

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6029008号
(P6029008)

(45) 発行日 平成28年11月24日(2016.11.24)

(24) 登録日 平成28年10月28日(2016.10.28)

(51) Int. Cl.		F I			
GO 1 N 21/78	(2006.01)	GO 1 N	21/78	C	
CO 7 F 15/00	(2006.01)	CO 7 F	15/00	F	
CO 7 D 487/22	(2006.01)	CO 7 D	487/22		
GO 1 N 31/00	(2006.01)	GO 1 N	31/00	L	
GO 1 N 31/22	(2006.01)	GO 1 N	31/22	1 2 2	

請求項の数 10 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2013-31498 (P2013-31498)
 (22) 出願日 平成25年2月4日(2013.2.4)
 (65) 公開番号 特開2014-153348 (P2014-153348A)
 (43) 公開日 平成26年8月25日(2014.8.25)
 審査請求日 平成27年10月5日(2015.10.5)

(73) 特許権者 591101490
 エイブル株式会社
 東京都新宿区東五軒町4番15号
 (72) 発明者 妙園 勉
 東京都新宿区東五軒町4番15号 エイブル株式会社内
 (72) 発明者 石川 周太郎
 東京都新宿区東五軒町4番15号 エイブル株式会社内
 審査官 加々美 一恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素濃度測定用センサーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ルミネセンスの強度及び寿命が酸素により減衰する発光物質とプラスチックとを含む光学的酸素濃度測定用センサーの製造方法であって、

A工程：発光物質に、次工程Bで用いられるプラスチックに対して溶解性のある溶媒を加えて懸濁液を調製する工程

B工程：A工程で調製された発光物質と溶媒との懸濁液と、光透過性を有するプラスチックとを接触させると共に、溶媒との接触時間が3～60秒の範囲になるように溶媒を急速に気化させる工程

を含む、前記発光物質が前記プラスチックの表面に固定された酸素濃度測定用センサーの製造方法。

10

【請求項2】

前記プラスチックが板、膜又は粒体である請求項1記載の酸素濃度測定用センサーの製造方法。

【請求項3】

前記B工程において、前記懸濁液と前記プラスチックとを接触させると共に前記溶媒を急速に気化させるに際し、あらかじめ前記プラスチックを加熱手段により予熱しておく請求項1又は2記載の酸素濃度測定用センサーの製造方法。

【請求項4】

C工程：前記B工程で製造された酸素濃度測定用センサーを所定形体に成形する工程

20

を付加してなる請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の酸素濃度測定用センサーの製造方法。

【請求項 5】

前記プラスチックがポリカーボネート、ポリスチレン、アクリル樹脂又はポリ塩化ビニルである請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の酸素濃度測定用センサーの製造方法。

【請求項 6】

前記溶媒がアセトン、ベンゼン、キシレン、酢酸エチル又はテトラヒドロフランである請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の酸素濃度測定用センサーの製造方法。

【請求項 7】

前記発光物質が金属錯体である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の酸素濃度測定用センサーの製造方法。 10

【請求項 8】

前記金属錯体が金属を保有するポルフィリンである請求項 7 記載の酸素濃度測定用センサーの製造方法。

【請求項 9】

前記金属錯体が白金ポルフィリンである請求項 8 記載の酸素濃度測定用センサーの製造方法。

【請求項 10】

前記金属錯体が白金(II)-テトラ(ペンタフルオロフェニル)ポルフィリンである請求項 9 記載の酸素濃度測定用センサーの製造方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素濃度測定用センサー、特に、発色物質を用いる光学的酸素濃度測定用センサーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

気体や液体の被検査物中の酸素濃度を測定する方法の一つとして、例えば、特定の波長により励起して蛍光(燐光を含む)を発光する発光物質(例えば、金属錯体)を用い、その発光の減衰時間から光学的に酸素濃度を測定する方法等が採用されている。このような方法に用いられる酸素濃度測定用センサーは、粉体の発色物質が塊の状態ではセンサーとして機能し難いこと等から、従来、発光物質と酸素浸透性(透過性)のポリマーと溶媒とでセンサーカクテルを調製し、次いで、溶媒を気化させて、発色物質の微細な紛体をポリマー中に適度に分散させた状態にして作製されている(例えば、特許文献1参照)。 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2002-236118号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】 40

【0004】

しかしながら、このような方法により得られた酸素濃度測定用センサーは、発光物質の微細な紛体がポリマーの内部に完全に埋没していることから、発光物質と酸素とはポリマーを介して接触することになり、その結果、応答時間が長くなる等して、必ずしも満足すべきものではない。

【0005】

本発明は、このような従来技術が有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、応答時間が短くて優れた光学的酸素濃度測定用センサー(以下単に「酸素センサー」という。)の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】 50

【 0 0 0 6 】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、発色物質をプラスチックの表面に固定することに思い至り、更に検討した結果、先ず、光透過性を有するプラスチックに対して溶解性のある溶媒と発色物質との懸濁液を調製し、次いで、この懸濁液と前記プラスチックとを接触させると共に、溶媒を急速に気化させることによって、僅かに溶解したプラスチックの接着力で、発光物質がプラスチックの表面に、しかも塊状態ではなくて適度に分散した状態で固定されること、そして、こうして得られた酸素センサーの応答時間は短いこと等の新知見を得、これらの知見に基づき本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、これらに限定されるものではないが、以下の発明を包含する。 10

(1) ルミネセンス (発光) の強度及び寿命が酸素により減衰する発光物質とプラスチックとを含む酸素センサーの製造方法であって、

A 工程：発光物質に、次工程 B で用いられるプラスチックに対して溶解性のある溶媒を加えて懸濁液を調製する工程

B 工程：A 工程で調製された発光物質と溶媒との懸濁液と、光透過性を有するプラスチックとを接触させると共に、溶媒との接触時間が 3 ~ 6 0 秒の範囲になるように溶媒を急速に気化させる工程

を含む、前記発光物質が前記プラスチックに固定された酸素センサーの製造方法。

【 0 0 0 8 】

(2) 前記プラスチックが板、膜又は粒体である (1) に記載の酸素センサーの製造方法。 20

【 0 0 0 9 】

(3) 前記 B 工程において、前記懸濁液と前記プラスチックとを接触させると共に前記溶媒を急速に気化させるに際し、あらかじめ前記プラスチックを加熱手段により予熱しておく (1) 又は (2) に記載の酸素濃度測定用センサーの製造方法。

【 0 0 1 0 】

(4) C 工程：前記 B 工程で製造された酸素センサーを所定形体に成形する工程を付加してなる (1) ~ (3) のいずれかに記載の酸素センサーの製造方法。

【 0 0 1 1 】

(5) 前記プラスチックがポリカーボネート、ポリスチレン、アクリル樹脂又はポリ塩化ビニルである (1) ~ (4) のいずれかに記載の酸素センサーの製造方法。 30

【 0 0 1 2 】

(6) 前記溶媒がアセトン、ベンゼン、キシレン、酢酸エチル又はテトラヒドロフランである (1) ~ (5) のいずれかに記載の酸素センサーの製造方法。

【 0 0 1 3 】

(7) 前記発光物質が金属錯体である (1) ~ (6) のいずれかに記載の酸素センサーの製造方法。

【 0 0 1 4 】

(8) 前記金属錯体が金属を保有するポルフィリンである (7) に記載の酸素センサーの製造方法。 40

【 0 0 1 5 】

(9) 前記金属錯体が白金ポルフィリンである (8) に記載の酸素センサーの製造方法。

【 0 0 1 6 】

(1 0) 前記金属錯体が白金 (I I) - テトラ (ペンタフルオロフェニル) ポルフィリンである (9) に記載の酸素センサーの製造方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 8 】

本発明によれば、光透過性を有するプラスチックに対して溶解性のある溶媒を介してプラスチックと発色物質とを接触させると共に、この溶媒を急速に気化させることにより、 50

僅かに溶解したプラスチックの接着力で、発光物質がプラスチックの表面に、しかも塊状態ではなくて適度な分散状態で固定されるようにしたため、発色物質がセンサーとして機能し、且つ、応答時間が短くて優れた酸素センサーを製造する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】実施例1の本発明の方法により製造された酸素センサーのプラスチック（ポリカーボネート）板の上面から撮影された光学顕微鏡写真（カラー写真）の白黒コピーであり、プラスチックの表面に発色物質が固定された状態等を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明について詳細に説明する。

先ず、本発明の酸素センサーは、被検査物が気体又は液体のいずれでも用いることができ、前者の例としては、環境空間、反応器内等の気体中の酸素濃度測定、後者の例としては、微生物や細胞等の培養液、環境水、工場排水等の溶存酸素濃度測定が挙げられる。

【0021】

本発明における酸素センサーは、ルミネセンス（発光）の強度及び寿命が酸素により減衰する発光物質と光透過性（透明性）を有するプラスチック（ポリマー）を含む、光学的に酸素濃度を測定するセンサーであり、その構成成分の発光物質及びプラスチックについては、それぞれ公知のものが有効に用いられる。

【0022】

本発明の酸素センサーの製造方法において、最も特徴とする点は、上記プラスチックに対して溶解性のある溶媒を介してプラスチックと発色物質とを接触させると共に、この溶媒を急速に気化させて両者の接触時間を極短時間とすることにある。このことによって、僅かに溶解したプラスチックの接着力で、発光物質の微細な紛体がプラスチックの内部に埋没することなく、プラスチックの表面に、しかも塊状態ではなくて適度な分散状態で固定される。その結果、発色物質がセンサーとして機能し、且つ、発色物質と酸素とが直接接触することから、応答時間の大幅な短縮に繋がるのである。

【0023】

本発明に用いられる発光物質については、上記のごとく、ルミネセンス（発光）の強度及び寿命が酸素により減衰する公知のものである（例えば、特開2007-232716号公報等参照）が、具体的には、光で励起して燐光を発光する発光物質（燐光物質）であり、そして、励起状態において酸素と反応して燐光が減衰する性質を有するものである。

なお、ここでいう「燐光」とは、広義の「蛍光」に含まれることから、「燐光」及び「燐光物質」はそれぞれ「蛍光」、「蛍光物質」ということもできる。

【0024】

そして、上記発光物質としては、光化学酸素センサーとして知られているものが特に制限なく有効に用いられる。この発光物質は、通常、例えば、粒径がナノマイクロメートル（ $n\mu m$ ）のオーダー等の微細な紛体である。

発光物質（燐光物質）の具体例としては、金属錯体、例えば、ルテニウム、パラジウム、オスミウム、レニウム、イリジウム、白金、亜鉛等の金属を保有するポルフィリン系化合物、フェナントロリン系化合物、フタロシアニン等の金属錯体等が挙げられるが、金属を保有するポルフィリン系化合物が好適であり、中でも白金とポルフィリン系化合物との金属錯体が特に好適である。

【0025】

金属錯体におけるポルフィリン系化合物としては、例えば、ポルフィリン、テトラベンゾポルフィリン、テトラナフトポルフィリン、テトラアントラポルフィリン、テトラニトロテトラベンゾポルフィリン、オクタエチルポルフィリン、テトラキスペンタフルオロフェニルポルフィリン、ピケットフェンスポルフィリン等を挙げることができ、中でも白金（II）-テトラ（ペンタフルオロフェニル）ポルフィリンが好ましい。

10

20

30

40

50

また、金属錯体におけるフェナントロリン系化合物としては、例えば、1,10-フェナントロリン、4,7-ジフェニル-1,7-フェナントロリン、5-クロロ-1,10-フェナントロリン等が挙げられる。

【0026】

本発明において用いられるプラスチック（ポリマー）としては、光透過性（透明性）を有するものであればよく、特に制限されないが、例えば、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル等が好適であり、中でもポリカーボネート、ポリスチレンが特に好適である。

また、本発明の酸素センサーを微生物や細胞等の無菌的培養における培養液中の溶存酸素濃度を測定するために用いる場合には、培養槽全体あるいは培養槽内の加熱滅菌処理（例えば、オートクレーブ処理条件の121、20分等）を要することから、プラスチックとしては耐熱性を有するものを用いるのが好ましく、この観点からポリカーボネート等が好適例として挙げられる。

10

【0027】

本発明において、上記プラスチックは、板（厚さが、例えば、0.3～3mm等）、膜（厚さが、例えば、0.1～0.5mm等のフィルム）、又は粒体として用いることができる。

プラスチックの粒体については、粒径30～200μmを含む粒体が好適に用いられ、粒径50～100μmを含む粒体が特に好適に用いられるが、勿論粒径30μm未満等の粒径のものを含んでいてもよい。

20

なお、上記プラスチックの粒体は、適宜の方法により得られるが、例えば、プラスチックのチップを適宜の粉碎手段（例示：乳鉢、自動乳鉢器）により、粉碎し、篩別して得ることができる。

【0028】

本発明で使用される溶媒は、前記プラスチックに対して溶解性のあるものであればよく、特に制限されないが、後記するB工程において、発色物質と溶媒との懸濁液と、プラスチックとの接触物から溶媒を急速に気化させて除去する必要があることから、その沸点が100以下のものを用いるのが効果的である。

その好ましい例として、アセトン、ベンゼン、キシレン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン（THF）等の有機溶媒を挙げることができ、アセトンが特に好ましい。

30

【0029】

次に、各工程について説明する。

A工程

微細な紛体（微粉末）である上記発光物質に、後記するB工程で用いられるプラスチックに対して溶解性のある上記溶媒を加えて攪拌することにより、発色物質は溶媒に溶解することなく、発光物質と溶媒との懸濁液が調製される。

この際の発光物質に対する溶媒の添加量は、特に制限されないが、例えば、発色物質10mgに対して5～20ml等である。

【0030】

B工程

40

A工程で調製された発色物質と溶媒との懸濁液と、光透過性を有するプラスチックとを接触させると共に、この溶媒を急速に気化させて除去することにより、発光物質がプラスチックに固定される。

本発明において、この懸濁液の溶媒とプラスチックとの接触時間を短時間にすること、すなわち、上記のごとく、接触時間の範囲を3～60秒、好ましくは5～30秒とし、溶媒を急速に気化させることによって、溶媒との接触面で僅かに溶解したプラスチックの接着力で発色物質がプラスチックに固定されるのである。

【0031】

このようにすることによって、発色物質が、従来のごとく、プラスチック内に深く埋没することがなく、プラスチックの表面上に、しかも適度な分散状態で固定される。

50

なお、溶媒とプラスチックとの接触時間が上記範囲より短いときには、発色物質のプラスチックへの固定が不十分で発色物質が脱落したり、また、長いときには、プラスチックの溶解が過度になって、溶媒の除去後には結果として発色物質がプラスチック内に埋没したりして、不適である。

【0032】

発色物質と溶媒との懸濁液と、プラスチックとの接触の態様及びそれに対応する溶媒の急速な気化（除去）方法について、以下に例示する。

なお、上記懸濁液と上記プラスチックとを接触させると共にその溶媒を急速に気化させるに際し、下記のごとく、あらかじめこのプラスチックを適宜の加熱手段により、例えば、溶媒の沸点近傍の温度等に予熱しておくことが、溶媒の急速な気化にとって有効であり、好ましい。

10

1 プラスチックの板又は膜（フィルム）の表面に上記懸濁液を塗布又は滴下して接触させる態様：

なお、プラスチックはあらかじめ酸素センサーとしての所定（所望）の形体に成形しておくこともできる。

【0033】

（1）例えば、プラスチックをあらかじめ加熱手段により加熱して溶媒の沸点近傍の温度等に予熱しておき、その上面に懸濁液を素早く塗布又は滴下し、加熱空気（ブロー等）を送って溶媒を急速に気化させる方法等が挙げられる。

具体例：プラスチックとしてポリカーボネートを、溶媒としてアセトンを用いた場合、約60 に加熱したホットプレート（加熱手段）上にポリカーボネートの平板（厚さ例示：0.5mm）を載せて予熱しておき、その上面に懸濁液を滴下後、直ちに熱風を送ってアセトンを急速に気化させる。

20

なお、このときのポリカーボネートへの懸濁液の滴下量は、例えば、 $10 \sim 30 \mu\text{l} / \text{cm}^2$ 等である。

（2）例えば、プラスチックをあらかじめ密閉可能で、適宜の温度に加熱した雰囲気中に置き、その上面に懸濁液を素早く塗布又は滴下した後、密閉して適宜の真空度になるように吸引し溶媒を急速に気化（留去）させる方法等を挙げることができる。

【0034】

2 プラスチックの粒体と上記懸濁液とを混合して接触させる態様：

30

例えば、ロータリーエバポレーターの専用試験管にプラスチックの粒体を入れ、回転させながら、あらかじめ適宜の加熱手段（ブロー等）により予熱しておき、次いで懸濁液を入れ、更に外部より加熱しながら、且つ、回転させながら常圧又は真空下で溶媒を急速に気化させる方法等が挙げられる。

なお、このときのプラスチックに対する懸濁液の添加量は、例えば、プラスチック1gに対して2～5ml等である。

【0035】

このようにして、発光物質と溶媒との懸濁液と、プラスチックとの接触物から、溶媒を急速、短時間に気化させて除去することにより、発光物質が板、膜又は粒体のプラスチックの表面に、しかも適度に分散した状態で固定された酸素センサーを製造することができる。

40

そして、あらかじめ所定形状に成形されたプラスチックや粒体のプラスチックを用いた場合等では、この製造された酸素センサーはそのまま酸素センサーとして使用に供することができる。

【0036】

C工程

本発明においては、必要により、C工程として、B工程で製造された酸素センサーを所定（所望）形体に成形する工程を付加することもできる。その例を次に示す。

（1）パッチ（小片）型成形：例えば、プラスチックとして板又は膜を用いた場合には、B工程で製造されたものを適宜の手段により円形状等のパッチ型（例示：直径5mm

50

の円形状パッチ)にポンチ等で打ち抜いたり等して成形することができる。

【0037】

(2) 粒状の酸素センサーの接着成形：例えば、透明な板状の支持体の上面に透明な接着剤（例えば、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等の合成樹脂系接着剤）を塗布し、その上面にB工程で製造された粒状の酸素センサーを分散状態で載せて接着固定したり等して、成形することができる。

【0038】

(3) 粒状の酸素センサーの溶着成形：例えば、B工程で製造された粒状の酸素センサーを適宜の加圧・加熱手段で加圧・加熱したり等して溶着させ、成形することができる。

具体例：透明な板状の支持体（例示：ポリカーボネート板）の上面に粒状の酸素センサーを適宜量載せ、この支持体の下方及び/又は粒状の酸素センサーの上方に設けた加熱手段（例示：下方 加熱板、上方 加熱コテ、加熱温度 235～240、加圧・加熱時間 10秒）で上下方向に適宜の圧力で加圧しながら、加熱・加圧して溶着させることにより、粒状の酸素センサーを扁平に成形することができる。

【0039】

次に、このようにして得られた酸素センサーの使用態様について例示する。

A プラスチックの板又は膜の上面に発色物質が固定された酸素センサーの場合（プラスチックをあらかじめ酸素センサーとしての形状に成形する態様及びC工程を付加して成形する態様を含む。）：

被検査物を収容する容器や被検査物が流れる流通管等の透明部の内壁（酸素センサーの配置位置）に、酸素センサーの発光物質が内側方向にプラスチックが外側方向（内壁方向）になるようにしてプラスチック面を透明な接着剤（例えば、シリコン樹脂、ウレタン樹脂）等で固定し、そして、透明部の外側から透明部を介して光計測し、酸素濃度を測定する。

【0040】

B プラスチックの粒体の表面に発色物質が固定された粒状の酸素センサーの場合：

(1) 被検査物を収容する容器や流通管等の透明部の内壁に塗布した透明な接着剤の上面に、粒状の酸素センサーの適宜量を分散状態で載せて固定し、同様にして透明部の外側から透明部を介して光計測して、酸素濃度を測定する。

(2) 光ファイバーの先端に直接、又は光ファイバーの先端に液蜜に被せた透明なキャップの先端面に、上記の透明な接着剤で粒状の酸素センサーの適宜量を分散状態で接着、固定し、この光ファイバーの先端を被検査物中に位置させて光計測し、酸素濃度を測定する。

なお、光ファイバーの先端に被せた上記キャップは使い捨てができるという利便性がある。

【0041】

C 粒状の酸素センサーに上記C工程を付加して得られた酸素センサー、例えば、透明な板状の支持体の上面に粒状の酸素センサーを載せて固定された酸素センサー（上記C工程(2)の例示）等の場合：

上記Aに記載したと同様にして使用することができる。

【0042】

上記したような酸素センサーを用いて光学的に酸素濃度を測定する方法自体は、公知の方法であり、その一例を以下に示す。

公知の受発光・酸素濃度測定器を用いて、容器等の透明部の内面に固定された酸素センサーに対して、該透明部の外面に略接するように位置させた光ファイバーの先端から、例えば、波長400～600nm等の光が、適宜の照射時間、例えば、500ミリ秒（ms）～1秒（sec）等と適宜の照射間隔、例えば、500ミリ秒（ms）～60秒（sec）等で間歇的に照射される。この光の照射によって励起された酸素センサーの発光物質からの発光が該光ファイバーの先端で照射のない時間帯（照射と次の照

10

20

30

40

50

射のの合間)に受光されて光強度(位相角)が間歇的に計測される。すなわち、光の照射と受光が交互に繰り返される。

このとき、酸素の存在により発光強度が低下することから、受光された光強度の計測値と、別にあらかじめ作成された既知酸素濃度の検量線とから、酸素濃度が算出され、測定されることになる。

上記受発光・酸素測定器としては、公知のもの、例えば、F i b o x 3 (独 国 プレゼンス (P r e s e n s) 社製商品名) 等が有効に使用される。

【0043】

上記のごとくして製造された酸素センサーの性能を示す応答速度は、測定セル(容器)内の酸素濃度0%(空気を窒素ガスで完全置換)及び酸素濃度21%(空気100%)の2点で測定されるが、95%で30~60秒と速く、優れたものである。

【0044】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【実施例1】

【0045】

(実施例1) パッチ型酸素センサーの製造

A工程

発色物質(燐光物質)のPtT975(米国 フロンティア サイエンティフィック (Frontier Scientific) 社製商品名、白金(II)-テトラ(ペンタフルオロフェニル)ポルフィリン (Pt (II) m e s o - T e t r a (p e n t a f l u o r o p h e n y l) p o r p h i n e) 6 m g に有機溶媒のアセトン5mlを加え、攪拌して懸濁液を調製した。

B工程

次いで、あらかじめ、透明なポリカーボネート(PC)の厚さ0.5mmの板をポンチで切り抜いて作製した直径5mmのパッチを60 に加熱(アセトンの沸点:56.5)したホットプレート(加熱手段)上に載せて予熱しておき、続いてそのパッチの上面に上記懸濁液をマイクロシリンジで4µl滴下すると同時に熱風を送ってアセトンを滴下後5秒間で急速に気化させ、発色物質がPC板の上面の表面に固定されたパッチ型酸素センサーを製造した。

【0046】

この酸素センサーのPC板側を透明容器の接液部の内面に透明接着剤のシリコン樹脂で接着、固定した。この容器に被検査物の培養液を入れ、酸素センサーに対して透明壁を介して容器の外面に接すようにして位置させた受発光・酸素濃度測定器F i b o x 3 (独 国 プレゼンス (P r e s e n s) 社製商品名)の光ファイバーの先端から光(例示:500nm、LED)が間歇的に照射され(例示:照射時間 800ms ec .、照射間隔 2 s e c .)、また、その照射の合間に励起された発光がフォトダイオードで受光されて発光強度(位相角)が計測され、酸素濃度が連続的に測定された。

なお、このときの酸素濃度の検量線は、酸素濃度0%、4.2%、10.5%、16.8%及び21%の5点で作成された。

また、この酸素センサーの応答速度は、95%で60秒と優れたものであった。

【0047】

このようにして製造された酸素センサーは、発色物質がPC板の内部に埋没することなく、溶媒で僅かに溶解したPCの接着剤によりPC板の表面に、しかも塊ではなくて適度な分散状態で固定されていることから、従来のごとく、プラスチックと発色物質と有機溶媒のカクテルから得られる、発色物質がプラスチック内に完全に埋没している酸素センサーとは、その応答速度において大きな差があり、優れたものである。

また、図1は、上記のごとくして製造された本発明の酸素センサーのPC板の上面から

10

20

30

40

50

撮影された光学顕微鏡写真（カラー写真）の白黒コピー（写真）であるが、同図から無数の略小球状に見える発光物質（その一部を符号Pで示す。）がPC板上面の表面に、しかも塊状態ではなくて適度な（良好な）分散状態で固定されていることが分かる。

なお、添付はしていないそのカラー写真では、発光物質はピンク色を呈し、図1の白黒写真よりもPC板の表面での発光物質の固定及び分散状態がより鮮明に見て取れる。

【実施例2】

【0048】

粒状の酸素センサーの製造及びその酸素センサーの成形
ポリカーボネート（PC）の粉末化

透明なPCのチップ8gを自動乳鉢器に採り、300rpmで5.5時間粉碎を続け、10
次いで、乳鉢内等に付着したPC粒体を集め、PC粒体を得た。

続いて、ステンレス金網の200メッシュ（目開き 75 μ m）の篩通過の粒体を採取し、不通過の粒体は上記乳鉢器に戻して更に300rpmで1時間粉碎し、同様にして200メッシュ篩通過の粒体を採取した。

【0049】

A工程

実施例1に記載したと同様の発色物質PtT975の5.6mgにアセトン5mlを加え、攪拌して懸濁液を調製した。

B工程

ロータリーエバポレーターの専用試験管に上記のごとくして得たPCの粒体260mg20
を入れ、あらかじめ、回転させながらブローアの熱風によりPCを60 $^{\circ}$ Cに予熱しておく、次いで、該試験管にA工程で調製された懸濁液を回転させつつ手早く入れ、直ちに試験管外からブローアの熱風で試験管内の温度が約70 $^{\circ}$ Cになるように加熱して接触時間10秒でアセトンを急速に気化させ、発色物質がPCの粒体の表面に、しかも適度の分散状態で付着、固定された粒状の酸素センサーを製造した。

C工程

上記B工程で製造された粒状の酸素センサーを透明なシリコン樹脂系接着剤でPC板の上面に分散状態で載せて接着、固定させ、接着成形の酸素センサーとした。この酸素センサーの応答速度は、95%で60秒と良好であった。

【実施例3】

【0050】

プラスチックとして厚さ0.5mmのポリスチレン板を用いること、有機溶媒としてベンゼンを用いること、ホットプレートの加熱温度を85 $^{\circ}$ C（ベンゼンの沸点：80.1 $^{\circ}$ C）にすること、及び懸濁液の滴下後5秒で急速に気化させること以外は、実施例1に記載したと同様にして発色物質がポリスチレン板上面の表面に、しかも分散状態で固定されたパッチ型酸素センサーを製造した。

この酸素センサーの応答速度は、95%で60秒と優れたものであった。

【符号の説明】

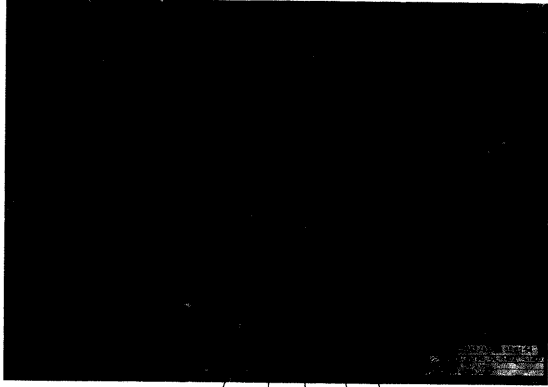
【0051】

P 発光物質

30

40

【 1】



P P P P P

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2010-535331(JP,A)
特開2008-014896(JP,A)
特開2002-168783(JP,A)
特開2003-149152(JP,A)
特表昭63-500537(JP,A)
特開昭56-007058(JP,A)
特開昭62-195550(JP,A)
特開2012-242391(JP,A)
特開2007-064712(JP,A)
国際公開第2010/061536(WO,A1)
特表2008-536140(JP,A)
国際公開第2011/159291(WO,A1)
特開2002-236118(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- G01N 21/75 - 21/83
G01N 31/00 - 31/22