



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0062995
 (43) 공개일자 2010년06월10일

- | | |
|--|--|
| (51) Int. Cl.
G01N 31/22 (2006.01) G01N 33/18 (2006.01)
G01N 21/77 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7002000
(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년06월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2010년01월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/067358
(87) 국제공개번호 WO 2009/006027
국제공개일자 2009년01월08일
(30) 우선권주장
12/139,826 2008년06월16일 미국(US)
60/946,993 2007년06월29일 미국(US) | (71) 출원인
제너럴 일렉트릭 캄파니
미합중국 뉴욕, 쉐넥테디, 윈 리버 로우드
(72) 발명자
어그리 알랜 엠
미국 펜실베이니아주 19067 모리스빌 루이스 드라이브 118
보예테 스콧 마르텔
미국 펜실베이니아주 18938 뉴 호프 그린브룩 코트 111
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김창세, 장성구 |
|--|--|

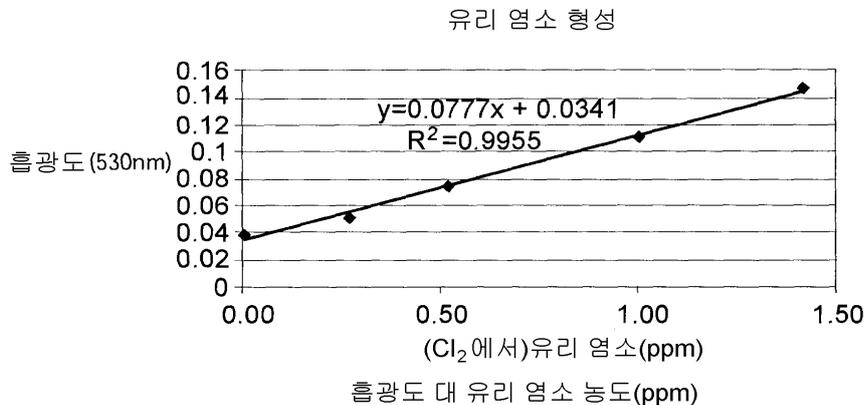
전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 유리 염소 검출용 필름 센서

(57) 요약

본 발명은 물 중 유리 염소를 검출하고 측정하는 반응물 함유 얇은 필름 센서 및 이의 제조 방법을 개시하며, 여기에서 필름 센서의 성분은 반응성 물질을 함유하는 중합체 기재, 유기 폴리하이드록시 화합물, 결합된 중합체 매트릭스를 생성하는 반응물 및 지시제이다. 필름 센서는 특정한 치수 또는 형태에 맞도록 형성될 수 있다. 필름 센서는 수용액에 노출되는 경우 팽윤되거나 용해되어 반응물이 방출되어 유리 염소와 반응할 수 있거나, 필름 센서가 수용액에 노출되는 경우 팽윤되어 수용액이 필름 센서로 확산되고 팽윤된 필름 센서에 함유된 반응물과 반응한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

클레멘스 자닌

미국 펜실베이니아주 18901 도일에스타운 버취우드
드라이브 27

쉬리칸데 프라산트 비쉬바나쓰

미국 미네소타주 55346 에텐 프레리에 브렌 레인
7297

선다레산 비디아산카르

미국 펜실베이니아주 19446 랜즈데일 메도우 뷰 레인
123

특허청구의 범위

청구항 1

물 중 유리 염소를 검출하고 측정하는 반응물(reagent) 함유 얇은 필름 센서로서,

상기 필름 센서의 성분이

- (a) 반응성 물질을 함유하는 중합체 기재;
- (b) 유기 폴리하이드록시 화합물;
- (c) 결합된 중합체 매트릭스를 생성하는 반응물; 및
- (d) 지시제

를 포함하는, 필름 센서.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

특정 치수 또는 형태에 맞도록 형성되는 필름 센서.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

수용액에 노출되는 경우 팽윤되거나 용해되어 반응물을 방출시킴으로써 이것이 유리 염소와 반응하는 필름 센서.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

수용액에 노출되는 경우 팽윤됨으로써 수용액이 필름 센서로 확산되어 반응물과 반응하는 필름 센서.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

필름 센서의 성분들이 수소 결합 가교를 형성하고, 특정 치수 또는 형태를 형성하기 위해 목적하는 점도 및 경도를 갖는 필름을 생성하는 필름 센서.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

측정될 유리 염소와 반응하거나, 착화되거나, 상호작용하는 지시제를 방출하는 필름 센서.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

유리 염소와의 반응 또는 결합에 반응하여 광학 특성을 변화시키는 반응물이 혼입된 필름 센서.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

유리 염소와의 반응 또는 결합이 가시광선 흡수, 투과 또는 방출에 의해 검출되는 필름 센서.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

반응성 물질을 함유하는 중합체 기재가 보다 작은 하이드록실 함유 유기 폴리하이드록시 화합물과 수소 결합을 형성하거나 상호작용하고 가소화제 또는 가교결합제와 반응하는 용이하게 이용가능한 하이드록실 기를 갖는 필름 센서.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

반응성 물질을 함유하는 중합체 기재가 폴리(아닐린), 폴리(티오펜), 폴리(피롤), 폴리(아세틸렌), 폴리(알켄), 폴리(다이엔), 폴리(아크릴), 폴리(메타크릴), 폴리(비닐 에터), 폴리(비닐 티오에터), 폴리(비닐 알콜), 폴리(비닐 케톤), 폴리(비닐 할라이드), 폴리(비닐 나이트릴), 폴리(비닐 에스터), 폴리(스타이렌), 폴리(아릴렌), 폴리(옥사이드), 폴리(카보네이트), 폴리(에스터), 폴리(무수물), 폴리(우레탄), 폴리(설포네이트), 폴리(실록산), 폴리(설파이드), 폴리(티오에스터), 폴리(설피온), 폴리(설피온아마이드), 폴리(아마이드), 폴리(우레아), 폴리(포스파젠), 폴리(실란), 폴리(실라잔), 폴리(벤즈옥사졸), 폴리(옥사디아자졸), 폴리(벤조티아지노페노티아진), 폴리(벤조티아졸), 폴리(피라지노퀴놀살린), 폴리(피로멜리트이미드), 폴리(퀴놀살린), 폴리(벤즈이미다졸), 폴리(옥스인돌), 폴리(옥소아이스인돌린), 폴리(다이옥소아이스인돌린), 폴리(트리아아진), 폴리(피리다진), 폴리(피페라진), 폴리(피리딘), 폴리(피페리딘), 폴리(트리아아졸), 폴리(피라졸), 폴리(피롤리딘), 폴리(카보네이트), 폴리(옥사바이사이클로노넨), 폴리(다이벤조퓨란), 폴리(프탈리드), 폴리(아세탈), 탄수화물, 상기의 단량체성 성분의 공중합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 필름 센서.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

반응성 물질을 함유하는 중합체 기재가 하이드로겔을 포함하는 필름 센서.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

하이드로겔이 폴리(아크릴산), 폴리(메타크릴산), 폴리(하이드록시에틸메타크릴레이트), 폴리(글리세릴 메타크릴레이트), 폴리(비닐 알콜), 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(아크릴아마이드), 폴리(N-아크릴아마이드), 폴리(N,N-다이메틸아미노프로필-N'-아크릴아마이드), 폴리(에틸렌 이민), 나트륨 폴리(아크릴레이트), 칼륨 폴리(아크릴레이트) 폴리사카라이드, 폴리(비닐 피롤리돈), 셀룰로오스 유도체, 상기의 단량체성 성분의 공중합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된 친수성 중합체의 라디칼 가교 결합을 통해 연결되는 필름 센서.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

하이드로겔이 N,N'-메틸렌비스아크릴아마이드, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트리아에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 다이-트라이메틸올프로페인 테트라아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인 트리아아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아아크릴레이트, 프로폭실화된 글리세릴 트리아아크릴레이트, 에톡실화된 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 에톡실화된 트라이메틸올프로페인 트리아아크릴레이트, 헥세인다이올 다이아크릴레이트, 헥세인다이올 다이메타크릴레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된 시약(agent)과 화학적 가교 결합을 통해 연결된 폴리(하이드록시에틸메타크릴레이트) 하이드로겔인 필름 센서.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

하이드로겔이 다이알데하이드, 다이에폭사이드, 다염기산 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된 시약과 화학적 가교 결합을 통해 연결된 셀룰로오스 유도체인 필름 센서.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

하이드로겔이 폴리(에틸렌글리콜), 폴리(아크릴산), 폴리(비닐 피롤리돈), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알콜), N,N-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 폴리(아크릴아마이드-코-메틸 메타크릴레이트), 폴리(N-아이소프로필아크릴아마이드), 폴리(하이드록시프로필 메타크릴레이트-코-N,N-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트) 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된 중합체와 폴리(에틸렌 옥사이드)의 그래프트 공중합체인 필름 센서.

청구항 16

제 11 항에 있어서,

하이드로겔이 폴리(비닐 피롤리돈)-코-폴리스타이렌 공중합체, 폴리우레탄, 폴리(에틸렌 옥사이드)와 조합된 폴리우레탄우레아, 폴리(아크릴로나이트릴)-코-폴리(아크릴산)과 조합된 폴리우레탄우레아, 폴리(아크릴로나이트릴) 유도체, 폴리(비닐 알콜) 유도체, 폴리(아크릴산) 유도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된 그래프트 공중합체인 필름 센서.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

반응성 물질을 함유하는 중합체 기제가 중합체 블렌드를 포함하는 필름 센서.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

반응성 물질을 함유하는 중합체 기제가 pHEMA인 필름 센서.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

유기 폴리하이드록시 화합물이 글리세린인 필름 센서.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

결합된 중합체 매트릭스를 생성하는 반응물이 붕산인 필름 센서.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

지시체가 시린갈다진인 필름 센서.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

특정 치수 또는 형태로 구조되거나 몰딩되는 목적하는 유체 또는 전단-유도된 유체 특성을 갖는 점도를 갖는 필름 센서.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

약 100 내지 약 5,000 cps의 점도를 갖는 필름 센서.

청구항 24

제 1 항에 있어서,

반응성 물질을 함유하는 중합체 기재가 약 100 내지 약 10,000,000의 분자량을 갖는 필름 센서.

청구항 25

제 1 항에 있어서,

반응성 물질을 함유하는 중합체 기재가 약 1,000 내지 약 500,000의 분자량을 갖는 필름 센서.

청구항 26

제 1 항에 있어서,

유기 폴리하이드록시 화합물이 필름 센서의 약 3 내지 약 20중량%의 양으로 존재하는 필름 센서.

청구항 27

제 1 항에 있어서,

결합된 중합체 매트릭스를 생성하는 반응물이 필름 센서의 약 3 내지 약 20중량%의 양으로 존재하는 필름 센서.

청구항 28

제 1 항에 있어서,

지시제가 필름 센서의 약 0.5 내지 약 2중량%의 양으로 존재하는 필름 센서.

청구항 29

제 1 항에 있어서,

유기 폴리하이드록시 화합물 및 결합된 중합체 매트릭스를 생성하는 반응물이 필름 센서를 완충하여 약 6 내지 약 7의 pH를 생성시키는 필름 센서.

청구항 30

제 1 항에 있어서,

약 20 μm 미만의 두께를 갖는 필름 센서.

청구항 31

제 1 항에 있어서,

약 0.1 내지 약 2.0 ppm의 수준에서 유리 염소를 검출하는 필름 센서.

청구항 32

- (a) 반응성 물질을 함유하는 중합체 기재;
- (b) 유기 폴리하이드록시 화합물;
- (c) 결합된 중합체 매트릭스를 생성하는 반응물; 및
- (d) 지시제

를 조합함을 포함하는, 물 중 유리 염소를 검출하고 측정하는 반응물 함유 얇은 필름 센서의 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 샘플의 광학 분석에 사용되는 센서, 특히 물 중 유리 염소를 검출하고 측정하기 위한 필름 센서 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 본 출원은 "광학 저장 매질 기재에서 필름 반응의 변형"이라는 제목으로 2007년 6월 29일자로 출원된 미국 특허 출원 제 60/946,993 호를 우선권 주장하며, 이의 전체는 본원에서 참고로서 인용되어 있다.
- [0003] 여러 가지 물 공급원 및 음식 가공 장비 및 의학 장비, 예컨대 혈액투석 유닛과 같은 여러 가지 유형의 장비에 대한 소독제 또는 살균제로서 염소의 용도는 일반적이다. 수용액에서 이용가능한 염소의 양이 용액의 살균 또는 소독 활성과 직접적으로 관련되기 때문에, 이용가능한 염소를 신속하고 정확하게 측정하는 시험이 중요하다.
- [0004] 이용가능한 유리 염소는 수용액 중 염소-함유 화합물, 예컨대 하이포염소산, 차아염소산 이온, 및 강산 용액 중 유리 염소를 포함한다. 물 공급원 및 장비에 대한 살균제로서 이용가능한 유리 염소의 용도가 보편적인데, 이는 그의 낮은 비용, 편리성 및 비교적 낮은 농도에서 방부제로서의 효율성 때문이다.
- [0005] 물 중 유리 염소는 용해된 기체(Cl_2), 하이포염소산($HOC1$) 및 차아염소산 이온(OCl^-) 중 하나 이상으로서 존재하는 물 중 잔여 염소의 농도로서 정의된다. 전형적으로 3가지 형태의 유리 염소가 평형 상태로 함께 존재하며, 이들의 상대 비율은 물의 pH 및 온도에 의해 영향을 받는다. 전체 염소는 유리 염소 및 조합된 염소 중, 예컨대 살균용으로 이용가능한 것들(예를 들면, 클로라민과 같은 산화제)을 포함한다. 따라서, 살균 지수의 한가지 척도는 유리 염소의 총 농도이다. 살균 지수의 또 다른 척도는 유리 염소 및 살균용으로 이용가능한 조합된 염소 중의 총 농도이다.
- [0006] 유체에서 휘발성 및 비휘발성 화합물의 정량화를 위한 센서 방법 및 필름 센서가 당해 분야에 공지되어 있다. 전형적으로, 이들 파라미터의 정량화는 상기 목적을 위해 특별하게 고안된 전용 센서 시스템을 사용하여 수행된다. 이러한 센서 시스템은 전기화학, 광학, 음향학 및 자기를 포함한 다양한 원리를 사용하여 작동된다. 예를 들면, 생물학, 화학 및 생화학 샘플의 광학 검사를 수행하기 위해 센서 시스템이 사용된다. 비색 액체 및 고체 반응물로 작동되는 여러 가지 분광학 센서가 개발되었다. 실제로, 분석 화학에서 분광광도 지시제는 상업적으로 이용가능한 여러 광학 센서 및 탐침에서 선택된 반응물이 되었다.
- [0007] 광학 센서는 다른 센서 유형에 비해 다수의 장점을 가지며, 가장 중요한 것은 넓은 범위의 변환 원리이다: 광학 센서는 다른 센서가 효력을 발휘할 수 없는 분석물에 대해 반응할 수 있다. 또한, 광학 센서는, 분석물의 분광학적 특징이 측정되는 "직접적" 분석물 검출뿐만 아니라 센싱 반응물이 사용되는 "간접적" 분석물 측정을 수행할 수 있다. 분석물 중, 예컨대 반응물과의 상호작용시에, 광학 특성, 예컨대 탄성 또는 비탄성 산란, 흡광, 발광 강도, 발광 수명 또는 편광 상태의 변화가 일어난다. 중요하게는, 이러한 종류의 간접 검출은 분광학적 측정에 의해 제공되는 화학 선택성과 결합하여 종종 다른 점에서 곤란한 간접 효과를 극복할 수 있다.
- [0008] 분광광도 지시제가 수성 용도로 원래 개발되었기 때문에, 그의 고체 지지체로의 부동화는 광학 센싱에서의 용도를 위한 중요한 문제이다. 반응물-기반 광학 센서용 중합체 물질은 종종 복잡한 다성분 배합이다. 중요한 배합 성분은 화학적으로 민감한 반응물(지시제), 중합체 매트릭스, 보조의 소수 첨가제 및 일반적인 용매 또는 용매 혼합물을 포함한다. 과거에는, 가장 뛰어난 배합의 센서 물질을 예측하여 목적하는 특정 작용성을 산출하는 것이 어려웠다.
- [0009] 유리 염소를 검출하는 광학 필름 센서에 대한 필요성이 존재한다. 특히, 유리 염소를 검출하고 측정하는 능력을 갖는 반응물 함유 얇은 필름 센서를 제조하는 비용 효율적이고 시간 절약적인 방법에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

- [0010] 물 중 유리 염소를 검출하고 측정하는 필름 센서, 및 그의 제조 방법이 개시된다. 본 발명은 필름 두께 및 지시제의 여과성(leachability)을 조절하여 반응하고 필름 센서와 접촉하거나 필름 센서로 확산되는 수용액으로 완충되는, 유리 염소를 검출하고 측정하는 필름 센서의 제조에 관한 것이다.
- [0011] 본 발명의 한 실시양태에서, 물 중 유리 염소를 검출하고 측정하기 위한 반응물 함유 얇은 필름 센서가 개시되며, 이때 필름 센서의 성분은 반응성 물질을 함유하는 중합체 기재, 유기 폴리하이드록시 화합물, 결합된 중합체 매트릭스를 생성하는 반응물, 및 지시제로 구성된다. 필름 센서는 특정한 치수 또는 형태에 맞도록 형성될

수 있다. 필름 센서는 수용액에 노출되는 경우 팽윤된다. 상기 반응물이 필름 센서가 팽윤하고 팽윤으로 인해 용액이 필름으로 확산되는 경우 유리 염소에 노출되고 염소 민감성 반응물이 유리 염소와 반응한다면 필름 반응은 이용가능한 유리 염소의 농도를 반영할 것이다.

[0012] 다른 실시양태에서, 물 중 유리 염소를 검출하고 측정하기 위한 반응물 함유 얇은 필름 센서의 제조 방법이 개시되며, 상기 방법은 반응성 물질을 함유하는 중합체 기재, 유기 폴리하이드록시 화합물, 결합된 중합체 매트릭스를 생성하는 반응물 및 지시제를 조합함을 포함한다. 또한, 필름 센서는 특정한 치수 또는 형태에 맞도록 형성할 선택사항을 갖는다. 필름 센서는 수용액에 노출되는 경우 용해되어 상기 반응물이 유리 염소에 노출된다. 다르게는, 필름 센서는 수용액에 노출되는 경우 팽윤되어 염소 민감성 반응물이 필름 밖으로 확산되어 유리 염소와 반응한다.

[0013] 본 발명을 특징화하는 여러 가지 특성의 신규성이 첨부된 청구범위의 특수성과 함께 지적되며, 본 발명의 일부를 형성한다. 본 발명, 사용자에 의해 획득된 이점 및 그의 작동 장점을 더 잘 이해하기 위해서, 첨부된 도면 및 상세한 사항을 참고로 한다. 첨부된 도면은 다양한 형태의 본 발명의 예를 보여주기 위함이다. 도면은 본 발명 방법이 이루어지고 사용될 수 있는 모든 방식의 한계를 도시하려는 의도는 아니다. 본 발명의 여러 가지 성분의 변화 및 상기 성분의 치환이 물론 이루어질 수 있다. 본 발명은 기재된 요소의 하위-조합 및 하위-시스템 뿐만 아니라 이들의 사용 방법에도 존재한다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 한 실시양태에 따른 유리 염소 필름 센서의 반응 곡선을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 명세서 및 청구범위 전반에 걸쳐 사용되는 근사치 용어는 관련된 기본적 함수의 변화를 일으키지 않으면서 허용 가능하게 변화될 수 있는 임의의 정량적 표현을 변형시키기 위해 적용될 수 있다. 따라서, "약"과 같은 용어에 의해 변형된 값은 지적된 정확한 값에 제한되지 않는다. 적어도 일부의 경우, 근사치 용어는 값을 측정하는 기구의 정확성에 부합할 수 있다. 범위의 한계는 조합되고/되거나 교환될 수 있으며, 그러한 범위는 만일 다른 용어로 달리 지적되지 않는 한 본원에서 포함된 모든 하위 범위가 인식되고 포함된다. 작동 실시예에서 또는 달리 지적된 것 이외에, 명세서 및 청구범위에서 사용되는 성분의 양, 반응 조건 등을 지칭하는 모든 수 또는 표현은 모든 경우에 있어서 용어 "약"으로 변형되는 것으로 이해해야 한다.

[0016] 본원에서 사용되는 용어 "포함하다", "포함하는", "비롯하다", "비롯한", "갖다", "갖는" 또는 임의의 다른 변이형은 비배타적인 포함물을 포괄하기 위함이다. 예를 들면, 열거된 요소를 포함하는 공정, 방법, 제품 또는 장치는 오직 상기 요소들만으로 제한될 필요는 없고, 상기 공정, 방법, 제품 또는 장치에 내재되거나 명백하게 열거되지 않은 다른 요소들을 포함할 수 있다. 종종 용어 "이용가능한 유리 염소" 및 "유리 염소"는 산업상 호환가능하게 사용되며, 본 출원은 그의 일반적인 용도를 예측하여, 유리 염소 및 이용가능한 유리 염소 둘 다를 지칭하기 위해 유리 염소를 사용한다.

[0017] 본 발명은 물 중 유리 염소를 검출하고 측정하기 위한 반응물 함유 얇은 필름 센서, 및 상기 필름 센서의 제조 방법을 개시하고 청구한다. 센서 물질은 미량의 화학 종에 노출되는 경우 자외선(UV), 가시광선, 또는 근적외선(IR) 분광 범위에서 그의 광학 특성이 변할 수 있다. 필름은 일반적으로 화학적으로 민감한 분석물-특이적 반응물(예를 들면, 형광 또는 비색 지시제), 중합체 매트릭스 또는 중합체 매트릭스의 조합물, 및 보조의 소수 첨가제를 비롯한 중합체-기반 조성물로서, 이때 필름은 일반적인 용매 또는 용매 혼합물에서 성분들의 용액으로부터 제조된다. 분석물-특이적 반응물은 중합체 매트릭스 내에서 부동화되어 필름 센서를 형성한다. 보조의 소수 첨가제의 예는 계면활성제 및 내부 완충제를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 당해 분야에 공지된 다른 첨가제가 또한 포함될 수 있다.

[0018] 필름 센서에 이용되는 중합체는 선택된 분석물에 투과될 수 있으며, 이때 분석물은 센서에 의해 검출될 수 있는 특정한 화학 종 또는 화학 종 부류이다. 분석물-특이적 반응물은 분석물 농도의 함수에 따라 그의 광학 특성(예컨대, 흡광, 형광)의 변화를 겪는다. 바람직하게는, 분석물-특이적 반응물은 반응의 변화가 임의의 용액으로부터의 간섭 종의 존재에 의해 영향을 받지 않는 필름 내부에서 그의 광학 특성의 변화를 겪는다. 분석물 수준 또는 농도를 측정하는 광학 특성의 측정 또는 그의 변화의 측정은 당해 분야의 숙련자에게 공지된 광학 검출 시스템을 사용하여 수행된다. 본 발명에 있어서, 분석물은 유리 염소이다.

- [0019] 특이적 분석물에 대한 목적하는 반응은 조성물이 필름에서 추가의 성분들을 포함하도록 필름 센서의 조성을 제작함으로써 달성된다. 예를 들면, 목적하는 센서 반응은 중합체 매트릭스 성분이 추가의 중합체이도록 중합체 매트릭스 성분을 선택하여 부동화된 분석물-특이적 반응물의 산화 전위를 제작함으로써 달성된다.
- [0020] 필름 센서의 중합체 매트릭스는 바람직하게는 선택된 분석물에 대해 투과성이다. 중합체 매트릭스는 반응성 물질을 함유하는 중합체 기재, 유기 폴리하이드록시 화합물, 및 결합된 중합체 매트릭스를 생성하는 반응물을 포함하도록 의도된다. 필름 센서는 크기(즉, 분자량); 소수성/친수성; 상(즉, 분석물이 액체, 기체 또는 고체인지의 여부); 용해도; 이온 전하; 콜로이드성 또는 미립자성 물질의 확산 방지 능력; 또는 분석물 그 자체 외의 물 샘플의 조성, 예컨대 측정 동안 물 샘플의 pH를 기준으로 분석물에 대해 선택적으로 투과될 수 있다.
- [0021] 분석물-특이적 반응물은 중합체 매트릭스로 도입되거나 적용되어 필름 센서가 제조된다. 분석물-특이적 반응물로서 이용되는 물질은 염료 및 지시제로서 당해 분야에 공지된 반응물이 혼입된다. 본원에서 사용되는 용어 "분석물-특이적 반응물"은 비색, 광변색성, 감온변색성, 형광, 탄성 산란, 비탄성 산란, 편극, 또는 물리적 특성 및 화학 종을 검출하는데 유용한 임의의 다른 광학 특성을 나타내는 지시제이다. 분석물-특이적 반응물은 유기 및 무기 염료 및 안료, 나노결정, 나노입자, 양자점, 유기 형광체, 무기 형광체 및 유사 물질을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 본 발명의 한 실시양태에서, 지시제는 시린갈다진이다.
- [0022] 본 발명에서, 물 중 유리 염소를 검출하고 측정하기 위한 반응물 함유 얇은 필름 센서가 개시되며, 이때 필름 센서의 성분은 반응성 물질을 함유하는 중합체 기재, 유기 폴리하이드록시 화합물, 결합된 중합체 매트릭스를 생성하는 반응물 및 지시제로 구성된다. 필름 센서는 특정한 치수 또는 형태에 맞도록 형성될 수 있다. 필름 센서는 수용액에 노출되는 경우 팽윤되어, 유리 염소 함유 용액이 필름으로 확산되어 상기 흡수된 또는 부착된 반응물이 유리 염소에 노출되어 염소-특이적 반응물과 반응할 수 있다. 한 실시양태에서, 필름 센서는 약 20 μm 미만의 두께를 갖는다. 다른 실시양태에서, 필름 센서는 약 5 μm 미만의 두께를 갖는다. 필름 센서는 약 0.1 ppm 내지 약 2.0 ppm의 수준에서 유리 염소를 검출할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 실시양태에서, 물 중 유리 염소를 검출하고 측정하기 위한 반응물 함유 얇은 필름 센서의 제조 방법이 개시되며, 이때 상기 방법은 반응성 물질을 함유하는 중합체 기재, 유기 폴리하이드록시 화합물, 결합된 중합체 매트릭스를 생성하는 반응물 및 지시제를 첨가함을 포함한다. 필름 센서는 특정한 치수 또는 형태에 맞도록 형성될 수 있다. 필름 센서는 유리 염소와 반응할 수 있는 반응물을 방출하는 수용액에 노출되는 경우 팽윤되거나 용해된다. 다르게는, 필름 센서는 수용액에 노출되는 경우 팽윤되어 수용액이 필름 센서로 확산되게 하고 팽윤된 필름 센서 내에 함유된 반응물과 반응한다.
- [0024] 다른 실시양태는 필름 센서의 성분들이 성분들 간의 수소-결합 가교를 형성하도록 작용하고, 특정 치수 또는 형태를 형성하도록 목적하는 점도 및 경도를 갖는 필름이 제조되는 필름 센서를 제공한다. 다른 실시양태에서, 필름 센서는 측정될 유리 염소와 반응하거나, 착화되거나, 상호작용하는 지시제를 방출한다. 필름 센서는 유리 염소와의 반응 또는 결합에 반응하여 그의 광학 특성을 변화시키는 반응물을 혼입하며, 여기서 반응 또는 결합-유도된 변화는 가시광선 흡수, 투과, 또는 방출에 의해 검출될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 실시양태는 필름 센서의 성분이 목적하는 pH 근처에서 습윤된 또는 팽윤된 필름 센서를 완충하도록 작용하고, 결합된 중합체 매트릭스를 생성하는 반응물, 유기 폴리하이드록시 화합물, 및 전술한 비율로 반응성 물질을 함유하는 중합체 기재를 사용하여 운반 매트릭스를 형성하는 반응물 방출 필름 센서를 제공한다. 습윤된 또는 용해된 필름의 운반 매트릭스는 화학 반응이 최적화되도록 바람직한 pH 근처에서 완충된다. 한 실시양태에서, 필름 센서는 운반 매트릭스를 완충하여 약 6 내지 약 7의 pH를 갖는 용액을 생성시킨다.
- [0026] 필름 센서를 제조하는데 사용되는 반응성 물질을 함유하는 중합체 기재는 선택성, 감도, 및 검출 한계와 같은 검출 특성에 영향을 미칠 수 있는 것으로 이해된다. 따라서, 필름 센서에 적합한 물질은 목적하는 반응 시간, 목적하는 투과성, 목적하는 용해도, 투명도 및 경도, 및 관심있는 물질과 관련된 다른 특징을 제공할 수 있는 중합체 기재로부터 선택된다.
- [0027] 적합한 중합체 기재는 전도성 중합체, 예컨대 폴리(아닐린), 폴리(티오펜), 폴리(피롤), 폴리(아세틸렌) 등; 주쇄 탄소 중합체, 예컨대 폴리(다이엔), 폴리(알켄), 폴리(아크릴), 폴리(메타크릴), 폴리(비닐 에터), 폴리(비닐 티오에터), 폴리(비닐 알콜), 폴리(비닐 케톤), 폴리(비닐 할라이드), 폴리(비닐 나이트릴), 폴리(비닐 에스터), 폴리(스타이렌), 폴리(아릴렌), 등; 주쇄 비환식 헤테로원자 중합체, 예컨대 폴리(옥사이드), 폴리(카보네이트), 폴리(에스터), 폴리(무수물), 폴리(우레탄), 폴리(설폰에이트), 폴리(설포산), 폴리(설파이드), 폴리(티오에스터), 폴리(설폰), 폴리(설폰아마이드), 폴리(아마이드), 폴리(우레아), 폴리(포스파젠), 폴리(실란), 폴

리(실라잔) 등; 및 주쇄 이중환식 중합체, 예컨대 폴리(벤즈옥사졸), 폴리(옥사다디아졸), 폴리(벤조티아지노페노티아진), 폴리(벤조티아졸), 폴리(피라지노퀴놀살린), 폴리(피로멜리트이미드), 폴리(퀴놀살린), 폴리(벤즈이미다졸), 폴리(옥스인돌), 폴리(옥소아이소인돌린), 폴리(다이옥소아이소인돌린), 폴리(트리아진), 폴리(피리다진), 폴리(피페라진), 폴리(피리딘), 폴리(피페리딘), 폴리(트리아졸), 폴리(피라졸), 폴리(피롤리딘), 폴리(카보네이트), 폴리(옥사바이사이클로노네인), 폴리(다이벤조퓨란), 폴리(프탈리드), 폴리(아세탈), 폴리(무수물), 탄수화물 등 및 이들의 조합을 포함한다. 중합체 기재는 상기 언급한 중합체 또는 수지의 단량체 성분 또는 동중합체, 공중합체, 또는 당해 분야의 숙련자에게 공지된 방법을 사용하여 제조된 전술한 수지의 중합체 블렌드일 수 있다.

[0028] 예를 들면, 수지, 예컨대 폴리(2-하이드록시에틸 메타크릴레이트), 폴리스타이렌, 폴리(α -메틸스타이렌), 폴리인덴, 폴리(4-메틸-1-펜텐), 폴리비닐피리딘, 폴리비닐포름알, 폴리비닐아세탈, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐 메틸 에터, 폴리비닐 에틸 에터, 폴리비닐 벤질 에터, 폴리비닐 메틸 케톤, 폴리(N-비닐카바졸), 폴리(N-비닐피롤리돈), 폴리메틸 아크릴레이트, 폴리에틸 아크릴레이트, 폴리아크릴산, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리에틸 메타크릴레이트, 폴리부틸 메타크릴레이트, 폴리벤질 메타크릴레이트, 폴리사이클로헥실 메타크릴레이트, 폴리메타크릴산, 폴리아마이드 메타크릴레이트, 폴리메타크릴로나이트릴, 폴리아세트알데하이드, 폴리클로랄, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 비스페놀과 카본산의 폴리카보네이트, 폴리(다이에틸렌 글리콜/비스-알릴카보네이트), 6-나일론, 6,6-나일론, 12-나일론, 6,12-나일론, 폴리에틸 아스파라테이트, 폴리에틸 글루타메이트, 폴리리신, 폴리프롤린, 폴리(γ -벤질-L-글루타메이트), 메틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스, 아세틸 셀룰로오스, 셀룰로오스 트리아아세테이트, 셀룰로오스 트라이부틸레이트, 폴리우레탄 수지 등, 유기폴리실록산, 예컨대 폴리(페닐메틸실란), 유기폴리게르마늄 화합물, 및 상기 언급한 중합체 또는 수지에서 단량체 성분 또는 공중합체 또는 공-중축합물을 비롯한 열가소성 중합체가 중합체 기재로서 사용될 수 있다. 또한, 전술한 중합체의 블렌드가 이용될 수 있다.

[0029] 본 발명에 따라 중합체 기재로서 사용될 수 있는 중합체의 다른 유형은 하이드로겔이다. 본원에서 정의되는 하이드로겔은 함께 연결되어 수팽윤성이지만 수불용성인 구조를 형성하는 친수성 중합체의 3차원 망상구조이다. 용어 "하이드로겔"은 미국 특허 제 5,744,794 호에 기재된 습윤 상태에서뿐만 아니라 건조 상태(제로겔)에서 친수성 중합체에 적용된다.

[0030] 여러 가지 상이한 방법을 사용하여 상기 하이드로겔을 함께 연결시킬 수 있다. 먼저, 친수성 중합체의 유리 라디칼 가교 결합 또는 방사선을 통한 하이드로겔의 연결이 이용될 수 있으며, 이의 예는 폴리(하이드록시에틸메타크릴레이트), 폴리(아크릴산), 폴리(메타크릴산), 폴리(글리세릴 메타크릴레이트), 폴리(비닐 알콜), 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(아크릴아마이드), 폴리(N-아크릴아마이드), 폴리(N,N-다이메틸아미노프로필-N'-아크릴아마이드), 폴리(에틸렌 이민), 나트륨/칼륨 폴리(아크릴레이트), 폴리사카라이드, 예컨대 크산테이트, 알기네이트, 구아 검, 아가로스 등, 폴리(비닐 피롤리돈), 셀룰로오스-계 유도체, 상기의 단량체 성분 또는 공중합체, 및 이들의 조합이 있다. 두 번째로, 친수성 중합체 및 단량체와 적절한 다작용성 단량체와의 화학적 가교 결합을 통한 연결이 이용될 수 있으며, 예를 들면 적합한 시약, 예컨대 N,N'-메틸렌비스아크릴아마이드, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 다이-트라이메틸올프로페인 테트라아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 프로폭실화된 글리세릴 트리아크릴레이트, 에톡실화된 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 에톡실화된 트라이메틸올프로페인 트리아크릴레이트, 헥세인다이올 다이아크릴레이트, 헥세인다이올 다이메타크릴레이트 및 다른 다이- 및 트라이-아크릴레이트 및 메타크릴레이트와 가교 결합된 폴리(하이드록시에틸메타크릴레이트); 다이메타크릴레이트 에스터 가교 결합체와 하이드록시에틸메타크릴레이트 단량체의 공중합; 하이드록실-말단 폴리(에틸렌 글리콜)과 폴리아이소사이아네이트의 반응을 통해, 또는 다작용성 단량체, 예컨대 트라이올의 존재하에 다이아이소사이아네이트와의 반응에 의해 제조된 폴리(에틸렌 옥사이드)-계 폴리우레탄; 및 다이알데하이드, 다이에폭사이드 및 다염기성산과 가교 결합된 셀룰로오스 유도체; 및 이들의 조합을 포함한다. 세 번째로, 친수성 단량체 및 중합체의 블록 및 그래프트 공중합체, 예를 들면 폴리(에틸렌 옥사이드)와 적합한 중합체, 예컨대 폴리(에틸렌글리콜)(PEG), 아크릴산(AA), 폴리(비닐 피롤리돈), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알콜), N,N-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 폴리(아크릴아마이드-코-메틸 메타크릴레이트), 폴리(N-아이소프로필아크릴아마이드), 폴리(하이드록시프로필 메타크릴레이트-코-N,N-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트)와의 블록 및 그래프트 공중합체; 폴리(비닐 피롤리돈)-코-폴리스타이렌 공중합체; 폴리(비닐 피롤리돈)-코-비닐 알콜 공중합체; 폴리우레탄; 폴리우레탄우레아; 폴리(에틸렌 옥사이드)를 기반으로 한 폴리

우레탄우레아; 폴리우레탄우레아 및 폴리(아크릴로나이트릴)-코-폴리(아크릴산) 공중합체; 폴리(아크릴로나이트릴), 폴리(비닐 알콜) 및 폴리(아크릴산)의 다양한 유도체; 및 이들의 조합으로의 혼입을 통한 연결이 있다. 또한, 친수성 중합체와 다른 중합체간에 분자 착체 형성이 일어날 수 있으며, 예로는 폴리(아크릴산) 및 폴리(메타크릴산)과의 폴리(에틸렌 옥사이드) 하이드로겔 착체, 및 이들의 조합이 있다. 마지막으로, 고분자량 친수성 중합체의 엉킴 가교 결합을 통한 연결이 있으며, 예를 들면 다작용성 아크릴 또는 비닐 단량체와 혼합된 고분자량 폴리(에틸렌 옥사이드)를 기반으로 한 하이드로겔이 있다.

[0031] 상기 언급한 바와 같이, 상기 언급한 중합체의 단량체 성분의 공중합체 또는 공-중축합물, 및 상기 중합체의 블렌드가 또한 이용될 수 있다. 이러한 물질의 적용 예는 문헌[Michie, et al., "Distributed pH and water detection using fiber-optic sensors and hydrogels", J. Lightwave Technol. 1995, 13, 1415-1420; Bownass et al., "Serially multiplexed point sensor for the detection of high humidity in passive optical networks". Opt. Lett. 1997, 22, 346-348] 및 미국 특허 제 5,744,794 호에 있다.

[0032] 상기 기재한 바와 같이, 중합체 매트릭스를 구성하는 하이드로겔은 비제한적으로 다이(에틸렌 글리콜) 메틸 에터 및 에틸렌 글리콜 페닐 에터, 1-메톡시-2-프로판올, 에탄올, 아세톤, 클로로포름, 톨루엔, 자일렌, 벤젠, 아이소프로필 알콜, 2-에톡시에탄올, 2-부톡시에탄올, 메틸렌 클로라이드, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌 글리콜 다이아세테이트, 및 퍼플루오로(2-부틸 테트라하이드로퓨란)을 비롯한 적합한 용매에 용해된다. 일반적으로, 수지를 함유하는 용액에서 용매의 농도는 적어도 약 70중량% 이상이며, 한 실시양태에서는 약 75 내지 약 90중량%이고, 다른 실시양태에서는 약 80중량%이다. 하기 예시적인 목적을 위해 사용될 바람직한 중합체 기재는 1-메톡시-2-프로판올(PM) 및 다이에틸렌 글리콜 메틸 에터(DM)를 비롯한 용매에 용해된 폴리(2-하이드록시에틸메타크릴레이트)(pHEMA)이다.

[0033] 또 다른 실시양태는 하이드로겔 또는 졸 겔이, 가소화제 또는 가교 결합제와의 반응에 경쟁하면서 보다 작은 하이드록실 함유 유기 폴리하이드록시 화합물과 수소 결합하거나 상호작용할 수 있는 용이하게 이용가능한 하이드록실 기를 갖고, 목적하는 운반 형태로 구조되거나 몰딩되는 목적하는 유체 또는 진단-유도된 유체 특성을 갖는 혼합물 점도를 생성시키는 필름 조성물을 제공한다. 한 실시양태에서, 중합체 기재는 pHEMA이고, 유기 폴리하이드록시 화합물은 글리세린이고, 결합된 중합체 매트릭스를 생성하는 반응물은 붕산이다. 다른 실시양태에서, 지시체는 시린갈다진이다.

[0034] 필름 센서는 특정 치수 또는 형태로 구조되거나 몰딩되는 목적하는 유체 또는 진단 유도된 유체 특성을 갖는 점도를 갖는다. 한 실시양태에서, 필름은 약 100 내지 약 5000 cps의 점도를 갖는다.

[0035] 한 실시양태는 약 100 내지 약 10,000,000의 분자량을 갖는 중합체 기재를 함유하는 필름 센서를 제공한다. 다른 실시양태에서, 중합체 기재는 약 1,000 내지 약 500,000의 분자량을 갖는다. 또한, 필름 센서의 약 3 내지 약 20중량%의 유기 폴리하이드록시 화합물을 함유하는 필름 센서가 본원에서 제공되며, 결합된 중합체 매트릭스를 생성하는 반응물이 필름 센서의 약 3 내지 약 20중량%의 양으로 존재하며, 약 100 내지 약 5,000 cps의 점도가 생성된다. 추가적으로, 지시체는 필름 센서의 약 0.5 내지 약 2중량%로 존재한다.

[0036] 본원에 기재된 본 발명의 실시양태에 대해 여러 가지 변화와 변형이 당해 분야의 숙련자에게 자명함을 이해해야 한다. 그러한 변화와 변형은 본 발명의 범주 및 범위를 벗어나지 않고 그의 부수적 장점을 감소시키지 않으면서 이루어질 수 있다. 그러므로, 상기 변화와 변형은 첨부된 청구범위에 의해 포함되는 것으로 의도된다.

[0037] 본 발명은 비제한적인 하기 실시예로 설명되며, 이는 본 발명을 나타내기 위함이지 본 발명의 범위를 제한하는 것으로서 간주되지 않는다. 실시에서 모든 부 및 비율은 달리 지적되지 않는 한 중량을 기준으로 한다.

실시예 1

[0038] 2.5 내지 3.5 μm 필름을 제조하였다. PHEMA 11.5중량%, 붕산 4.5 내지 7.0중량%, 글리세린 5.0 내지 9.5중량%, 및 시린갈다진 1.3중량%를 다이에틸렌 글리콜 메틸 에터 및 1-메톡시-2-프로판올 용매(65/35) 시스템에서 혼합하였다. 제조된 필름은 합성 냉각수에서 0.1 내지 2.0 ppm의 유리 염소 검출을 입증하였다. 유리 염소의 검정 곡선뿐만 아니라 기록된 조성물의 스크린 프린팅의 실행가능성을 입증하였다.

실시예 2

[0039] 다음의 두 단계의 첨가 순서를 사용하여 필요한 물질에 의해 유리 염소 잉크를 제조하였다:

[0040] 배합 1

pHEMA 원료 용액	중량%
1) 폴리-2-하이드록시메틸 메타크릴레이트(pHEMA)	23.10
2) 디에틸렌 글리콜 메틸 에터(DM)	49.90
3) 1-메톡시-2-프로판올(PM)	26.90
조성	중량%
1) pHEMA 원료 용액(상기한 바와 같음)	48.74
2) 글리세린	0.94
3) 붕산(무수)	0.58
4) 디에틸렌 글리콜 메틸에터	31.81
5) 1-메톡시-2-프로판올	17.13
6) 시린갈다진	0.15

[0041]

[0042]

생성된 잉크를 3.5" × 5의 폴리카보네이트 판 상에서 스크린 프린트하였다. 용매를 증발시켜 얇은 건조 사각형 필름 센서를 남겼다. 유체성 샘플러를 판 위에 두고, 약 3.0 ml의 물을 주사기를 통해 샘플러 판에 첨가하였다. 필름 센서의 후속 색 변화를 시판되는 96 웰 판 판독기 상에서 측정하였다. 530 nm에서 점 집단의 평균을 통해 흡광도를 측정하였다. 하기 표 1은 본 실시양태로부터의 데이터를 보여주고, 도 1은 생성된 흡광도 대 유리 염소 농도(ppm)의 그래프를 도시한다.

표 1

흡광도 대 이용가능한 유리 염소

AVC	ABS(530 nm)
0.00	0.038
0.27	0.051
0.52	0.074
1.00	0.111
1.42	0.146

AVC는 DPD 방법에 의해 측정된 이용가능한 유리 염소이다.
 1) 표준 방법, 문헌[AWWA, 20th Ed., 4500-Cl G. DPD Colorimetric Method].

[0043]

[0044]

본 발명은 바람직한 실시양태를 참고로 하여 기재되었지만, 본 발명의 기술적 범위를 벗어나지 않으면서 본 발명과 관련된 당해 분야의 숙련자에 의해 상기 실시양태에 다양한 변화 또는 치환이 이루어질 수 있다. 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 상기 기재된 실시양태뿐만 아니라 첨부된 청구범위 내에 속하는 모든 것을 포괄한다.

도면

도면1

