

(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  
2010年12月9日(09.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

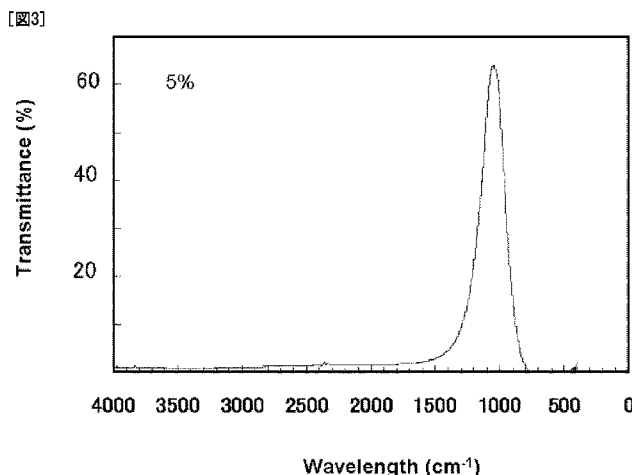
WO 2010/140499 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01G 23/053 (2006.01) C01G 49/00 (2006.01)  
C01G 41/00 (2006.01) G02B 5/22 (2006.01)  
C01G 45/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/058709
- (22) 国際出願日: 2010年5月24日(24.05.2010)
- (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 2009-132024 2009年6月1日(01.06.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 財団法人川村理化学研究所(Kawamura Institute of Chemical Research) [JP/JP]; 〒2850078 千葉県佐倉市坂戸631番地 Chiba (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 諸 培新(ZHU Pei-Xin) [CN/JP]; 〒2850078 千葉県佐倉市坂戸631番地 財団法人川村理化学研究所内 Chiba (JP). 金 仁華(JIN Ren-Hua) [CN/JP]; 〒2850078 千葉県佐倉市坂戸631番地 財団法人川村理化学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C株式会社内 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, 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, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: RUTILE-FORM TITANIUM OXIDE CRYSTALS AND MID-INFRARED FILTER INCLUDING SAME

(54) 発明の名称: ルチル型酸化チタン結晶及びこれを用いる中間赤外線フィルター



(57) Abstract: A material for highly versatile mid-infrared filters is provided by precisely regulating the infrared-region absorption intensity of titanium oxide. Rutile-form titanium oxide crystals are produced through a step (I) in which a complex of an aminated basic polymer with a transition metal ion is dispersed or dissolved in an aqueous medium, a step (II) in which the aqueous dispersion or aqueous solution obtained in the step (I) and a water-soluble titanium compound are subjected to hydrolysis reaction in an aqueous medium to thereby obtain a polymer/titania composite of a layered structure in which the complex of an aminated basic polymer with a transition metal ion is sandwiched between layers of titania, and a step (III) in which the layered composite is heated and burned at a temperature of 650°C or higher in an air atmosphere to thereby dope the surface of the titanium oxide crystals with ions of the transition metal and simultaneously cause the crystal phase to grow into rutile. The crystals thus obtained can be used as a mid-infrared filter.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/140499 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

酸化チタンの赤外線領域における吸収強度を精密に制御することにより、汎用性に優れる中間赤外線フィルター用の材料を提供することを課題とする。(I) アミノ基を有する塩基性ポリマーと遷移金属イオンとの錯体を水性媒体中に分散又は溶解させる工程、(II) (I) で得られた水性分散体又は水性溶液と、水溶性チタン化合物とを水性媒体中、加水分解反応を行うことによって、アミノ基を有する塩基性ポリマーと遷移金属イオンとの錯体がチタニアに挟まれた、ポリマー/チタニアの層状構造複合体を得る工程、(III) 前記層状構造複合体を空気雰囲気下で650℃以上の温度で加熱焼成することにより、遷移金属イオンが酸化チタン結晶表面にドーピングさせると同時にルチル型結晶相に成長させる工程、とを有することによりルチル型酸化チタン結晶を製造し、これ得られる当該結晶は中間赤外線フィルターとして用いることができる。

## 明 細 書

発明の名称：

ルチル型酸化チタン結晶及びこれを用いる中間赤外線フィルター

### 技術分野

[0001] 本発明は、中間赤外線を効率的に透過させることができるルチル型酸化チタン結晶、その製造方法、並びにこれを用いる中間赤外線フィルター用成形材料、これを成形してなる中間赤外線フィルターに関するものである。

### 背景技術

[0002] 赤外線フィルターは光学デバイス（カメラ、顕微鏡、ディスプレイ）を中心に産業上広く用いられる材料である。赤外線フィルターは種類も多くあるが、その多くは近赤外線用であり、中間赤外線を透過させる材料及びフィルターとして用いられてものは数少ない状況にある。即ち、当該中間赤外線透過用として使用可能な材料は、石英、サファイア、シリコンなどの赤外用光学基板に金属蒸着などで多層膜を形成させたものであり、その干渉膜の作用により赤外線透過性を制御しようとするものであるが、その製造コストが高く、汎用性に劣っている。

[0003] 赤外線を吸収する化合物を用いることで吸収しない波長範囲を掴むことができれば、干渉膜を用いる手法よりも経済的である。この様な観点から、ナノ構造を有する貴金属酸化物を用いることで、赤外線吸収範囲を制御し、特定波長の赤外線を透過させることも知られている。例えば、酸化マンガン系のナノポーラス結晶を用いることで、特定波長の赤外線を透過させることができる（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、貴金属酸化物を用いる手法ではその原料コストに起因して製造コストが高く、依然として工業的手段として汎用性を求めることができない。

[0004] 貴金属系の酸化物に比べ、酸化チタンは自然界での埋蔵量が多く、白色顔料をはじめ、光触媒、塗料など汎用性材料から、色素増感太陽電池、光応答性材料等、特殊な応用分野まで、産業上広く用いられている安価な材料であ

る。酸化チタンそのものも近赤外線と遠赤外線域で一定の赤外線を吸収できる。ただし、赤外線吸収は選択的ではないため、近赤外線域から中間赤外線域の広い範囲の波長を通してしまい、吸収または透過における波長選択性は示されない。従って、酸化チタンそのままでは赤外線フィルターとして用いることができないものであり、酸化チタン固有の赤外線吸収範囲を精密に制御出来る手法があれば、特に中間赤外線フィルターの汎用性が飛躍的に高まるものと考えられる。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-238424

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 上記実情を鑑み、本発明が解決しようとする課題は、酸化チタンの赤外線領域における吸収強度を精密に制御することにより、汎用性に優れる中間赤外線フィルター用の材料を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、酸化チタンに微量の遷移金属イオンをドーピングし、そのドーピング酸化チタンをルチル型結晶に成長させることで、酸化チタンの固有の近／遠赤外線における吸収を強め、その代わりに、中間赤外線透過波長領域を大きく狭めることが可能であり、中間赤外線フィルター用材料として好適に用いることができることを見出し、本発明を完成した。

[0008] 即ち、本発明は、遷移金属イオンがドーピングされたルチル型酸化チタン結晶を製造する方法であって、

(I) アミノ基を有する塩基性ポリマー(x)と遷移金属イオンとの錯体(y)を水性媒体中に分散又は溶解させる工程、

(II) (I)で得られた水性分散体又は水性溶液と、水溶性チタン化合物

(z) とを水性媒体中、50°C以下の温度条件下で混合し加水分解反応を行うことによって、アミノ基を有する塩基性ポリマー(x)と遷移金属イオンとの錯体(y)がチタニアに挟まれた、1~3 nmの距離間隔を有するポリマー/チタニアの層状構造複合体を得る工程、

(III) 前記層状構造複合体を空気雰囲気下で650°C以上の温度で加熱焼成することにより、層状構造に閉じ込まれた遷移金属イオンが酸化チタン結晶表面にドーピングさせると同時にルチル型結晶相に成長させる工程、  
とを有することを特徴とするルチル型酸化チタン結晶の製造方法、並びに赤外線スペクトルにて5~12 μmの範囲で透過性を示し、且つその透過ピークトップの半値幅が2.5 μm以下であるルチル型酸化チタン結晶を提供するものである。

[0009] 更に本発明は、前記ルチル型酸化チタン結晶を含有する中間赤外線フィルター用粉末を提供するものである。

[0010] 更に本発明は、中間赤外線フィルター用成形材料を製造する方法であって、

(I) アミノ基を有する塩基性ポリマー(x)と遷移金属イオンとの錯体(y)を水性媒体中に分散又は溶解させる工程、

(II) (I)で得られた水性分散体又は水性溶液と、水溶性チタン化合物(z)とを水性媒体中、50°C以下の温度条件下で混合し加水分解反応を行うことによって、アミノ基を有する塩基性ポリマー(x)と遷移金属イオンとの錯体(y)がチタニアに挟まれた、1~3 nmの距離間隔を有するポリマー/チタニアの層状構造複合体を得る工程、

(III) 前記層状構造複合体を空気雰囲気下で650°C以上の温度で加熱焼成することにより、層状構造に閉じ込まれた遷移金属イオンが酸化チタン結晶表面にドーピングさせると同時にルチル型結晶相に成長させる工程、

(IV) (III)で得られたルチル型酸化チタン結晶をポリオレフィン類に分散する工程

とを有することを特徴とする中間赤外線フィルター用成形材料の製造方法、

中間赤外線フィルター用成形材料及び中間赤外線フィルターを提供するものである。

### 発明の効果

[0011] 本発明のルチル型酸化チタン結晶は、粉末として、赤外線吸収がない物質中に容易に分散・混合可能であり、また、液状物質中でも容易に分散できる。本発明のルチル型酸化チタン結晶は、5～12 $\mu\text{m}$ の波長範囲で赤外線を効率的に透過させるので、これを分散した分散物は中間赤外線フィルター用の材料として好適に用いることができる。

[0012] また、本発明の製造方法では、ドーピングする遷移金属イオンを含有する化合物をあらかじめチタニアのナノ結晶間にナノ空間距離で挟む工程（層状構造を有する複合体を得る工程）を有するため、これを空気下にて完全に熱焼成することにより、ナノ空間に閉じ込められた遷移金属イオンが有効に酸化チタン中で均一にドーピングされ得る。このとき単一種類の原子に限らず、複数種の原子を同時にドーピングすることも可能である。この方法によるドーピングが微細構造制御に有利となり、赤外線透過波長を非常に狭い範囲で制御できるため、前述のような中間赤外線フィルター用の材料となる。

### 図面の簡単な説明

- [0013] [図1]実施例1で得た焼成前の前駆体サンプルのXRDのパターンである。
- [図2]実施例1における前駆体を800℃にて焼成後得たサンプルのXRDのパターンである。
- [図3]実施例1で得た酸化チタン5%が含まれたKBrプレートを用いて測定したFT-IRの透過スペクトルである。
- [図4]実施例1で得た酸化チタンが1%と15%含まれたKBrプレートを用いて測定したFT-IRの透過スペクトルである。
- [図5]実施例2の酸化チタンのFT-IRの透過スペクトルである。
- [図6]実施例3の鉄ドーピングされた酸化チタンのFT-IRの透過スペクトルである。
- [図7]実施例5におけるポリエチレン／酸化チタンブレンドフィルムのFT-

I Rの透過スペクトルである。

[図8]比較例1で得た酸化チタンのFT-IRの透過スペクトルである。

### 発明を実施するための形態

- [0014] 本発明のルチル型酸化チタン結晶の製造方法は、アミノ基を有する塩基性ポリマー(x)と遷移金属イオンとの錯体(y)とチタニアナノ結晶とが1-3nmの層間距離を持ちながら層状化された複合体を前駆体として用い、それを熱焼成することにより、遷移金属イオンがドーピングされたルチル型酸化チタン結晶へ変換させることを特徴とする。
- [0015] ナノ結晶、ナノ空間のようなナノ構造体は構造そのものの機能以外に、新しいナノ反応場として、新規機能材料の合成には多くの可能性を潜めていると考えられる。特に、半導体結晶の結晶間に第2成分の物質がナノ距離の層間に閉じ込まれたナノ層状構造を形成した場合、その各種処理法により、半導体結晶面と層間に存在する物質との化学反応を引き起こすことができる。即ち、層状のナノ空間は極めて有利なナノ反応場になりうる。本発明はこのような視点に着目し、ナノ反応場でのドーピングを行うための前駆体物質の合成とその物質の熱焼成との二段法からなる最適なプロセスを考案した。
- [0016] アミノ基を有する塩基性ポリマー(x)と遷移金属イオンとの錯体(y)は、水溶性チタン化合物(z)の加水分解的な縮合反応の触媒として機能すると同時に、該反応から生じるチタニアゾルとイオンコンプレックスを形成しながら、該チタニアゾルのデポジットを誘導することで、結果的には、該ポリマーと該チタニアとが交互に積層したポリマー-金属錯体/チタニアの層状構造複合体を生成する。
- [0017] 前記層状構造に組織化されたポリマー-金属錯体/チタニア複合体を熱焼成することで、チタニアの結晶層間に含まれたアミノ基を有する塩基性ポリマー(x)と遷移金属イオンとの錯体(y)中の遷移金属イオンがチタニア結晶表面でのドーピング反応を引き起こし、これをルチル型酸化チタン結晶とすることによって、中間赤外線波長範囲で透過を示すドーピング酸化チタンに変換される。

- [0018] 前記製法において、アミノ基を有する塩基性ポリマー（x）由来の有機成分を除去することが重要である。そのため、焼成は空気雰囲気中に行なわなければならない。即ち、空気雰囲気下で焼成することで、有機成分由来の炭素成分と窒素成分等を二酸化炭素、酸化窒素ガス等として除去することを必須とする。
- [0019] また、中間赤外線領域での特定波長における透過性を高めるためには、ルチル型酸化チタン結晶であることが必須であり、このためには焼成温度を650℃以上にすることが必須であり、エネルギーコストの観点から650～1200℃に設定することが望まれる。ルチル結晶相を効率的に形成させる点から、750～950℃の焼成温度が好適である。
- [0020] 焼成時間は2～14時間の範囲で適宜設定することができるが、一般にはエネルギーコストと生産性の観点から温度上昇プログラムを組んで、温度範囲と時間を適宜調整することが好ましい。
- [0021] また、得られるルチル型酸化チタン結晶中の遷移金属イオンの含有率としては0.05～5質量%の範囲であることが好ましく、当該含有率は、前駆体である複合体の作製段階において、アミノ基を有する塩基性ポリマー（x）と遷移金属イオンとの錯体（y）中の遷移金属イオンの含有率により調整することが可能である。即ち、該含有率を高くすればドーピングされる遷移金属イオンが増大し、含有率を低くすれば低下させることができる。更に異なる遷移金属イオンを有するポリマー錯体を併用することによって、得られる酸化チタンに複数種の遷移金属イオンをドーピングすることができる。
- [0022] 前記で得られたルチル型酸化チタン結晶は、通常粉末状であり、これをそのまま、又は予め粉砕してから各種化合物と混合することによって中間赤外線フィルター用成形材料とすることができる。
- [0023] 以下、本発明の製造方法で用いる原料について記載する。
- [ポリマー（x）]
- 本発明において使用するアミノ基を有する塩基性ポリマー（x）は特に限定されるものではなく、通常の水溶性のポリアミン類等を用いることができ

る。

- [0024] 前記ポリマー（x）としては、例えば、合成ポリアミンの例としては、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミン（分岐状および直鎖状）、ポリプロピレンイミン、ポリ（4-ビニルピリジン）、ポリ（アミノエチルメタクリレート）、ポリ〔4-（N，N-ジメチルアミノメチルスチレン）〕などの側鎖または主鎖にアミノ基を含有する合成ポリアミンが挙げられる。なかでも、ポリエチレンイミンは、入手が容易であることと、酸化チタンゾルとの層状構造を形成しやすい点で特に好ましい。
- [0025] また、生体系ポリアミンとして、例えば、キチン、キトサン、スペルミジン、ビス（3-アミノプロピル）アミン、ホモスペルミジン、スペルミンなど、または塩基性アミノ酸残基を多く有する生体ポリマーとして、例えば、ポリリシン、ポリヒスチジン、ポリアルギニンなどの合成ポリペプチドをはじめとする生体系ポリアミンが挙げられる。
- [0026] また、前記ポリマー（x）としては、ポリアミン中の一部分のアミノ基が非アミン類ポリマー骨格と結合してなる変性ポリアミンや、ポリアミン骨格と非アミン類ポリマー骨格との共重合体であっても良い。前記変性ポリアミンや共重合体は、アミノ基を有する塩基性ポリマー（x）のアミノ基に、エポキシ基、ハロゲン、トシル基、エステル基などアミンと容易に反応できる官能基を持つ化合物を反応させることで簡単に得ることができる。
- [0027] 前記非アミン類ポリマー骨格は、親水性または疎水性のいずれでも良い。親水性ポリマー骨格としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリメチルオキサゾリン、ポリエチルオキサゾリン、ポリアクリルアミドなどからなる骨格を挙げることができる。また、疎水性ポリマー骨格としては、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリメタクリレート樹脂などからなる骨格を挙げることができる。ポリマー（x）が、これらアミノ基を有さない構造単位を含有する場合には、該ポリマー（x）が水中で良好な分散状態を有し、かつ後述する水溶性チタン化合物（z）の加水分解又は脱水縮合反応を有効に促進させることなどを得るために、非アミン類ポリマー骨格がポリマー

(x) の全構造単位に比して、50質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが特に好ましい。

[0028] また、前記ポリマー(x)の分子量としては、特に限定されるものではなく、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で求められるポリスチレン換算値としての重量平均分子量として、通常300~100,000の範囲であり、好ましくは500~80,000の範囲であり、さらに好ましくは1,000~50,000の範囲である。

[0029] [ポリマー/遷移金属イオンからなる錯体(y)]

本発明の製造方法で用いる、アミノ基を有する塩基性ポリマー(x)と遷移金属イオンとの錯体(y)は、前述のアミノ基を有する塩基性ポリマー(x)に、遷移金属イオンを加えることで得られ、遷移金属イオンと前記ポリマー(x)中のアミノ基との配位結合によって錯体(y)を形成するものである。

[0030] ここで用いる遷移金属イオンとしては、得られるルチル型酸化チタン結晶中の遷移金属イオンと同一のものであり、アミノ基と配位結合可能な全ての遷移金属のイオンを用いることができる。遷移金属イオン価数としては、1価から4価までの金属塩類であってもよく、また、それらが錯化イオン状態でも好ましく用いることができる。これらの中でも、得られるルチル型酸化チタン結晶の中間赤外線透過率が高く、又原料入手が容易である点から、鉄、亜鉛、マンガン、銅、コバルト、バナジウム、タングステム、ニッケルのイオンであることが好ましい。

[0031] 用いる遷移金属イオンの量としては、アミノ基を有する塩基性ポリマー(x)中のアミノ基のモル数に対し、イオンとして1/10~1/500当量であることが好ましい。

[0032] [水溶性チタン化合物(z)]

本発明で用いるチタン化合物は水溶性であり、水中溶解された状態では加水分解しない、即ち、純水中で安定な非ハロゲン類チタン化合物であること

が好ましい。具体的には、例えば、チタニウムビス（アンモニウムラクテート）ジヒドロキシド水溶液、チタニウムビス（ラクテート）の水溶液、チタニウムビス（ラクテート）のプロパノール／水混合液、チタニウム（エチルアセトアセテート）ジイソプロポオキシドなどが挙げられる。

[0033] [ポリマー／チタニアの層状構造複合体]

ポリマー／チタニアの層状構造複合体は、アミノ基を有する塩基性ポリマー（ $x$ ）と金属イオンとの錯体（ $y$ ）の水溶液中、水溶性チタン化合物（ $z$ ）を混合することで得ることができる。

[0034] このとき、アミノ基を有する塩基性ポリマー（ $x$ ）と金属イオンとの錯体（ $y$ ）中のアミン単位に対し、チタンソースである水溶性チタン化合物（ $z$ ）の量を過剰とすれば好適に複合体を形成することができ、具体的には、アミン単位に対して水溶性チタン化合物（ $z$ ）が2～1000倍当量、特に4～700倍当量の範囲であることが好ましい。

[0035] また、アミノ基を有する塩基性ポリマー（ $x$ ）と遷移金属イオンとの錯体（ $y$ ）の水溶液の濃度としては、そのポリマー（ $x$ ）中に含まれるポリアミンの量を基準に、0.1～30質量%にすることが好ましい。

[0036] 水溶性チタン化合物（ $z$ ）の加水分解的縮合反応の時間は1分から数時間まで様々であるが、反応効率を上げることから、反応時間を30分～5時間に設定すればさらに好適である。

[0037] また、加水分解的縮合反応における、水溶液のpH値は5～11の間に設定することが好ましく、特にその値が7～10であることが好ましい。

[0038] 加水分解的縮合反応によって得られるアミノ基を有する塩基性ポリマー（ $x$ ）と遷移金属イオンとの錯体（ $y$ ）の存在下で得た複合体は遷移金属イオンの色を反映した着色沈殿物となる。

[0039] 加水分解的縮合反応によって得られる複合体（前駆体）中のチタニアの含有量は、反応条件などにより調整可能であり、複合体全体の20～90質量%の範囲のものを得ることができる。ここで得られた複合体を前述の方法で熱焼成することにより、本発明のルチル型酸化チタン結晶を得ることができ

る。

- [0040] 本発明のルチル型酸化チタン結晶は、中間赤外線領域である $5 \sim 12 \mu\text{m}$ の波長範囲で透過性を示し、遷移金属イオンがドーピングされてなるルチル型酸化チタン結晶である。その形状は粉末であり、 $20 \sim 100 \text{nm}$ の結晶からなる多結晶体である。
- [0041] 酸化チタンにドーピングする遷移金属イオンのドーピング量は、通常 $0.05 \sim 10$ 質量%の範囲であり、赤外線透過ピークの半値幅をより狭めるためには、ドーピング量を $0.1 \sim 2$ 質量%にすることが望ましい。
- [0042] ドーピングさせる遷移金属イオンは一種類でもよく、2種類以上でも良い。混合ドーピング状態により、透過ピークの半値幅及びピークトップを適宜に調整することができる。
- [0043] 本発明において、中間赤外線領域の $5 \sim 12 \mu\text{m}$ の波長範囲で透過性を示すためには、ルチル型結晶であることが必須である。結晶相としては完全にルチル型結晶相であることが望ましいが、一定量のアナターゼ結晶相が混在する状態であっても、中間赤外線フィルターとして用いることができる。その際、アナターゼ結晶相の割合としては $30$ 質量%以下であることが望ましい。
- [0044] 本発明のルチル型酸化チタン結晶の粉末は、遷移金属イオンのドーピング量や、遷移金属イオンの種類により、薄く着色させることができる。
- [0045] 前記粉末の粒子径は通常数 $\mu\text{m}$ のサイズであるが、それをミール、デスパイ、乳鉢などの粉碎・分散法等により、容易に $100 \text{nm}$ 以下の粒子径に調製できる。粒子径が小さくなった粉末を赤外線フィルターに用いると、光散乱現象を低下させ、フィルターの透明性を向上させることができる。
- [0046] 本発明のルチル型酸化チタン結晶は、 $5 \sim 12 \mu\text{m}$ 波長間の中間赤外線を透過させる性質を有する。KBr中に少量の該酸化チタンを混合することで、透過する赤外線ピークの波数を、 $1037$ 、 $1055$ 、 $1057$ 、 $1068$ 、 $1096$ 、 $1130 \text{cm}^{-1}$ など細かく調整することができる。さらに、各透過波数ピークの半値幅が $2.5 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

- [0047] この様な本発明のルチル型酸化チタン結晶を中間赤外線フィルターとして用いる場合には、中間赤外領域で吸収しないポリオレフィンとブレンドし成形材料を調整してから所望のフィルター形状に成形することが好ましい。
- [0048] 前記ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ（エチレン／プロピレン）、変性ポリエチレン、変性ポリプロピレンの重合体、これらのランダム共重合体やブロック共重合体などの工業的に市販されているものを単独で、又は混合して用いることができる。
- [0049] ポリオレフィンとルチル型酸化チタン結晶を含む成形材料を作製する方法としては特に限定されるものではなく、通常使用される溶融混練機、例えば、二軸混練機、バンバリーミキサーなどの混練機を用いることができる。
- [0050] 溶融混練温度はポリオレフィンの熱分解を抑える範囲であれば特に制限することがない。通常は、10～400℃が好ましく、80～400℃が特に好ましい。
- [0051] ポリオレフィンとルチル型酸化チタン結晶との混合割合としては特に限定されるものではないが、通常成形材料全体に対してルチル型酸化チタン結晶の含有率は30質量%以下であり、透明性を増すことと透過率を向上させる観点から、該酸化チタンの含有率を5質量%以下にすることが望ましい。この程度の含有率であっても、その成形物は中間赤外線フィルターとして好適に用いることが可能である。
- [0052] 中間赤外線フィルターは加工法により、ペレット、フィルム、板、管状など形状にすることができる。また、その他の基材に張りつけることも可能である。

## 実施例

- [0053] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。なお、特に断わりがない限り、「%」、「部」は「質量%」「質量部」を表わす。
- [0054] [X線回折法（XRD）による酸化チタンの分析]

酸化チタンを測定試料用ホルダーにのせ、それを株式会社リガク製広角X線回折装置「RintuUltma」にセットし、Cu/K $\alpha$ 線、40kV

／30mA、スキャンスピード1.0°／分、走査範囲20～40°の条件で行った。特に、被覆膜の内部構造詳細の分析では、その測定条件を以下のように設定した。X線：Cu／K $\alpha$ 線、50kV／300mA、走査スピード：0.12°／min；走査軸：2 $\theta$ （入射角0.2～0.5°、1.0°）。

[0055] [赤外線透過スペクトル]

赤外線透過の測定は、パーキンエルマー社製のフーリエ変換赤外分光計 Spectrum One Image System FT-IR Spectrometerを用いた。

[0056] [蛍光X線]

蛍光X線測定は株式会社リガク製のZSXを用いて、真空条件下で行った。

[0057] 実施例1 [マンガンイオンドーパされた1-Ti-Mn500の合成]

100mlの2wt%ポリエチルイミン（SP200、分子量10000、日本触媒株式会社製）に0.93mlの0.1MのMn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を加えてポリエチルイミン／マンガンイオンの錯体溶液（A液、イミン／Mnのモル比500）を調製した。一方、乳酸チタン（松本製薬株式会社製、TC310、20vol%）溶液中に、28%アンモニア水を滴下し、pH=9の水溶液（B液）を調製した。B液100mlを取り出し、室温（25℃）下攪拌しながら、10mlのA液をゆっくり滴下した。1時間程度で、該混合液から多くの沈殿物が生成した。その沈殿物を濾過、水で洗浄後、室温で乾燥し、8.2gの淡黄色粉末（前駆体）を得た。この前駆体粉末のXRDパターンから、低角度（2 $\theta$ 約3.8°）側に層状構造を示唆する強いX線回折ピークが現れた（図1）。即ち、該前駆体は、酸化チタンとポリマー金属錯体から形成された積層構造を有する複合体である。

[0058] 該前駆体3gをアルミナ坩堝に入れて、空気雰囲気下、800℃にて3時間焼成した。これで、黄色粉末（1-Ti-Mn500）を得た。この粉末のX線回折パターンから、酸化チタンのルチル構造と一致する結晶相の存在

が確認された（図2）。蛍光X線の元素分析結果、1-Ti-Mn500中に0.23%のMnO（マンガンイオンとして0.18%）が含まれたことが確認された。即ち、空気下焼成で得られた酸化チタンにはマンガンイオンがドーピングされたことを示す。

[0059] 前記で得られた1-Ti-Mn500粉末を1、5、15%の割合で、KBr粉末と混合し、それを乳鉢にてすり混ぜた後、KBrのプレートを作製し、FT-IR測定に用いた。図3、図4にそれらのFT-IR透過スペクトルを示した。KBr中に5wt%の1-Ti-Mn500粉末が含まれたプレートから、近赤外線側、遠赤外線側はカットされ、中間赤外線の一定波数範囲のみにて（波長6.8~13 $\mu$ m）IRの透過特性が見られた。透過ピークの中心波長（9.71 $\mu$ m）における赤外線の透過率が64%であり、そのピークの半値幅（ピークトップから半分高さにおけるピーク幅）が1.97 $\mu$ mであった。プレート中1-Ti-Mn500の割合が多く（15%）なると赤外線透過ピークの透過率が非常に低く、割合が少なく（1%）なると、赤外線透過ピークの底の部分が近赤外線ところまで広がるようになった（図4）。このことは、適量の1-Ti-Mn500が含まれるプレートは中間赤外線を効率的に透過させる赤外線フィルターとして機能することを強く示唆する。

[0060] 実施例2 [マンガンイオンをドーピングされた酸化チタン2-Ti-Mn500の合成]

焼成温度1100 $^{\circ}$ Cにした以外、実施例1と同様な方法で、2-Ti-Mn500を作製した。該サンプル（5%）とKBrをすり混ぜて作製したプレートのFT-IRスペクトルを図5に示した。焼成温度を高くすることで、赤外線透過ピークトップが短波長側にややシフトする傾向が現れた。中心波長が9.46 $\mu$ m、半値幅が1.89、透過率が50%であった。

[0061] 実施例3 [鉄イオンドーピングされた酸化チタンの合成]

上記実施例1のMn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の代わりに、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を用い（ポリマー金属錯体中、エチレンイミン/鉄のモル比=1/25, 1/200, 1

／500)、同様な条件下で前駆体合成と空気下焼成(800℃)を行ない、鉄イオンがドーパされたルチル型酸化チタンを得た。表1に、3種類の鉄ドーパ量が異なる酸化チタンを示した(鉄イオン含有率は $Fe_2O_3$ とした場合の換算値)。

[0062] [表1]

サンプル名	Ti-Fe25	Ti-Fe200	Ti-Fe500
蛍光X線測定による鉄イオン含有率(%)	3.71	0.48	0.19

[0063] XRD測定から、これらの3種類の酸化チタンはルチル構造と一致する結晶であることが確認された。また、各サンプル(5% in KBr)のFT-IRスペクトルを図6に示した。Feドーパ量が増えるほど、赤外線透過率が高くなる傾向であるが、同時に透過ピーク幅も広くなることが示唆された。

[0064] 実施例4 [タングステニオンがドーパされた酸化チタンの合成]

上記実施例1の硝酸マンガンの代わりに、タングステン酸アンモニウム(ポリマー金属錯体中、エチレンイミン/タングステンのモル比=1/25、1/100、1/200、1/500)を用いた以外、同様な条件下で前駆体合成と空気下焼成(800℃)を行ない、タングステニオンがドーパされたルチル型酸化チタンを得た。表2に、4種類のタングステンドーパ量が異なる酸化チタンを示した(タングステニオン含有率は $W_2O_5$ とした場合の換算値)。

[0065] [表2]

サンプル名	Ti-W25	Ti-W100	Ti-W200	Ti-W500
蛍光X線測定によるタングステニオン含有率(%)	4.79	1.00	0.71	0.31
中心波長( $\mu m$ )	8.88	8.93	8.94	9.42
半値幅	1.74	1.93	1.69	2.23
透過率(%)	57	54	50	52

[0066] XRD測定から、これらの4種類の酸化チタンはルチル構造と一致する結

晶であることが確認された。また、ドーパされたタングステン量が増えることで、赤外線透過ピークの中心波長がやや短波長へシフトする傾向となり、半値幅も狭くなる傾向であることを確認した。

[0067] 実施例5 [ポリエチレンと1-Ti-Mn500ブレンドのからなる赤外線フィルターフィルム]

90部のポリエチレンと10部の1-Ti-Mn500を混ぜ合わせた後、この混合物を二軸混練機（テクノベル製、KZW15TW-45MG-NH-700）に投入し、250°C加熱条件下15分間溶融混練した。混練終了後、ブレンド試料を混練チャンバーから取りだし、二枚の鉄板に挟んで冷却固化し、厚さ約2mm程度のフィルムに成形した。

[0068] 該フィルムのFT-IR透過スペクトルを図7に示した。ポリエチレン単独のフィルムは、 $2800\text{ cm}^{-1}$ 、 $1500\text{ cm}^{-1}$ 、 $670\text{ cm}^{-1}$ あたりに吸収を持つが、その以外波数範囲では赤外吸収がなく、赤外線は透過する。ブレンドフィルムの場合、これらの吸収はカットされ、 $905\text{ cm}^{-1}$ の波数を中心に、透過ピーク現れた。即ち、マンガンドープルチル型酸化チタンが含まれたブレンドポリマーフィルムは赤外線透過フィルターとして機能する。

[0069] 比較例1

10mlの20vol%チタン(IV)テトラブトキシド[Ti(OBu)<sub>4</sub>]の無水エタノール溶液中に1mlの0.1M硝酸マンガンを加え、室温下で攪拌しながら一時間反応させた。沈殿物を水で洗浄し、室温で乾燥した。空気雰囲気下、乾燥粉末を800°Cにて3時間焼成した。XRD測定から、焼成後の酸化チタンがルチル結晶であることが確認された。蛍光X線分析から、該酸化チタン中には0.76%のMnOが検出された。

[0070] 同様に、該サンプル10%が含まれたKBrプレートを作製し、そのFT-IR透過スペクトル測定を行なった。 $1500\text{ cm}^{-1}$ より高い波数側の赤外線カットできず、広い波長範囲での透過が起こり、波長選択的透過性は満たすことができなかった。該サンプル20%含まれたKBrでも、赤外線

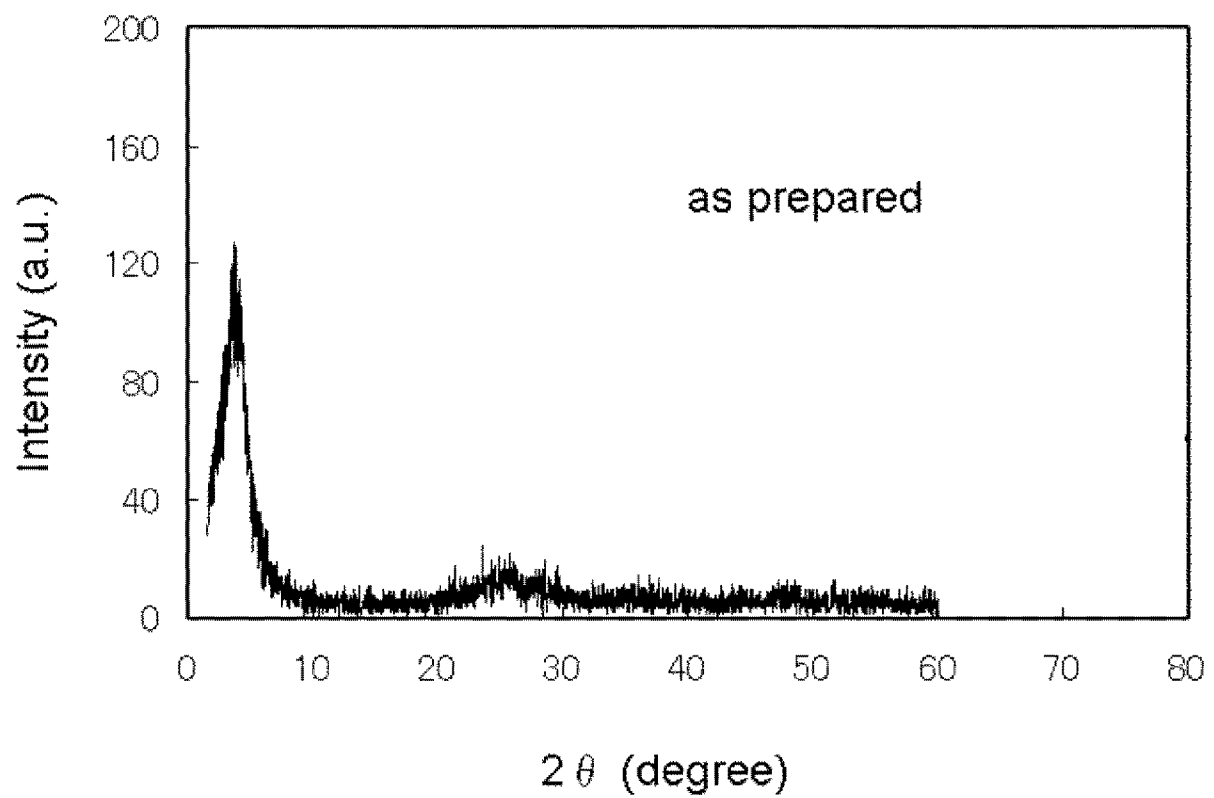
透過フィルターの適性はなかった。

## 請求の範囲

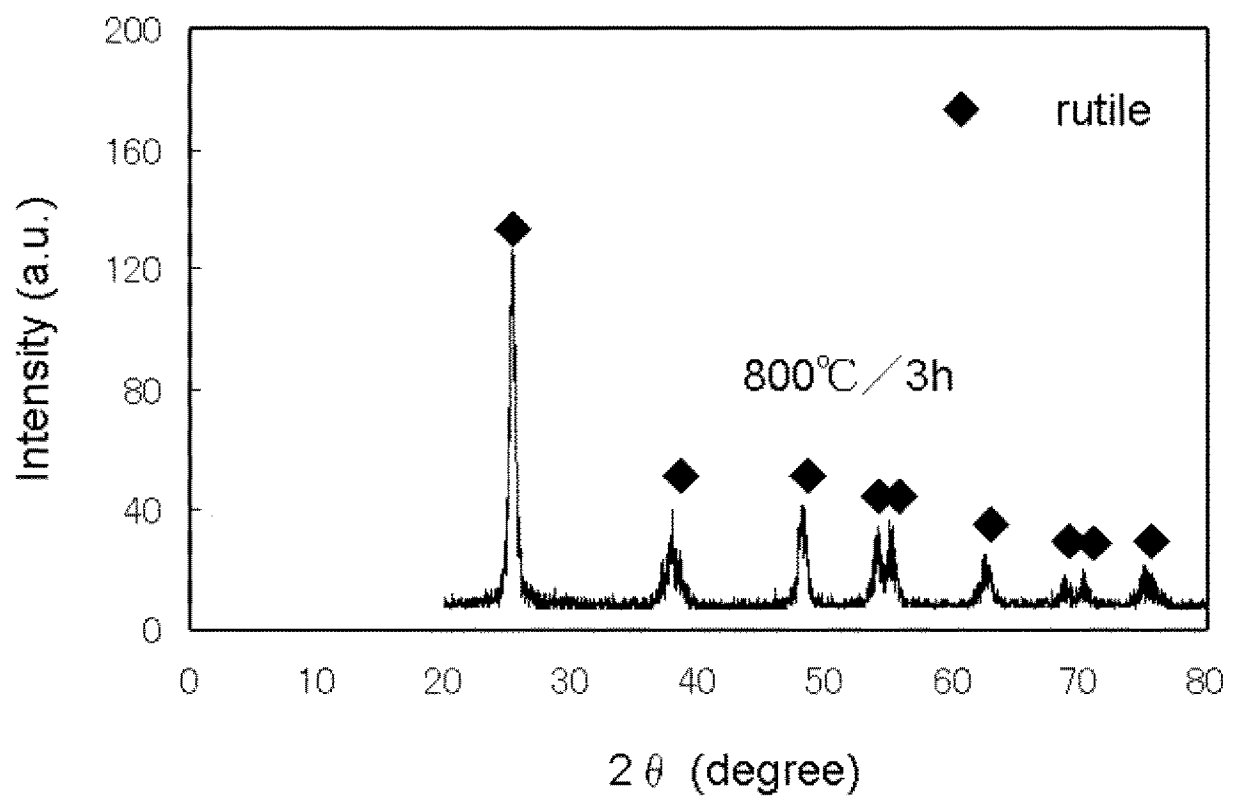
- [請求項1] 遷移金属イオンがドーピングされたルチル型酸化チタン結晶を製造する方法であって、
- (I) アミノ基を有する塩基性ポリマー(x)と遷移金属イオンとの錯体(y)を水性媒体中に分散又は溶解させる工程、
- (I I) (I)で得られた水性分散体又は水性溶液と、水溶性チタン化合物(z)とを水性媒体中、50°C以下の温度条件下で混合し加水分解反応を行うことによって、アミノ基を有する塩基性ポリマー(x)と遷移金属イオンとの錯体(y)がチタニアに挟まれた、1~3nmの距離間隔を有するポリマー/チタニアの層状構造複合体を得る工程、
- (I I I) 前記層状構造複合体を空気雰囲気下で650°C以上の温度で加熱焼成することにより、層状構造に閉じ込まれた遷移金属イオンが酸化チタン結晶表面にドーピングさせると同時にルチル型結晶相に成長させる工程、
- とを有することを特徴とするルチル型酸化チタン結晶の製造方法。
- [請求項2] 前記遷移金属イオンが、鉄、亜鉛、マンガン、銅、コバルト、バナジウム、タングステン及びニッケルからなる群から選ばれる一種以上の遷移金属のイオンである請求項1記載のルチル型酸化チタン結晶の製造方法。
- [請求項3] 遷移金属イオンがドーピングされてなるルチル型酸化チタン結晶であって、
- 該結晶が、赤外線スペクトルにて5~12 $\mu$ mの範囲で透過性を示し、且つその透過ピークトップの半値幅が2.5 $\mu$ m以下であることを特徴とするルチル型酸化チタン結晶。
- [請求項4] 前記遷移金属イオンが鉄、亜鉛、マンガン、銅、コバルト、バナジウム、タングステン及びニッケルからなる群から選ばれる一種以上の遷移金属のイオンである請求項3記載のルチル型酸化チタン結晶。

- [請求項5] 前記遷移金属イオンの含有率が0.01～10質量%である請求項3又は4記載のルチル型酸化チタン結晶。
- [請求項6] 請求項3～5の何れか1項記載のルチル型酸化チタン結晶を含有することを特徴とする中間赤外線フィルター用粉末。
- [請求項7] 請求項3～5の何れか1項記載のルチル型酸化チタン結晶とポリオレフィン類とを含有することを特徴とする中間赤外線フィルター用成形材料。
- [請求項8] 中間赤外線フィルター用成形材料を製造する方法であって、  
（I）アミノ基を有する塩基性ポリマー（x）と遷移金属イオンとの錯体（y）を水性媒体中に分散又は溶解させる工程、  
（II）（I）で得られた水性分散体又は水性溶液と、水溶性チタン化合物（z）とを水性媒体中、50℃以下の温度条件下で混合し加水分解反応を行うことによって、アミノ基を有する塩基性ポリマー（x）と遷移金属イオンとの錯体（y）がチタニアに挟まれた、1～3nmの距離間隔を有するポリマー／チタニアの層状構造複合体を得る工程、  
（III）前記層状構造複合体を空気雰囲気下で650℃以上の温度で加熱焼成することにより、層状構造に閉じ込まれた遷移金属イオンが酸化チタン結晶表面にドーピングさせると同時にルチル型結晶相に成長させる工程、  
（IV）（III）で得られたルチル型酸化チタン結晶をポリオレフィン類に分散する工程  
とを有することを特徴とする中間赤外線フィルター用成形材料の製造方法。
- [請求項9] 請求項7記載の中間赤外線フィルター用成形材料を成形してなることを特徴とする中間赤外線フィルター。

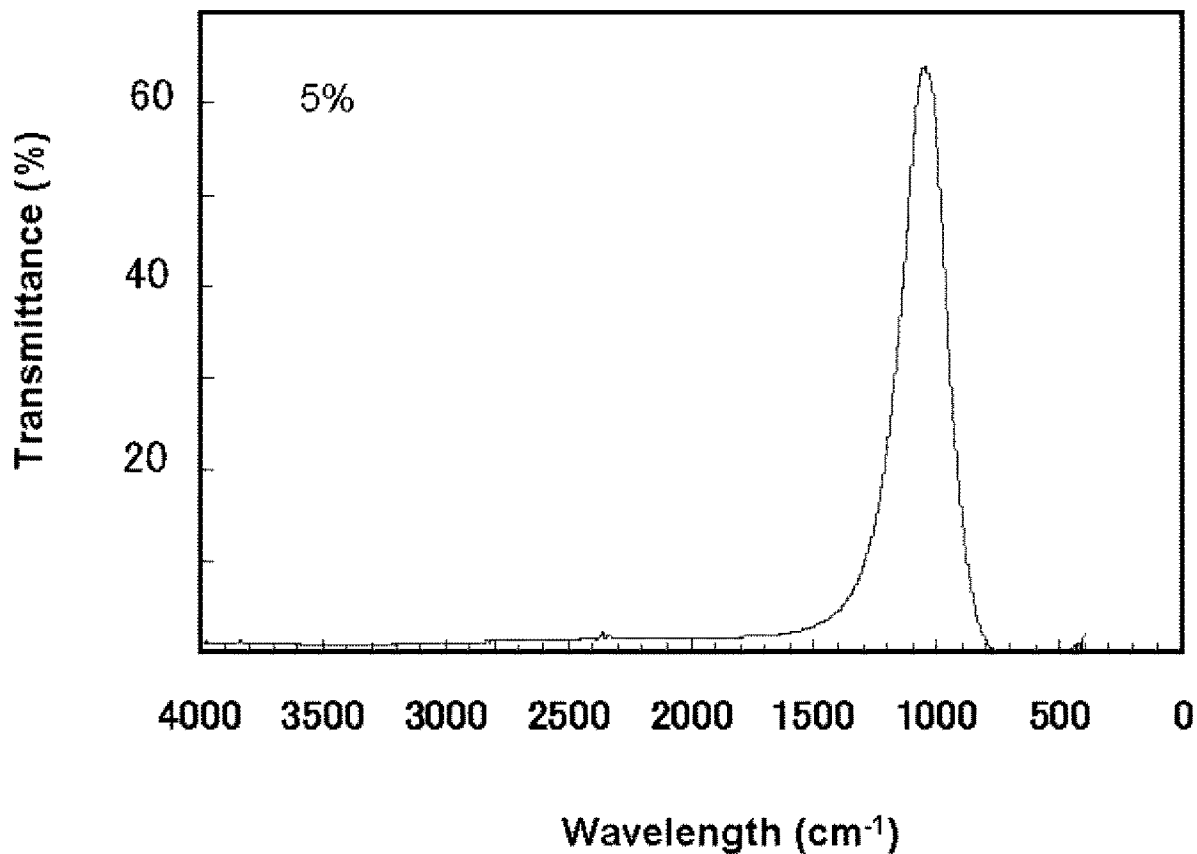
[図1]



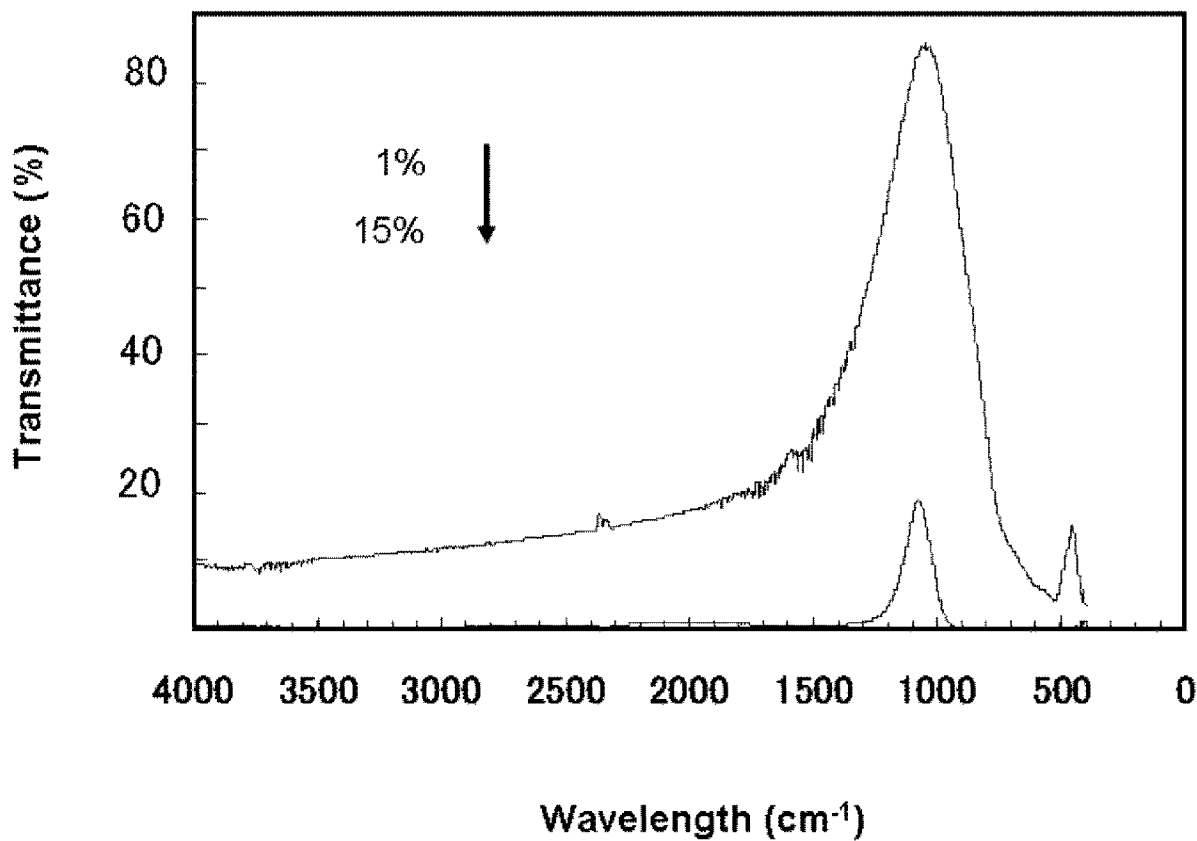
[図2]



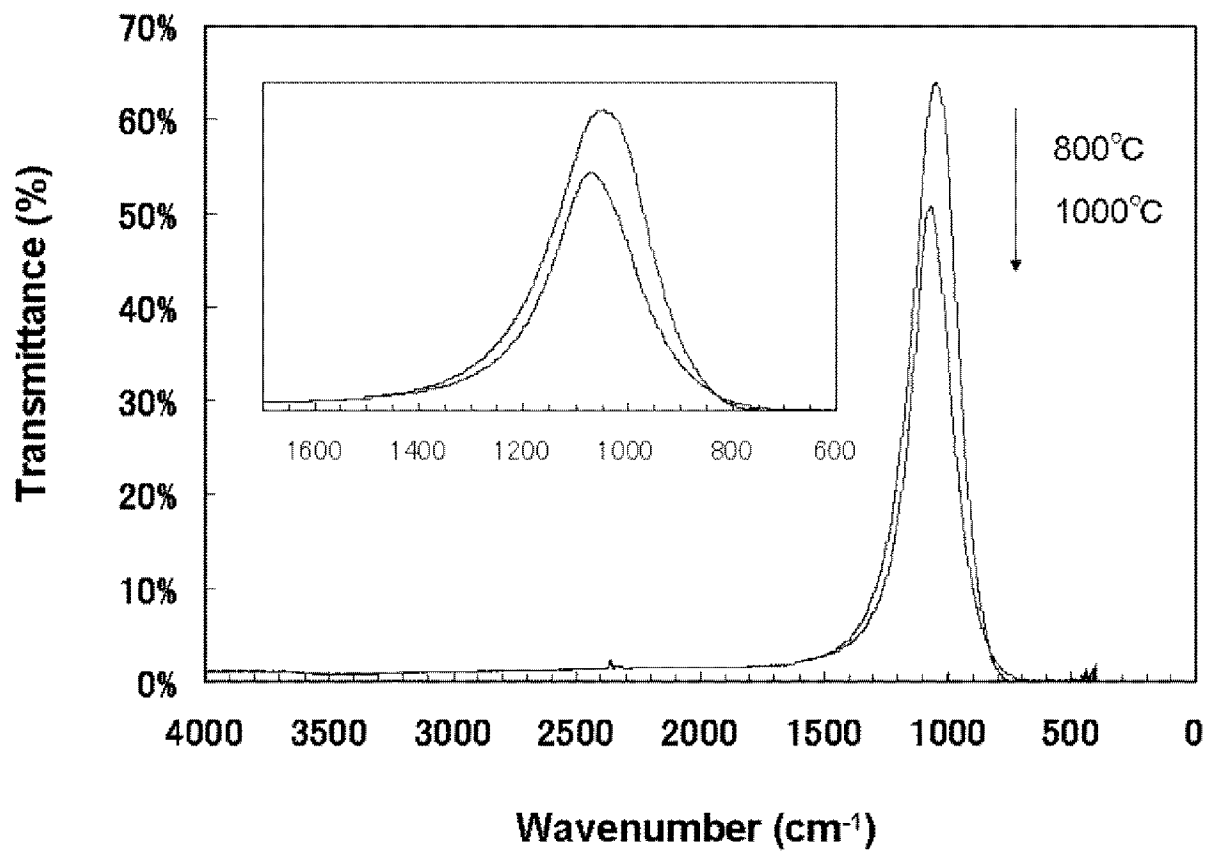
[圖3]



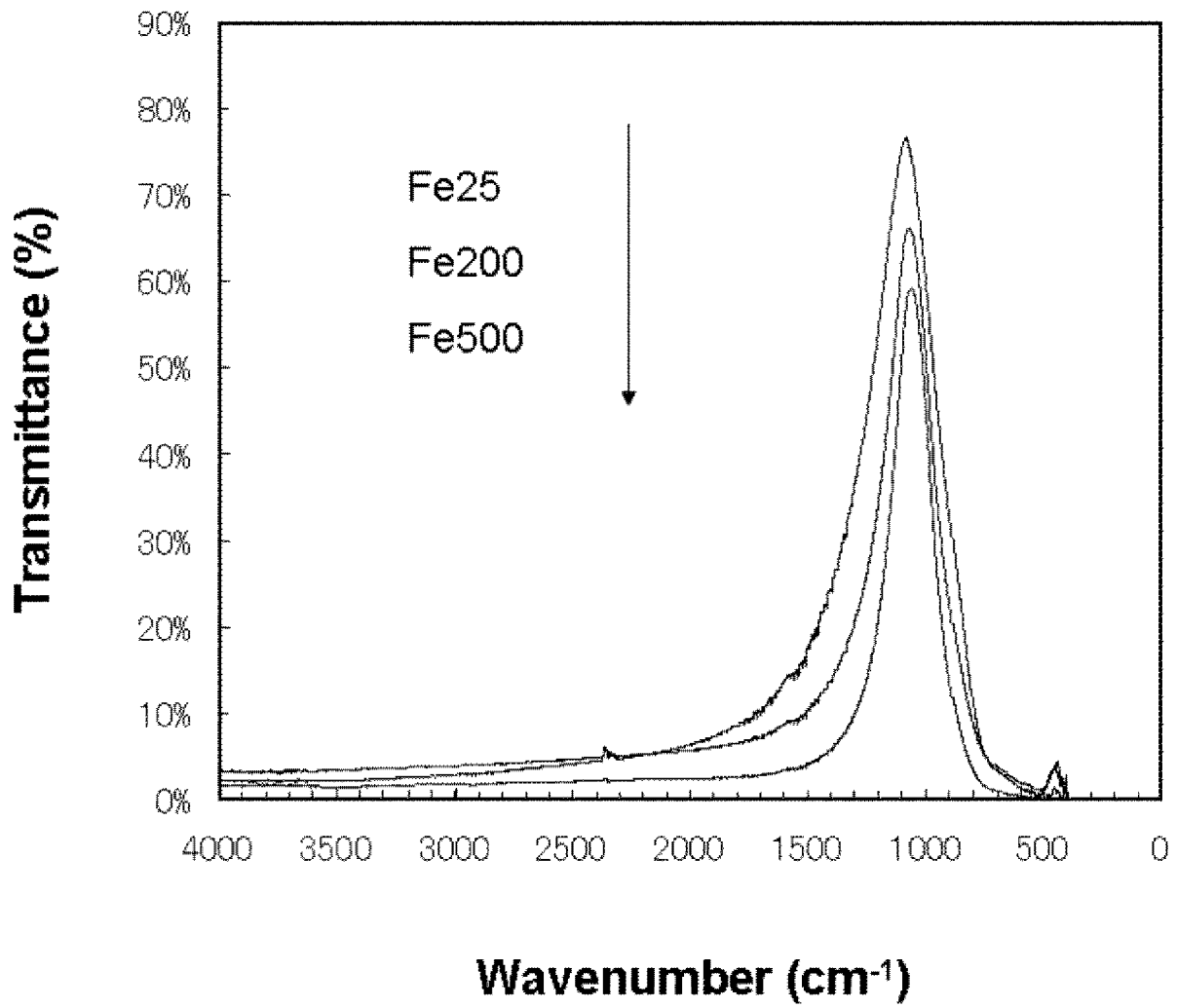
[圖4]



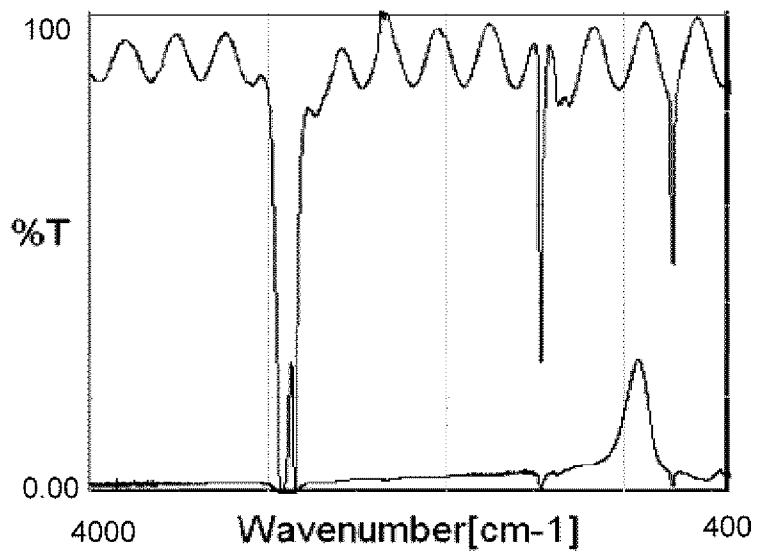
[圖5]



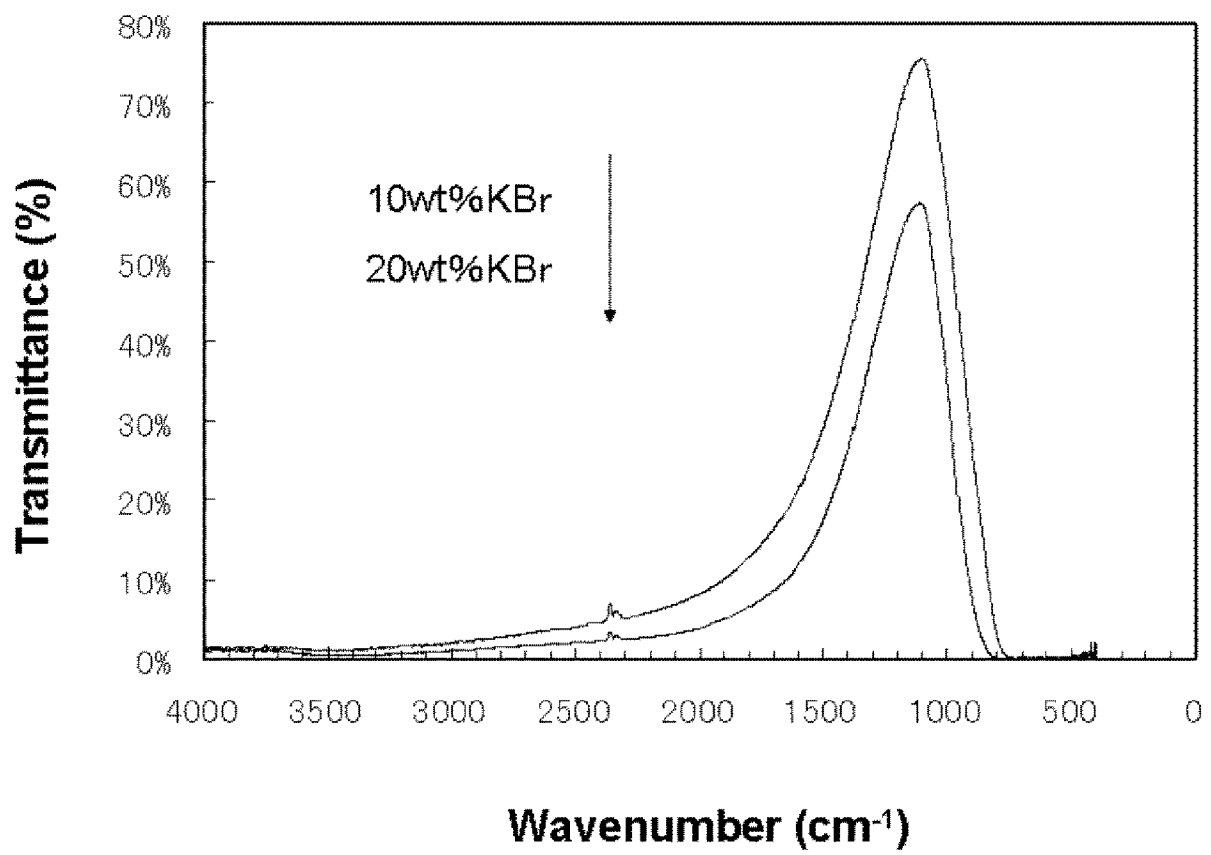
[圖6]



[圖7]



[圖8]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058709

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G23/053(2006.01)i, C01G41/00(2006.01)i, C01G45/00(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i, G02B5/22(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)

C01G23/053, C01G41/00, C01G45/00, C01G49/00, G02B5/22

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

JSTPlus (JDreamII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/072595 A1 (Kawamura Institute of Chemical Research), 19 June 2008 (19.06.2008), claims; paragraphs [0030], [0034] to [0041], [0044] to [0060]; examples & JP 4142092 B & US 2010/0062928 A & EP 2116304 A1 & CN 101563161 A	1-9
A	WO 2004/052786 A1 (Tayca Corp.), 24 June 2004 (24.06.2004), claims; examples & US 2006/0204456 A1 & US 2009/0196819 A1 & EP 1580166 A1 & BR 316268 A & KR 10-2005-0084073 A & CN 1723174 A	1-9

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  
13 August, 2010 (13.08.10)

Date of mailing of the international search report  
31 August, 2010 (31.08.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/058709

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 2007-238424 A (Hideki KOYANAKA), 20 September 2007 (20.09.2007), claims; paragraphs [0041] to [0043]; comparative examples & WO 2008/023597 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C01G23/053(2006.01)i, C01G41/00(2006.01)i, C01G45/00(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i, G02B5/22(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. C01G23/053, C01G41/00, C01G45/00, C01G49/00, G02B5/22

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 1971-2010年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2010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)  
 JSTPlus(JDreamII)

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
A	WO 2008/072595 A1 (財団法人川村理化学研究所) 2008.06.19, 【特許請求の範囲】, 【0030】, 【0034】 - 【0041】, 【0044】 - 【0060】, 【実施例】 & JP 4142092 B & US 2010/0062928 A & EP 2116304 A1 & CN 101563161 A	1-9

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、一般的技术水準を示すもの 「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 13.08.2010	国際調査報告の発送日 31.08.2010
--------------------------	--------------------------

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) 佐藤 哲	4G	3947
	電話番号 03-3581-1101 内線 3416		

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	WO 2004/052786 A1 (テイカ株式会社) 2004.06.24, 【特許請求の範囲】, 【実施例】 & US 2006/0204456 A1 & US 2009/0196819 A1 & EP 1580166 A1 & BR 316268 A & KR 10-2005-0084073 A & CN 1723174 A	1-9
A	JP 2007-238424 A (古屋仲秀樹) 2007.09.20, 【特許請求の範囲】, 【0041】 - 【0043】, 比較例 & WO 2008/023597 A1	1-9