

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-213551

(P2017-213551A)

(43) 公開日 平成29年12月7日(2017.12.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B05D 5/06 (2006.01)	B05D 5/06 101Z	2H033
G03G 9/09 (2006.01)	G03G 9/08 361	2H300
G03G 9/06 (2006.01)	G03G 9/08 391	2H500
G03G 9/067 (2006.01)	G03G 9/08 372	4D075
B05D 3/12 (2006.01)	G03G 9/08 321	4J032

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-223667 (P2016-223667)
 (22) 出願日 平成28年11月16日 (2016.11.16)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-109631 (P2016-109631)
 (32) 優先日 平成28年5月31日 (2016.5.31)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 304021831
 国立大学法人 千葉大学
 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号
 (72) 発明者 星野 勝義
 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
 (72) 発明者 水戸川 輝大
 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
 Fターム(参考) 2H033 AA10 AA49 BA59 BD01
 2H300 ED01 EJ43 EJ48 EJ50 FF20
 2H500 AA01 AA06 AA10 AA14 BA22
 CA19
 最終頁に続く

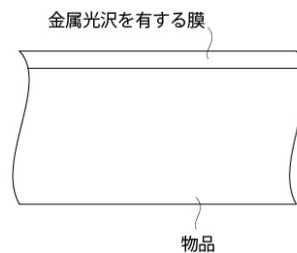
(54) 【発明の名称】 金属光沢を備えた物品を製造する方法、並びに、これを用いる金属光沢色用トナー及び印刷方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 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の提供。

【解決手段】 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。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く、チオフェン重合体を含む金属光沢色用トナーであり、また、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金属光沢を有する物品の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【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。

10

【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。

【発明の詳細な説明】

20

【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。

30

【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ふといった課題もある。

40

【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】**

50

【特許文献1】W O 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。

10

【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。

20

【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。

30

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】実施形態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。

40

【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3D画像と算術平均粗さRaを示す図である。

【図17】レーザー顕微鏡による3D画像と算術平均粗さRaを示す図である。

50

【図18】レーザー顕微鏡による3D画像と算術平均粗さRaを示す図である。

【図19】レーザー顕微鏡による3D画像と算術平均粗さRaを示す図である。

【図20】レーザー顕微鏡による3D画像と算術平均粗さRaを示す図である。

【図21】レーザー顕微鏡による3D画像と算術平均粗さRaを示す図である。

【図22】レーザー顕微鏡による3D画像と算術平均粗さRaを示す図である。

【図23】プレス時に加えた圧力とRa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。

10

【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。

【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)

20

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】

30

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】

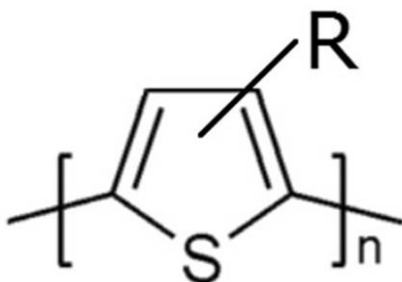
また、本実施形態に係る金属光沢を有する膜は、チオフェン重合体を含む。

【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】

40



【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

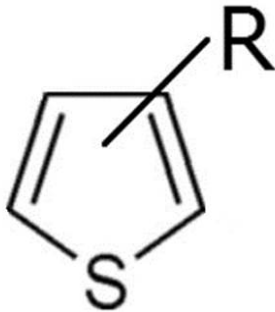
50

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。

【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】



10

【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-プロポキシチオフェン、3-ブトキシチオフェン、3-ヒドロキシチオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェン、3,4-プロピレンジオキシチオフェン等を例示することができる。

20

【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、3-ブチルチオフェン、3-ヘキシルチオフェン、3-ヘプチルチオフェン、3-オクチルチオフェン、3-ノニルチオフェン、3-デシルチオフェン、3-ウンデシルチオフェン、3-ドデシルチオフェン、3-プロモ-4-メチルチオフェン等を例示することができる。

30

【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サミド、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。

40

【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】

50

(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、二クロム酸塩、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

10

20

30

40

50

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。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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

50

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。

10

【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。

20

【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。

30

【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 V以上+3.0 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+2.0 V以下の範囲、さらに好ましくは+1.0 V以上+1.5 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。

40

【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 以上60 以下の範囲

50

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で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。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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なように広く、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。

50

【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がこれに限定されない。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
10
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溶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
20
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
30
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だけの場合に比べ、大幅にこの値
40
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。

【実施例】

【0069】

10

20

30

40

50

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。

10

【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砕した後、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。

20

【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1t(圧力としては0.75ton/cm²)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。

30

【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。

40

【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Ra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500μm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

50

Raを、図23に、プレス時に加えた圧力とRa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、Ra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0.2gを2枚のガラス板(0.5cm×7.6cm×5.2cm)に挟み、5kg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253g/cm²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

10

20

30

40

50

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たことがわかった。この場合において、3 Me OT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。

10

【0088】

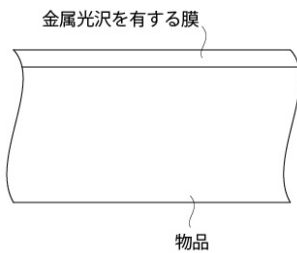
以上、本実施例によってラビング(擦ること)により金属光沢を発現させることができるのを確認した。

【産業上の利用可能性】

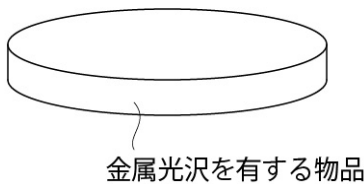
【0089】

本発明は、金属光沢を有する物品の製造方法、トナー、印刷方法として産業上利用可能性がある。

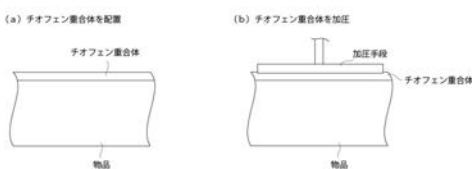
【図1】



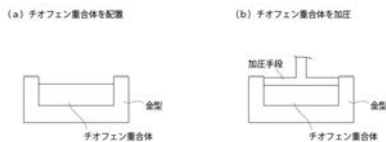
【図2】



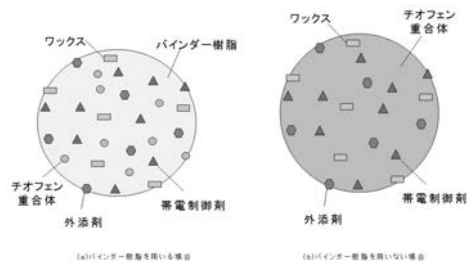
【図3】



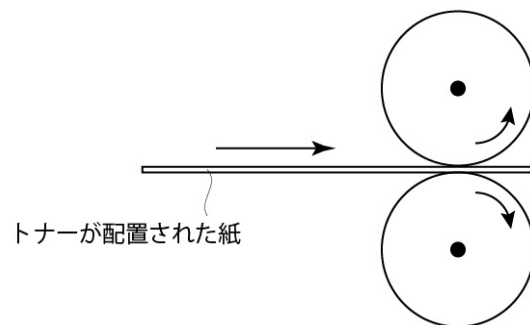
【図4】



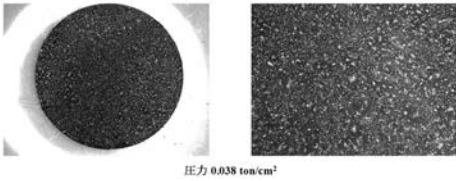
【図5】



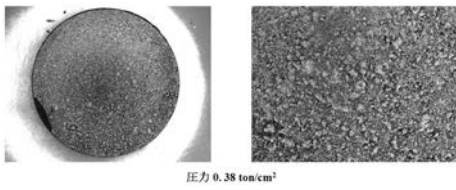
【図6】



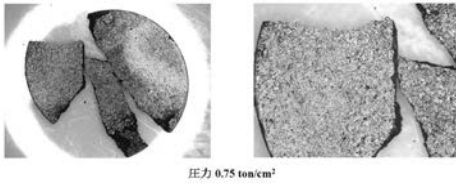
【 図 7 】



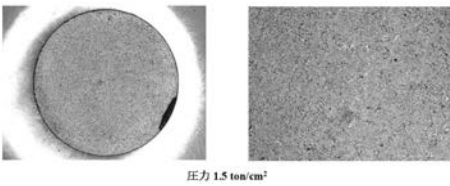
【 図 8 】



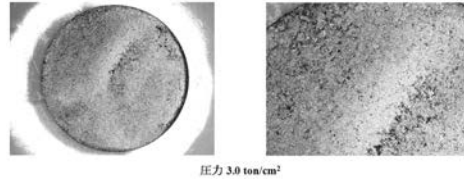
【 図 9 】



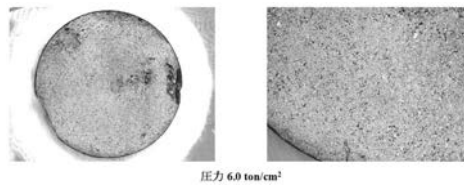
【 図 1 0 】



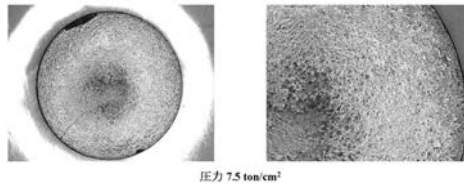
【 図 1 1 】



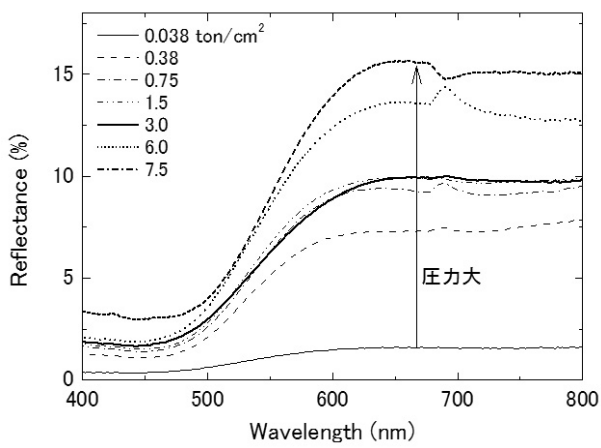
【 図 1 2 】



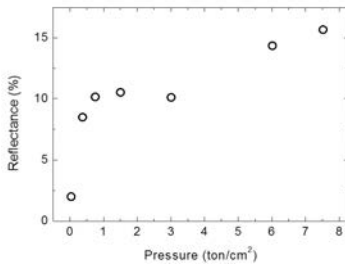
【 図 1 3 】



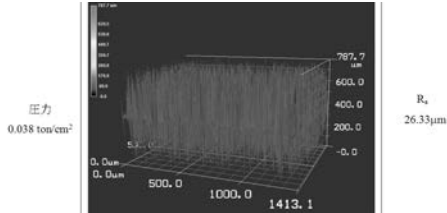
【 図 1 4 】



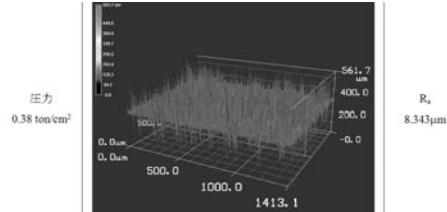
【 図 1 5 】



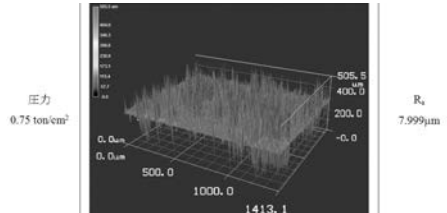
【 図 1 6 】



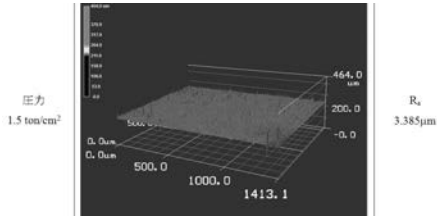
【 図 1 7 】



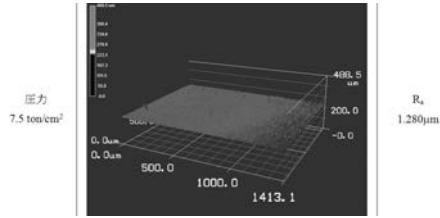
【 図 1 8 】



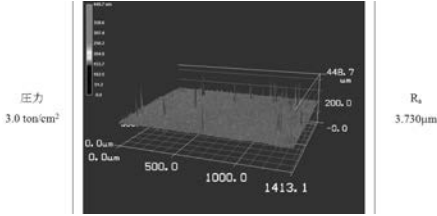
【 図 1 9 】



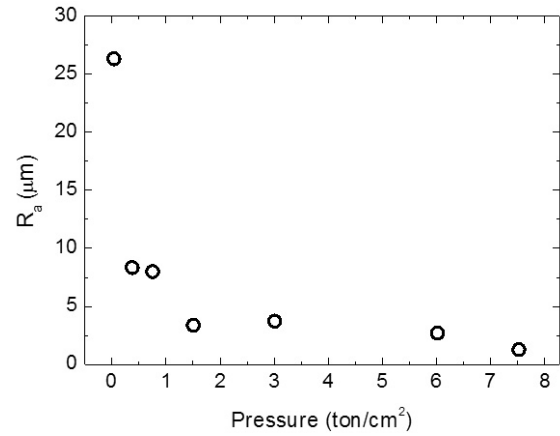
【 図 2 2 】



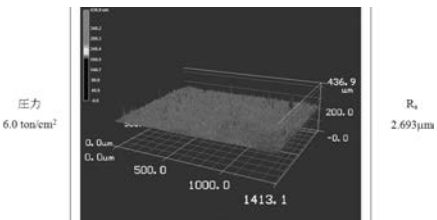
【 図 2 0 】



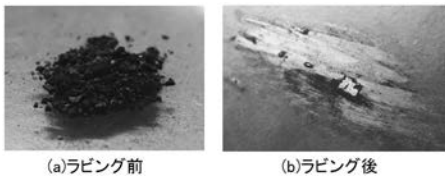
【 図 2 3 】



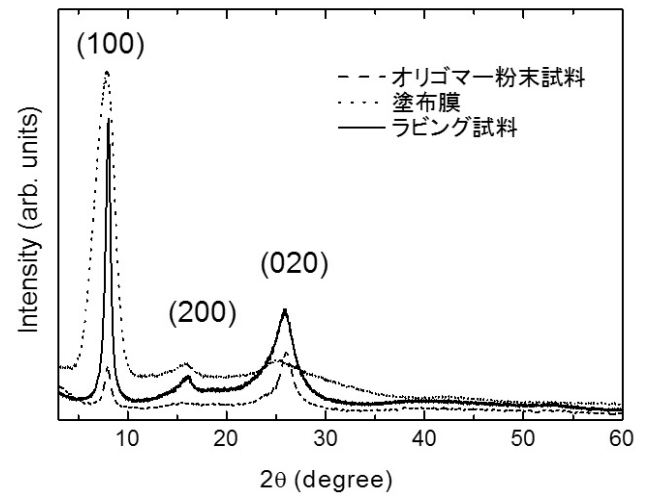
【 図 2 1 】



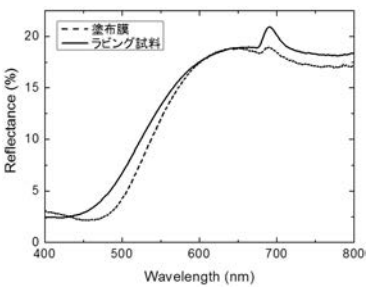
【 図 2 4 】



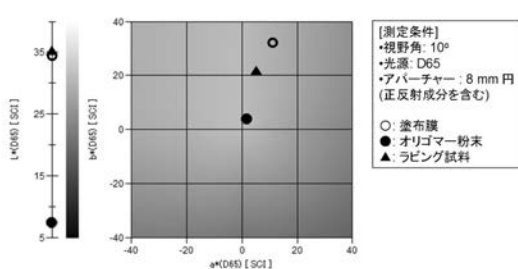
【 図 2 7 】



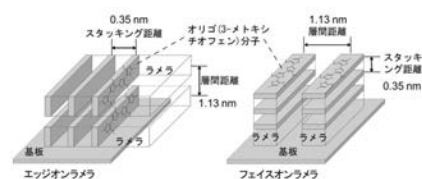
【 図 2 5 】



【 図 2 6 】



【 図 2 8 】



 フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)
B 0 5 D 7/24 (2006.01)	B 0 5 D	3/12		A
C 0 8 G 61/12 (2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 2 Z	
G 0 3 G 15/20 (2006.01)	C 0 8 G	61/12		
G 0 3 G 15/01 (2006.01)	G 0 3 G	15/20	5 6 5	
	G 0 3 G	15/01		J

Fターム(参考) 4D075 AC41 BB03Z BB05Z CB13 DB01 DB18 DB20 DC11 DC18 DC38
 EA33 EB46
 4J032 BA03 BA04 BB01 BC01 BC02 BC21 CG06