

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7653050号
(P7653050)

(45)発行日 令和7年3月28日(2025.3.28)

(24)登録日 令和7年3月19日(2025.3.19)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 1 G	23/04 (2006.01)	C 0 1 G	23/04 B
C 0 9 C	1/36 (2006.01)	C 0 9 C	1/36
C 0 9 D	5/33 (2006.01)	C 0 9 D	5/33
C 0 9 D	7/62 (2018.01)	C 0 9 D	7/62
C 0 9 D	201/00 (2006.01)	C 0 9 D	201/00
請求項の数 19 外国語出願 (全21頁)			
(21)出願番号	特願2020-188678(P2020-188678)	(73)特許権者	000003207
(22)出願日	令和2年11月12日(2020.11.12)		トヨタ自動車株式会社
(65)公開番号	特開2021-75454(P2021-75454A)		愛知県豊田市トヨタ町1 番地
(43)公開日	令和3年5月20日(2021.5.20)	(74)代理人	100099759
審査請求日	令和5年10月16日(2023.10.16)		弁理士 青木 篤
(31)優先権主張番号	62/934,307	(74)代理人	100123582
(32)優先日	令和1年11月12日(2019.11.12)		弁理士 三橋 真二
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100092624
(31)優先権主張番号	17/093,737		弁理士 鶴田 準一
(32)優先日	令和2年11月10日(2020.11.10)	(74)代理人	100147555
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士 伊藤 公一
		(74)代理人	100123593
			弁理士 関根 宣夫
		(74)代理人	100133835
			弁理士 河野 努
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 黒色二酸化チタン L i D A R 反射粒子及びそれを含有する乗物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶質二酸化チタンコア；及び
前記結晶質二酸化チタンコアを内包している非晶質二酸化チタンシェル
を含有しており、かつ、
可視スペクトルにおける電磁放射線に対する 1 5 % 以下の反射率、及び近赤外電磁放射
線及び L i D A R 電磁放射線に対する 1 0 % 以上の反射率を有している、
黒色二酸化チタン。

【請求項 2】

可視スペクトルにおける電磁放射線に対して 5 % 以下の反射率を有している、請求項 1
に記載の黒色二酸化チタン。

【請求項 3】

近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線に対して 2 0 % 以上の反射率を有している
、請求項 1 に記載の黒色二酸化チタン。

【請求項 4】

可視スペクトルにおける電磁放射線に対して 0 . 5 % 以上 5 % 以下の反射率を有してい
る、請求項 1 に記載の黒色二酸化チタン。

【請求項 5】

近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線に対して 1 5 % 以上 6 5 % 以下の反射率を
有している、請求項 1 に記載の黒色二酸化チタン。

【請求項 6】

1. 0 e V 以上 2. 0 e V 以下のバンドギャップを有している、請求項 1 に記載の黒色二酸化チタン。

【請求項 7】

1. 2 e V 以上 1. 8 e V 以下のバンドギャップを有している、請求項 1 に記載の黒色二酸化チタン。

【請求項 8】

結晶質二酸化チタンコア；及び

前記結晶質二酸化チタンコアを内包している非晶質二酸化チタンシェルを有しており、

1. 0 e V 以上 2. 0 e V 以下のバンドギャップを有しており、
可視スペクトルにおける電磁放射線に対して 1 5 % 以下の反射率、及び近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線に対して 1 0 % 以上の反射率を有している、
黒色二酸化チタン粒子。

【請求項 9】

1. 2 e V 以上 1. 8 e V 以下のバンドギャップを有している、請求項 8 に記載の黒色二酸化チタン粒子。

【請求項 1 0】

前記非晶質二酸化チタンシェルが、5. 0 n m 以下の厚さを有している、請求項 8 に記載の黒色二酸化チタン粒子。

【請求項 1 1】

前記非晶質二酸化チタンシェルが、2. 5 n m 以下の厚さを有している、請求項 8 に記載の黒色二酸化チタン粒子。

【請求項 1 2】

前記非晶質二酸化チタンシェルが、0. 1 n m 以上 5. 0 n m 以下の厚さを有している、請求項 8 に記載の黒色二酸化チタン粒子。

【請求項 1 3】

前記黒色二酸化チタン粒子が、5 n m 以上 2 0 0 n m 以下の平均粒径 D 5 0 を有している、請求項 8 に記載の黒色二酸化チタン粒子。

【請求項 1 4】

前記黒色二酸化チタン粒子が、可視スペクトルにおける電磁放射線に対して 5 % 以下の反射率、及び近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線に対して 2 0 % 以上の反射率を有している、請求項 8 に記載の黒色二酸化チタン粒子。

【請求項 1 5】

塗料バインダ、及び
黒色二酸化チタン、

を含有している塗料であって、

前記黒色二酸化チタンは、結晶質二酸化チタンコア、及び前記結晶質二酸化チタンコアを内包している非晶質二酸化チタンシェルを含有しており、

前記黒色二酸化チタンは、可視スペクトル内の電磁放射線に対する 1 5 % 以下の反射率、及び近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線に対する 1 0 % 以上の反射率を有しており、

C I E L A B 色空間における明度が 4 0 以下である、L i D A R 反射暗色塗料。

【請求項 1 6】

前記黒色二酸化チタンが、1. 0 e V 以上 2. 0 e V 以下のバンドギャップを有している、請求項 1 5 に記載の L i D A R 反射暗色塗料。

【請求項 1 7】

前記非晶質二酸化チタンシェルが、5 n m 以下の厚さを有している、請求項 1 5 に記載の L i D A R 反射暗色塗料。

【請求項 1 8】

L i D A R 反射暗色塗料でコートされているボディパネルを有しており、
前記 L i D A R 反射暗色塗料は、
塗料バインダ、及び
黒色二酸化チタン
を含有しており、
前記黒色二酸化チタンは、
結晶質二酸化チタンコア、及び前記結晶質二酸化チタンコアを内包している非晶質
二酸化チタンシェル
を含有しており、
前記黒色二酸化チタンは、可視スペクトルにおける電磁放射線に対する 15 % 以下の反
射率、及び近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線に対する 10 % 以上の反射率を有
しており、
前記 L i D A R 反射暗色塗料は、C I E L A B 色空間における明度が 40 以下である、
乗物。

10

【請求項 19】

前記黒色二酸化チタンが、1.0 eV 以上 2.0 eV 以下のバンドギャップを有する、
請求項 18 に記載の乗物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本明細書は、概して、黒色二酸化チタン (T i O₂) 粒子に関し、より具体的には、近
赤外電磁放射線を反射する黒色 T i O₂ 粒子に関する。

【背景技術】

【0002】

波長 905 ナノメートルのパルスレーザ電磁放射線を用いた L i D A R システムが提案
されており、自動運転乗物の障害物検出及び回避システムのために試験されてきた。しか
しながら、暗色の車両を提供するために自動車塗料に使用される暗色 (例えば、黒色) の
顔料は、可視電磁放射線を吸収して暗色を提供するだけでなく、L i D A R 電磁放射線を
含む 905 ナノメートルの波長を有する近赤外電磁放射線も吸収する。

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

したがって、可視スペクトル内の電磁放射線を吸収するが、約 905 ナノメートルの波
長を有する近赤外電磁放射線を反射する、代替の暗色の顔料が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0004】

第 1 の態様は、結晶質二酸化チタンコア；及び前記結晶質二酸化チタンコアを内包して
いる非晶質二酸化チタンシェルを含有しており、かつ、可視スペクトルにおける電磁放射
線に対する 15 % 以下の反射率、及び近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線に対す
る 10 % 以上の反射率を有している、黒色二酸化チタンを含む。

40

【0005】

第 2 の態様は、可視スペクトルにおける電磁放射線に対して 5 % 以下の反射率を有して
いる、第 1 の態様に記載の黒色二酸化チタンを含む。

【0006】

第 3 の態様は、近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線に対して 20 % 以上の反射
率を有している、第 1 から第 2 の態様のいずれか 1 つの黒色二酸化チタンを含む。

【0007】

第 4 の態様は、可視スペクトルにおける電磁放射線に対して 0.5 % 以上 5 % 以下の反
射率を有している、第 1 から第 3 の態様のいずれか 1 つの黒色二酸化チタンを含む。

【0008】

50

第5の態様は、近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線に対して15%以上65%以下の反射率を有している、第1～第4の態様のいずれか1つの黑色二酸化チタンを含む。

【0009】

第6の態様は、1.0 eV以上2.0 eV以下のバンドギャップを有している、第1～第5の態様のいずれか1つの黑色二酸化チタンを含む。

【0010】

第7の態様は、1.2 eV以上1.8 eV以下のバンドギャップを有している、第1～第6の態様のいずれか1つの黑色二酸化チタンを含む。

【0011】

第8の態様は、結晶質二酸化チタンコア；及び前記結晶質二酸化チタンコアを内包している非晶質二酸化チタンシェルを有しており、1.0 eV以上2.0 eV以下のバンドギャップを有している、黑色二酸化チタン粒子を含む。

10

【0012】

第9の態様は、1.2 eV以上1.8 eV以下のバンドギャップを有している、第8の態様の黑色二酸化チタン粒子を含む。

【0013】

第10の態様は、前記非晶質二酸化チタンシェルが、5.0 nm以下の厚さを有している、第8～第9の態様のいずれか1つの黑色二酸化チタン粒子を含む。

【0014】

第11の態様は、前記非晶質二酸化チタンシェルが、2.5 nm以下の厚さを有している、第8～第10の態様のいずれか1つの黑色二酸化チタン粒子を含む。

20

【0015】

第12の態様は、前記非晶質二酸化チタンシェルが、0.1 nm以上5.0 nm以下の厚さを有している、第8～第11の態様のいずれか1つの黑色二酸化チタン粒子を含む。

【0016】

第13の態様は、前記黑色二酸化チタン粒子が、5 nm以上200 nm以下の平均粒径D₅₀を有している、第8～第12の態様のいずれか1つの黑色二酸化チタン粒子を含む。

【0017】

第14の態様は、前記黑色二酸化チタン粒子が、可視スペクトルにおける電磁放射線に対する15%以下の反射率、及び近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線に対する10%以上の反射率を有している、第8から第13の態様のいずれか1つの黑色二酸化チタン粒子を含む。

30

【0018】

第15の態様は、前記黑色二酸化チタン粒子が、可視スペクトルにおける電磁放射線に対する5%以下の反射率、及び近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線に対する20%以上の反射率を有している、第8～第14の態様のいずれか1つの黑色二酸化チタン粒子を含む。

【0019】

第16の態様は、塗料バインダ、及び黑色二酸化チタン、を含有している塗料であって、前記黑色二酸化チタンは、結晶質二酸化チタンコア、及び前記結晶質二酸化チタンコアを内包している非晶質二酸化チタンシェルを含有しており、前記黑色二酸化チタンは、可視スペクトル内の電磁放射線に対する15%以下の反射率、及び近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線に対する10%以上の反射率を有しており、前記LiDAR反射暗色塗料は、CIELAB色空間における明度が40以下である、塗料を含む。

40

【0020】

第17の態様は、前記黑色二酸化チタンが、1.0 eV以上2.0 eV以下のバンドギャップを有している、第16の態様の塗料を含む。

【0021】

第18の態様は、前記非晶質二酸化チタンシェルが、5 nm以下の厚さを有している、第16～第17の態様のいずれか1つの塗料を含む。

50

【0022】

第19の態様は、LiDAR反射暗色塗料でコートされているボディパネルを有しており、前記LiDAR反射暗色塗料は、塗料バインダ、及び黒色二酸化チタンを含有しており、前記黒色二酸化チタンは、結晶質二酸化チタンコア、及び前記結晶質二酸化チタンコアを内包している非晶質二酸化チタンシェルを含有しており、前記黒色二酸化チタンは、可視スペクトルにおける電磁放射に対する15%以下の反射率、及び近赤外電磁放射及びLiDAR電磁放射に対する10%以上の反射率を有しており、前記LiDAR反射暗色塗料は、CIE L A B色空間における明度が40以下である、乗物を含む。

【0023】

第20の態様は、前記黒色二酸化チタンが、1.0 eV以上2.0 eV以下のバンドギャップを有する、第19の態様の乗物を含む。

10

【0024】

本明細書に記載される実施形態によって提供されるこれらの特徴及び追加の特徴は、図面と併せて以下の詳細な説明を考慮することによって、より完全に理解されるのであろう。

【0025】

図面に記載された実施形態は本質的に例示的かつ例示的なものであり、特許請求の範囲によって定義される主題を限定することを意図するものではない。例示的な実施形態の以下の詳細な説明は、同様の構造が同様の参照番号で示されている以下の図面と併せて読むと理解することができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0026】

【図1A】図1Aは、従来の着色剤に関する電磁放射線の反射率対波長を示すグラフである。

【図1B】図1Bは、本明細書に開示され記載された実施形態に係る着色剤に関する電磁放射線の反射率対波長を示すグラフである。

【図2】図2は、市販の材料及び本明細書に開示され記載された実施形態に係る、黒色TiO₂のジェットネスを示す棒グラフである。

【図3】図3は、水素化中の黒色TiO₂の推移、及び推移のそれぞれの段階でのバンドギャップを示す概略図である。

【図4】図4は、本明細書に開示され記載された1つ以上の実施形態に係る、物品上のLiDAR反射暗色塗料層の概略断面図である。

30

【図5】図5は、本明細書に開示され記載された1つ以上の実施形態に係る、LiDAR反射暗色塗料で塗装されたサイドパネルを有する、乗物の概略図である。

【図6】図6は、図5における、LiDAR反射暗色塗料で塗装されたサイドパネルを示す概略断面図である。

【図7A】図7Aは、試料の近赤外線に対する反射率が差し込みに示されている、TiO₂試料の走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。

【図7B】図7Bは、試料の近赤外線に対する反射率が差し込みに示されている、TiO₂試料の走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。

【図7C】図7Cは、試料の近赤外線に対する反射率が差し込みに示されている、TiO₂試料の走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。

40

【図8A】図8Aは、TiO₂試料の色を示す写真である。

【図8B】図8Bは、TiO₂試料の色を示す写真である。

【図8C】図8Cは、TiO₂試料の色を示す写真である。

【図9】図9は、本明細書に開示され記載された実施形態に係る黒色TiO₂粉末の写真である。

【図10】図10は、本明細書に開示され記載された実施形態に係る黒色TiO₂粉末の近赤外線反射率を示す写真である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

50

本明細書に記載される1つ以上の実施形態によれば、黒色二酸化チタンは、結晶質二酸化チタンコア、及び結晶質二酸化チタンコアを内包する非晶質二酸化チタンシェルを含有しており、黒色二酸化チタンは、可視スペクトルにおける電磁放射線に対する15%以下の反射率、及び近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線に対する10%以上の反射率を有している。したがって、本明細書に開示され記載されたLiDAR反射黒色TiO₂粒子は、暗色を示し、かつ850nm及び1550nm、並びにそれらの間の波長を有するLiDARを含む近赤外電磁波を反射する。いくつかの実施形態において、本明細書に開示され記載された黒色TiO₂粒子は、塗料系に含有されて、LiDAR反射暗色塗料を形成することができ、これは、例えば乗物の一部分等の物体に塗布することができ、それによって、LiDARシステムがLiDAR反射暗色塗料でコートされた物体を検出することができる。

10

【0028】

本明細書で用いる「近赤外電磁放射線」という用語は、750nm及び950nm、並びにそれらの間の波長の電磁放射線を指し、LiDARは、905nm及び1550nm、並びにそれらの間の波長の電磁放射線を指す。

【0029】

本明細書で使用される「可視スペクトル」という用語は、350nm及び750nm、並びにそれらの間の波長を有する電磁放射線を指す。

【0030】

LiDAR反射暗色塗料を表面に配置して、LiDAR反射暗色表面を提供してもよい。非限定的な例は、乗物ドアパネル及び乗物クォータパネル等の乗物ボディパネルの表面を含む。LiDAR反射黒色TiO₂粒子の利用は、暗色の乗物をLiDARシステムで検出することを可能にする。LiDAR反射黒色TiO₂の様々な実施形態及びその使用方法を、添付の図面を具体的に参照して本明細書で更に詳細に説明する。

20

【0031】

LiDAR電磁放射線又は近赤外電磁放射線を反射する暗色（黒色等）粒子及び塗料系を形成する際の1つの困難性は、電磁放射線の可視スペクトルと近赤外電磁放射線又はLiDAR電磁放射線との近接性にある。黒色等の暗色を提供する材料は、電磁放射線の可視スペクトル内にある電磁放射線を反射しない。このような材料は、概して、電磁放射線の可視スペクトルのちょうど外側にある、近赤外やLiDARのような電磁放射線を反射しないであろう。従って、可視スペクトル内で電磁放射線を反射しないが、近赤外電磁放射線又はLiDAR電磁放射線を反射する材料は、電磁放射線の可視スペクトルのちょうど外側で、反射率の非常に急激な増加が要求される。

30

【0032】

図1Aを参照すると、塗料系において着色剤として一般に使用される材料の反射率が示されている。反射率の割合は、Perkin Elmer Lambda 1050 UV-Vis NIR分析計によって測定される。反射率の割合は、図1Aのy軸に沿って提示され、電磁放射線の波長は、図1Aのx軸に沿って提供される。グラフの下面に沿って、カーボンブラックのような従来の黒色着色剤の反射率が示されている。図1Aに示すように、カーボンブラック着色剤は、可視スペクトル（グラフの左側）の電磁放射線を反射しない。図1Aに示すように、この黒色着色剤の反射は、電磁放射線の可視スペクトル内でほぼゼロパーセントである。これは、着色剤が暗いほぼ純粋な黒色を提供することを示す。しかしながら、これらの従来の着色剤はまた、近赤外電磁放射線又はLiDAR電磁放射線（例えば、約905ナノメートル（nm）～約1050nm）におけるような、可視スペクトルの外側（グラフの右側）の電磁放射線の約ゼロパーセントを反射する。同様に、グラフの上部付近には、従来の白色着色剤として使用される白色TiO₂の反射率が示されている。図1Aに示すように、白色TiO₂は、グラフの右側（例えば、約905nm～1050nm）に示すように、近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線を反射し、近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線の反射は、40パーセントよりも大きく（1550nmにおいて）、約60パーセント（905nmにおいて）である。しかし、

40

50

白色 TiO_2 は、名前が示すように、可視スペクトル内の電磁放射線も反射する。図 1 A に示すように、白色 TiO_2 は、可視スペクトル内の電磁放射線のほぼ 80 % を反射する。したがって、これらの着色剤のいずれも、近赤外電磁放射線又は L i D A R 電磁放射線も反射する暗色の粒子としては適していない。

【0033】

図 1 B は、電磁放射線の可視スペクトルにおいて光を反射しないが、近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線を反射する粒子の目標条件を示すグラフである。図 1 B は、可視スペクトルにおいて光を反射しないが、近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線を反射する材料の理論的な反射率を示すことを理解すべきである。図 1 A と同様に、反射率の割合は、y 軸に沿って測定され、電磁放射線の波長は、x 軸に沿って提供される。グラフの底部に沿って、従来の黒色着色剤の反射率が示されており、これは図 1 A に示された従来の黒色着色剤の反射率と同一である。図 1 B に示すように、可視スペクトル内で電磁波を反射せず、近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線を反射する粒子は、少なくとも 2 つの別個の反射領域を有する。反射の第 1 の領域は、電磁放射線の可視スペクトル内にあり、図 1 B のグラフの左側に「1」として示される。この反射領域において、可視スペクトル内で電磁波を反射せず、近赤外電磁放射線と L i D A R 電磁放射線を反射する粒子は、可視スペクトル内で電磁放射線を反射しないことによって、従来の黒色着色剤（カーボンブラック等）と同じ挙動をするのであろう。図 1 B に示すように、可視スペクトル内で電磁波を反射せず、かつ近赤外線及び L i D A R 電磁放射線を反射する粒子は、可視スペクトル内で電磁放射線のほぼゼロパーセントを反射する。しかし、可視スペクトル内で電磁波を反射せず、近赤外電磁放射線と L i D A R 電磁放射線を反射する粒子は、電磁放射線の可視スペクトルの外側にある反射の第 2 の領域を有する。

【0034】

反射の第 2 の領域は、750 nm ~ 1050 nm を含む波長を有する電磁放射線（近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線を含む）を包含する。第 2 の反射領域において、可視スペクトル内で電磁波を反射せず、近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線を反射する粒子は、第 2 の反射領域内で大量の電磁放射線を反射することによって、白色 TiO_2 と同様に機能する。図 1 B に示されるように、可視スペクトル内で電磁波を反射せず、近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線を反射する粒子は、例えば、905 nm の波長を有する L i D A R 電磁放射線の約 60 % を反射し、1550 nm の波長を有する L i D A R 電磁放射線の 40 % を超えて反射をする。白色 TiO_2 と同様の反射率を第 2 の反射領域に有することによって、粒子は、充分な量の近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線を反射することができ、粒子は、L i D A R システムによって検出されることができる。

【0035】

図 1 B に示す、黒色の近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線反射顔料の理論的な反射は、可視スペクトル内で電磁波を反射せず、近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線を反射する粒子を形成するのが困難であることを示している。特に、図 1 B は、電磁放射線の可視スペクトルのすぐ外側の反射率の急峻な増加を示す。実施形態において、反射率のこの急激な増加は、L i D A R システムにおいて一般的に使用される電磁放射線の波長である 905 nm 又は約 905 nm の電磁放射線の波長において存在する。図 1 B に示すように、反射率は、約 905 nm である電磁放射線の波長において、約ゼロパーセントからほぼ 60 パーセントまで増加する。このような精密で急峻な反射率の増加で粒子を形成することは、達成が困難であり、誤差の余地は非常に少ない。例えば、材料が可視スペクトル内で多すぎる電磁放射線を反射する場合、色の外観は純粋な黒色ではなく、例えば僅かな赤色又は紫色を有する。しかしながら、材料が十分な量の近赤外電磁放射線又は L i D A R 電磁放射線を反射しない場合、材料は、L i D A R システムによる検出に適していない。

【0036】

一部の材料は、可視スペクトルの大部分の範囲内で電磁放射線を反射せず、近赤外電磁

放射線とLiDAR電磁放射線を反射する。しかしながら、これらの材料は、カーボンブラックの可視外観（すなわち、可視スペクトル内の電磁放射線に対して約0パーセントの反射率を有する）を再現することができなかった。関心を集めたそのような材料の1つは、クロム鉄酸化物、クロム緑黒赤鉄鉱、クロム鉄ニッケル黒のような混合金属酸化物をベースとする複合無機顔料（CIP）の部類である。CIP材料は、概して近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線を反射することができるが、CIP材料から作製された着色剤は、概して、「クールブラック」と呼ばれ、これは、CIP又はその派生物から作製された着色剤が僅かな赤色又は青色を有するためである。図2は、y軸上において種々の材料のジェットネスを示す棒グラフである。ジェットネスは、X-Rite分光光度計によって測定される。図2の左端には、カーボンブラックがあり、これは黒色着色剤として一般に使用される材料であるが、近赤外電磁放射線又はLiDAR電磁放射線を反射しない。図2に示すように、カーボンブラックは約165のジェットネスを有する。材料1～7は、近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線を反射する1つの典型的なCIP含有材料であるが、図2に見られるように、これらの材料は約142以下のジェットネスを有する。材料1～7は赤色又は青色の色合いを有するので、このジェットネスの差は注目に値する。したがって、カーボンブラックと材料1～7との間のジェットネスにおけるこの相当なギャップは、材料1～7が、概して純粋な黒色が望まれる用途、例えば、自動車用途の塗料に使用するのに適していないことを示している。

【0037】

黒色TiO₂は、黒色着色剤としての用途が考えられてきた別の材料である。図2に示すように、黒色TiO₂は、165に近いジェットネスを有しており、これは、カーボンブラックのジェットネスに匹敵する。黒色TiO₂は一般に、赤色及び茶色の色合いを示さず、カーボンブラックの良好な代替物である。しかし、標準的な黒色TiO₂は、近赤外電磁放射線又はLiDAR電磁放射線を反射しない。さらに、黒色TiO₂は、カーボンブラックよりも調製するのに費用がかかる。これは、以下により詳細に提示するように、TiO₂がもともと白色であり、黒色TiO₂を形成するためには、例えば、水素化等によって処理しなければならないためである。白色TiO₂は、近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線を反射するが、黒色TiO₂になるように処理されると、近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線を反射する能力を失う。従って、黒色TiO₂は、そのジェットネスに関して炭素黒色と視覚的に類似しているが、経済的理由から、黒色TiO₂よりもカーボンブラックが概して好ましい。しかしながら、本明細書に開示され記載される実施形態によれば、白色TiO₂は、理論的に可視スペクトル内の電磁放射線を反射せず、近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線を反射する黒色TiO₂に変換されてもよい。

【0038】

TiO₂は、広く使用されている酸化物材料である。それは、触媒、太陽電池、エネルギー貯蔵、及び半導体デバイスの分野で大きな関心を集めている。それはまた、その比較的広いバンドギャップ（ルチル相TiO₂では3.0 eV、アナターゼ相TiO₂では3.2 eV）によって、白色顔料材料として使用される。光触媒としては、TiO₂の光変換率は、その大きなバンドギャップ特性によって制限される。これらの広いバンドギャップ特性は、紫外（UV）電磁放射線及びUVより短い波長を有する電磁放射線におけるTiO₂の吸光を制限する。そのため、水素化、金属ドーピング、非金属ドーピングなどのバンドエンジニアリングにより、TiO₂の可視光及び赤外光の吸光度を高める努力がなされている。光触媒用途に関しては、赤外スペクトル及び可視スペクトルの両方において高い吸収が望まれる。したがって、黒色TiO₂の従前の使用では、TiO₂が近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線を吸収することが望まれていた。黒色TiO₂を使用して近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線を反射することができることは、以前には認識されていなかった。

【0039】

図2に関連して上述したように、白色TiO₂は、カーボンブラックのジェットネスに

近いジェットネスを有する暗色に変わるように処理することができる。これらの処理の中で、白色 TiO_2 の水素化は、白色 TiO_2 を黒色 TiO_2 に変えるために使用することができる例示的な処理である。水素化が進行することにつれて、 TiO_2 の欠陥帯は、価電子帯付近まで上昇するが、 TiO_2 の伝導帯はほとんど変化しないことが分かった。これは、 1.8 eV に近いと考えられるバンドギャップを提供する。 TiO_2 の伝導体の安定性と TiO_2 の欠陥帯の不安定性を利用することにより、 TiO_2 のバンドギャップを制御して、 TiO_2 の特異で所望の特性を提供することができると信じられる。

【0040】

バンドギャップとは、概して価電子帯上端（VB）と伝導帯下端（CB）との間のエネルギー差（電子ボルト又は eV ）を指す。バンドギャップとは、電子が価電子帯から伝導帯に移動するのに必要なエネルギーである。光学において、バンドギャップは、光子が材料に吸収され得る閾値に相関する。したがって、バンドギャップによって、電磁スペクトルのどの部分を材料が吸収することができるか決まる。概して、バンドギャップが大きい材料は、短い波長を有する電磁スペクトルの、より大きな部分を吸収し、バンドギャップが小さい材料は、長い波長を有する電磁スペクトルの、より大きな部分を吸収する。しかし、材料のバンドギャップを操作することにより、材料に吸収される電磁スペクトルの種類を制御できることが判明した。 TiO_2 は、後述するように、バンドギャップ操作を行うのに特に適している材料である。

【0041】

図3を参照すると、比較的純粋な結晶構造を有する白色の TiO_2 が、広く入手可能である。白色の結晶質 TiO_2 は、約 3.2 eV のバンドギャップを有し、可視スペクトルにおける電磁放射線の高い反射率、並びに近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線の高い反射率を有する（図1Aに示すように）。しかしながら、 TiO_2 の価電子帯は、例えば、水素化のような種々の方法によって操作され得ることが見出された。水素化が進むにつれて、 TiO_2 の結晶構造が変化し、 TiO_2 粒子上に無秩序なシェルが形成され始め、結晶質-非晶質コア-シェル黒色 TiO_2 が形成される。 TiO_2 上のこの無秩序なシェルの形成は、価電子帯を変化させるが、伝導帯は一定のままである。非晶質相が TiO_2 粒子上に形成され始めると、 TiO_2 は、白色から灰色に転移し、価電子帯の変化は、バンドギャップを減少させる。図3に示すように、灰色の TiO_2 は、白色の TiO_2 よりも可視スペクトルの電磁放射線を反射せず、依然として近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線を反射する。しかしながら、灰色の TiO_2 は、依然として可視スペクトルにおいてかなりの量の電磁放射線を反射し、純粋な黒色が望まれる用途には適していない。

【0042】

水素化が続くにつれて、非晶質のシェルが TiO_2 粒子の表面上により完全に形成され、その結果、Hドーピングによって表面に格子不規則性が形成され、価電子帯のシフトを形成する電子状態が導入され、その結果、バンドギャップが元のバンドギャップの約半分に狭められた。無秩序なシェルには、他の欠陥、例えば、酸素欠損又は Ti^{3+} は存在しないことが観察された。この構造では、可視スペクトルの電磁放射線は反射されない（すなわち吸収される）が、バンドギャップの減少によって、近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線は反射されるという仮説を立てた。このように、非晶質 TiO_2 シェル及び結晶質 TiO_2 コアを有する TiO_2 粒子は、可視スペクトル内の電磁放射線を反射せず、近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線を反射するのであろう。

【0043】

しかし、 TiO_2 粒子の水素化を適切に制御しない場合、図3に示されるように、 TiO_2 粒子全体が、非晶質 TiO_2 となる。この状態では、かなりの量の酸素欠損及び Ti^{3+} が観察され、 TiO_2 粒子のバンドギャップは本質的にゼロであり、非晶質 TiO_2 粒子は、可視スペクトル内の電磁放射線又は近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線を反射する。従前では、非晶質黒色 TiO_2 は望ましい製品であり、処理は、 TiO_2 粒子が十分に形成された非晶質 TiO_2 シェルと結晶質 TiO_2 コアを有する段階を無視するの

10

20

30

40

50

であろう。十分に形成された無秩序なシェル及び結晶質 TiO_2 コアを有する TiO_2 粒子の特異な性質は、認識されていなかった。実際、十分に形成された無秩序な TiO_2 シェル及び結晶質 TiO_2 コアを有する TiO_2 粒子が達成されるようにして水素化工程を制御することは、困難である。

【0044】

本明細書に開示し、記載する実施形態によれば、 TiO_2 粒子は、粒状の TiO_3 コア及び無秩序な TiO_2 シェルを含有する。1つ以上の実施形態において、無秩序な TiO_2 シェルは、5.0 nm以下、例えば4.5 nm以下、4.0 nm以下、3.5 nm以下、3.0 nm以下、2.5 nm以下、2.0 nm以下、1.5 nm以下、1.0 nm以下、又は0.5 nm以下の厚さを有する。1つ以上の実施形態において、無秩序な TiO_2 シェルは、0.1 nm以上5.0 nm以下、例えば0.5 nm以上5.0 nm以下、1.0 nm以上5.0 nm以下、1.5 nm以上5.0 nm以下、2.0 nm以上5.0 nm以下、2.5 nm以上5.0 nm以下、3.0 nm以上5.0 nm以下、3.5 nm以上5.0 nm以下、4.0 nm以上5.0 nm以下、4.5 nm以上5.0 nm以下の厚さを有する。1つ以上の実施形態において、無秩序な TiO_2 シェルは、0.1 nm以上5.0 nm以下、例えば0.1 nm以上4.5 nm以下、0.1 nm以上4.0 nm以下、0.1 nm以上3.5 nm以下、0.1 nm以上3.0 nm以下、0.1 nm以上2.5 nm以下、0.1 nm以上2.0 nm以下、0.1 nm以上1.5 nm以下、0.1 nm以上1.0 nm以下、又は、1 nm以上0.5 nm以下の厚さを有する。1つ以上の実施形態において、無秩序な TiO_2 シェルは、0.1 nm以上5.0 nm以下、例えば0.5 nm以上4.5 nm以下、1.0 nm以上4.0 nm以下、1.5 nm以上3.5 nm以下、2.0 nm以上3.0 nm以下、又は2.5 nm以上3.0 nm以下の厚さを有する。

【0045】

TiO_2 粒子の全般的な粒子サイズは、特に制限されない。しかしながら、1つ以上の実施形態において、 TiO_2 粒子は、5 nm以上200 nm以下、例えば20 nm以上180 nm以下、40 nm以上200 nm以下、60 nm以上200 nm以下、80 nm以上200 nm以下、100 nm以上200 nm以下、120 nm以上200 nm以下、140 nm以上200 nm以下、160 nm以上200 nm以下、又は180 nm以上200 nm以下の平均粒径 D_{50} を有する。1つ以上の実施形態において、 TiO_2 粒子は、10 nm以上180 nm以下、例えば10 nm以上160 nm以下、10 nm以上140 nm以下、10 nm以上120 nm以下、10 nm以上100 nm以下、10 nm以上80 nm以下、10 nm以上60 nm以下、10 nm以上40 nm以下、又は10 nm以上20 nm以下の平均粒子径 D_{50} を有する。1つ以上の実施形態において、 TiO_2 粒子は、20 nm以上180 nm以下、例えば40 nm以上160 nm以下、60 nm以上140 nm以下、又は80 nm以上120 nm以下の平均粒径 D_{50} を有する。

【0046】

本明細書に記載されるように、水素化処理を制御することによって、無秩序な TiO_2 シェル及び結晶質 TiO_2 コアを有する TiO_2 粒子のバンドギャップは、電磁波放射線の反射率に影響を及ぼす。したがって、1つ以上の実施形態において、UV-Vis-NIR分析計によって測定される、無秩序な TiO_2 シェル及び結晶質 TiO_2 コアを有する TiO_2 粒子の目標とするバンドギャップは、1.0 eV以上2.0 eV以下、例えば1.1 eV以上2.0 eV以下、1.2 eV以上2.0 eV以下、1.3 eV以上2.0 eV以下、1.4 eV以上2.0 eV以下、1.5 eV以上2.0 eV以下、1.6 eV以上2.0 eV以下、又は1.7 eV以上2.0 eV以下である。1つ以上の実施形態において、 TiO_2 シェル及び結晶質 TiO_2 コアを有する TiO_2 粒子の目標とするバンドギャップは、1.0 eV以上1.8 eV以下、例えば1.0 eV以上1.7 eV以下、1.0 eV以上1.6 eV以下、1.0 eV以上1.5 eV以下、1.0 eV以上1.4 eV以下、1.0 eV以上1.3 eV以下、1.0 eV以上1.2 eV以下、又は1.0 eV以上1.1 eV以下である。1つ以上の実施例において、無秩序な TiO_2 シェル及び結晶質 TiO_2 核を有する TiO_2 粒子の目標とするバンドギャップは、1.1 eV以上

1.9 eV以下、例えば1.2 eV以上1.8 eV以下、1.3 eV以上1.7 eV以下、1.4 eV以上1.6 eV以下、又は約1.5 eVである。

【0047】

本明細書に開示され記載される実施形態に係るTiO₂粒子は、15%以下、例えば、14%以下、13%以下、12%以下、11%以下、10%以下、9%以下、8%以下、7%以下、6%以下、5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、又は1%以下である、UV-Vis-NIR分光光度計で測定される、可視スペクトル内の電磁放射線に対する目標反射率を有する。1つ以上の実施形態において、TiO₂粒子は、0.5%以上15%以下、例えば0.5%以上14%以下、0.5%以上13%以下、0.5%以上12%以下、0.5%以上11%以下、0.5%以上10%以下、0.5%以上9%以下、0.5%以上8%以下、0.5%以上7%以下、0.5%以上6%以下、0.5%以上5%以下、0.5%以上4%以下、0.5%以上3%以下、0.5%以上2%以下、又は0.5%以上1%以下である、可視スペクトル内の電磁放射線に対する目標反射率を有する。

10

【0048】

本明細書に開示され説明される実施形態に係るTiO₂粒子は、10%以上、15%以上、20%以上、25%以上、30%以上、35%以上、40%以上、45%以上、50%以上、60%以上、又は65%以上である、近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線に対する目標反射率を有する。1つ以上の実施形態において、TiO₂粒子は、10%以上65%以下、例えば10%以上60%以下、10%以上55%以下、10%以上50%以下、10%以上45%以下、10%以上40%以下、10%以上35%以下、10%以上30%以下、10%以上25%以下、10%以上10%以下20%以下、又は10%以下15%以下である、近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線に対する目標反射率を有する。

20

【0049】

ここに開示され記載される実施形態に係る黒色TiO₂を形成するための方法が、ここで説明される。概して、水素化処理は、白色TiO₂を高温高圧の水素(H₂)雰囲気中に長時間曝すことによって行われる。しかしながら、温度と圧力が適切に均衡していなければ、無秩序なTiO₂シェル及び結晶質TiO₂コアを有する黒色TiO₂粒子は形成されないであろう。ここで使用されるように、用語「無秩序なTiO₂」及び同様の用語は、規則性のある結晶構造を持たず、非晶質TiO₂を含み得る、TiO₂を指す。しかしながら、時間、温度、及び圧力の適切な均衡が達成されない場合、完全に無秩序なTiO₂粒子、又は無秩序及び結晶質のシェルを有するTiO₂粒子が形成される。

30

【0050】

実施形態によれば、無秩序なTiO₂シェル及び結晶質TiO₂コアを有する黒色TiO₂粒子を形成するための方法は、白色TiO₂を、200°C以上600°C以下の温度、20バール以上90バール以下の圧力、及び12時間以上10日以下の継続時間で、気相中の水素雰囲気（例えば、99%を超えるH₂）に暴露することを含む。

【0051】

1つ以上の実施形態において、温度は、200°C以上600°C以下、例えば200°C以上575°C以下、200°C以上550°C以下、200°C以上525°C以下、200°C以上500°C以下、200°C以上475°C以下、200°C以上450°C以下、200°C以上425°C以下、200°C以上400°C以下、200°C以上375°C以下、200°C以上350°C以下、200°C以上325°C以下、200°C以上300°C以下、200°C以上275°C以下、200°C以上250°C以下、又は200°C以上225°C以下である。1つ以上の実施形態において、温度は、225°C以上600°C以下、250°C以上600°C以下、275°C以上600°C以下、300°C以上600°C以下、325°C以上600°C以下、350°C以上600°C以下、375°C以上600°C以下、400°C以上600°C以下、425°C以上600°C以下、450°C以上600°C以下、475°C以上600°C以下、500°C以上600°C以下、525°C以上600°C以下、550°C以上600°C以下、又は575°C以上600°C以下である。1つ以上の実施形態において、温

40

50

度は、 225°C 以上 575°C 以下、例えば 250°C 以上 550°C 以下、 275°C 以上 525°C 以下、 300°C 以上 500°C 以下、 325°C 以上 475°C 以下、 350°C 以上 450°C 以下、 375°C 以上 425°C 以下である。

【0052】

1つ以上の実施形態において、圧力は、20バール以上90バール以下、例えば25バール以上90バール以下、30バール以上90バール以下、35バール以上90バール以下、40バール以上90バール以下、45バール以上90バール以下、50バール以上90バール以下、55バール以上90バール以下、60バール以上90バール以下、65バール以上90バール以下、70バール以上90バール以下、75バール以上90バール以下、80バール以上90バール以下、又は85バール以上90バール以下である。1つ以上の実施態様において、圧力は、20バール以上85バール以下、例えば20バール以上80バール以下、20バール以上75バール以下、20バール以上70バール以下、20バール以上65バール以下、20バール以上60バール以下、20バール以上55バール以下、20バール以上50バール以下、20バール以上45バール以下、20バール以上40バール以下、20バール以上35バール以下、20バール以上30バール以下、20バール以上25バール以下である。1つ以上の実施形態において、圧力は、25バール以上85バール以下、例えば30バール以上80バール以下、35バール以上75バール以下、40バール以上70バール以下、45バール以上65バール以下、又は50バール以上60バール以下である。

【0053】

1つ以上の実施形態において、継続時間は、12時間以上10日以下、例えば1日以上10日以下、例えば12時間以上9日以下、12時間以上8日以下、12時間以上7日以下、12時間以上6日以下、12時間以上5日以下、12時間以上4日以下、12時間以上3日以下、12時間以上2日以下、又は12時間以上1日以下である。1つ以上の実施形態において、継続時間は、1日以上10日以下、例えば2日以上10日以下、3日以上10日以下、4日以上10日以下、5日以上10日以下、6日以上10日以下、7日以上10日以下、8日以上10日以下、又は9日以上10日以下である。1つ以上の実施形態において、継続時間は、1日以上9日以下、例えば2日以上8日以下、3日以上7日以下、又は4日以上6日以下である。

【0054】

実施形態によれば、白色の TiO_2 シェル及び結晶質 TiO_2 コアを有する黒色 TiO_2 粒子を形成するための方法は、白色 TiO_2 を、 250°C 以上 400°C 以下の温度、常圧、かつ0.5時間以上48時間以下の継続時間で、 NaBH_4 に露出させることを含む。

【0055】

1つ以上の実施形態において、温度は、 250°C 以上 400°C 以下、例えば 275°C 以上 400°C 以下、 300°C 以上 400°C 以下、 325°C 以上 400°C 以下、 350°C 以上 400°C 以下、又は 375°C 以上 400°C 以下である。1つ以上の実施形態において、温度は、 250°C 以上 375°C 以下、 250°C 以上 350°C 以下、 250°C 以上 325°C 以下、 250°C 以上 300°C 以下、又は 250°C 以上 275°C 以下である。1つ以上の実施形態において、温度は、 275°C 以上 375°C 以下、例えば 300°C 以上 350°C 以下である。

【0056】

1つ以上の実施形態において、継続時間は、0.5時間以上48時間以下、例えば2時間以上48時間以下、5時間以上48時間以下、7時間以上48時間以下、10時間以上48時間以下、12時間以上48時間以下、15時間以上48時間以下、17時間以上48時間以下、20時間以上48時間以下、22時間以上48時間以下、25時間以上48時間以下、27時間以上48時間以下、30時間以上48時間以下、32時間以上48時間以下、35時間以上48時間以下、37時間以上48時間以下、40時間以上48時間以下、42時間以上48時間以下、又は45時間以上48時間以下である。1つ以上の実

施形態において、継続時間は、0.5時間以上4.5時間以下、例えば0.5時間以上4.2時間以下、0.5時間以上4.0時間以下、0.5時間以上3.7時間以下、0.5時間以上3.5時間以下、0.5時間以上3.2時間以下、0.5時間以上3.0時間以下、0.5時間以上2.7時間以下、0.5時間以上2.5時間以下、0.5時間以上2.2時間以下、0.5時間以上2.0時間以下、0.5時間以上1.7時間以下、0.5時間以上1.5時間以下、0.5時間以上1.2時間以下、0.5時間以上1.0時間以下、0.5時間以上7時間以下、0.5時間以上5時間以下、又は0.5時間以上2時間以下である。1つ以上の実施形態において、継続時間は、2時間以上4.5時間以下、例えば5時間以上4.2時間以下、7時間以上4.0時間以下、1.0時間以上3.7時間以下、1.2時間以上3.5時間以下、1.5時間以上3.2時間以下、1.8時間以上3.0時間以下、又は2.0時間以上2.8時間以下である。

10

【0057】

1つ以上の実施形態において、 TiO_2 対 NaBH_4 の比率は、1.0以上：1.0～5.0以下：1.0、例えば1.5以上：1.0～5.0以下：1.0、2.0以上：1.0～5.0以下：1.0、2.5以上：1.0～5.0以下：1.0、3.0以上：1.0～5.0以下：1.0、3.5以上：1.0～5.0以下：1.0、4.0以上：1.0～5.0以下：1.0、又は4.5以上：1.0～5.0以下：1.0である。1つ以上の実施形態において、 TiO_2 対 NaBH_4 の比率は、1.0以上：1.0～4.5以下：1.0、例えば1.0以上：1.0～4.0以下：1.0、1.0以上：1.0～3.5以下：1.0、1.0以上：1.0～3.0以下：1.0、1.0以上：1.0～2.5以下：1.0、1.0以上：1.0～2.0以下：1.0、又は1.0以上：1.0～1.5以下：1.0である。1つ以上の実施形態において、 TiO_2 対 NaBH_4 の比率は、1.5以上：1.0～4.5以下：1.0、例えば2.0以上：1.0～4.0以下：1.0、又は2.5以上：1.0～3.5以下：1.0である。

20

【0058】

一つの実施形態において、実施形態に係る黒色 TiO_2 は、3.0以上：1.0～4.5以下：1.0である TiO_2 対 NaBH_4 の比率、250℃以上300℃以下の温度、1時間以上14時間以下の継続時間、かつ常圧で、白色 TiO_2 を NaBH_4 に暴露することによって形成される。

【0059】

ここで図4を参照すると、本明細書に開示され記載された実施形態に係る、複数の黒色 TiO_2 粒子10を有するLiDAR反射暗色層12（例えば、塗料層）の実施形態が示されている。具体的には、LiDAR反射暗色層12は、バインダ150（例えば、塗料バインダ）中に配置された、本明細書に開示され記載された実施形態に係る複数の黒色 TiO_2 粒子10を含む。非限定的なバインダの例は、エナメル塗料バインダ、ウレタン塗料バインダ、及びエナメル-ウレタン混合塗料バインダを含む。LiDAR反射暗色層12は、LiDAR反射暗色層12を見ている観察者に暗色として見え、かつ例えば905nm又は1550nmの波長を有する近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線を反射する。すなわち、太陽光に曝され、観察者によって観察されるLiDAR反射暗色層12は、CIELAB色空間における明度が20以下の色を有し、905nm又は1550nmの波長を有する近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線の平均20%以上を反射する。実施形態において、太陽光に暴露されたLiDAR反射暗色層12は、可視スペクトルにおける電磁放射線の平均10%未満を反射し、CIELAB色空間における明度が15以下である。そのような実施形態において、太陽光に曝露されたLiDAR反射暗色層12は、CIELAB色空間において10以下の明度を有していることができる。本明細書で使用される、「平均」という用語は、本明細書に記載の暗色顔料又はLiDAR反射暗色層について、特定の反射スペクトルに沿って等しく離れた10個の反射率値の平均を指す。また、本明細書で使用される、「より多く反射する」及び「より少なく反射する」という用語は、別段の記載がない限り、それぞれ「平均でより多く反射する」及び「平均でより少なく反射する」ということを指す。

30

40

【0060】

50

図5及び図6を参照すると、LiDAR反射暗色塗料で塗装された車両「V」の実施形態が示されている。特に、図5は、LiDAR反射暗色塗料50でコーティングされたサイドパネル「S」を有する乗物Vを示し、図6は、LiDAR反射暗色塗料50を有するサイドパネルSのうちの1つの断面を示す。LiDAR反射暗色塗料50は、表面保護及び所望の色を提供する複数の層を含むことができる。例えば、LiDAR反射暗色塗料50は、リン酸塩層122、電着層124、プライマー層126、カラー層112又はカラー層114（ベースコート又はベースコート層としても知られる）及びクリアコート層128を含むことができる。リン酸塩層の非限定的な例は、リン酸マンガン層、リン酸鉄層、リン酸亜鉛層、及びそれらの併用を含む。電着層の非限定的な例は、陽極電着層及び陰極電着層を含む。プライマー層の非限定的な例は、エポキシプライマー層及びウレタンプライマー層を含む。クリアコート層の非限定的な例は、ウレタンクリアコート層及びアクリルラッカークリアコート層を含む。LiDAR反射暗色塗料50は、LiDAR反射暗色塗料を見ている観察者に暗色として見え、905nm又は1550nmの波長の近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線を反射することが理解されるべきである。すなわち、太陽光に曝され、観察者によって観察されたLiDAR反射暗色塗料は、CIE LAB色空間における20以下の明度の色を有し、905nm又は1550nmの波長を有する近赤外電磁放射線又はLiDAR電磁放射線の40%超を反射する。いくつかの実施形態において、太陽光に暴露されたLiDAR反射暗色塗料50は、可視スペクトル中の電磁放射線の平均10%未満を反射し、CIE LAB色空間における明度が15以下である。そのような実施形態において、太陽光に暴露されたLiDAR反射暗色塗料50は、CIE LAB色空間における10以下の明度を有することができる。

【0061】

上述のように、本明細書に開示され、記載された実施形態に係るLiDAR反射黒色TiO₂粒子は、905nm又は1550nm等の近赤外電磁放射線又はLiDAR電磁放射線を使用するLiDARシステムによって検出することができる、LiDAR反射暗色物品を提供するための塗料に使用することができる。すなわち、自動車、オートバイ、自転車等の、LiDARシステムによって検出されることが望まれる物品は、本明細書に記載されるLiDAR反射暗色塗料で塗装されてもよく、それによって、暗色の物品に所望のアーケ色を提供し、更に、905nm又は1550nmの波長等の近赤外電磁放射線を使用するLiDARシステムによって検出可能である。

【実施例】

【0062】

以下の実施例により、実施形態を更に明確にする。

【0063】

実施例1

3つの試料を、以下のように調製した。試料1は、市販の白色のTiO₂であった。試料2は、TiO₂対NaBH₄を4.0:1.0として、市販の白色のTiO₂を、NaBH₄に曝露することにより調製した。TiO₂を、NaBH₄に375℃、及び大気圧下で1時間曝露した。試料3は、市販のTiO₂を、250℃、及び20バールの圧力で水素雰囲気中に5日間曝露して調製した。

【0064】

図7Aは、結晶質TiO₂である白色TiO₂粒子を示す試料1の走査型電子顕微鏡（SEM）像である。図7Aの差し込み図は、近赤外電磁放射線に対する試料1の反射率である。画像から分かるように、コアシェル構造は形成されておらず、試料1は、近赤外電磁放射線の良好な反射体である。図8Aは、試料1が非常に明るい白色を有することを示す。

【0065】

図7Bは、試料2のSEM像であり、TiO₂粒子が完全に非晶質化していることを示している。図7Bの差し込み図は、近赤外電磁放射線に対する試料2の反射率である。画像から分かるように、コアシェル構造は形成されておらず、試料2は、近赤外電磁放射線

を反射しない。図 8 B は、試料 2 が非常に黒色を有することを示す。

【0066】

図 7 C は、試料 3 の SEM 像であり、 TiO_2 粒子が、結晶質 TiO_2 のコアを内包している無秩序なシェルを形成したことを示す。図 7 C の挿入図は、近赤外電磁放射線に対する試料 3 の反射率である。試料 3 は、近赤外電磁放射線の良好な反射体である。図 8 B は、サンプル 3 が、灰色がかった色を有することを示す。

【0067】

実施例 2

例 1 の市販の白い TiO_2 を、 TiO_2 対 NaBH_4 を 4.0 : 1.0 として、常圧、275°C の温度で、12 時間にわたって NaBH_4 に曝露することにより、試料を調製した。図 9 に示すように、この試料は、わずかに青色の良好な黒色を有していた。図 10 は、近赤外反射率を検出することができるカメラを用いた写真であり、試料が近赤外電磁放射線を反射するのに良好であることを示す。

【0068】

本明細書で使用される方向の用語（例えば、上、下、右、左、前、後、上、下、垂直、水平）は、図面を参照してのみなされ、特に明記しない限り、絶対的な向きを意味することを意図しない。用語「概して」、「おおよそ」、及び「約」は、本明細書において、任意の定量的な比較、値、測定、又は他の表現に起因し得る不確実性の固有の程度を表すために利用され得る。これらの用語は本明細書において、定量的な表現が問題の主題の基本的な機能の変化を生じることなく、記載された参照から変化し得る程度を表すためにも利用され得る。一般的に、任意の定量的な比較、値、測定、又は他の表現は明示的に記載されているか否かにかかわらず、「おおよそ」又は「約」である。また、範囲の開始点及び終点は本明細書において開示され、任意の所与の終点及び範囲と共に使用され得ることが意図され、特に記載されない限り、開始点及び終点を含む。例えば、範囲「50 nm、75 nm、100 nm、125 nm、150 nm 又は 175 nm 以上、200 nm、175 nm、150 nm、125 nm、又は 100 nm 以下」は、終点が開始部分より大きい限り、50 nm、75 nm、100 nm、125 nm、150 nm 又は 175 nm を含む開始点と、200 nm、175 nm、150 nm、125 nm、100 nm 又は 75 nm を含む終了点との間の任意の組み合わせを含む。

【0069】

本明細書では、特定の実施形態を図示し、説明してきたが、特許請求される主題の精神及び範囲から逸脱することなく、様々な他の変更及び修正を行うことができることを理解されたい。更に、特許請求される主題の様々な態様が本明細書で説明されてきたが、そのような態様は組み合わせて利用される必要はない。したがって、添付の特許請求の技術的範囲は、クレームされた主題の技術的範囲内にある全てのそのような変更及び修正を包含することが意図されている。

本開示は更に以下の態様を含んでいる：

《態様 1》

結晶質二酸化チタンコア；及び

前記結晶質二酸化チタンコアを内包している非晶質二酸化チタンシェル
を含有しており、かつ、

可視スペクトルにおける電磁放射線に対する 15 % 以下の反射率、及び近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線に対する 10 % 以上の反射率を有している、
黒色二酸化チタン。

《態様 2》

可視スペクトルにおける電磁放射線に対して 5 % 以下の反射率を有している、態様 1 に
記載の黒色二酸化チタン。

《態様 3》

近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線に対して 20 % 以上の反射率を有している、
態様 1 に記載の黒色二酸化チタン。

《態様4》

可視スペクトルにおける電磁放射線に対して0.5%以上5%以下の反射率を有している、態様1に記載の黒色二酸化チタン。

《態様5》

近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線に対して15%以上65%以下の反射率を有している、態様1に記載の黒色二酸化チタン。

《態様6》

1.0 eV以上2.0 eV以下のバンドギャップを有している、態様1に記載の黒色二酸化チタン。

《態様7》

1.2 eV以上1.8 eV以下のバンドギャップを有している、態様1に記載の黒色二酸化チタン。

《態様8》

結晶質二酸化チタンコア；及び
前記結晶質二酸化チタンコアを内包している非晶質二酸化チタンシェルを有しており、

1.0 eV以上2.0 eV以下のバンドギャップを有している、
黒色二酸化チタン粒子。

《態様9》

1.2 eV以上1.8 eV以下のバンドギャップを有している、態様8に記載の黒色二酸化チタン粒子。

《態様10》

前記非晶質二酸化チタンシェルが、5.0 nm以下の厚さを有している、態様8に記載の黒色二酸化チタン粒子。

《態様11》

前記非晶質二酸化チタンシェルが、2.5 nm以下の厚さを有している、態様8に記載の黒色二酸化チタン粒子。

《態様12》

前記非晶質二酸化チタンシェルが、0.1 nm以上5.0 nm以下の厚さを有している、態様8に記載の黒色二酸化チタン粒子。

《態様13》

前記黒色二酸化チタン粒子が、5 nm以上200 nm以下の平均粒径D50を有している、態様8に記載の黒色二酸化チタン粒子。

《態様14》

前記黒色二酸化チタン粒子が、可視スペクトルにおける電磁放射線に対して15%以下の反射率、及び近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線に対して10%以上の反射率を有している、態様8に記載の黒色二酸化チタン粒子。

《態様15》

前記黒色二酸化チタン粒子が、可視スペクトルにおける電磁放射線に対して5%以下の反射率、及び近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線に対して20%以上の反射率を有している、態様8に記載の黒色二酸化チタン粒子。

《態様16》

塗料バインダ、及び
黒色二酸化チタン、
を含有している塗料であって、

前記黒色二酸化チタンは、結晶質二酸化チタンコア、及び前記結晶質二酸化チタンコアを内包している非晶質二酸化チタンシェルを含有しており、

前記黒色二酸化チタンは、可視スペクトル内の電磁放射線に対する15%以下の反射率、及び近赤外電磁放射線及びLiDAR電磁放射線に対する10%以上の反射率を有しており、

10

20

30

40

50

前記 L i D A R 反射暗色塗料は、C I E L A B 色空間における明度が 4 0 以下である、塗料。

《態様 1 7》

前記黒色二酸化チタンが、1 . 0 e V 以上 2 . 0 e V 以下のバンドギャップを有している、態様 1 6 に記載の塗料。

《態様 1 8》

前記非晶質二酸化チタンシェルが、5 n m 以下の厚さを有している、態様 1 6 に記載の塗料。

《態様 1 9》

L i D A R 反射暗色塗料でコートされているボディパネルを有しており、

前記 L i D A R 反射暗色塗料は、

塗料バインダ、及び

黒色二酸化チタン

を含有しており、

前記黒色二酸化チタンは、

結晶質二酸化チタンコア、及び前記結晶質二酸化チタンコアを内包している非晶質二酸化チタンシェル

を含有しており、

前記黒色二酸化チタンは、可視スペクトルにおける電磁放射線に対する 1 5 % 以下の反射率、及び近赤外電磁放射線及び L i D A R 電磁放射線に対する 1 0 % 以上の反射率を有しており、

前記 L i D A R 反射暗色塗料は、C I E L A B 色空間における明度が 4 0 以下である、乗物。

《態様 2 0》

前記黒色二酸化チタンが、1 . 0 e V 以上 2 . 0 e V 以下のバンドギャップを有する、態様 1 9 に記載の乗物。

【図面】

【図 1 A】

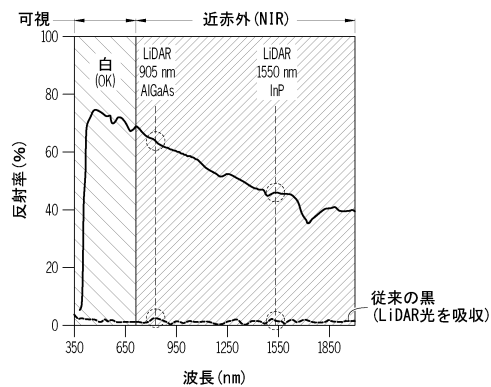


FIG. 1A

【図 1 B】

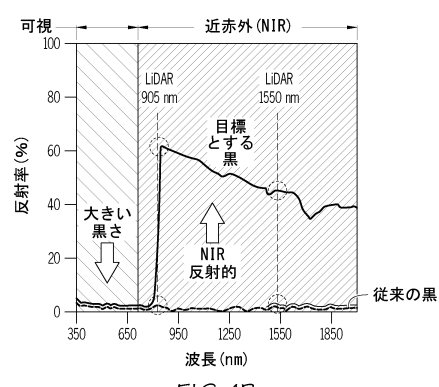


FIG. 1B

10

20

30

40

50

【図 2】

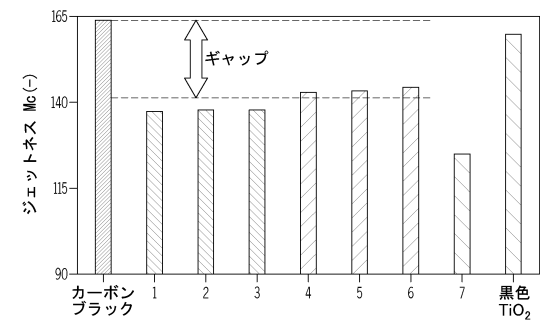


FIG. 2

【図 3】

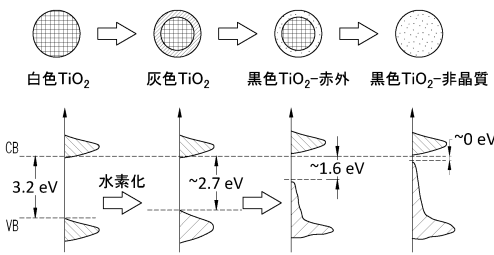


FIG. 3

10

【図 4】

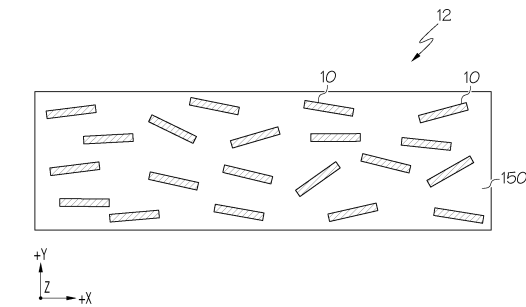


FIG. 4

【図 5】

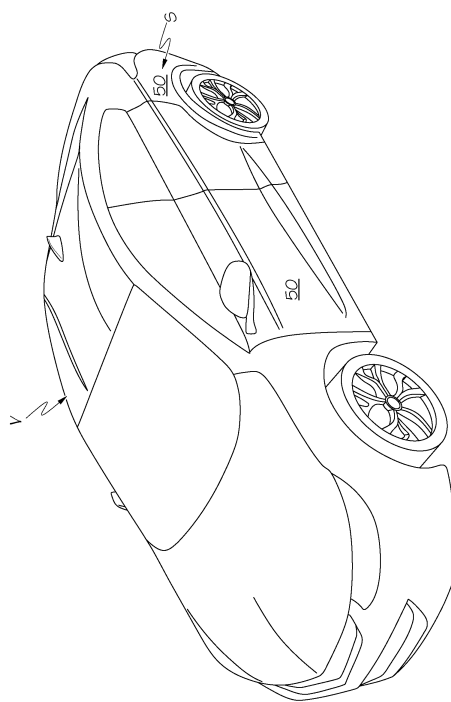


FIG. 5

20

30

40

50

【図 6】

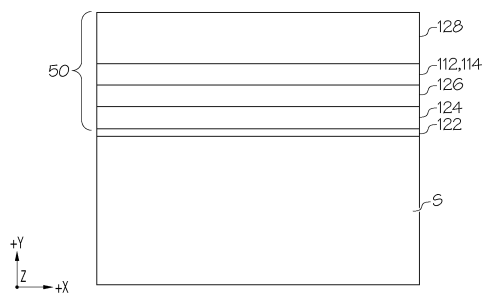


FIG. 6

【図 7 A】

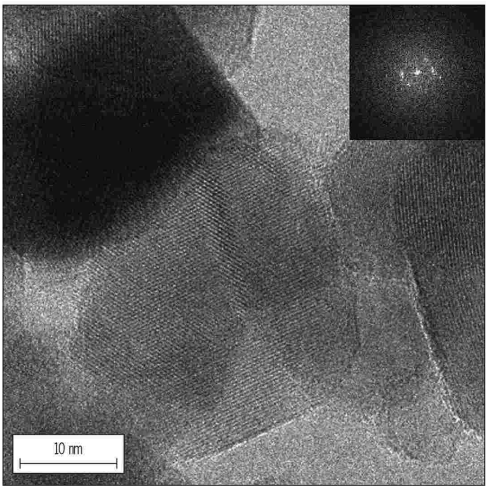


FIG. 7A

【図 7 B】

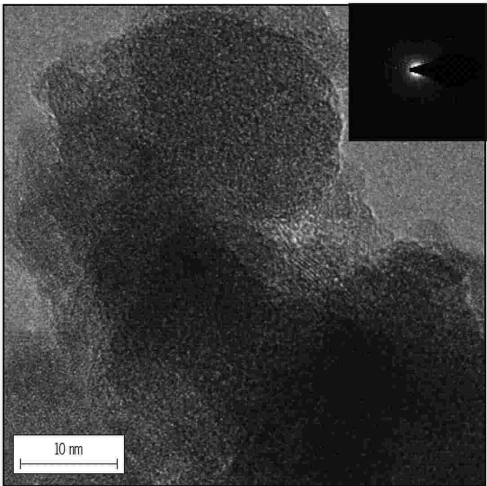


FIG. 7B

【図 7 C】

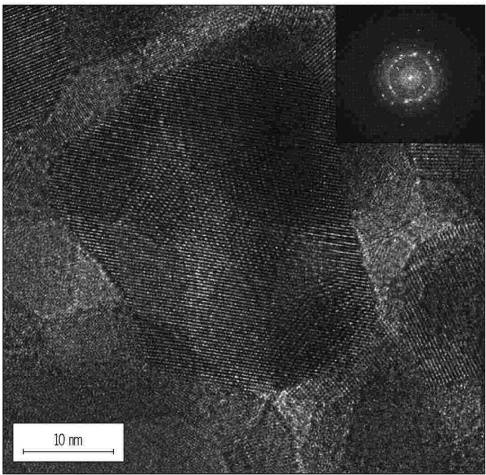


FIG. 7C

10

20

30

40

50

【図 8 A】

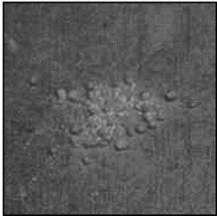


FIG. 8A

【図 8 B】

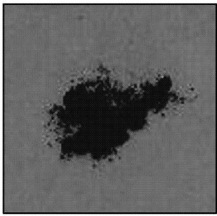


FIG. 8B

【図 8 C】

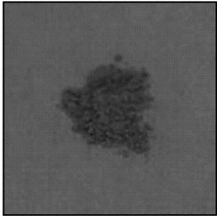


FIG. 8C

【図 9】

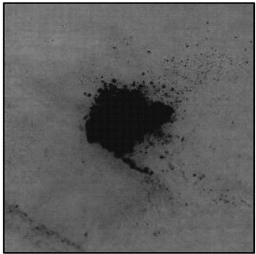


FIG. 9

【図 1 0】



FIG. 10

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(74)代理人 100208225

弁理士 青木 修二郎

(72)発明者 ウー ソンタオ

アメリカ合衆国, ミシガン 48103, アナーバー, アップルリッジ ドライブ 3036

(72)発明者 デバシシュ バナージー

アメリカ合衆国, ミシガン 48105, アナーバー, スプリング ホロー コート 3104

(72)発明者 ホアン カン

アメリカ合衆国, ミシガン 48335, ファーミントン ヒルズ, メイウッド ドライブ 225
42 アpartmentメント 305

審査官 佐藤 慶明

(56)参考文献 米国特許出願公開第2012/0118723 (US, A1)

特開2016-180041 (JP, A)

特開2019-131791 (JP, A)

特開2009-263547 (JP, A)

特開2005-330466 (JP, A)

特開平10-130126 (JP, A)

中国特許出願公開第104941614 (CN, A)

中国特許出願公開第105056925 (CN, A)

Dessy ARIYANTI et al., "NaBH₄ modified TiO₂: Defect site enhancement related to its photocatalytic activity", Materials Chemistry and Physics, Vol. 199, 2017年07月17日, p.571-576, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.07.054Wenzhang FANG et al., "A new approach to prepare Ti³⁺ self-doped TiO₂ via NaBH₄ reduction and hydrochloric acid treatment", Applied Catalysis B: Environmental, 2014年05月27日, Vol. 160-161, p.240-246, DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.05.031

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C01G 23/00

C01G 23/04 - 23/08

C09C 1/00 - 3/12

C09D 1/00 - 10/00

C09D 15/00 - 17/00

C09D 101/00 - 201/10

Caplus/REGISTRY (STN)