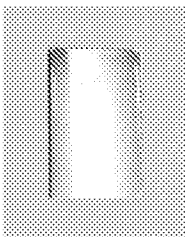
[圖9]



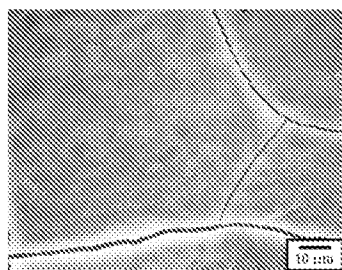
[圖10]



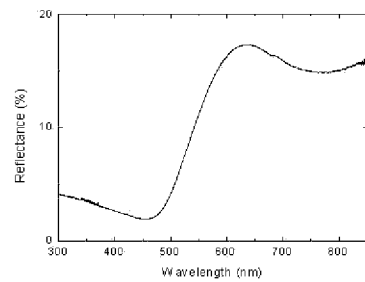
[圖11]



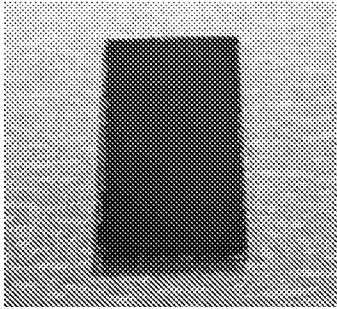
[圖12]



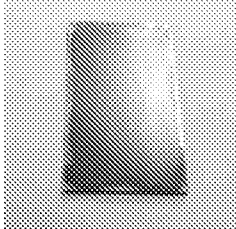
[圖13]



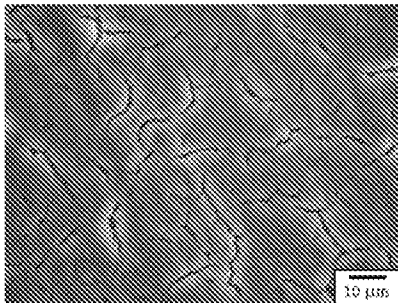
[図14]



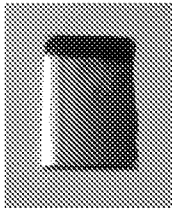
[図15]



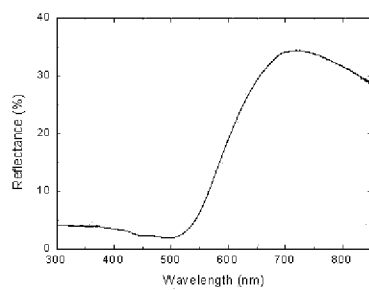
[図16]



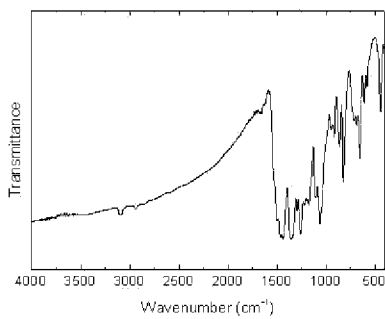
[図17]



[図18]

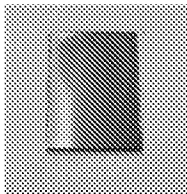


[図19]

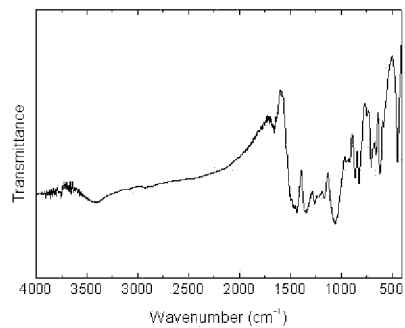




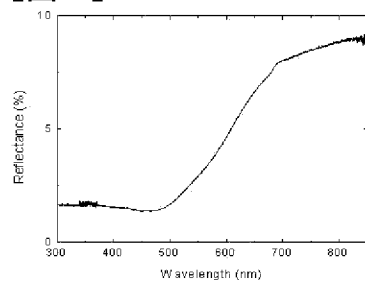
[図20]



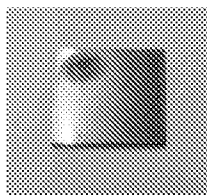
[図21]



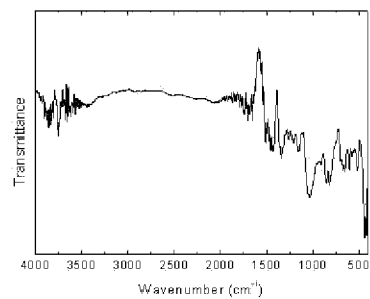
[図22]



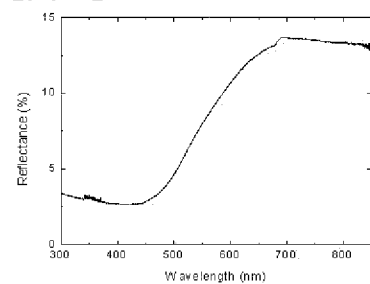
[図23]



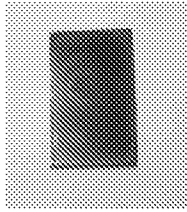
[図24]



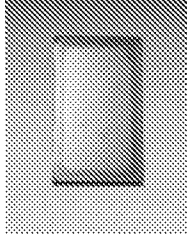
[図25]



[図26]



[図27]



[図28]

