(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 964334 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 964334

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C09D 4/06
C08F291/00
G01N 31/22

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **27.04.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **28.10.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.11.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **27.04.1995 PCT/IB1995/000301**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

02.05.1994 CH 1360/94 11.04.1995 CH 1068/95

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Novartis AG, Schwarzwaldallee 215, 4058 BASEL, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Barnard, Steven, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • Rouilly, Marizel, Switzerland, SVEITSI, (CH)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Polymeroitava koostumus ja sen käyttö
Polymeriserbar komposition och dess användning

Polymeroitava koostumus ja sen käyttö

Tämä keksintö koskee koostumusta, joka sisältää (a) ainakin yhden olefiinisen monomeerin (A), (b) olefiinisen monomeerin polymeerin, (c) indikaattorivärin, jonka perusrakenteeseen on kovalenttisesti sitoutunut olefiininen polymeroitava ryhmä suoraan tai siltaryhmän välityksellä, (d) ainakin yhden ainakin diolefiinisen silloitusaineen, ja (e) ainakin yhden polymeraation initiaattorin, tästä koostumuksesta muodostettuja polymeerejä, polymeerillä pinnoitettua materiaalia ja näiden käyttöä.

WO-julkaisussa 88/05533 kuvataan anturikalvoja, jotka voivat olla vinyylisubstituoitujen indikaattorivärien ja akryyliamidien tai metakryyliamidien sekapolymeraatteja. Sekapolymeraatit valmistetaan suoraan optiselle kantajamateriaalille, esimerkiksi lasikuidulle, esimerkiksi kastamalla lasikuitu monomeerien seokseen, poistamalla lasikuitu ja sitten polymeroimalla kerros. Lasikuidun pinta funktionalisoidaan edeltäkäsin akryyliamideilla, siten että polymeeri sitoutuu samalla tavalla kovalenttisesti sen pintaan. Saadaan kalvoja, joiden pintaan on immobilisoitu indikaattoriväri, ja joista on käytännöllisesti katsoen mahdotonta pestä polymeerisidottu väri pois. Kuvattujen kalvojen haittapuolena on erityisesti se, että niiden kerrospaksuudet riippuvat valitusta koostumuksesta ja/tai sen viskositeetista, eikä niitä voida säädellä täsmällisellä tavalla, millä on suora vaikutus vasteaikoihin ja herkkyyteen. Käyttökelpoisia kalvoja saadaan siten vain sattumalta riippuen valittujen monomeerien konsistenssista.

WO-julkaisussa 93/07483 kuvataan antureita, joissa indikaattoriväri on kovalenttisesti sitoutunut hydrofiiliseen polymeerikalvoon, jotta se ei peseytyisi pois käytön aikana. Immobilisointi suoritetaan käsittelemällä kalvo liuotetulla indikaattorivärillä, joka sisältää funktionaalisia ryhmiä, jotka pystyvät reagoimaan polymeerikal-

von funktionaalisten ryhmien kanssa. Edelleen membraaniin voidaan käyttää vain tiettyjä esivalmistettuja polymeerejä, joiden mekaanisia ja fysikaalisia ominaisuuksia ei voida selektiivisesti sopeuttaa ajateltuun käyttöön. Valmistusmenetelmään liittyy se, että tuotteen laatu vaihtelee voimakkaasti (esimerkiksi indikaattorivärin pitoisuus), mikä tekee jatkuvan tuotannon ja soveltamisen standardijärjestelmiin vaikeaksi tai mahdottomaksi.

Artikkelissa Analytica Chimica Acta, **276** (1993), 347-352 kuvataan sähkökemiallinen anturi, jonka mittauselektrodin pinnalla on ioniherkkä kalvo, joka koostuu metakrylaattipolymeeristä, joka on saatu polyvinyylipyrrolidonin läsnäollessa. Optisten ionien anturin ominaisuuksista ei ole mitään mainintaa, eikä tätä mittausmenetelmää varten tarvita immobilisointia indikaattorivärillä, eikä tällaista kuvata.

Nyt on yllättäen havaittu, että hydrofiilisten olefiinisten monomeerien (A) polymeerit, jotka sisältävät saman monomeerin (A) tai (A):sta poikkeavan (-ien) hydrofiilis(t)en monomeeri(e)n (B) homo- tai kopolymeerejä ja olefiinisesti substituoidun indikaattorivärin, sopivat erinomaisen hyvin kalvoiksi optisiin antureihin ionien tai kaasujen, esimerkiksi hapen tai hiilidioksidin määrittämiseksi. Kalvoilla on erinomainen mekaaninen lujuus ja indikaattoriväri on kovalenttisesti sitoutunut polymeerin runkoon eikä sitä sen vuoksi voida pestä pois mittausliuoksella, mikä täysin takaa pitkän käyttöiän. Membraaneilla on niille välttämätön optinen läpinäkyvyys, mikä on seurausta odottamattomasta homogeenisesta konsistenssista. Haluttu hydrofiilisyyden määrä voidaan säätää täsmällisellä tavalla siten, että erityisesti optista pH-mittausta varten pH-mittausalue voidaan määrätä ennalta valitsemalla hydrofiiliset monomeerit ja polymeerit ja niiden määrä. Toinen suuri etu on se, että kantajamateriaalien pinnoittamiseen voidaan käyttää taloudellisia tuo-

tantomenetelmiä, esimerkiksi keskipakovalumenetelmiä, koska polymeroitavan koostumuksen viskositeetti voidaan säätää ja soveltaa halutulla tavalla prosessiteknologiaan valitsemalla hydrofiilinen polymeeri ja sen määrä. Lisäksi on mahdollista käyttää massatuotantoon ekologisesti edullisia tuotantomenetelmiä, koska voidaan käyttää vesipitoisia pinnoitusliuoksia ja polymerointi voidaan suorittaa suoraan kantajamateriaalin pinnalla. Siten saavutetaan tuotteiden erittäin suuri tasalaatuisuus, erityisesti kerrospaksuuden suhteen, jopa hyvin ohuiden kerrosten ollessa kyseessä, siten että vakiokalibrointi tavallisesti riittää, eikä lisäkalibrointia tarvita, jos anturit on vaihdettava. Edelleen on mahdollista tuottaa hyvin ohuita mutta samalla tasaisia kerroksia. Polymeroitavilla koostumuksilla on riittävä säilytysstabiilisuus ja ne voidaan markkinoida sellaisenaan. Koostumuksista saatavat polymeraatit muodostavat yllättäen verkon, jossa monomeerien (A) polymeerimolekyylit ovat uppoutuneet verkkoon, tai ne oikeastaan lävistävät verkon. On yllättävää, että eriytymistä ei havaita, mutta että päinvastoin polymeerimolekyylit ovat tasaisesti jakautuneet, siten että polymeraatti on homogeenista materiaalia.

Keksintö koskee koostumusta, joka sisältää
(a) ainakin yhden olefiinisen monomeerin (A),
(b) ainakin yhden olefiinisen monomeerin ainakin yhden polymeerin,
(c) indikaattorivärin, jonka perusrakenteeseen olefiinisen polymeroitava ryhmä on kovalenttisesti sitoutunut suoraan tai siltaryhmän kautta,
(d) ainakin yhden ainakin diolefiinisen silloitusaineen, ja
(e) tehokkaan määrän polymeraation initiaattoria.

Kalvon halutut ominaisuuden voivat vaihdella ja ne voidaan säätää laajalle alueelle monomeerien (A) ja komponentin (b) polymeerien ja niiden yhdistelmien valinnalla.

Hydrofiiliset kalvot ovat yleensä suositeltavia ionien optiseen detektioon tai vesipitoisessa alustassa tapahtuvaan pH-mittaukseen. Hydrofiilinen luonne voidaan säätää hydrofiilisten monomeerien (A) valinnalla ja määrällä, mahdollisesti sekoittamalla niitä hydrofobisten monomeerien kanssa, ja näiden määräsuhteilla, ja komponentin (b) polymeerin valinnalla ja määrällä ja sen hydrofiilisyydellä, joka määräytyy hydrofiilisten ja/tai hydrofobisten monomeerien määrän perusteella. Kaasujen optisessa detektiossa väliaineissa, jotka voivat olla nestemäisiä, esimerkiksi veri, etusija annetaan yleensä hydrofobisille kalvoille, jotka voidaan saada ja säätää kuten yllä on esitetty, mutta käyttämällä hydrofobisia monomeereja (A) ja komponentin (b) polymeereja. Hydrofiilisiä ja hydrofobisia monomeereja ja polymeereja voidaan vastaavasti yhdistää halutulla tavalla muihin hydrofiilisiin ja/tai hydrofobisiin monomeereihin ja polymeereihin haluttujen ominaisuuksien saavuttamiseksi.

"Hydrofiilinen" voi osoittaa ainakin 1 paino-%:n vesiliukoisuutta, edullisesti ainakin 10 paino-%:n, erityisesti ainakin 20 paino-%:n, erityisemmin ainakin 40 paino-%:n ja aivan erityisesti ainakin 50 paino-%:n vesiliukoisuutta, jolloin prosenttisuudet on laskettu liuoksesta.

Komponentin (b) polymeeri voi sisältää ainakin yhden monomeerin (A) kanssa identtisen monomeerin, ainakin yhden monomeerin (B), joka on erilainen kuin (A), tai sellaisten monomeerien seoksen. Edullisessa muodossa komponentin (b) polymeeri koostuu pääasiassa, ja erityisesti pelkästään, monomeerista (A).

Hydrofiilisiä olefiinisia monomeereja (A) ja/tai (B) voi olla läsnä 5-95 paino-%, edullisesti 10-90 paino-%, erityisesti 10-80 paino-%, ja erityisemmin 20-70 paino-%, koostumuksesta laskettuna. Sama koskee hydrofobisia mono-

meereja tai hydrofobisten ja hydrofiilisten monomeerien seoksia.

Hydrofiilisiä komponentin b) homo- tai kopolymeereja voi olla läsnä 95-5 paino-%, edullisesti 90-10 paino-%, erityisesti 90-20 paino-% ja erityisemmin 80-30 paino-%, koostumuksesta laskettuna. Sama koskee hydrofobisia polymeerejä tai hydrofobisten ja hydrofiilisten monomeerien seoksista koostuvia polymeerejä.

Indikaattoriväriä voi olla läsnä 0,01 - 10 paino-%, edullisesti 0,1 - 5 paino-% ja erityisesti 0,5 - 3 paino-%.

Polymeraation initiaattoria voi olla läsnä 0,1 - 20 paino-%, edullisesti 0,5 - 10 paino-% ja erityisesti 1 - 8 paino-%.

Keksinnön mukainen koostumus sisältää silloitusainetta, esimerkiksi 0,1 - 30 paino-%, edullisesti 0,5 - 20 paino-%, erityisesti 0,5 - 10 paino-% ja erityisemmin 0,5 - 5 paino-%.

Prosenttiosuudet muodostavat aina yhteenlaskettuina 100%.

Monomeerit (A) ja (B) valitaan edullisesti sellaisista olefiineista, jotka on substituoitu ainakin yhdellä hydrofiilisellä ryhmällä. Hydrofiilinen (-set) ryhmä(t) valitaan erityisesti esimerkiksi seuraavista: pyrrolidinyyli, amino, primaarinen amino, sekundäärinen amino, vastaavat ammoniumryhmät ja hydroksi, joista kukin on sitoutunut suoraan tai siltaryhmän välityksellä olefiiniryhmään. Siltaryhmät voivat olla -C(O)-, -C(O)-O-alkyleeni-, -C(O)-NH-alkyleeni-,-C(O)-O-(C_2-C_6-alkyleeni-O)$_{1-12}$-C_2-C_6-alkyleeni-, -C(O)-NH-(C_2-C_6-alkyleeni-O)$_{1-12}$-C_2-C_6-alkyleeni- tai -O-alkyleeni-. Happamat hydrofiiliset ryhmät, esimerkiksi -C(O)OH, voivat olla myös läsnä suoloina, esimerkiksi alkalimetalli- tai maa-alkalimetallisuoloina.

Hydrofiiliset monomeerit (A) ja (B) voivat vastata esimerkiksi kaavaa I

$$R_1R_2C=CR_3-Z \qquad (I)$$

jossa kaavassa R_1, R_2 ja R_3 ovat kukin toisistaan riippumatta vety tai hydrofobinen substituentti, ja Z on hydrofiilinen ryhmä.

Hydrofobinen substituentti voi olla esimerkiksi C_1-C_{12}-alkyyli, edullisesti C_1-C_6-alkyyli, C_1-C_{12}-alkoksi, edullisesti C_1-C_6-alkoksi, C_1-C_{12}-haloalkyyli, edullisesti C_1-C_6-haloalkyyli, fenyyli, halofenyyli, esimerkiksi kloorifenyyli, C_1-C_4-alkyylifenyyli, C_1-C_4-alkoksifenyyli, karboksyylihappoesteriryhmä, jossa on yhteensä 2-20 hiiliatomia, -CN, F tai Cl.

Edullisessa muodossa kaavassa I R_1 ja R_2 ovat vetyjä ja R_3 on vety tai metyyli.

Hydrofiilinen ryhmä voi olla esimerkiksi -OH, -O-(C_2-C_{12}-alkyleeni)-OH ja edullisesti -O-(C_2-C_6-alkyleeni)-OH, -C(O)-NH_2, -C(O)-NH-(C_2-C_{12}-alkyleeni)-OH ja edullisesti -C(O)-NH-(C_2-C_6-alkyleeni)-OH, -C(O)-N-(C_2-C_{12}-alkyleeni)$_2$-OH ja edullisesti -C(O)-N-(C_2-C_6-alkyleeni)$_2$-OH, -C(O)-NH-C_1-C_{12}-alkyyli ja edullisesti -C(O)-NH-C_1-C_6-alkyyli, -C(O)-N-(C_1-C_{12}-alkyyli)$_2$ ja edullisesti -C(O)-N-(C_1-C_6-alkyyli)$_2$, pyrrolidinyyli, -C(O)-NH-C_2-C_{12}-alkyleeni-NH_2 ja edullisesti -C(O)-NH-C_1-C_6-alkyleeni-NH_2, -C(O)-NH-C_1-C_{12}-alkyleeni-NH-C_1-C_6-alkyyli ja edullisesti -C(O)-NH-C_2-C_6-alkyleeni-NH-C_1-C_4-alkyyli, -C(O)-NH-C_1-C_{12}-alkyleeni-N-(C_1-C_6-alkyyli)$_2$ ja edullisesti -C(O)-NH-C_2-C_6-alkyleeni-N-(C_1-C_4-alkyyli)$_2$ tai -C(O)-O-(C_2-C_{12}-alkyleeni)-OH ja edullisesti -C(O)-O-(C_2-C_6-alkyleeni)-OH tai -C(O)-O-(C_2-C_6-alkyleeni-O)$_{1-12}$-C_2-C_6-alkyleeni-OH tai -C(O)-NH-(C_2-C_6-alkyleeni-O)$_{1-12}$-C_2-C_6-alkyleeni-OH, joilla on samanlaiset tai erilaiset alkyleeni-O-ryhmät, joita on läsnä edullisesti 1-6, eri-

tyisesti 1-4, ja alkyleeni on edullisesti eteeni, 1,2- tai 1,3-propeeni tai 1,4-buteeni.

Eräitä esimerkkejä monomeereista A ovat vinyylialkoholi, hydroksi-C_2-C_6-alkyylivinyylieetterit, akryyliamidi, metakryyliamidi, metyyliakryyliamidi, metyylimetakryyliamidi, etyyliakryyliamidi, etyylimetakryyliamidi, n- tai isopropyyliakryyliamidi, n- tai isopropyylimetakryyliamidi, n-, iso- tai tert-butyyliakryyliamidi, n-, iso- tai tert-butyylimetakryyliamidi, dimetyyliakryyliamidi, dimetyylimetakryyliamidi, dietyyliakryyliamidi, dietyylimetakryyliamidi, di-n- tai di-isopropyyliakryyliamidi, di-n- tai di-isopropyylimetakryyliamidi, di-n-, di-iso- tai di-tertbutyyliakryyliamidi, di-n-, di-iso- tai di-tertbutyylimetakryyliamidi, pyrrolidoni, hydroksietyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, hydroksi-1,2-propyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, hydroksi-1,3-propyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, hydroksi-1,2-butyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, hydroksi-1,3-butyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, hydroksi-1,4-butyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, hydroksi-1,2-pentyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, hydroksi-1,3-pentyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, hydroksi-1,4-pentyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, hydroksi-1,5-pentyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, hydroksi-1,2-heksyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, hydroksi-1,3-heksyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, hydroksi-1,4-heksyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, hydroksi-1,5-heksyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, hydroksietyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, hydroksi-1,2-propyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, hydroksi-1,3-propyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, hydroksi-1,2-butyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, hydroksi-1,3-butyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, hydroksi-1,4-butyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, hydroksi-1,2-pentyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, hydroksi-1,3-pentyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, hydroksi-1,4-pentyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, hydroksi-1,5-pentyyliakryyliamidi ja -metak-

ryyliamidi, hydroksi-1,2-heksyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, hydroksi-1,3-heksyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, hydroksi-1,4-heksyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, hydroksi-1,5-heksyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, hydroksi-1,6-heksyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, hydroksipolyoksialkyleenivinyylieetterit, hydroksipolyoksialkyleeniakrylaatti tai -metakrylaatti.

Komponentin (b) polymeeri sisältää edullisesti ainakin yhden komponentin (a) kanssa identtisen monomeerin (A) tai monomeerista (A) poikkeavan monomeerin (B), tai näiden monomeerien seoksen. Kun kyseessä on sekapolymeeri, polymeeri sisältää erilaisia monomeereja (A) tai monomeereja (A) ja monomeereja (B). Homopolymeerit koostuvat monomeereista (A) tai monomeereista (B). Edullisessa keksinnön mukaisessa koostumusmuodossa komponentin (b) polymeeri koostuu monomeerista (A), joka on valittu samasta monomeerien (A) ryhmästä, ja on samanlainen tai erilainen, jolloin kyseeseen tulevia ryhmiä ovat esimerkiksi akrylaatit ja/tai metakrylaatit, akryyliamidit ja/tai metakryyliamidit, vinyylialkoholit ja/tai hydroksialkyylivinyylieetterit, pyrrolidoni ja styreeni. Aivan erityisen edullisessa keksinnön mukaisessa koostumusmuodossa komponentin (b) polymeeri koostuu samasta monomeeristä (A) kuin monomeerina (A) käytetty.

Eräitä erityisen edullisia hydrofiilisten monomeerien ja polymeerien yhdistelmiä ovat vinyylipyrrolidoni/pyrrolidoni, akryyliamidi/polyakryyliamidi, akryyliamidi/polymetakryyliamidi, metakryyliamidi/polyakryyliamidi, etyyliakryyliamidi/polyetyyliakryyliamidi, propyyliakryyliamidi/polypropyyliakryyliamidi, tert-butyyliakryyliamidi/poly-tert-butyyliakryyliamidi, tert-butyyliakryyliamidi/polyakryyliamidi, tert-butyyliakryyliamidi/polymetakryyliamidi, hydroksialkyylivinyylieetteri/polyhydroksialkyylivinyylieetteri, hydroksietyylimetakrylaatti/polyhydroksietyylimetakrylaatti, hydroksietyylimetakrylaatti/po-

lyhydroksietyyliakrylaatti, hydroksi-n-propyylimetakrylaatti/polyhydroksi-n-propyylimetakrylaatti, hydroksi-isopropyylimetakrylaatti/polyhydroksi-isopropyylimetakrylaatti, hydroksi-n-butyylimetakrylaatti/polyhydroksi-n-butyylimetakrylaatti, hydroksi-n-pentyylimetakrylaatti/polyhydroksi-n-pentyylimetakrylaatti, hydroksi-n-heksyylimetakrylaatti/polyhydroksi-n-heksyylimetakrylaatti.

Hydrofobiset monomeerit (A) ja (B) voivat vastata esimerkiksi kaavaa III

$$R_6R_7C=CR_8-Y \qquad \text{(III)}$$

jossa kaavassa R_6, R_7 ja R_8 tarkoittavat kukin muista riippumatta vetyä tai hydrofobista substituenttia ja Y on hydrofobinen ryhmä.

Hydrofobisia substituentteja voivat olla esimerkiksi C_1-C_{12}-alkyyli, edullisesti C_1-C_6-alkyyli, C_1-C_{12}-alkoksi, edullisesti C_1-C_6-alkoksi, C_1-C_{12}-haloalkyyli, edullisesti C_1-C_6-haloalkyyli, fenyyli, halofenyyli, esimerkiksi kloorifenyyli, C_1-C_4-alkyylifenyyli, C_1-C_4-alkoksifenyyli, karboksyylihappoesteriryhmä, jossa on yhteensä 2-20 hiiliatomia, -CN, F tai Cl.

Hydrofobinen ryhmä Y voi olla sellainen ryhmä kuin on määritelty R_6:lle ja R_8:lle. Edullisia ryhmiä Y ovat C_1-C_6-alkyyli, C_1-C_6-alkoksi, fenyyli, kloorifenyyli, C_1-C_4-alkyylifenyyli, C_1-C_4-alkoksifenyyli, karboksyylihappoesteriryhmä, jossa on yhteensä 2-10 hiiliatomia, -CN ja Cl.

Edullisessa muodossa kaavassa III R_6 ja R_7 ovat vetyjä ja R_8 on vety tai metyyli.

Eräitä hydrofobisten monomeerien ja polymeerien edullisia yhdistelmiä ovat styreeni/polystyreeni, metyyliakrylaatti/polymetyyliakrylaatti, metyylimetakrylaatti/polymetyy-

limetakrylaatti, vinyylietyylieetteri/polyvinyylietyylieetteri, akrylonitriili/polyakrylonitriili ja akrylonitriili/polystyreeni.

Komponentin (b) polymeerin keskimääräinen molekyylipaino voi olla 1000 - 1000 000 daltonia, edullisesti 10 000 - 500 000 daltonia, määritettynä geelipermeaatiomenetelmän mukaisesti käyttäen tunnetun molekyylipainon omaavia standardipolymeerejä.

Indikaattoriväri on edullisesti fluorofori emissiomuutosten, esimerkiksi fluoresenssin detektoimiseksi.

Indikaattoriväri voi olla kaavan II mukainen väri

$$R_4HC=CR_5-(X)_q-väri \qquad (II)$$

jossa kaavassa R_4 on metyyli ja R_5 on vety, tai R_5 on metyyli ja R_4 on vety, q on 0 tai 1, X on siltaryhmä ja *väri* on indikaattorivärin yksiarvoinen ryhmä.

Edullisessa muodossa R_4 on vety ja R_5 on vety tai metyyli.

Erilaisessa edullisessa muodossa q on 1.

Siltaryhmä X voi olla esimerkiksi -O-, -NH, -NH-C_1-C_4-alkyyli-, -C(O)-O-, -C(O)-NH-, -C(O)-NH-C_1-C_4-alkyyli-, -NH-(CO)-O-, -O-C(O)-NH-, -C(O)-O-C_2-C_{12}-alkyleeni-O-C(O)-, -C(O)-NH-C_2-C_{12}-alkyleeni-O-C(O)-, -C(O)-O-C_2-C_{12}-alkyleeni-NH-C(O)-, -C(O)-NH-C_2-C_{12}-alkyleeni-NH-C(O)-, -C(O)-NH-C_2-C_{12}-alkyleeni-C(O)-NH-, -NH-C(O)-O-C_2-C_{12}-alkyleeni-O-C(O)-, -C(O)-O-(C_2-C_6-alkyleeni-O)$_{1-12}$-, -C(O)-O-(C_2-C_6-alkyleeni-O)$_{1-12}$-C_2-C_6-alkyleeni-NH-, -C(O)-NH-(C_2-C_6-alkyleeni-O)$_{1-12}$-C_2-C_6-alkyleeni-NH-, -C(O)-NH-(C_2-C_6-alkyleeni-O)$_{1-12}$-CH_2-C(O)-NH-.

Edullisia siltaryhmiä ovat -C(O)-NH-, -C(O)-O-$(CH_2CH_2-O)_{1-6}$-, -C(O)-NH-$(CH_2CH_2-O)_{1-6}$-CH_2C(O)-NH-, -C(O)-NH-(C_2-C_6-alkyleeni-O)$_{1-6}$-C_2-C_6-alkyleeni-NH- ja -C(O)-NH-C_2-C_{12}-alkyleeni-C(O)-NH-.

Indikaattoriväri voi olla indikaattoriväri, joka muuttaa absorptiotaan tai emissiotaan koenäytteen vaikutuksesta ja tuottaa siten mitattavan signaalin. Erityisen edullisia ovat fluoresenssivärit (fluoroforit), esimerkiksi ksanteenien ja bentsoksanteenien ryhmään kuuluvat (esimerkiksi fluoreskiini, halogenoidut fluoreskiinit, seminaftofluoreskiinit, seminaftorodafluoreskeiinit, 2,3-bentsfluoreskiini, 3,4-bentsfluoreskiini, bentsrodamiinin isomeerit ja substituoidut johdannaiset, bentskromogeenin isomeerit ja substituoidut johdannaiset), akridiinit (esimerkiksi akridiini, 9-amino-6-klooriakridiini), akridonit (esimerkiksi 7-hydroksiakridoni, 7-hydroksibentsakridoni), pyreenit (esimerkiksi 8-hydroksipyreeni-1,3,6-trisulfonihappo), kumariinit (esimerkiksi 7-hydroksikumariini, 4-kloorimetyyli-7-hydroksikumariini), konjugoidut syaniinivärit ja metallikompleksit, esimerkiksi platinaporfyriinit. Fluoresoivat värit on olefiinisesti funktionalisoitu polymeeriin sitoutumista varten.

Erityisen edullisia fluoroforeja ovat 3- tai 4-akryloyyliaminofluoreskiini ja 3- tai 4-metakryloyyliaminofluoreskiini.

Antureita varten tunnetaan suuri määrä absorptiovärejä. Esimerkkejä ovat metyylivioletti, kristallivioletti, malakiittivihreäoksalaatti, metyylivihreä, kinaldiinipunainen, 4-fenyyliatsodifenyyliamiini, tymolisininen (tymolisulfoniftaleiini), metakresolipurppura, oranssi-IV, bentsopurpuriini 4B, N,N-dimetyyli-p-(m-tolyyliatso)amiini, bromifenolisininen, kongopunainen, metyylioranssi, bromikresolivihreä, resatsuriini, 4-fenyyliatso-1-naftyyliamiini, etyylipunainen, lakmoidi, alitsariinipunainen

S, bromikresolipurppura, kloorifenolipunainen, alitsariini, bromitymolisininen, briljanttikeltainen, fenolipunainen, neutraalipunainen, kresolipunainen, metakresolipurppura, tymolisininen, o-kresoliftaleiini, p-naftolibentseiini, fenoliftaleiini, tymoliftaleiini, alitsariinikeltainen R, kurkumiini, alitsariini. Absorptiovärit on olefiinisesti funktionalisoitu polymeeriin sitoutumista varten.

Sopivia funktionaalisia ryhmiä olefiiniseen hiiliatomiin (suoraan tai siltaryhmän kautta) sitoutumista varten ovat esimerkiksi -OH, $-NH_2$, -NH-C_1-C_4-alkyyli, -C(O)OH, -C(O)-Cl, $-SO_2Cl$, -C(O)-NH_2, -C(O)-NH-CH_2CH_2-OH, -C(O)-O-CH_2CH_2-OH, -C(O)-NH-CH_2CH_2-NH_2, -C(O)-O-CH_2CH_2-NH_2, -NH-C(O)-CH_2OH, $-CH_2I$, $-CH_2Br$, $-CH_2Cl$, -NCS, -NCO, $-N_3$ ja sukkinyylieste-rit. Vinyyli tai metyylivinyyli ovat sopivia suoraan sitoutumiseen. Indikaattoriväri voidaan myös sitoa suoraan tai siltaryhmän välityksellä substituoimattoman tai substituoidun maleimidyyliryhmän typpiatomiin.

Sopivia silloitusaineita ovat esimerkiksi polyolien, edullisesti diolien - tetrolien akryyli- tai metakryylihappoesterit tai -amidit tai polyamiinit, edullisesti diamiinit - tetra-amiinit. Alifaattiset ja sykloalifaattiset diolit ja diamiinit ovat edullisia. Tällaiset silloitusaineet ovat tunnettuja ja monia niistä on kuvattu kirjallisuudessa. Joitakin esimerkkejä polyoleista ovat alkyleenidiolit, kuten eteeniglykoli, 1,3-propaanidioli, 1,4-butaanidioli, 1,6-heksaanidioli, dieteeniglykoli, edullisesti C_2-C_6-alkyleenidiolien polyalkyleenidiolit, joissa on erityisesti 3-100 alkyleenidioliyksikköä, esimerkiksi polyeteeniglykolit, polypropeeniglykolit, polybuteeniglykolit ja polyeteeni-propeeniglykolit, 1,1,1-trihydroksimetyylietaani tai -propaani, pentaerytritoli ja dipentaerytritoli. Joitakin esimerkkejä polyamiineista ovat eteenidiamiini, 1,3-propaanidiamiini, 1,4-butaanidiamiini, 1,6-heksaanidiamiini, dieteenitriamiini ja tri-

eteenitetra-amiini. Muita tunnettuja silloitusaineita ovat esimerkiksi divinyylibentseeni ja bis(dimetyylimaleimidyyli)alkeenit, esimerkiksi metyleeni- tai 1,2-eteeni-bis(dimetyylimaleimidyyli).

Joitakin esimerkkejä ovat N,N'-metyleeni-bis-akryylihappoamidi, N,N'-eteeni-bis-akryylihappoamidi, N,N'-propeeni-bis-akryylihappoamidi, eteeniglykoli-bismetakrylaatti, propeeniglykoli-bismetakrylaatti, buteeniglykoli-bismetakrylaatti, hekseeniglykoli-bismetakrylaatti ja polyeteeniglykolien, joiden keskimääräinen molekyylipaino on 200-3000, polyeteeniglykoli-bismetakrylaatit.

Keksinnön mukainen koostumus sisältää polymeraation initiaattoreita, jotka voidaan aktivoida joko lämmön avulla tai säteilyttämällä. Esimerkkejä lämpöinitiaattoreista ovat radikaalinmuodostajat, esimerkiksi orgaaniset atsoyhdisteet, peroksoyhdisteet ja peroksodisulfaatit. Joitakin esimerkkejä ovat α,α'-atso-bisisobutyronitriili tai ammoniumperoksodisulfaatti. Esimerkkejä fotoinitiaattoreista, jotka voidaan aktivoida säteilyllä, esimerkiksi UV-valolla, ja joita voidaan haluttaessa käyttää yhdessä herkistäjien kanssa, ovat bentsofenonit, ksantonit, tioksantonit, α-sek-aminoasetofenonit ja α-hydroksiasetofenonit.

Keksinnön mukaisen koostumuksen komponentit ovat tunnettuja tai voidaan valmistaa tunnetuilla tai niitä vastaavilla menetelmillä. Funktionalisoidut indikaattorivärit ovat tunnettuja tai ne voidaan valmistaa ja niistä voidaan valmistaa johdannaisia tunnetuilla tai niitä vastaavilla menetelmillä käyttäen reagensseja, jotka muodostavat siltaryhmiä. Aminofluoreskiiniakryyliamidia on kaupallisesti saatavana. Rodamiineja, joista on muodostettu johdannaisia karboksialkyyliryhmillä, ovat kuvanneet esimerkiksi T. Werner ym. julkaisussa Journal of Fluorescence, vol. 2, n:o 2, s. 93-98 (1992). Karboksiryhmistä voi-

daan haluttaessa muodostaa funktionaalisia johdannaisia tunnetulla tavalla (amideja, amiineja jne.). Keksinnön mukainen koostumus voi sisältää prosessoitavuutta parantavia lisäaineita, esimerkiksi juoksevuudensäätöaineita, viskositeettia lisääviä tai vähentäviä aineita ja liuottimia.

Yleensä on kuitenkin edullista lisätä liuotinta tai laimenninta tai liuottimien seosta. Polaariset ja valinnaisesti proottiset liuottimet ovat edullisia. Esimerkkejä mainitsemisen arvoisista liuottimista ovat vesi, esterit, kuten etyyliasetaatti, eetterit, kuten dietyylieetteri, dipropyylieetteri, di-isopropyylieetteri, dibutyylieetteri, tert-butyylimetyylieetteri, eteeniglykoli-monometyylieetteri, eteeniglykoli-monoetyylieetteri, eteeniglykoli-dimetyylieetteri, dimetoksidietyylieetteri, tetrahydrofuraani tai dioksaani, ketonit, kuten asetoni, metyylietyyliketoni tai metyyli-isobutyyliketoni, alkoholit, kuten metanoli, etanoli, propanoli, isopropanoli, butanoli, eteeniglykoli tai glyseroli, amidit, kuten N,N-dimetyyliformamidi, N,N-dietyyliformamidi, N,N-dimetyyliasetamidi, N-metyylipyrrolidoni tai heksametyylifosforihappotriamidi, nitriilit, kuten asetonitriili tai propionitriili, ja sulfoksidit, kuten dimetyylisulfoksidi. Edullisia liuottimia ovat vesi, alkanolit ja N-dialkyloidut karboksyylihappoamidit.

Keksinnön mukainen koostumus on erinomaisen sopiva kantajamateriaalien, erityisesti sellaisten kantajien, jotka voivat olla läpinäkyviä, pinnoitukseen tavanomaisilla pinnoitusmenetelmillä, jolloin kerros polymeroidaan sinänsä tunnetulla tavalla pinnoittamisen jälkeen, ja sopivissa tapauksissa samanaikaisesti käytetyn liuottimen poiston jälkeen. Pinnoitettu materiaali on erityisen sopiva anturien valmistamiseksi. Keksinnön mukainen koostumus on erinomaisen sopiva kalvojen valmistukseen optisten anturien valmistamiseksi.

Keksintö koskee myös menetelmää kantajamateriaalien pinnoittamiseksi, jossa menetelmässä keksinnön mukaista koostumusta levitetään kantajamateriaalin ainakin yhdelle pinnalle, tarpeen vaatiessa liuotin poistetaan, ja kerros polymeroidaan.

Kantajamateriaalien adheesion parantamiseksi ne voidaan edeltäkäsin käsitellä adheesion promoottoreilla. Samaa tarkoitusta varten on myös mahdollista suorittaa kantajamateriaalin plasmakäsittely funktionaalisten ryhmien muodostamiseksi sen pinnalle. Pintaan voidaan myös saada aikaan kopolymeroitavia ryhmiä, jotta saataisiin aikaan erittäin voimakas adheesiokyky. Tunnettuja adheesiopromoottoreita lasille ovat esimerkiksi trietoksi-glysidyylioksisilaani, 3-atsidopropyyli-trietoksisilaani tai 3-aminopropyyli-trietoksisilaani. Näin käsiteltyjä pintoja voidaan modifioida edelleen esimerkiksi O-(N-sukkinimidyyli)-6-(4'-atsido-2'-nitrofenyyliamino)-heksanoaatilla. On osoittautunut erityisen edulliseksi käsitellä pinnat eteenisesti tyydyttyneiden karboksyylihappoestereiden silaaneilla, esimerkiksi metakryylihappo-3-trimetoksisilyylipropyyliesterillä, koska polymeroimalla kerros voidaan ankkuroida kovalenttisesti pintaan. Tunnettuja pinnoitustekniikoita ovat esimerkiksi levitys, upotus, kaavinterälevitys, sumutus, valu, verhovalu tai erityisesti keskipakovalu tai vastaavasti keskipakopinnoitus. On erityisen edullista, että pinnoitus sinänsä voidaan suorittaa vesipitoisilla liuoksilla ja myös tässä tapauksessa voidaan käyttää keskipakopinnoitusmenetelmiä.

Keksintö koskee myös kantajamateriaalia, jossa keksinnön mukaista koostumusta on levitetty ainakin yhdelle pinnalle.

Keksintö keskee myös kantajamateriaalia, jossa keksinnön mukaisesta koostumuksesta saatava polymeerikerros on levitetty ainakin yhdelle pinnalle. Polymeerikerrokset ovat

optisesti läpinäkyviä ja ne ovat sen vuoksi erityisen sopivia optisiin detektiomenetelmiin.

Keksintö koskee myös optista anturia, jossa keksinnön mukaisesta koostumuksesta saatava polymeerikerros on levitetty ainakin yhdelle pinnalle. Keksinnön tässä muodossa hydrofiilisessä polymeerikerroksessa ei edullisesti ole protoniherkkää fluoroforia pH-detektiota varten.

Keksintö kohdistuu myös keksinnön mukaisten anturien käyttöön ionien ja kaasujen (esimerkiksi veressä olevan O_2:n ja CO_2:n) optiseksi detektoimiseksi. Keksinnön tässä muodossa hydrofiilisessä polymeerikerroksessa ei edullisesti ole protoniherkkää fluoroforia pH-detektiota varten.

Keksintö kohdistuu myös keksinnön mukaisesta koostumuksesta saatavaan polymeeriin, edullisesti ilman tukea olevan kalvon muodossa, jota voidaan käyttää suoraan optisena anturina. Polymeerit voidaan saada esimerkiksi erottamalla kerrokset kantajameteriaalista tai polymeroimalla muotissa.

Kantajamateriaalin geometrinen muoto voi vaihdella erittäin laajoissa rajoissa; se voi esimerkiksi olla kuituina, sylintereinä, palloina, kuution muotoisina tai kuutioina. Mahdollisia ovat myös läpivirtaussysteemit, joissa voidaan suorittaa jatkuvia tai peräkkäisiä mittauksia. Tasoanturit ovat edullisia. Kantajamateriaali on edullisesti läpinäkyvä. Se voi olla esimerkiksi epäorgaanista lasia tai läpinäkyvää muovia, kuten polykarbonaattia, polyestereitä tai polyakrylaatteja tai polymetakrylaatteja. Toisessa edullisessa muodossa optisten anturien kantajamateriaali on läpinäkyvä ja koostuu edullisesti lasista ja läpinäkyvästä polymeeristä.

Tasoanturilla voi olla mikä tahansa haluttu muoto, se voi esimerkiksi olla neliömäinen, suorakulmainen tai pyöreä. Sen pinta-ala voi olla 0,01 - noin 50 cm^2, edullisesti 0,02 - 10 cm^2. Anturin mittausalueen pinta-ala voi olla esimerkiksi alle 5 mm^2, edullisesti alle tai tasan 2 mm^2. Mittausalue voi olla sama kuin anturin täysin pinnoitettu pinta. Edullisesti voidaan käyttää pinnoitusta, joka on pantu molemmille puolille, mutta on paikallisesti erillään.

Polymeerikerroksen (b) paksuus voi olla esimerkiksi 0,01 - 50 μm, edullisesti 0,1 - 25 μm ja erityisesti 0,1 - 10 μm.

Yllä mainituista keksinnön muodoista ovat edullisia vastaavasti samanlaiset kuin on esitetty keksinnön mukaisille koostumuksille.

Keksinnön mukaisen koostumuksen polymerointi voidaan suorittaa käyttämällä lämpöinitiaattoreita korotetussa lämpötilassa, esimerkiksi 40 - 200 °C:ssa ja edullisesti 50 - 150 °C:ssa. Fotopolymerointi voidaan suorittaa huoneenlämmössä. Siinä tapauksessa edellä mainittua lämpötilan korotusta voidaan käyttää reaktion nopeuttamiseksi. Polymeerit voidaan valmistaa myös plasmapolymeraatiolla.

Kationien ja anionien määrittämiseksi reaktioon tuodaan yleensä myös ionoforeja, jotka ollessaan kosketuksessa analyysiliuoksen kanssa tuottavat, tuloksena vuorovaikutuksesta indikaattorivärin kanssa, muutoksen absorptiossa tai emissiossa mitattavan signaalin muodossa, jolloin optinen määritys voidaan suorittaa. Tavallisesti sellaisissa systeemeissä käytetään suoloja, kuten tetrafenyyliboraattia, ja mahdollisesti myös puskureita. Jos indikaattoriväri on on protoniherkkä, herkkyyttä voidaan käyttää suoraan pH-arvon määrittämiseen tai epäsuorasti pH-muutosreaktioissa ionien määrittämiseksi (anionien tai

metallikationien). Kaliumin määritys kuvataan esimerkiksi T. Wernerin ym. artikkelissa Journal of Fluorescence, vol. 2, n:o 2, sivut 93-98 (1992), ja se voidaan suorittaa samalla tavalla kuin mainitussa artikkelissa. pH-määritys käyttäen kahta anturia, joilla on erilainen riippuvuus mitattavan liuoksen ionivahvuudesta kuvataan DE-hakemusjulkaisussa 3 430 935, ja voidaan suorittaa samalla tavalla käyttäen keksinnön mukaisia antureita. Määrityksiin käytetty säteily voidaan valita UV-alueelta, joka on näkyvän ja IR-arvoa lähellä olevan (near IR, NIR) välillä; valinta riippuu olennaisesti indikaattorivärin luonteesta.

Keksinnön mukaisesti valmistetut hydrofiiliset polymeerit ovat erityisen sopivia pH-arvojen optiseen detektioon fysiologisella alueella olevissa vesipitoisissa elektrolyyttiliuoksissa, esimerkiksi veressä tai veriseerumissa, jos kalvossa on protoniherkkä fluorofori.

Vesipitoisen näytteen (elektrolyyttiliuoksen) pH-arvon ja ionivahvuuden itsenäinen, reversiibeli, optinen määrittäminen kahden erilaisen anturin avulla fluoresenssimenetelmän mukaisesti voidaan suorittaa esimerkiksi seuraavasti: kaksi optista anturia, jotka kumpikin koostuvat polymeereistä, joilla on eri rakenne, mutta joista kumpikin sisältää saman fluoresenssivärin, ja joista kumpikin koostuu keksinnön mukaisesta pinnoitetusta materiaalista, saatetaan kosketukseen vesipitoisen koenäytteen kanssa ja säteilytetään eksitoivalla valolla, fluoresenssi mitataan ja pH-arvot ja ionivahvuudet lasketaan mitatuista fluoresenssi-intensiteeteistä vertaamalla kalibrointikäyriin.

Yksityiskohtaisesti esitettynä, voidaan suorittaa menetelmä, jossa sen jälkeen, kun on kalibroitu näytteillä, joiden ionivahvuus ja pH tunnetaan, mitataan fluoresenssi-intensiteetti tuntemattoman näytteen elektrolyytti-

liuoksesta, ja ionivahvuuden ja pH:n erilliset osuudet mitattavaan fluoresenssi-intensiteettiin nähden määritetään laskemalla. Kalibroinneista saadut mittaustulokset arvioidaan laskemalla, käyttämällä esimerkiksi hahmontunnistusalgoritmia. Laskentamenetelmää käyttämällä voidaan ionivahvuus ja pH sitten määrittää saaduista mittaustuloksista. Voidaan suorittaa sekä esikalibrointi että suora kalibrointi.

Anturit saatetaan kosketukseen kalibrointiliuosten tai koenäytteiden kanssa. Tämä voidaan tehdä käsin (käyttäen esim. pipettejä) tai sopivalla automaattisella läpivirtaussysteemillä, jolloin anturit on asennettu kiinteästi virtauskennoon. Alan asiantuntija tuntee tällaiset läpivirtauskennot ja niitä on helppo soveltaa kuhunkin ajateltuun käyttöön.

Valonlähteinä fluoresenssin virittämiseksi on mahdollista käyttää UV-lamppuja (esimerkiksi elohopeahöyrylamput, halogeenilamput), lasereita, diodilasereita ja valoa emittoivia diodeja. Saattaa olla edullista käyttää suodattimia sellaisen valon suodattamiseksi pois, jolla on sellainen aallonpituus, jossa fluoresoivalla värillä on absorptiomaksimi. Anturien emittoima fluoresenssivalo voidaan kerätä, käyttäen esimerkiksi linssisysteemiä, ja johtaa sitten detektoriin, esimerkiksi sekundaariseen elektronimonistimeen tai valodiodiin. Linssisysteemi voidaan järjestää siten, että fluoresenssisäteily mitataan läpinäkyvän kantajan läpi, kantajan kulmien yli tai analyysinäytteen läpi. Säteily johdetaan edullisesti sinänsä tunnetulla tavalla värinerottelupeilin kautta. Anturien fluoresenssi mitataan edullisesti niiden ollessa kosketuksessa kalibrointi- tai näyteliuoksiin.

Esimerkki mittausmenetelmän suorituksesta kuvataan esimerkeissä.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä.

A) Valmistusesimerkit

Esimerkit A1 - A9: Pinnoitettujen kantajien (anturien) valmistus

Esimerkki A1:

Lasialustat (levyt, joiden halkaisija on 18 mm) puhdistetaan ensin 30%:isella natriumhydroksidiliuoksella ja aktivoidaan sitten 65%:isella typpihapolla. Aktivoidut levyt silanoidaan sitten metakryylihappo-3-trimetoksisilyylipropyyliesterillä. 150 µl hydroksietyylimetakrylaattia, 5 mg N,N-metyleenibisakryylihappoamidia, 2 mg 4-akryloyyliaminofluoreskiinia ja 20 mg ammoniumperoksodisulfaattia lisätään 4 ml:aan liuosta, joka on otettu kantaliuoksesta, joka sisältää 4 g polyhydroksietyylimetakrylaattia 60 ml:ssa dimetyyliformamidia. 50 µl näin saatavaa liuosta siirretään pipetillä levylle, joka on keskipakopinnoittimen päässä ja levyä pyöritetään 30 sek ajan nopeudella 5000 kierr./min. Polymerointia varten pinnoitettuja levyjä pidetään sitten uunissa 64 °C:ssa 2-3 tuntia. Saadaan läpinäkyviä alustoja, joissa on noin 1 µm paksuinen polymeerikerros. Polymeerikerroksella on hyvä mekaaninen stabiilisuus.

Esimerkki 2A:

Lasialustat (levyt, joiden halkaisija on 18 mm) puhdistetaan ensin 30%:isella natriumhydroksidiliuoksella ja aktivoidaan sitten 65%:isella typpihapolla. Aktivoidut levyt silanoidaan sitten metakryylihappo-3-trimetoksisilyylipropyyliesterillä. 150 µl hydroksietyylimetakrylaattia, 5 mg N,N-metyleenibisakryylihappoamidia, 2 mg 4-akryloyyliaminofluoreskiinia ja 10 mg Irgacure 651:tä® (fotoinitiaattori, Ciba-Geigy AG) lisätään 4 ml:aan liuosta, joka on otettu kantaliuoksesta, joka sisältää 4 g polyhydroksietyylimetakrylaattia 60 ml:ssa dimetyyliformamidia. 50

µl näin saatavaa liuosta siirretään pipetillä levylle, joka on keskipakopinnoittimen päässä ja levyä pyöritetään 30 sek ajan nopeudella 5000 kierr./min. Polymerointia varten pinnoitettuja levyjä säteilytetään UV-valossa (365 nm, 1300 µW/cm²) 10-20 minuuttia huoneenlämmössä. Saadaan läpinäkyviä alustoja, joissa on noin 1 µm paksuinen polymeerikerros. Polymeerikerroksella on hyvä mekaaninen stabiilisuus.

Esimerkit A3-A7:

Samalla tavalla kuin esimerkeissä A1 ja A2 voidaan valmistaa myös muita taulukossa 1 lueteltuja kalvoja.

Taulukko 1

polymeeri[1]	mg	liuotin	monomeeri[2]	µl	mg väriä[3]	mg silloitusainetta	mg initiaattoria
PVP	600	DMF	VP	300	4	10	40[5]
PVP	600	DMF	VP	300	4	10	20[6]
PAA	800	H_2O	AA	150	2	5	20[5]
PHEMA	270	DMF	HEMA	150	2	5	20[5]
PHEMA	270	DMF	HEMA	150	2	5	10[6]
PHPMA	1600	DMF	HPMA	300	4	10	40[5]
PHBA	670	DMF	HBA	300	4	10	40[5]

[1] PVP: polyvinyylipyrrolidoni, PAA: polyakryyliamidi, PHEMA: polyhydroksietyylimetakrylaatti, PHPMA: polyhydroksipropyylimetakrylaatti, PHBA: polyhydroksibutyyliakrylaatti

[2] VP: vinyylipyrrolidoni, AA: akryyliamidi, HEMA: hydroksietyylimetakrylaatti, HPMA: hydroksipropyylimetakrylaatti, HBA: hydroksibutyyliakrylaatti

[3] 4-akryloyyliaminofluoreskiini

[4] N,N-metyleenibisakryylihappoamidi

[5] ammoniumperoksodisulfaatti

[6] Irgacure® 651

DMF = dimetyyliformamidi

B) Sovellusesimerkit

Esimerkit B1 - B8:

Kaksi anturia kiinnitetään peräkkäin kahteen virtauskennoon. Kalibrointiliuokset tai näyteliuokset mitataan ja johdetaan kennojen läpi pumppujen avulla. Mittausjärjestelyä kontrolloidaan termostaattisesti. Halogeenilampun valo (valkoinen valo, viritysaallonpituus on 480 nm) johdetaan virityssuodattimen läpi, heijastetaan värinerottelupeilille ja fokusoidaan tasoantureille käyttämällä linssejä. Anturien emittoima fluoresoiva valo (520 nm:ssä) kerätään käyttäen samaa linssijärjestelmää ja johdetaan värinerottelupeilin avulla emissiosuodattimen kautta fotodiodille. Anturien fluoresenssi rekisteröidään kalibrointi- tai näyteliuosten vaikuttaessa niihin. Kalibroinneista saadut mittaustulokset arvioidaan osittaisten pienimpien neliösummien tunnistusalgoritmien avulla; laskentamenetelmällä saadaan sitten näytteistä saaduista mittaustuloksista määritetyksi pH ja ionivahvuus.

Seuraava taulukko esittää eri kalvokoostumusten vaikutukset niihin sisällytettyjen fluoresoivien värien ominaisuuksiin. Koska ionivahvuuden muutokset eivät vaikuta ainoastaan värin pK_a:han vaan myös mittausliuoksen pH:hon, ja jälkimmäinen puolestaan vaikuttaa värin maksimi-fluoresenssi-intensiteettiin, ionivahvuusriippuvuuden vuoksi on välttämätöntä tietää sekä värin pK_a että kalibrointipuskuriliuoksen pH, jotta pH voidaan mitata käyttäen kuvattua anturisysteemiä. Taulukossa 2 esitetään esimerkkejä fluoresenssiväreistä, niiden pK_a:t, ja pK_a:n ja pH:n ionivahvuusriippuvuudet eri anturikalvokoostumuksissa. Seuraavassa taulukossa esitettyjä, eri ionivahvuusriippuvuuden omaavia antureita voidaan valita pH-määrityksiin.

Taulukko 2

polymeeri[1]	väri[2]	pK_a[3]	ionivahvuus-riippuvuus [4]	puskuri-käyrän siirtymä[5]
PVP	A	6,3	0,02	0,02
PAA	A	6,4	0,13	0,10
PHEMA	A	7,0	0,28	0,25
PHBA	A	7,3	0,05	0,10
PVP	B	6,6	0,02	0,02
PAA	B	6,7	0,16	0,10
PHEMA	B	7,3	0,30	0,20
PHPMA	B	7,4	0,13	0,10

[1] lyhenteet: katso taulukko 1

[2] A: 4-akryloyyliaminofluoreskiini, B: 4-akryloyyliamino-4',5'-dimetyylifluoreskiini

[3] 0,10M ionivahvuudessa

[4] pK_a - siirtymä kalibrointikäyrien välillä puskuriliuoksissa, joiden ionivahvuus on 0,1 M ja 0,3 M

[5] pH - siirtymä kalibrointikäyrien välillä puskuriliuoksissa, joiden ionivahvuus on 0,1M ja 0,3M.

Patenttivatimukset

1. Koostumus, joka sisältää
(a) ainakin yhden olefiinisen monomeerin (A),
(b) ainakin yhden olefiinisen monomeerin ainakin yhden polymeerin,
(c) indikaattorivärin, jonka perusrakenteeseen olefiininen polymeroitava ryhmä on kovalenttisesti sitoutunut suoraan tai siltaryhmän kautta,
(d) ainakin yhden ainakin diolefiinisen silloitusaineen, ja
(e) tehokkaan määrän polymeraation initiaattoria.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että monomeerit ja polymeerit ovat hydrofiilisia ja niiden liukoisuus veteen on ainakin 1 paino-%.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että komponentin (b) polymeeri sisältää ainakin yhden monomeerin (A) kanssa identtisen monomeerin, ainakin yhden monomeerin (B), joka on erilainen kuin (A), tai tällaisten monomeerien seoksen.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että komponentin (b) polymeeri koostuu pääasiassa tai yksinomaan monomeerista (A).

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että olefiinis(t)en monomeeri(e)n (A) ja/tai (B) määrä on 5-95 paino-% laskettuna koostumuksen painosta.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että komponentin (b) polymeeri on 95-5 paino-% koostumuksen painosta laskettuna.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että indikaattorivärin määrä on 0,01-10 paino-%.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että polymeraation initiaattorin määrä on 0,1-20 paino-%.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että silloitusaineen määrä on 0,1-30 paino-%.

10. Patenttivaatimuksen 3 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että monomeerit (A) ja (B) ovat olefiineja, jotka on substituoitu ainakin yhdellä hydrofiilisellä ryhmällä.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että hydrofiilinen(-set) ryhmä(t) valitaan seuraavista: pyrrolidinyyli, amino, primaarinen amino, sekundaarinen amino, ammoniumryhmät ja hydroksi, joista kukin on sitoutunut suoraan tai siltaryhmän välityksellä olefiiniryhmään.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että siltaryhmä on -C(O)-, -C(O)-O-alkyleeni-, -C(O)-NH-alkyleeni-,-C(O)-O-(C_2-C_6-alkyleeni-O)$_{1-12}$-C_2-C_6-alkyleeni-, -C(O)-NH-(C_2-C_6-alkyleeni-O)$_{1-12}$-C_2-C_6-alkyleeni- tai -O-alkyleeni-.

13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että monomeerit (A) ja (B) vastaavat kaavaa I

$$R_1R_2C=CR_3-Z \qquad (I)$$

jossa kaavassa R_1, R_2 ja R_3 ovat kukin toisistaan riippumatta vety tai hydrofobinen substituentti, ja Z on hydrofiilinen ryhmä.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että hydrofobinen substituentti/substituentit valitaan seuraavista C_1-C_{12}-alkyyli, C_1-C_{12}-alkoksi, C_1-C_{12}-haloalkyyli, fenyyli, halofenyyli, C_1-C_4-alkyylifenyyli, C_1-

C_4-alkoksifenyyli, karboksyylihappoesteriryhmä, jossa on yhteensä 2-20 hiiliatomia, -CN, F tai Cl.

15. Patenttivaatimuksen 13 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että kaavassa I R_1 ja R_2 ovat vetyjä ja R_3 on vety tai metyyli.

16. Patenttivaatimuksen 13 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että hydrofiilinen ryhmä on -OH, -O-(C_2-C_{12}-alkyleeni)-OH, -C(O)-NH_2, -C(O)-NH-(C_2-C_{12}-alkyleeni)-OH, -C(O)-N-(C_2-C_{12}-alkyleeni)$_2$-OH, -C(O)-NH-C_1-C_{12}-alkyyli, -C(O)-N-(C_1-C_{12}-alkyyli)$_2$, pyrrolidinyyli, -C(O)-NH-C_1-C_{12}-alkyleeni-NH_2, -C(O)-NH-C_1-C_{12}-alkyleeni-NH-C_1-C_6-alkyyli, -C(O)-NH-C_1-C_{12}-alkyleeni-N-(C_1-C_6-alkyyli)$_2$, -C(O)-O-(C_2-C_{12}-alkyleeni)-OH tai -C(O)-O-(C_2-C_6-alkyleeni-O)$_{1-12}$-C_2-C_6-alkyleeni-OH tai -C(O)-NH-(C_2-C_6-alkyleeni-O)$_{1-12}$-C_2-C_6-alkyleeni-OH, joilla on samanlaiset tai erilaiset alkyleeni-O-ryhmät.

17. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että komponentin (b) polymeeri koostuu samasta monomeerista (A) kuin monomeerina (A) käytetty.

18. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että komponentin (b) polymeerillä on keskimääräinen molekyylipaino 1000 - 1000 000.

19. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että indikaattoriväri on kaavan II mukainen väri

$$R_4HC=CR_5-(X)_q\text{-}väri \qquad (II)$$

jossa kaavassa R_4 on metyyli ja R_5 on vety, tai R_5 on metyyli ja R_4 on vety, q on 0 tai 1, X on siltaryhmä ja *väri* on indikaattorivärin yksiarvoinen ryhmä.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että R_4 on vety ja R_5 on vety tai metyyli.

21. Patenttivaatimuksen 19 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että q on 1.

22. Patenttivaatimuksen 19 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että siltaryhmä X on -O-, -NH, -NH-C_1-C_4-alkyyli-, -C(O)-O-, -C(O)-NH-, -C(O)-NH-C_1-C_4-alkyyli-, -NH-(CO)-O-, -O-C(O)-NH-, -C(O)-O-C_2-C_{12}-alkyleeni-O-C(O)-, -C(O)-NH-C_2-C_{12}-alkyleeni-O-C(O)-, -C(O)-O-C_2-C_{12}-alkyleeni-NH-C(O)-, -C(O)-NH-C_2-C_{12}-alkyleeni-NH-C(O)-, -C(O)-NH-C_2-C_{12}-alkyleeni-C(O)-NH-, -NH-C(O)-O-C_2-C_{12}-alkyleeni-O-C(O)-, -C(O)-O-(C_2-C_6-alkyleeni-O)$_{1-12}$-, -C(O)-O-(C_2-C_6-alkyleeni-O)$_{1-12}$-C_2-C_6-alkyleeni-NH-, -C(O)-NH-(C_2-C_6-alkyleeni-O)$_{1-12}$-C_2-C_6-alkyleeni-NH- tai -C(O)-NH-(C_2-C_6-alkyleeni-O)$_{1-12}$-CH_2-C(O)-NH-.

23. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että silloitusaine on polyolien tai polyamiinien akryyli- ja metakryylihappoesteri tai -amidi, divinyylibentseeni tai bis(dimetyylimaleimidyyli)alkyleeni.

24. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että polymeraation initiaattori on orgaaninen atsoyhdiste, peroksoyhdiste, peroksodisulfatti tai fotoinitiaattori, joka voidaan aktivoida säteilyllä.

25. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, joka sisältää liuottimen.

26. Patenttivaatimuksen 3 mukainen koostumus, jossa hydrofobiset monomeerit (A) tai (B) vastaavat kaavaa III

$$R_1R_2C=CR_3-Y \qquad \text{(III)}$$

jossa kaavassa R_1, R_2 ja R_3 tarkoittavat kukin muista riippumatta vetyä tai hydrofobista substituenttia ja Y on hydrofobinen ryhmä.

27. Patenttivaatimuksen 26 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että hydrofobinen substituentti/substituentit valitaan seuraavista: C_1-C_{12}-alkyyli, C_1-C_{12}-alkoksi, C_1-C_{12}-haloalkyyli, fenyyli, halofenyyli, C_1-C_4-alkyylifenyyli, C_1-C_4-alkoksifenyyli, karboksyylihappoesteriryhmä, jossa on yhteensä 2-20 hiiliatomia, -CN, F tai Cl.

28. Patenttivaatimuksen 26 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että kaavassa III R_1 ja R_2 ovat vetyjä R_3 on vety tai metyyli.

29. Patenttivaatimuksen 26 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että kaavassa III Y on C_1-C_6-alkyyli, C_1-C_6-alkoksi, fenyyli, kloorifenyyli, C_1-C_4-alkyylifenyyli, C_1-C_4-alkoksifenyyli, karboksyylihappoesteriryhmä, jossa on yhteensä 2-10 hiiliatomia, -CN tai Cl.

30. Kantajamateriaali, jonka ainakin yhdelle pinnalle on levitetty patenttivaatimuksen 1 mukaista koostumusta.

31. Kantajamateriaali, jonka ainakin yhdelle pinnalle on levitetty patenttivaatimuksen 1 mukaisesta koostumuksesta saatu polymeerikerros.

32. Patenttivaatimuksen 31 mukainen kantajamateriaali, joka on tasomainen.

33. Patenttivaatimuksen 31 mukainen kantajamateriaali, joka on läpinäkyvä.

34. Patenttivaatimuksen 31 mukainen kantajamateriaali, joka koostuu lasista tai läpinäkyvästä polymeeristä.

35. Patenttivaatimuksen 31 mukainen kantajamateriaali, jossa patenttivaatimuksen 1 mukaisen koostumuksen polymeerikerroksen paksuus on 0,01 - 50 μm.

36. Optinen anturi, **tunnettu** siitä, että patenttivaatimuksen 1 mukaisen koostumuksen polymeerikerros on levitetty ainakin yhdelle pinnalle.

37. Patenttivaatimuksen 36 mukaisen anturin käyttö ionien ja kaasujen optiseen detektioon.

38. Patenttivaatimuksen 1 mukaisesta koostumuksesta saatu polymeeri, edullisesti ilman tukea olevan kalvon muodossa.

Missing

part