

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4647931号
(P4647931)

(45) 発行日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日(2010.12.17)

(51) Int.Cl.

F I

GO 1 N 27/12 (2006.01)

GO 1 N 27/04 (2006.01)

GO 1 N 27/12 C

GO 1 N 27/04 F

請求項の数 25 外国語出願 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2004-116525 (P2004-116525)	(73) 特許権者	504144507
(22) 出願日	平成16年4月12日 (2004. 4. 12)		サームーオーディスク・インコーポレイ
(65) 公開番号	特開2004-340945 (P2004-340945A)		テッド
(43) 公開日	平成16年12月2日 (2004. 12. 2)		アメリカ合衆国、オハイオ州 4 4 9 0 7
審査請求日	平成19年3月20日 (2007. 3. 20)		ー 0 5 3 8、マンスフィールド、サウス・
(31) 優先権主張番号	10/411, 805		メイン・ストリート 1 3 2 0
(32) 優先日	平成15年4月11日 (2003. 4. 11)	(74) 代理人	100091351
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蒸気センサーおよびそのための材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 より多いかまたは等しい炭素原子をもつ炭化水素側鎖基を有するモノマーを含む架橋シロキサンポリマーと、

前記ポリマー内部に分布した、約 8 から約 2 5 m²/g の N₂ 吸着および約 1 から約 1 8 0 m l / 1 0 0 g の D B P 値を有する複数の導電性カーボンプラック粒子とを含む導電率センサーフィルム。

【請求項 2】

アルキル側鎖基置換シロキサンオイルをさらに含み、前記アルキル側鎖基は 2 より多いかまたは等しい炭素原子を有する請求項 1 に記載の導電率センサーフィルム。

【請求項 3】

前記炭化水素側鎖基はアルキル、アリール、アルケン、および芳香族炭化水素からなる群より選択される請求項 1 に記載の導電率センサーフィルム。

【請求項 4】

前記炭化水素側鎖基は極性基を含む炭化水素を含む請求項 1 に記載の導電率センサーフィルム。

【請求項 5】

前記架橋ポリマーはポリ（ビニルメチルシロキサンーオクタメチルシロキサンージメチルシロキサン）を含む請求項 1 に記載の導電率センサーフィルム。

【請求項 6】

前記架橋シロキサンポリマーはポリフェニルメチルシロキサンを含む請求項 1 に記載の導電率センサーフィルム。

【請求項 7】

前記炭化水素側鎖基はエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、フェニル、アルキルフェニル、シクロフェニル、およびフェニルプロピルからなる群より選択される請求項 1 に記載のセンサーフィルム組成物。

【請求項 8】

前記炭化水素側鎖基はブチル化アリールオキシプロピル、N-ピロリドンプロピル、シアノプロピル、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、およびヒドロキシアルキルからなる群より選択される請求項 1 に記載のセンサーフィルム組成物。

10

【請求項 9】

前記架橋ポリマーはポリ（ビニルメチルシロキサン-オクタメチルシロキサン-ジメチルシロキサン）を含む請求項 1 に記載のセンサーフィルム組成物。

【請求項 10】

前記複数の導電性粒子は、さらに、金、白金、グラファイト、カーボンブラック、ニッケル、導電性金属ホウ化物、窒化物および炭化物、ニッケル、ならびにこれらの混合物からなる群より選択される第 2 の導電性粒子を含む請求項 1 に記載のセンサーフィルム組成物。

【請求項 11】

シロキサンを含むポリマーと、

20

約 8 から約 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ の N_2 吸着および約 1 から約 $180 \text{ ml}/100 \text{ g}$ の DBP 値を有する複数の導電性粒子とを含み、前記導電性粒子は前記ポリマー中に分布している化学被検体を検出するためのセンサーフィルム組成物。

【請求項 12】

前記複数の導電性粒子は前記ポリマー中に均一に分布している請求項 11 に記載のセンサーフィルム組成物。

【請求項 13】

前記導電性粒子は約 10 から約 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ の N_2 吸着を有する請求項 11 に記載のセンサーフィルム組成物。

【請求項 14】

30

前記複数の導電性粒子は、さらに、金、白金、グラファイト、カーボンブラック、ニッケル、導電性金属ホウ化物、窒化物および炭化物、ニッケル、ならびにこれらの混合物からなる群より選択される第 2 の導電性粒子を含む請求項 11 に記載のセンサーフィルム組成物。

【請求項 15】

シロキサンを含む架橋ポリマーと、

炭化水素側鎖基置換シロキサンを含むオイルとを含み、前記炭化水素側鎖基は 2 より多いかまたは等しい炭素原子を有し、前記オイルは前記架橋ポリマーじゅうに分布している化学被検体を検出するためのセンサーフィルム組成物。

【請求項 16】

40

複数の導電性粒子をさらに含む請求項 15 に記載のセンサーフィルム組成物。

【請求項 17】

前記架橋ポリマーはジメチルシロキサンを含む請求項 15 に記載のセンサーフィルム組成物。

【請求項 18】

前記架橋ポリマーは 2 より多いかまたは等しい炭素原子をもつ少なくとも 1 つの炭化水素側鎖基を有するシロキサンモノマーを含む請求項 15 に記載のセンサーフィルム組成物。

【請求項 19】

前記置換シロキサンオイルの前記炭化水素側鎖基はエチル、プロピル、ブチル、ペンチ

50

ル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、オクタデシル、デシル、ブチル化アリールオキシプロピル、N-ピロリドンプロピル、シアノプロピル、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、およびヒドロキシアルキルからなる群より選択される請求項15に記載のセンサーフィルム組成物。

【請求項20】

前記オイルはポリオクチルメチルシロキサンを含む請求項15に記載のセンサーフィルム組成物。

【請求項21】

センサーフィルムの製造方法であって、前記方法は、

a) 2より多いかまたは等しい炭化水素をもつ炭化水素側鎖基を有するシロキサンモノマー、および官能基を有するモノマーを含むポリマー；約8から約25 m²/gのN₂吸着および約1から約180 ml/100 gのDBP値を有する導電性カーボンブラック粒子を含む複数の導電性粒子、硬化剤；ならびに触媒を混合し、

b) 前記ポリマー、前記導電性粒子、前記硬化剤、および前記触媒を混合してマトリックス混合物を形成し、

c) 前記マトリックス混合物をセンサープローブ上に塗布し、

d) 前記マトリックス混合物をヒドロシリル化反応によって架橋することを含む方法。

【請求項22】

前記混合はさらにアルキル側鎖基置換シロキサンオイルを添加することを含む請求項21に記載のセンサーフィルムの製造方法。

【請求項23】

前記炭化水素側鎖基はアルキル、アリール、アルケン、芳香族炭化水素、極性基修飾炭化水素、およびこれらの混合物からなる群より選択される請求項21に記載のセンサーフィルムの製造方法。

【請求項24】

前記導電性粒子は金、白金、グラファイト、カーボンブラック、ニッケル、導電性金属ホウ化物、窒化物および炭化物、ニッケル、ならびにこれらの混合物からなる群より選択される請求項21に記載のセンサーフィルムの製造方法。

【請求項25】

前記導電性粒子は約8から約25 m²/gのN₂吸着、および約1から約180 ml/100 gのDBP値を有する請求項21に記載のセンサーフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の分野】

【0001】

本発明はセンサーフィルムに関し、より具体的には蒸気被検体を検出するセンサーフィルムに関する。

【0002】

特定の標的被検体すなわち化学化合物の検出は、たとえば被検体の濃度が燃焼限界を超えているか否かを検出することを含む多くの用途にとって重要である。標的被検体は、この技術分野で知られている種々の検出機構に従って動作するセンサーによって検出される。ほとんどのセンサーは、環境中に存在する特定の被検体の存在下で物理的に変化するセンシング部品を用いている。したがって、センサーは、典型的には、センシング部品とプローブ本体ハウジング（出力を伝達するための端子を含む）の両方を含むプローブを有する。端子は、典型的には、プロセッサー（センサーの一部でもある）に接続され、プロセッサーはセンサープローブから受け取りユーザーインターフェースへ出力される出力を分析する。このようなユーザーインターフェースは、典型的には、被検体の濃度値が超過したときにユーザーに合図する指示デバイスを含む。

【0003】

多くのセンサーはセンサーフィルムであるセンシング部品を用いる。多くのセンサーフ

10

20

30

40

50

ィルムは、被検体の存在下で膨潤して体積が増加する。この技術分野で入手できる種々のセンサーは、センサーフィルム中の物理変化を利用して、存在する被検体を測定する。このようなセンサーは光センサーたとえばファイバー光センサーを含んでいてもよく、このセンサーでは光ビームを光ファイバーを通してセンサーフィルムのクラディングに照射し、膜中の物理変化（たとえば屈折率または色）をモニターする。このような屈折率の変化は、被検体が吸収されてクラディングの物理的性質を変化させる場合に起こる。他のセンサーは表面弾性波センサー（SAWS）を含み、このセンサーはトランスデューサー間のセンサーフィルムを通して超音波を照射し、同様にセンサーフィルムの性質（主に質量）における任意の変化を検出し、これらの変化を存在する被検体の濃度に換算する。

【0004】

他の種類のセンサーは導電率センサー、より具体的にはポリマー吸収ケミレジスタセンサー(chemiresistor sensor)である。ポリマー吸収ケミレジスタは、標的被検体（化学化合物）を含む周囲の大気にさらされるポリマーフィルムを有する。ポリマーフィルムを横断して電荷が加えられる。ポリマーは標的被検体を吸収し、このことがフィルムの体積変化、ゆえにフィルムの電気抵抗をもたらす。さらに、導電性粒子をポリマーフィルムのすみずみまで分布させて、ポリマーの体積が変化するとき材料中の抵抗変化に対する感度を高めてもよい。しかし、化学被検体の吸収に起因する物理変化（すなわち、体積、質量、屈折率、および抵抗）に依存するセンサーフィルムは、一般的に、温度に依存する体積変化にも感度をもつ。さらに、化学被検体に対する感度を高めることが望ましい。温度変動の間の安定性をさらに増大させながら、所望の化学被検体に対する感度を高める、センサーフィルム組成物に対する要求がある。

【特許文献1】 米国特許第3,045,198号明細書

【特許文献2】 米国特許第4,129,030号明細書

【特許文献3】 米国特許第4,224,595号明細書

【特許文献4】 米国特許第4,592,967号明細書

【特許文献5】 米国特許第4,621,249号明細書

【特許文献6】 米国特許第4,631,952号明細書

【特許文献7】 米国特許第4,673,910号明細書

【特許文献8】 米国特許第4,691,186号明細書

【特許文献9】 米国特許第4,752,761号明細書

【特許文献10】 米国特許第5,150,603号明細書

【特許文献11】 米国特許第5,283,308号明細書

【特許文献12】 米国特許第5,571,401号明細書

【特許文献13】 米国特許第5,610,324号明細書

【特許文献14】 米国特許第5,788,833号明細書

【特許文献15】 米国特許第5,891,398号明細書

【特許文献16】 米国特許第5,911,872号明細書

【特許文献17】 米国特許第5,951,846号明細書

【特許文献18】 米国特許第5,959,191号明細書

【特許文献19】 米国特許第5,979,227号明細書

【特許文献20】 米国特許第6,042,788号明細書

【特許文献21】 米国特許第6,170,318号明細書

【特許文献22】 米国特許第6,433,694号明細書

【特許文献23】 米国特許第6,455,319号明細書

【特許文献24】 国際公開第W0 02/08314号パンフレット

【特許文献25】 国際公開第W0 99/53300号パンフレット

【特許文献26】 露国特許出願公開第SU 1582597 A1号明細書

【非特許文献1】 Grate, Jay, "Solubility Properties of Siloxane Polymers for Chemical Sensors", Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 2574(1995), 71-7

【非特許文献2】Ho et al., "Review of Chemical Sensors for In-Situ Monitoring of Volatile Contaminants", SAND2001-0643, March 2001

【非特許文献3】Ronot et al., "Detection of chemical vapours with a specifically coated optical-fibre sensor", Sensors and Actuators B, 11(1993) 375-381

【非特許文献4】Ronot et al., "Optimization and performance of a specifically coated intrinsic optical-fibre sensor for the detection of alkane compounds", Sensors and Actuators A, 41-42(1994) 529-534

【0005】

発明の概要

本発明は化学被検体を検出するためのセンサーフィルムを提供する。1つの好ましい実施形態において、導電率センサーフィルムは、2より多いかまたは等しい炭素原子をもつ炭化水素側鎖基を有するモノマーからなる架橋シロキサンポリマーと；ポリマー中に分布した、N₂吸着が約8から約25m²/gである、複数の導電性カーボンブラック粒子とを具備する。

10

【0006】

本発明の代替的な好ましい実施形態は、2より多いかまたは等しい炭素原子をもつ炭化水素側鎖基を有するシロキサンモノマーからなる架橋ポリマーと、架橋ポリマー中に分布した複数の導電性粒子とを具備した、化学被検体を検出するためのセンサーフィルム組成物を含む。

【0007】

本発明の他の実施形態においては、化学被検体を検出するためのセンサーフィルム組成物は、シロキサンを含むポリマーと；約8から約25m²/gのN₂吸着を有する複数の導電性粒子とを具備し；導電性粒子はポリマー中に分布している。

20

【0008】

他の代替的な好ましい実施形態においては、化学被検体を検出するためのセンサーフィルム組成物は、シロキサンを含む架橋ポリマーと、炭化水素側鎖基で置換されたシリル基を含むオイルとを具備する。

【0009】

本発明の代わりの好ましい実施形態は、センサーを作る方法を含み、2つより多いかまたは等しい炭素原子をもつ炭化水素側鎖基を有するシロキサンモノマーと官能基を有する少なくとも1つのモノマーとからなる架橋シロキサンポリマーと、複数の導電性粒子と、硬化剤と、触媒とを混合する工程を具備する。

30

【0010】

本発明を適用可能なさらなる領域は、以下に示した詳細な説明から明らかになるであろう。詳細な説明および特定の例は、本発明の好ましい実施形態を示しているが、説明だけの目的を意図しており、発明の範囲を限定することを意図していないことを理解すべきである。

【0011】

本発明は詳細な説明および添付の図面からより完全に理解されるようになるであろう。

【好ましい実施形態の詳細な説明】

40

【0012】

以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に単に代表的なものであり、本発明、その応用、または使用方法を限定することを決して意図していない。

【0013】

本発明は、改善された温度安定性および被検体に対する感度を有するセンサーフィルムを考えている。本発明の一態様は、アルキル側鎖のシロキサンオイルをシロキサンベースのセンサーフィルムに添加することを含む。本発明の他の態様では、アルキル置換基の側鎖基を架橋シロキサンポリマーセンサーフィルムに組み込む。本発明のさらなる態様では、改善されたセンサー動作のために、大きな粒径を有する導電性カーボンブラック粒子を組み込む。

50

【0014】

図1は、10において代表的なケミレジスタセンサーの主要部品および動作原理を一般的に記述している。このセンサー10は一般的にケミレジスタセンサープローブ12、制御ユニット14、およびユーザーインターフェース16から構成される。センサープローブ12は外部環境17と相互作用して被検体すなわち標的の化学組成物18の存在を検出する。センサープローブ12は外部環境17中の被検体18の連続的な検出に基づく生の出力信号19aを生成する。生の出力信号19aを制御ユニット14によって処理する。制御ユニット14は計算した出力信号19bをユーザーインターフェース16へ伝送し、センサープローブ12からの生の出力信号19aの分析を中継する。ユーザーインターフェース16は、センサー10の周りの外部ユーザーに情報を与える。情報は、単純な警報信号から複雑なコンピューター処理された画面にまでわたっていてもよい。

10

【0015】

一般的に図2を参照すると、本発明に教示されているセンサーフィルム組成物に適合するポリマー吸収ケミレジスタセンサープローブ12を示している。センサープローブ12は一般的に、センサーハウジング20、センサーハウジング20の一部を覆う導電性センサーフィルム22（図2および図3）、一对の電極24（オプションでセンサー端子26の下に配置されてセンサー端子26に取り付けられる）、および保護キャップ28を有する。電極の代わりに、端子26がセンサーフィルム22中に突出し、電極24と同様の機能を満たす（すなわちセンサーフィルム22を通して電流を伝える）、代替りのセンサーの実施形態を利用できる。

20

【0016】

センサーハウジング20は第1直径部30および第2直径部32を含み、第1直径部は第2直径部よりも直径が小さい。第1直径部30はセンシング領域34を含む。センシング領域34は、センシング領域34の第1制御表面38内に位置する2つの孔(aperture)36を有する。孔36の間には、センシング領域34を横切って延びる、後退した第2制御表面40がある。第2制御表面40は第1制御表面38より下にわずかに後退している。

【0017】

図3（図2の3-3線に沿う断面図）に最もよく示されているように、各々の電極24は孔36の上にある。端子26は電極24に付着され、第1直径部30および第2直径部32の両方を通して延びている。端子26は第2直径部32の底面でハウジング20から突出する。電極24および端子26は導電材料、好ましくは金属からなる。図4を具体的に参照すると、電極24は、各々、第1制御表面38に平行で孔36の幅にほぼ等しい水平なポーラス板またはメッシュを有する。各々の電極24は端子26への導電経路を確立するように接続されている。改めて図2および図3を参照すると、端子26の第1水平部46は孔36内部に設けられたセンサーフィルム22の一部と直接的または間接的に接触し、センサーフィルム22の抵抗の変化を検出する。第1水平部46から延びているのが第1鉛直部48である。第1鉛直部48は第1直径部30を通して延びて第2直径部32に入り、ここで第1鉛直部48は外部端子52（すなわちエンドリード）で終わる内部端子ドッグレッグ50に移行する。

30

40

【0018】

第1鉛直部48から内部端子ドッグレッグ50への間の移行点において、端子26は、各々、孔54を有する。孔54は製造中に整列ロッド（図示せず）を受け入れ、ハウジング20内での電極24のより正確な整列を可能にする。内部端子ドッグレッグ50は外部端子52へと延び、これは第2直径部32の底面42から延びる。外部端子52はハウジング20から適当な長さだけ延び、リードを適当な警告装置たとえばアラームの対応する差し込み口（図示せず）に相互接続することを可能にする。

【0019】

図3（図1および図2のセンシング領域34の詳細図）で最もよくわかるように、センサーフィルム22は、すみずみまで分散した導電性粒子62を含むポリマー60を有する

50

。端子 26 はセンサープローブハウジング 20 の本体 64 を通して延び、電極 24 に電氣的に接続されている。電極 24 はセンシング領域 34 に突出し、センサーフィルム 22 に入っている。電極 24 は、一様な電流分布のために、表面に近く、さらにセンサーフィルムのいたる所に位置していることが好ましい。センサーフィルム 22 の好ましい形態は、導電性ポリマーマトリックス 66 を形成しているセンサーフィルム 22 本体のすみずみまで均一に（すなわち一様に）分布した導電性粒子 62 を含む。「マトリックス」とは、一般的に、ポリマー内部のすみずみまで分布したフィラー粒子を有するポリマー系のことをいう。

【0020】

導電性センサーフィルムマトリックス 66 は第 1 制御表面 38 上に設けられ、マトリックス 66 が孔 36 を充填し中心の第 2 制御表面 40 にかかるようになっている。マトリックス 66 は孔 36 を充填し、マトリックス 66 は両方の電極 24 と直接的または間接的に接触するようになる。マトリックス 66 が標的被検体にさらされると、膨潤によりマトリックス 66 の体積が増加する。

【0021】

センサーフィルム 22 のポリマー 60 は、センサーフィルム 22 と外部環境 17（図 1）中の周囲のガスとの間にあるガス—固体界面を通して、周囲のガス中の被検体の濃度に相対的に比例した速度で、標的被検体すなわち化学化合物を容易に吸収し得る任意のポリマーであり得る。こうして、吸収された被検体の量と、周囲のガス中の被検体のとの間に相関関係が生じる。図示されている代表的なセンサープローブ 12 において、センサーフィルム 22 の体積の変化は、ガス中に存在する被検体の濃度に相関し、さらにセンサーフィルム 22 の抵抗に関連する。特に関心があるのは、上記の炭化水素化合物、たとえば揮発性有機化合物（VOC）を検出するセンサーフィルム 22 である。VOC を検出するのに適合したポリマーはシロキサンポリマーを含む。本発明においては様々なシロキサン系ポリマーが考えられ、以下においてさらに議論されている。

【0022】

図 5 に示されるように、ポリマー吸収ケミレジスタセンサープローブの動作原理は、正極リード 70 と負極リード 72 との間のセンサーフィルム 22 を通して電流を印加することを含む。正極リードおよび負極リード 70、72 は、図 2 および図 3 において 24 で示されるような電極であることが好ましい。導電性粒子 62 はセンサーフィルム 22 のすみずみまで分布し、電気伝導性を強める。抵抗測定は、正極リードおよび負極リード 70、72 間のセンサーフィルム 22 を横切る電流および電位差をモニターすることによりなされ、典型的にはセンサープローブ 12 に接続された処理または制御ユニット 14（図 1）によって測定される。抵抗値は導電性粒子間の距離「d」とともに変化する。導電性粒子 62 間のこの距離「d」が増すにつれて、抵抗は比例関係を有するため増加する。距離「d」が小さくなると、抵抗も低下する。こうして、センサーフィルム 22 の体積のあらゆる増加または減少は全体の抵抗測定に影響する。正極リードおよび負極リード 70、72 間の抵抗の変化を検出すると、ユーザーインターフェース 16（図 1）は、センサーフィルム 22 が親和性を有する物質の存在を指示する信号を与える。したがって、電極 70、72 によって検出されるセンサーフィルム 22 の抵抗の変化は、標的被検体の存在を指示する。センサーフィルム 22 の体積は、温度の変化と、センサーフィルム 22 のポリマーに入った化学化合物すなわち標的被検体の吸収の両方によって増加することがある。本発明の一態様は、温度によるセンサーフィルム 22 の体積変化の影響を最小化し、吸収および化学化合物に対するセンサーフィルム 22 の感度を最大化することに関する。

【0023】

本明細書において使用する限りにおいて「シロキサンポリマー」とは、ケイ素および酸素の基本骨格と同一でも異なってもよい構成基をもつ架橋ポリマーであって、一般的に構造繰返し単位 $(-O-SiR_2R'_2-)_n$ （ここで、R および R' は同一でも異なる側鎖構成基であり、n はポリマー骨格の SRU の繰返しを指示する 2 を超えるあらゆる値であってもよい。シロキサンポリマーはこの分野において「シリコン」ポリマーとし

10

20

30

40

50

ても知られている。シロキサンポリマーはポリヘテロシロキサンを含むことがあり、この場合、側鎖基および／または構造繰り返し単位が異なる実体（異なる側鎖構成基を有する）、たとえば名目的なSRUの式、 $(-O-SiRR'-)_n-(O-SiR''R'''-)_m$ （ここで、RおよびR'はR''およびR'''と別の側鎖基）で記述されるシロキサンコポリマーである。さらに、RおよびR'は互いに異なってもよく、同様に同じことがR''およびR'''に対しても当てはまる。このようなシロキサンポリマーは様々な末端基で終端していてもよく、たとえばトリメチルシリル $((CH_3)_3Si)$ 終端シロキサン、またはエチルビニル終端シロキサンであろう。

【0024】

本発明の1つの好ましい実施形態において、センサーフィルムのポリマーは架橋ジメチルシロキサン $(-O-SiRR'-)_n$ （ここで、RおよびR'は両方とも CH_3 である）である。シロキサンオイルがセンサーフィルムのポリマーベースに添加される。本明細書において使用する限りにおいて、「シロキサンオイル」とは一般的に重合してシロキサンポリマー化合物を形成しているが、後の架橋を受けていないか後の架橋ができない、したがって架橋していないシロキサン系化合物のことをいう。好ましくはシロキサンオイルのポリマー化合物は相対的に低い分子量を有し、これはより低粘度のシロキサンポリマーに関連しており、このことは一般的に本発明にとって好ましい。シロキサンポリマーに添加されると、シロキサンオイルはポリマー中に浮遊して移動の自由をもち、濃度勾配に基づいてポリマーフィルムのすみずみに拡散する。本発明にとって好ましいシロキサンオイルは、炭化水素を含む置換側鎖基または少なくとも2つの炭素原子を含む炭化水素から誘導された側鎖基、たとえばアルキル、アリール、および芳香族側鎖基をもつものであり、コポリマーを含んでいてもよい。このような側鎖基は「枝分れ」と呼ばれることがあり、側鎖基がシロキサン骨格に結合していることを示す。特に好ましいのは、エチル（すなわち2つの炭素原子）基またはそれ以上を有するアルキル基をもつ、アルキル枝分れまたは置換シロキサンである。このようなアルキル炭化水素側鎖基の非限定的な例は、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、テトラデシル、オクタデシルを含む。他の好ましい炭化水素誘導側鎖基は、たとえば、N-ピロリドンプロピル、シアノプロピル、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリドおよびヒドロキシアルキルの官能基を含む。本発明による好ましいシロキサンオイルのいくつかの例は、ポリオクチルメチルシロキサン、ポリテトラデシルメチルシロキサン、ポリオクタデシルメチルシロキサンおよびヘキサメチルシロキサン-フェニルプロピルメチルシロキサンのコポリマーを含む。

【0025】

本発明のセンサーフィルム中のポリマーに添加されるシロキサンオイルの量は、好ましくは全ポリマーフィルム重量の約1重量%から約40重量%の間であり、最も好ましい量は約15重量%から20重量%である。値につけた場合の「約」は、計算または測定が値に少しの不正確さを許容することを示している（値の精度に対するいくつかのアプローチは、およそまたは適度に値に近い；ほとんど、である）。ある理由のために、「約」によって与えられる不正確さが、この分野においてこの普通の意味とともに他の仕方で理解されるならば、本明細書において使用する限りにおいて「約」は値の5%までの考えられる変動を示す。シロキサンオイルは、センサーフィルム本体22に形成するのに先立つ導電性粒子62の添加の前または後に、シロキサンポリマーへ仕込む、すなわち添加してもよい。

【0026】

図6を参照すると、先行技術のセンサーフィルム[「対照」と指定しており、100重量部のジメチルシリコンおよび75重量部の導電性カーボンプラック粒子（標準ラバーブラックN762）からなる]の抵抗安定性を示す比較データを示している。上記で開示した実施形態に従って作製した、シロキサンオイルを添加したセンサーは、例Aと特定している。例Aは、85重量部のジメチルシリコン；15重量部のポリオクチルメチルシリコンオイル、および75重量部のN762カーボンプラック粒子を用いて調製した。試験は対

照および例 A（センサプローブに組み込んだ）を用いて行い、この場合 8.5 リットル容器に入れた 50 ml の 2-メチルブタン溶液の 14.3 cm 上にセンサプローブを置いた。およそ 26℃ から 100℃ の範囲で温度範囲にわたって、抵抗（オーム）を測定した。認められるように、例 A は全温度範囲にわたってより高い安定性を示したが、この場合に対照は抵抗が急上昇した 80℃ より高い温度ではるかに低い安定性を示した。

【0027】

対照および例 A に関する追加の比較データを、様々な抵抗値に達する相対応答時間を表す下記の表 1 に示している。応答時間は上述した私見の間の抵抗に対して記録した（3 試料の結果を平均した）。対照および例 A に関する抵抗レベルのパーセント変化に達する相対応答時間は互いに非常に類似している。したがって、温度感度（膨潤）と被検体に対する感度との間の根本的なトレードオフは改善されている。対照は 61.2℃ で抵抗が 200% 変化するが、例 A は 73.6℃ で抵抗の 200% 変化に達する。本発明の本実施形態においては、センサーフィルムは温度に対して低い感度を有し、さらに先行技術に匹敵する応答時間を有するので、センサー性能の全体的な向上が得られている。

【表 1】

表 1

抵抗の%変化に達する時間	50%	100%	150%	200%
対照－3 試料の平均 (秒)	570	980	1290	1550
例 A－3 試料の平均 (秒)	580	1010	1290	1550

【0028】

本発明の他の好ましい実施形態においては、センサーフィルム 22 は架橋シロキサンポリマーベースを含み、シロキサンポリマー骨格は構造繰返し単位の名目的な一般式（ —O—Si(RR')— ）_n において R' で表される大きな炭化水素置換側鎖基をもつ少なくとも 1 つのモノマーを有する。本明細書において使用する限りにおいて「炭化水素側鎖基」は 2 またはそれ以上の炭素原子をもつ任意の炭化水素または炭化水素誘導側鎖基を含む。このような炭化水素側鎖基は、エチルより大きいアルキル基およびアリール基、枝分れアルキル基、芳香族炭化水素、極性基を有する修飾炭化水素基、またはこれらの混合物を含む。極性基修飾炭化水素は極性分子または分子群を炭化水素側鎖基構造に組み込んでおり、側鎖基全体に極性を付与する効果をもつ。このような極性分子または分子群は、たとえば、酸素、窒素、またはアンモニア、シアノもしくはヒドロキシル基を含むであろう。好ましい炭化水素側鎖基の例は、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、フェニル、アルキルフェニル、シクロペンチル、およびフェニルプロピルを含むが限定しない。他の好ましい極性基を有する炭化水素側鎖基は、たとえば、ブチル化アリールオキシプロピル、N-ピロリドンプロピル、シアノプロピル、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリドおよびヒドロキシアルキルを含む。

【0029】

このような大きな炭化水素側鎖基を有するシロキサンの 1 つの例は、オクチルメチルシロキサンモノマーを形成するオクチル炭化水素基を含む。本発明によるシロキサンポリマーは架橋していることが好ましく、したがって任意の後の硬化または架橋プロセスの間に架橋することができる官能基をも含んでいることが好ましい。好ましい架橋シロキサンポリマーは少なくとも 1 つの大きな炭化水素側鎖置換基を有するポリマー（ホモポリマーおよびコポリマーを含む）を含んでいる。本明細書において使用する限り、「ポリマー」はホモポリマーおよびコポリマーを含む。「コポリマー」という用語は、包括的に、互いに重合した 2 またはそれ以上のモノマーをもつポリマー構造のことをいい、3 つの結合したモノマーをもつターポリマーのようなポリマーを含む。「ホモポリマー」とは、単一のモ

ノマーを含むポリマーのことをいう。コポリマー（たとえばターポリマー）構造を有する好ましい架橋シロキサン¹の例は、ポリ（ビニルメチルシロキサンーオクチルメチルシロキサンージメチルシロキサン）である。このように、ターポリマー構造は、架橋剤または硬化剤にさらされたときに架橋することができるビニル官能基を有する。このターポリマーにおけるモノマーの量の範囲は、（3～5%ビニルメチルシロキサン）－（35～75%オクチルメチルシロキサン）－（20%～62%ジメチルシロキサン）であって、ここでオクチルはシロキサンモノマーに組み込まれる炭化水素側鎖基R'であり、Rはメチル側鎖基である。本発明による大きな炭化水素側鎖基を有する好ましい架橋シロキサンの他の例は、ポリフェニルメチルシロキサンであり、ここでフェニルは大きな炭化水素側鎖基であり、ポリマーは次の架橋のためのビニル末端基を有する。

10

【0030】

大きな炭化水素側鎖基のモノマーへの組み込み（本発明によれば、これはさらにポリマーへ組み込まれる）は、通常の方法で実施される重合によって達成される。このような側鎖基を有するモノマーは、反応性官能基（たとえばエポキシ、アミン、メルカプト、メタクリレート／アクリレート、アセトキシ、塩素；ヒドリドもしくはビニル；またはヒドロキシル基）を組み込むことによって官能化され、たとえばこの分野において知られている通常の方法によって重合することにより、シロキサン骨格への組み込みを促進することが好ましい。上で議論したポリ（ビニルメチルシロキサンーオクチルメチルシロキサンージメチルシロキサン）の場合には、ジメチルシロキサンおよびビニルメチルシロキサンという他のモノマーをもつコポリマーにオクチルメチルシロキサンを組み込み、この場合、オクチルメチルシロキサンモノマーは約35%から約75%の範囲にあることが好ましい。オクチルメチルシロキサンモノマーはジメチルシロキサンに置き換わる。ポリフェニルメチルシロキサンの場合、実質的に全てのポリマー鎖はフェニルメチルシロキサンモノマーを含むが、ビニル終端しているシロキサンポリマーの末端は除く（たとえばジメチルビニル終端シロキサン）。このようなモノマーの範囲は代表的で非限定的であり、使用される個々のモノマーの具体的な特性に依存する。シロキサンポリマー中の大きな炭化水素側鎖基置換モノマーの量を最大化することが好ましく、これはシロキサン系ポリマーセンサーフィルム中の大きな炭化水素側鎖基の量を最大化することは全体的な温度安定性および被検体感度を増すことが示されているためである。

20

【0031】

大きな炭化水素側鎖基シロキサンベースポリマーを（通常のコポリマー重合によって）形成した後、ポリマーを、センサーフィルムに組み込んだ後、さらに架橋を行う。このような架橋は、通常的手段、たとえば放射線もしくは過酸化剤にさらすこと、縮合反応による水分硬化、または触媒の存在中におけるヒドロシリル化反応によって、行われるであろう。当業者によって認識されるように、本発明についてはシロキサンポリマーを架橋するあらゆる方法を使用することができる。架橋の好ましい方法は触媒の存在中におけるヒドロシリル化反応であり、これは一般的に低温で行われ、架橋度の制御がより大きい。

30

【0032】

ヒドロシリル化による架橋は、一般的に、触媒と、シロキサンポリマー中の少なくともいくつかの側鎖基上の近づきやすい官能基と反応する架橋（硬化）剤とを必要とする。ヒドロシリル化架橋反応の1つの例は、たとえば、架橋剤としてのポリエチルヒドロシロキサンを白金触媒の存在中で架橋シロキサンポリマーにすることを含む。ポリエチルヒドロシロキサンはペンシルベニア州タリータウンのGelest, Inc.から製品HES-992として商業的に入手できる。ヒドロシリル化反応は官能基サイトでの隣接シロキサン鎖の間の架橋を促進する。本発明において（白金に加えて）ヒドロシリル化のために用いることができる他の可能性のある触媒系は、たとえば、高温キュアに用いられる白金カルボニルシクロビニルメチルシロキサン錯体たとえばSIP 6829（これもGelest, Inc.から商業的に入手できる）；Rh(I)触媒たとえば $(PPh_3)_3RhCl$ または $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ 、Ni触媒、 $(PPh_3)_2PdCl_2$ 、 $Rh_2(OAc)_4$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、および $Co_2(CO)_8$ ならびにこれらの等価物を含む。官能基は、重合後に続く架橋を可能にするよう

40

50

に、シロキサン骨格に沿ってまたは鎖の端に存在していなければならない。任意のコポリマー中の別個のモノマーは、ランダムに分布していてもよいし規則的に配列していてもよい。

【0033】

本発明の他の好ましい代わりの実施形態は、さらにセンサー動作を高め、相対的に低い表面積値およびDBP吸収値をもつ導電性粒子、本質的に、先行技術の導電性粒子よりも粒子サイズがより大きく凝集体サイズがより小さい導電性粒子を組み込んだセンサーフィルムマトリックス22を含む。ポリマーベース60のすみずみまで導電性粒子62を分布させることは、センサープローブ12への付着に先立って導電性粒子62をポリマーマトリックスに混合し、センサーフィルム22のポリマーベース60を形成するマトリックス混合物を形成することにより達成できる。導電性粒子62はポリマーマトリックスベース60のすみずみまで均一に分布し、抵抗測定の一貫性を高めることが好ましい。

10

【0034】

カーボンブラック粒子は粒子サイズ、重量あたりの表面積、および構造によって特徴づけられる。表面積と粒子サイズとの間には一般的に相関関係があり、粒子径が小さいほどより高い表面積を与える。同様に、より低い表面積値は、より大きい粒子サイズ径を表している。表面積は一般的に窒素吸着 (N_2) 値 [m^2/g] のレベルによって試験される。窒素吸着の試験手順はたとえばASTM試験D3037-91に概説されている。本発明による導電性カーボンブラック粒子は、約8から約25 m^2/g の N_2 吸着値 (重量あたりの表面積) を有することが好ましい。本発明の好ましい実施形態に対する N_2 吸着の最も好ましい範囲は約10から約15 m^2/g である。

20

【0035】

さらに、導電性カーボンブラック粒子は、凝集体を形成する個々の粒子の構造または形態によって特徴づけられる。構造はASTM D2414の手順に従ってオイルのジブチルフタレート (DBP) 吸収によって試験することができ、DBPを100グラムのカーボンブラックに添加し、混合してDBP ml/100グラムの値を生じる。トルクにおけるシャープな増加によりDBP値を決定する。この試験は、粒子凝集体のサイズを測定することによって、粒子の構造を表す。本発明による導電性カーボンブラック粒子のDBPの範囲は、約1から約180 ml/100 gであることが好ましい。

【0036】

当業者によって認識されるように、本発明については、様々な導電性粒子62、たとえば、金、白金、グラファイト (すなわち六角形に結晶化したカーボン)、カーボンブラック、ニッケル、銀、導電性金属ホウ化物、窒化物または炭化物を用いてもよい。導電性粒子はカーボンブラックを含むことが最も好ましい。上記の好ましい物理特性を満たす、商業的に入手できる導電性カーボンブラック粒子の例は、Asahi 15HSもしくはAS N880 (両方とも日本のAsahi Carbon Co., Ltd.によって製造されている); またはカナダ、アルバータ州のCancarb Ltd.からのCC N880; およびSpheron (登録商標) 5000もしくはSpheron (登録商標) 6000 (両方ともマサチューセッツ州ボストンのCabot Corporationから得られる) を含む。平均粒子サイズの好ましい範囲は約90から400ナノメートルである。添加される導電性粒子の量は選択された粒子の個々の特性に依存するが、全混合物の重量を基準として約25から約75%の範囲である。

30

40

【0037】

本発明によれば、ケミレジスタセンサーフィルム22に導電性カーボンブラック粒子62を使用することにより、先行技術の導電性粒子の使用よりも、化学被検体に対するセンサーフィルム22の感度を著しく高める。図7においては、時間に対する抵抗のパーセンテージ変化を記した実験データは、8.5リットル容器に入れた50 mlの2-メチルブタン溶媒にさらすこと (プローブは溶媒の14.3 cm上に位置している) に対するセンサーの感度を表示している。本明細書において記述されている全ての対照および例は、3~5%ビニルメチルシロキサン-35~75%オクチルメチルシロキサン-20~62%ジメチルシロキサンのターポリマー (GelestからVAT 4326として入手できる) を用いて調

50

製している。対照 1 は、 $1475 \text{ m}^2/\text{g}$ の N_2 値および $365 \text{ ml}/100 \text{ g}$ の DBP 値を有するケミレジスタセンサーに用いられている先行技術の導電性カーボンブラック粒子であり、イリノイ州シカゴの Azko Nobel から EC 300J として商業的に入手できる。対照 2 も、以前からケミレジスタセンサーの導電性カーボンブラック粒子に用いられてきたものであり、 $26 \text{ m}^2/\text{g}$ の N_2 値および $65 \text{ ml}/100 \text{ g}$ の DBP 値を有し、ジョージア州マリエッタの Columbian Chemicals から製品 Raven (登録商標) 410 P として商業的に入手できる。対照 3 は、 $43 \text{ m}^2/\text{g}$ の N_2 値および $121 \text{ ml}/100 \text{ g}$ の DBP 値を有する従来の導電性カーボンブラック (Cabot Corporation から商業的に入手できる N550) を持つマトリックスである。例 A は、本発明によるセンサーフィルム中の導電性粒子であり、 14 の N_2 値および $85 \text{ ml}/100 \text{ g}$ の DBP 値を有する。例 A の導電性カーボンブラック粒子は、たとえば日本の新潟の Asahi Carbon Company, Ltd. から Asahi 15HS の商品名で商業的に入手できる。例 B も本発明による大きな導電性粒子をもち、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の N_2 値および $30 \text{ ml}/100 \text{ g}$ の DBP 値を有し、カナダ、アルバータ州所在の Cancarb Ltd. から N880 として商業的に入手できる。図 7 に示されるように、例 A および B のカーボンブラックは、対照 1、2 および 3 と比較したときに、より短い期間で高い抵抗を示している。例 A および B のより

急速な抵抗変化は、周囲の環境における被検体の存在に対する高い感度を示している。さらに、下記の表 3 は 65°C での抵抗および 65°C での抵抗の 2 倍の値に達する時間、および対応する値に達するまでにかかる時間を示すデータを含んでおり、例 A および B の改善された応答時間を表している。

【表 2】

表 2

	参照 1	参照 2	参照 3	例 A	例 B
シロキサン VAT 4326 (%)	96.9	96.9	96.9	96.9	96.9
カーボンブラック (phr)	5	55	35	175	50
25°C での抵抗 (kΩhms)	18.0	23.9	20.3	26.9	28.0
65°C での抵抗 (kΩhms)	17.8	31.9	28.1	48.0	73.7
65°C での 2X 抵抗 (kΩhms)	35.5	63.7	56.2	95.9	147.3
65°C での 2X 抵抗に達する時間 (秒)	>1800	1320	1335	1215	975

【0038】

本発明の 1 つの代替的な好ましい実施形態は、上述した好ましい実施形態のすべてをセンサーフィルム 22 組成物に組み込んでいる。センサーフィルム 22 は大きな炭化水素側鎖基をもつ少なくとも 1 つのモノマーを有する架橋シロキサンコポリマーを有する。本実施形態は、センサー性能をさらに高めるために、オプションで、少なくとも 1 つの大きな炭化水素側鎖基を有するシロキサンベースポリマー 60 に添加されるアルキル置換シロキサンオイルを含んでいてもよい。導電性粒子 62 も添加され、これは 25 未満の N_2 吸着値および約 $180 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 未満の DBP 吸収をもつ大きな粒子サイズのカーボンブラック導電性粒子であることが好ましい。本発明によるこのようなセンサーフィルム 22 の試験は、公知のケミレジスタセンサーフィルムと比較したときに、高い温度安定性と被検体感度の両方を表している。

【0039】

本発明を作製する好ましい方法は、官能化された炭化水素基を有するシロキサンモノマーを他のシロキサンモノマーと反応させてモノマーとともに重合させてコポリマーを形成することにより、大きな炭化水素側鎖基のシロキサンポリマーを形成することを含む。前に議論したように、当業者によって認識されるように、得られたポリマー構造体を、通常の水素シラン化反応によって次の架橋を促進する追加の官能基を有するように設計することが好ましい。

【0040】

大きな炭化水素側鎖基をもつシロキサンポリマーをさらに架橋する。前に議論したように、これは適当な硬化剤および触媒を添加することによる水素シラン化反応を通して達成することが好ましい。架橋の反応速度は温度に依存し、温度を上げる；触媒を添加する；または両方の場合に促進される。温度を用いて処理のニーズに一致するように反応速度を制御してもよい。さらに、混合物がセンサー上への塗布のために処理する用意ができるまで触媒の添加を延期してもよい。硬化剤を、ポリマーと硬化剤の合計の約1から5重量パーセントの範囲で添加してポリマー混合物を形成することが好ましい。触媒をポリマー混合物に、ポリマー混合物の合計（導電性粒子を除く）の約0.05から1重量パーセント仕込むことが好ましい。

【0041】

触媒を仕込むのに先立って、導電性粒子をポリマー混合物に混合することにより、マトリックス混合物を形成してもよい。複数の導電性粒子は、粒子の特性（マトリックスに分散する傾向を含む）に依存して、混合物の合計の約25から約75%の範囲で添加される。一様な分布のために、導電性粒子をポリマー混合物によく混合することが好ましい。ポリマーまたはマトリックス混合物は、この分野において公知の装置、たとえばミキサー（たとえばBanbury（登録商標）またはBrabender（登録商標）ミキサー）、ニーダー、単軸または二軸押出機（たとえばシングルスクリュウまたはトウインスクリュウ押出機）によって、ブレンドまたは混合することができる。

【0042】

マトリックス混合物のハンドリングおよび流動性は、いったん触媒を添加すると、架橋速度（これは混合物の粘度に影響する）に依存する。ハンドリングのために残っている時間の量は一般的に「ポットライフ」として知られており、室温での多数時間から、温度を室温以上に上げた場合には1時間未満までの範囲であろう。架橋または硬化反応は、反応を遅らせる手段としての阻害剤（この分野においてよく知られている）の添加によって、長引かせることができる。架橋または硬化反応は、処理のニーズに依存して、全体的に室温で行うこともできるし、混合物を加熱することによって加速してもよい。このような硬化温度は、約30℃から約250℃の範囲である。その後、通常の塗布手段（たとえばドクターブレード、キャストイング、ラミネーション、押出、パッドプリンティング、またはシルクスクリーニング）によって、混合物をセンサー表面に塗布する。塗布後、さらにセンサー部品および処理（たとえば保護キャップをつけること）を仕上げてよい。硬化は、マトリックス混合物を塗布したセンサーを高温のオーブンに入れ、たとえば120℃で3時間行う。しかし、本発明については、マトリックス混合物中のシロキサンポリマーを硬化する多くの方法を実行できる。

【0043】

シロキサンオイルをポリマーベースに添加してもよく、（これをマトリックスまたはポリマー混合物に混合することによって）センサーフィルム上に配置する前、またはセンサーフィルムを形成した後（たとえばセンサーフィルムをラミネートまたは押出する場合には、シロキサンオイルの真空アシスト注入を行ってもよい）に行う。シロキサンオイルは官能基を欠いており、これは水素シラン化反応によりあらゆる架橋に不活性にするので、ある種の架橋方法の場合、それを触媒および硬化剤に添加することができ、シロキサンポリマーベースとのいかなる化学反応もない。シロキサンオイルは、それが架橋しないような仕方で処理することが好ましい。

【0044】

例 1

導電性カーボンブラックおよびアルキル置換シロキサンオイルを含むジメチルシロキサンポリマーマトリックスを有するセンサーフィルムを、以下の材料を混合することによって調製する。85重量部のSP2224A（SSPから二液系として入手できる、ビニルポリマーと白金を有する第1のジメチルシリコーンポリマー）；15重量部（15 phr）のポリオクチルメチルシリコーンオイル；および75重量部のN762（ $28\text{ m}^2/\text{g}$ の N_2 値および $65\text{ ml}/100\text{ g}$ のDBPを有する、Cabot Corporationから入手できる先行技術のカーボンブラック）。ここで、成分をBrabender（登録商標）ミキサーで15分間混合して第1の混合物を形成した。第2の混合物を、Brabender（登録商標）ミキサーに、85重量部のSP2224B（SSPからの二液系の第2の部分としてのヒドリドポリマーを有する第2のジメチルシリコーンポリマー）；15重量部（15 phr）のポリオクチルメチルシリコーンオイル；および75重量部のN762を加えることによって形成した。ここで、成分をBrabender（登録商標）ミキサーで15分間混合して第2の混合物を形成する。第1および第2の混合物を合わせて、手で5分間混合してマトリックス混合物を形成した後、ドクターブレードによってセンサー構造体中の電極上の溝に塗布する。その後、マトリックス混合物を塗布したセンサー構造体を、 120°C で3時間硬化する。

10

【0045】

例 2

大きな粒子サイズの導電性カーボンブラックを含む、架橋した、大きな炭化水素側鎖基置換シロキサンポリマーマトリックスを有するセンサーフィルムを、ミキサー中に下記の材料を加えることによって調製する。96.9重量部のVAT 4326すなわちGelestから入手できる（3～5%ビニルメチルシロキサン）－（35～75%オクチルメチルシロキサン）－（ジメチルシロキサン）のターポリマー；3.1重量部のHES-992（Gelestからのポリエチルヒドロシロキサン硬化剤）；0.1重量部のSIP 6829（白金カルボニルシクロビニルメチルシロキサンの触媒錯体）；および50 phr（樹脂100重量部あたりの重量部）のAsahi 15HS（ $14\text{ m}^2/\text{g}$ の N_2 値および $85\text{ ml}/100\text{ g}$ のDBPを有する、Asahi Carbon社からの大きな粒子サイズの導電性カーボンブラック）。材料をBrabender（登録商標）ミキサーで、 30°C 、80 rpmで15分間混合してマトリックス混合物を形成する。その後、混合物をドクターブレードによってセンサー構造体中の電極上の溝に塗布する。その後、マトリックス混合物を塗布したセンサー構造体を、 120°C で3時間硬化する。

20

30

【0046】

例 3

大きな粒子サイズの導電性カーボンブラックを含む、架橋した、大きな炭化水素側鎖基置換シロキサンポリマーマトリックスを有するセンサーフィルムを、ミキサー中に下記の材料を加えることによって調製する。96.9重量部のVAT 4326すなわちGelestから入手できる（3～5%ビニルメチルシロキサン）－（35～75%オクチルメチルシロキサン）－（ジメチルシロキサン）のターポリマー；3.1重量部のHES-992（Gelestからのポリエチルヒドロシロキサン硬化剤）；0.1重量部のSIP 6829（白金カルボニルシクロビニルメチルシロキサンの触媒錯体）；および175 phr（樹脂100重量部あたりの重量部）のN880（ $10\text{ m}^2/\text{g}$ の N_2 値および $30\text{ ml}/100\text{ g}$ のDBPを有する、Cancarb Ltd.から入手できる大きな粒子サイズのカーボンブラック）。材料をBrabender（登録商標）ミキサーで、 30°C 、80 rpmで15分間混合してマトリックス混合物を形成する。その後、混合物をドクターブレードによってセンサー構造体中の電極上の溝に塗布する。その後、マトリックス混合物を塗布したセンサー構造体を、 120°C で3時間硬化する。

40

【0047】

大きな粒子サイズの導電性カーボンブラックを含む、架橋した、炭化水素側鎖基置換シロキサンコポリマーの調製を、以下のようにして行う。下記の材料を秤量し、30 mlのBrabender（登録商標）ミキサーに入れ、80 rpm、 30°C の混合温度で15分間混合

50

する。96.9重量部のVAT 4326 (Gelestからのビニルメチルシロキサン-オクチルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンのターポリマー) ; 3.1重量部のHES-992 (Gelestからのポリエチルヒドロシロキサン硬化剤) ; 0.1重量部のSIP 6829 (Gelestから入手できる白金触媒) ; および75重量部のRaven 410P (ジョージア州マリエッタのColumbia Chemicalsから入手できる非強化の大きい粒子サイズのカーボンブラック)。その後、マトリックス混合物をドクターブレードによってセンサー構造体中の電極上の溝に塗布する。センサーフィルムをオープン中において120℃で3時間硬化する。

【0048】

例5

大きな粒子サイズの導電性カーボンブラックを含む、架橋した、炭化水素側鎖基置換シロキサンコポリマーの調製を、下記の材料を72mlのFlackTec (登録商標) DAC 150FVZ-Kモデルのミキサーに入れ、2750rpm、30℃の混合温度でおよそ6時間混合することにより調製する。95.18重量部 (phr) のPMV-9925 (Gelestから入手できるビニル末端ポリフェニルメチルシロキサン) ; 4.82重量部のHES-992 (Gelestから入手できるポリエチルヒドロシロキサン硬化剤) ; 0.1重量部のSIP 6829 (Gelestから入手できる白金触媒) ; および30重量部のAsahi 15 Asahi 15HS (14m²/gのN₂値および85ml/100gのDBPを有する、Asahi Carbon社からの大きな粒子サイズの導電性カーボンブラック)。その後、マトリックス混合物をドクターブレードによってセンサー構造体中の電極上の溝に塗布する。センサーフィルムをオープン中において120℃で3時間硬化する。

【0049】

本発明によるセンサーフィルムは、温度揺らぎの間に改善されたセンサー安定性を与えるので、温度変動への依存性を少なくすることによって、被検体濃度のセンサー読み取りの精度を高める。さらに、本発明は先行技術のセンサーフィルムよりも標的被検体に対する高い感度を与え、センサーフィルムの動作を改善する。本明細書に記載した本発明および例の説明は本質的に単に代表例にすぎず、したがって本発明の要旨から逸脱しない変形例は本発明の範囲内にあることが意図されている。このような変形例は本発明の精神および範囲からの発展であるとはみなされない。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】 代表的なケミレジスタセンサーの動作原理の模式図。

【図2】 本発明に従って用いることができる代表的なケミレジスタセンサーの模式図。

【図3】 図2の3-3線に沿って見た断面図。

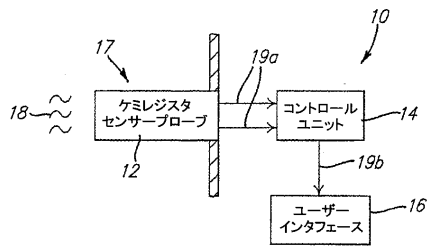
【図4】 代表的なセンサーフィルム領域の詳細図。

【図5】 ポリマー吸収ケミレジスタのマトリックスポリマーフィルムの動作原理の模式図。

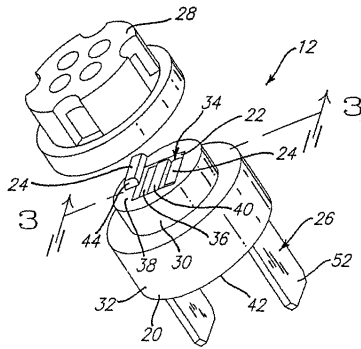
【図6】 従来技術のジメチルシロキサンフィルムを本発明の好ましい実施形態と比較した、温度に対する抵抗安定性のチャート。

【図7】 従来技術の導電性粒子センサーマトリックスを本発明の好ましい実施形態と比較した、時間に対する抵抗のチャート。

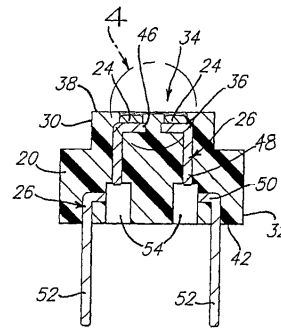
【図 1】



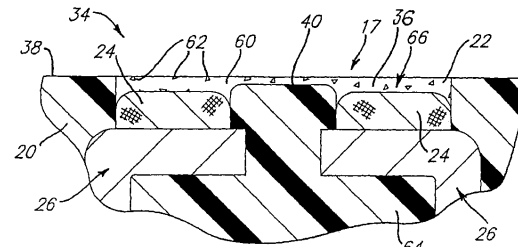
【図 2】



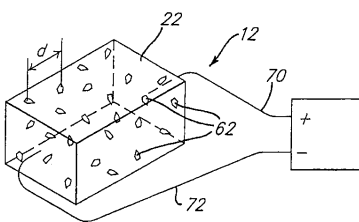
【図 3】



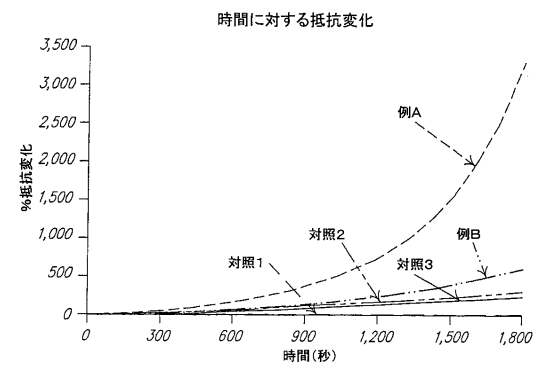
【図 4】



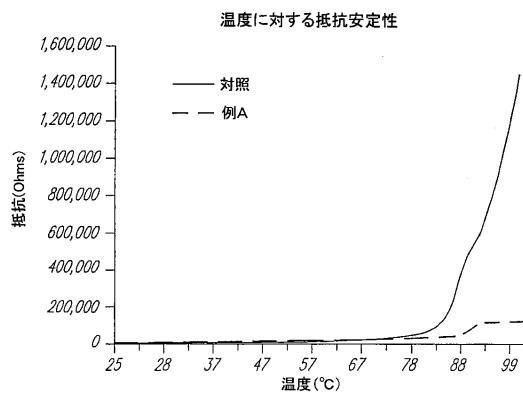
【図 5】



【図 7】



【図 6】



フロントページの続き

(74)代理人 100109830

弁理士 福原 淑弘

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 エドワード・ジェイ・ブロック

アメリカ合衆国、オハイオ州 44281、ワズワース、ダーリング・ドライブ 154

審査官 柏木 一浩

(56)参考文献 特開昭62-106358 (JP, A)

特開平04-286949 (JP, A)

国際公開第01/050117 (WO, A1)

特開2001-124720 (JP, A)

特開平02-311750 (JP, A)

特表2004-510953 (JP, A)

特開平03-073838 (JP, A)

特開2001-165883 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/12

G01N 27/04