

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年4月19日(19.04.2018)



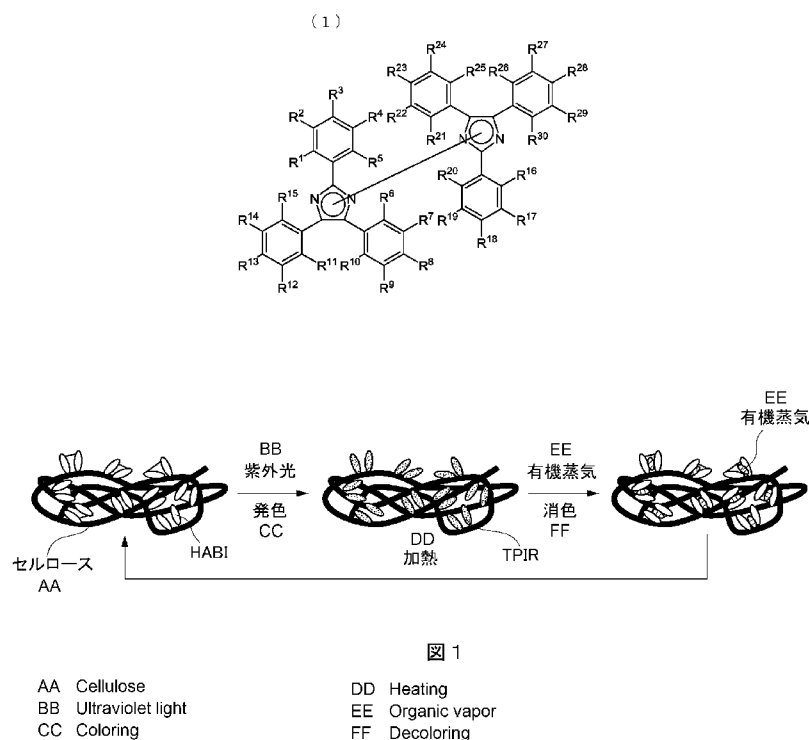
(10) 国際公開番号

WO 2018/070360 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 31/00 (2006.01) G01N 21/78 (2006.01)
C07D 231/38 (2006.01) G01N 31/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/036572
- (22) 国際出願日: 2017年10月10日(10.10.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-200386 2016年10月11日(11.10.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/
- JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 養父 克行 (YOUFU, Katsuyuki);
〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.);
〒1066123 東京都港区六本木 6-10-1 六本木ヒルズ森タワー 23 階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: VOLATILE ORGANIC SUBSTANCE DETECTION BODY AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR, VOLATILE ORGANIC SUBSTANCE DETECTION METHOD, AND VOLATILE ORGANIC SUBSTANCE DETECTION DEVICE

(54) 発明の名称: 揮発性有機物検知体及びその製造方法、揮発性有機物の検知方法並びに揮発性有機物検知装置



(57) Abstract: Provided are a volatile organic substance detection body and a manufacturing method therefor, a volatile organic substance detection method, and a volatile organic substance detection device that have a high selectivity, a low operating temperature, and a short time until stabilization. A volatile organic substance detection

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

body according to one aspect of the present invention comprises a substrate, and a hexaarylbiimidazole that is expressed by general formula (1) and is included in the substrate. (In general formula (1), R^1 - R^{30} each independently express a hydrogen atom or a substituent group.)

(57) 要約：選択性が高く、動作温度が低く、安定化するまでの時間が短い、揮発性有機物検知体及びその製造方法、揮発性有機物の検知方法並びに揮発性有機物検知装置を提供する。本発明の一態様に係る揮発性有機物検知体は、基体と、前記基体に含まれる、下記一般式（１）で表されるヘキサアリールビスイミダゾールと、を備える。（一般式（１）中、 $R^1 \sim R^{30}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。）

明 細 書

発明の名称：

揮発性有機物検知体及びその製造方法、揮発性有機物の検知方法並びに揮発性有機物検知装置

技術分野

[0001] 本発明は、揮発性有機物検知体及びその製造方法、揮発性有機物の検知方法並びに揮発性有機物検知装置に関する。

背景技術

[0002] 揮発性有機化合物（VOC）検出方式として金属酸化物半導体を用いた抵抗変化による検出方式が広く使用されているが、動作温度が高いことによって、センサの電力消費量が大きい、センサに電源を入れてから安定に使えるまでに時間がかかる、という問題と、選択性が低いという問題があった。

[0003] 選択性を上げるために有機無機ハイブリッド膜を用いることも検討されている（特許文献1）が、動作温度が高く、安定するまでに時間がかかるという問題は解決されていない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-19934号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、選択性が高く、動作温度が低く、安定化するまでの時間が短い、揮発性有機物検知体及びその製造方法、揮発性有機物の検知方法並びに揮発性有機物検知装置を提供することを目的とする。

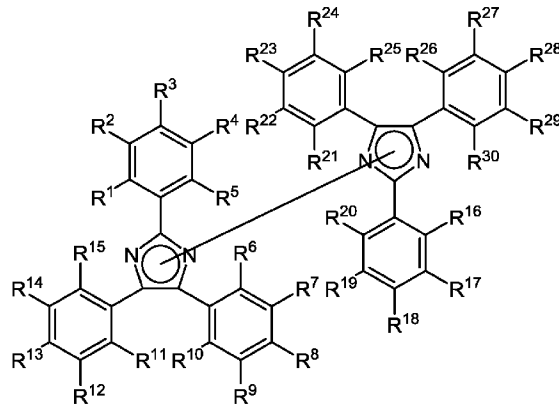
課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一態様に係る揮発性有機物検知体は、基体と、基体に含まれる、

下記一般式（１）で表されるヘキサアリールビスイミダゾールと、を備える。

[化1]

一般式（１）



[0007] 一般式（１）中、 $R^1 \sim R^{30}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

[0008] 本発明の一態様に係る揮発性有機物検知体の製造方法は、上記一般式（１）で表されるヘキサアリールビスイミダゾールを含浸させる工程と、基体を乾燥させる工程と、を含む。

[0009] 本発明の一態様に係る揮発性有機物の検知方法は、上述した揮発性有機物検知体に電磁波を照射して着色させる工程と、揮発性有機物の存在に基づく揮発性有機物検知体の消色を検知する工程と、を含む。

[0010] 本発明の一態様に係る揮発性有機物検知装置は、上述した揮発性有機物検知体と、揮発性有機物検知体に電磁波を照射して着色させる着色手段と、揮発性有機物の存在に基づく揮発性有機物検知体の消色を検知する消色検知手段と、を備える。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、選択性が高く、動作温度が低く、安定化するまでの時間が短い、揮発性有機物検知体及びその製造方法、揮発性有機物の検知方法並びに揮発性有機物検知装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本実施形態に係る揮発性有機物検知体の作用を説明するための図である。

[図2]本実施形態に係る揮発性有機物検知装置の概略構成を示す図である。

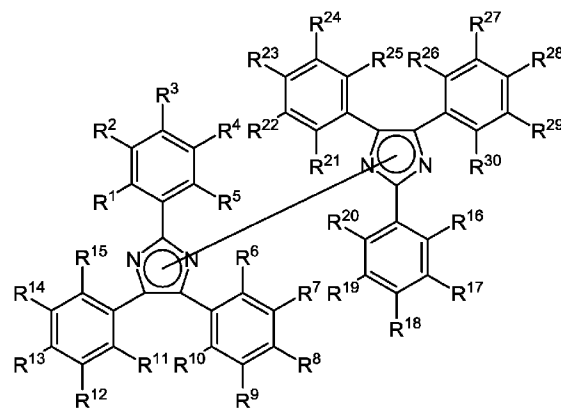
発明を実施するための形態

[0013] 添付図面を参照して、本発明の好適な実施形態について説明する。（なお、各図において、同一の符号を付したものは、同一又は同様の構成を有する。）

[0014] 本実施形態に係る揮発性有機物検知体は、基体と、基体に含まれる、一般式（１）で表されるヘキサアリールビスイミダゾール（HABI）と、を備える。

[化2]

一般式（１）



[0015] 一般式（１）中、 $R^1 \sim R^{30}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

[0016] 基体は、HABIを内部に吸収し得る吸収性基体である。基体は、好ましくは、セルロースを含む基体であり、さらに好ましくはセルロースを主成分とする紙などの基体である。基体におけるセルロースの含有率は８０％以上であり、好ましくは９０％以上である。

[0017] ヘキサアリールビスイミダゾール（HABI）は、上記一般式（１）で表されるものであり、一般式（１）中、 $R^1 \sim R^{30}$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を表す。

[0018] 図１は、本実施形態に係る揮発性有機物検知体の作用を説明するための図

である。

[0019] 本実施形態では、H A B I はセルロースなどの基体中に分散されている。

H A B I は、紫外光などの電磁波の照射により、二つのイミダゾール環を結ぶC－N結合が均等開裂し、発色体であるトリフェニルイミダゾリルラジカル（T P I R：ロフィルラジカル）を生成するフォトクロミズムを示し、その結果、発色する。

[0020] 本願発明者は、特定の有機蒸気が存在する雰囲気下ではT P I RからH A B I への戻り（ラジカル再結合）反応が起こり消色することを発見した。これは、特定の有機蒸気がT P I Rの運動を加速させ再結合を促すものと推定される。このため、H A B I を含む基体が、揮発性有機物検知体として作用することを見出した。検出後、揮発性有機物検知体を加熱することにより、揮発性有機物検知体を完全に消色させ、かつ有機蒸気を揮発させ初期状態に戻すことができる。このため、揮発性有機物検知体の再利用が可能となる。

[0021] セルロースのような基体にH A B I を含浸させ分散させることにより、色保持期間を長くすることができる。基体中にH A B I を分散させることにより、H A B I の運動を拘束して、戻り反応を起こし難くすることができる。特に、基体としてセルロースを含有する基体を使用することによりT P I Rの戻り反応を効果的に抑制できる。このため、有機物以外の因子、例えば、室温程度の熱あるいは可視光の存在下で徐々に元の構造へ戻ってしまい退色することが抑制される。一方、50℃以上の加熱により、揮発性有機物検知体を初期状態に戻すことができる。

[0022] 上述したH A B I を利用した揮発性有機物検知体は、動作温度が低く、安定化まで待つ必要がない。そして、ヘキサンやアンモニア、アルコール蒸気に対しては全く反応せず、他の有機溶剤（アセトン、酢酸エチル、テトラヒドロフランなど）蒸気に対しては、即座に反応し消色する、というように、これまでの半導体式センサにはない選択性を有する。また、加熱によって初期状態に戻すことができるため、何度でも使用することができる。

[0023] 好ましくは、一般式（1）中、R¹～R³⁰のいずれか少なくとも一つが、フ

ッ素原子、フッ素化アルキル基又はシアノ基から選択される置換基である。このような電子吸引性置換基を導入することにより、TPIRからHABIへの戻り（ラジカル再結合）反応を抑制することができ、退色を大幅に抑制できる。これにより、HABIを利用した揮発性有機物検知体の中でも、安定性、繰り返し耐久性を向上させた揮発性有機物検知体を提供できる。

[0024] さらに好ましくは、一般式（１）中、 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^{16} \sim R^{20}$ のいずれか少なくとも一つが、フッ素原子、フッ素化アルキル基又はシアノ基から選択される置換基である。このような電子吸引性置換基を特定の位置に導入することにより、TPIRからHABIへの戻り（ラジカル再結合）反応を効果的に抑制でき、退色を大幅に抑制できる。これにより、HABIを利用した揮発性有機物検知体の中でも、安定性、繰り返し耐久性を向上させた揮発性有機物検知体を提供できる。

[0025] 本実施形態に係る揮発性有機物検知体の製造方法は、基体に上記一般式（１）で表されるヘキサアリアルビスイミダゾール（HABI）を含浸させる工程と、HABIを含浸させた基体を乾燥させる工程と、を含む。

[0026] 具体的には、市販のHABIを用いるか、公知の方法によりHABIを合成する。そして、有機溶媒にHABIを溶解させた溶液をセルロース基板のような基体を含浸させる。含浸方法としては、HABIを含有する溶液にセルロース基板を浸漬しても、セルロース基板にHABIを含む溶液を塗布してもよい。最後にHABIを含浸させたセルロース基板を乾燥させることにより、揮発性有機物検知体が製造される。

[0027] 図１を再び参照して、本実施形態に係る揮発性有機物の検知方法を説明する。

HABIを含浸させた揮発性有機物検知体の少なくとも一部に紫外光などの電磁波を照射する。これにより、紫外光が照射された部位のHABIが開裂してTPIRとなり着色する。そして、着色した揮発性有機物検知体を所定の雰囲気下に配置する。雰囲気中に対象となる揮発性有機物が含まれている場合には、揮発性有機物検知体は消色することから、この消色を検知する

ことにより、対象となる揮発性有機物の存在を確認できる。測定後の揮発性有機物検知体を 50°C 以上に加熱することにより、揮発性有機物検知体を初期状態に戻すことができる。これにより揮発性有機物検知体を繰り返し使用することができる。

[0028] 図2は、本実施形態に係る揮発性有機物検知装置の概略構成を示す図である。

揮発性有機物検知装置10は、上述した揮発性有機物検知体1と、活性化光源（着色手段）2と、検出用光源3と、受光部4と、加熱部5と、これらを収容する筐体6と、筐体6に設けられた孔部6aへの対象気体11の流量を制御する流量制御部7と、演算部8と、記憶部9とを有する。検出用光源3、受光部4、演算部8及び記憶部9は、本発明の消色検知手段に相当する。

[0029] 活性化光源2は、 $200\sim 450\text{nm}$ の紫外光からなる電磁波を照射する。活性化光源2としては、例えば紫外線蛍光管（中心発光波長 254nm ）を使用できる。

[0030] 検出用光源3は、 $500\sim 600\text{nm}$ の波長の可視光を含む検出光を照射する。検出用光源3としては、例えば緑色LED（発光波長 $505\sim 555\text{nm}$ ）を利用できる。

[0031] 受光部4は、揮発性有機物検知体1を反射した検出光の強度を検出するフォトダイオードからなる。なお、受光部4は、揮発性有機物検知体1を通過（透過）した検出光の強度を検出してもよい。

[0032] 加熱部5は、測定後の揮発性有機物検知体1を加熱するヒーターである。加熱部5により揮発性有機物検知体1を 50°C 以上に加熱することにより、揮発性有機物検知体1は初期状態に戻される。

[0033] 演算部8は、対象気体に曝す前の揮発性有機物検知体1からの検出光の強度（初期データ）と、対象気体に曝した後の揮発性有機物検知体1からの検出光の強度（測定データ）の差を演算する。この差が予め設定した閾値よりも大きければ、有機物の存在により揮発性有機物検知体1が消光したと判断

でき、対象気体 11 に揮発性有機物が含まれていると判断される。記憶部 9 は、受光部 4 により検出された光強度の初期データ及び測定データを記録する。

[0034] 上記の揮発性有機物検知装置 10 では、活性化光源 2 により紫外線が照射されて揮発性有機物検知体 1 を着色した状態とした後に、検出用光源 3 により揮発性有機物検知体 1 に検出光（可視光）を照射し、揮発性有機物検知体 1 から反射された検出光の強度を受光部 4 で検出する。検出された検出光の強度は記憶部 9 に記憶させる。流量制御部 7 により対象気体 11 を一定量筐体 6 内に導入し、その後、再度、検出用光源 3 により検出光を揮発性有機物検知体 1 に照射し、受光部 4 を用いて検出光の強度を検出し、測定データを記憶部 9 で記憶する。演算部 8 により、初期データと測定データとの差から、揮発性有機物検知体 1 の消光状態が判断され、対象気体 11 に揮発性有機物が含まれているか否かが検出される。測定終了後、加熱部 5 により揮発性有機物検知体 1 を加熱することで消色し、揮発性有機物検知体 1 を着色前の初期状態に戻すことができる。よって、揮発性有機物検知体 1 の再利用が可能になる。

[0035] （実施例）

以下、本発明を実施例および比較例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

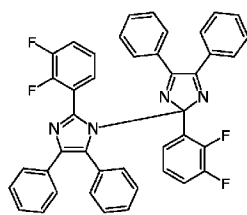
[0036] <実験 1>

（ヘキサアリールビスイミダゾールの合成）

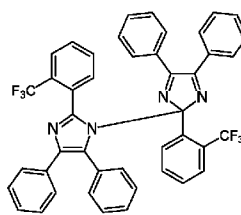
電子求引性置換基を持つヘキサアリールビスイミダゾール化合物 A-1～A-4 は、公知の方法（特開昭 62-149668）、化合物 A-5～A-8 は、公知の方法（Bull. Chem. Soc. Japan, (1960), 33, 566）を参考に合成した。化合物 A-5～A-8 は、それぞれ、結合位置が異なる異性体の混合物を表す。

[0037]

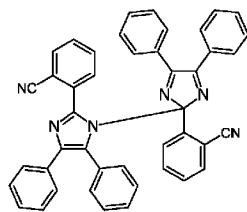
[化3]



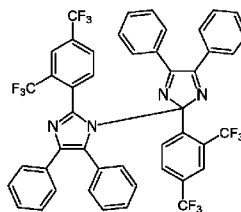
A-1



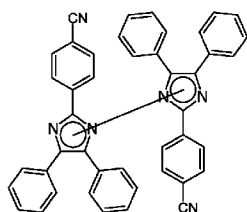
A-2



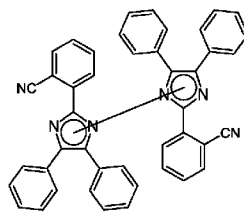
A-3



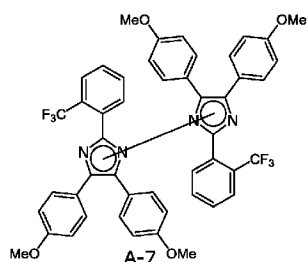
A-4



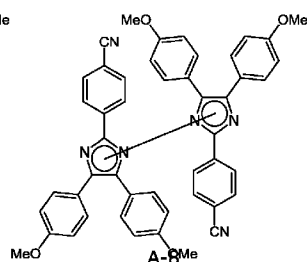
A-5



A-6



A-7



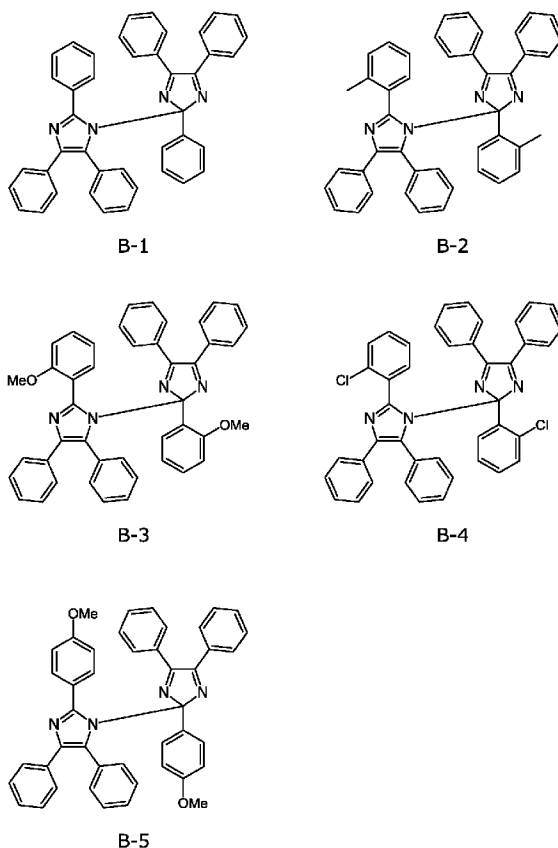
A-8

[0038] (比較ヘキサアリールビスイミダゾールの合成)

化合物B-4以外、化合物B-1～B-5は、公知の方法（特開昭62-149668）を参考に合成した。化合物B-4は、東京化成工業製のものを使用した。

[0039]

[化4]



[0040] (ヘキサアリールビスイミダゾール溶液の調製)

化合物A-1 (2.5 mg) をアセトニトリル (14 mL) に加え、超音波洗浄器を使用して完溶させ、溶液A-1を調製した (濃度: 2.7×10^{-7} M)。溶液A-1における化合物A-1を、A-2~A-8、B-1~B-5に、それぞれ等モル変更した以外は溶液A-1と同様にして、溶液A-2~A-8、B-1~B-5を調製した。

[0041] (ラジカル寿命測定)

UV-Vis用石英セルに、先ほど調製した溶液A-1を入れ、紫外線照射装置を用いて2分間露光し、これをUV-Vis測定装置 (日立製作所製) を用いて、室温中 (25℃) 放置時間に対する吸光度 (光照射により可視領域に出現するラジカル由来のピークトップ) の減衰を測定した。この測定により求めた半減期 (吸光度が半分になる時間) を表1に示す。

[0042] 溶液A-2~A-8、B-1~B-5についても、溶液A-1と同様の測定を行った。この測定により求めた半減期を表1に示す。

[0043] [表1]

化合物・溶液	半減期[分]	溶媒
A-1	7	アセトニトリル
A-2	28	アセトニトリル
A-3	21	アセトニトリル
A-4	16	アセトニトリル
A-5	15	アセトニトリル
A-6	10	アセトニトリル
A-7	20	アセトニトリル
A-8	25	アセトニトリル
B-1	1 以内	アセトニトリル
B-2	1 以内	アセトニトリル
B-3	1 以内	アセトニトリル
B-4	1 以内	アセトニトリル
B-5	1 以内	アセトニトリル

[0044] 表1の結果から電子求引性置換基を持つヘキサアリールビスイミダゾールを含む溶液A-1～A-8は、溶液B-1～B-8に比べて、ラジカル状態が大幅に長寿命化していることが分かる。

[0045] <実験2>

(ヘキサアリールビスイミダゾール溶液の調製)

化合物A-1 (50mg)を塩化メチレン(1.5mL)に加え、溶液a-1を調製した。溶液a-1における化合物A-1を、A-2～A-8に、それぞれ変更した以外は溶液a-1と同様にして、溶液a-2～a-8を調製した。

[0046] (揮発性有機物検知体の作製)

ろ紙(Advantec社製、No. 1 185mm)を、鋏を用いて4cm×2cmの大きさに切り、これを先ほど調製した溶液a-1に浸し、その後、取り出し、室温で乾燥させ、実施例1のサンプル(揮発性有機物検知体)を作製した。実施例1のサンプルにおける化合物A-1を、A-2～A-8に、それぞれ変更した以外は実施例1と同様にして、実施例2～8のサンプルを作製した。

[0047] (露光)

作製した実施例1のサンプルをUVランプ(UVGL-25 Compact UV Lamp、フナコシ社製)を用いて、1分間露光し、着色サン

プルを得た。実施例 1 のサンプルと同様にして、実施例 2～8 の着色サンプルを得た。

[0048] (有機蒸気暴露)

体積 280 mL のガラス容器に酢酸エチル 50 μ L を、マイクロピペットを用いて滴下し、ガラス容器の蓋をした状態で、酢酸エチルが完全に気化するまで放置した。その後、実施例 1 のサンプルをガラス容器の中に入れ、蓋をした状態で 5 分間静置した。実施例 2～8 のサンプルについても同様に蒸気暴露試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0049] (消色判定)

着色サンプルが有機蒸気暴露試験後に消色した場合は○、色変化が起きなかった場合は×とする。

[0050] (比較サンプル)

化合物 A-7 を含む溶液 a-7 を、支持体として、ろ紙を用いず、スライドガラス (MATSUMI 社製 S1214) を用いて、溶液をドロップキャストして膜を作製した以外は同様にして、比較例 1 のサンプルを作製し、同様の暴露試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0051] [表2]

	化合物	暴露溶剤	消色判定
実施例 1	A-1	酢酸エチル	○
実施例 2	A-2	酢酸エチル	○
実施例 3	A-3	酢酸エチル	○
実施例 4	A-4	酢酸エチル	○
実施例 5	A-5	酢酸エチル	○
実施例 6	A-6	酢酸エチル	○
実施例 7	A-7	酢酸エチル	○
実施例 8	A-8	酢酸エチル	○
比較例 1	A-7	酢酸エチル	×

[0052] 表 2 から、実施例 1～8 のサンプルが、酢酸エチルを検出できていることがわかる。

[0053] <実験 3>

実施例 2, 7, 8 のサンプルに対して、有機蒸気暴露試験の溶剤を酢酸エチルから、n-ヘキサン、メタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ア

セトニトリル、テトラヒドロフラン、トルエン、アンモニア、ホルムアルデヒドに変更して、消色判定を行った結果を表3に示す。

[0054] [表3]

溶剤	実施例 2	実施例 7	実施例 8
n-ヘキサン	×	×	×
メタノール	×	×	×
アセトン	○	○	○
メチルエチルケトン	○	○	○
アセトニトリル	○	○	○
テトラヒドロフラン	○	○	○
トルエン	○	○	○
アンモニア	×	×	×
ホルムアルデヒド	×	×	×

[0055] 表3から、検出可能溶剤と検出不可能溶剤がはっきり区別できていることが分かる。

[0056] <実験4>

(繰り返し耐久性評価)

実験2と同様にUVランプを用いて露光、酢酸エチル蒸気の暴露試験を行い消色させた後、サンプルを、ホットプレート上で120℃に加熱し、消色させた。この一連の操作を20回繰り返した後、色が、初期状態と比較して変化するか検討した。サンプルとして実施例2, 7, 8のサンプルを用いた。色が大きく変化している場合は×、僅かに変化している場合は△、全く変化していない場合は○とする。その結果を表4に示す。

[0057] [表4]

	化合物	繰り返し 耐久性	暴露試験 溶剤
実施例 2	A-2	○	酢酸エチル
実施例 7	A-7	○	酢酸エチル
実施例 8	A-8	○	酢酸エチル

[0058] (揮発性有機物検知装置の実施例)

図2に示した揮発性有機物検知装置のモデル装置を作製した。検出用光源3としては、緑色LED(発光波長505~555nm)、活性化光源2としては、紫外線蛍光管(中心発光波長254nm)を使用した。紫外線蛍光管で1分間照射した後、緑色LEDを発光させ、フォトダイオード(受光部

4) で反射光における吸収強度を計測し、それを 1 とした。流量制御部 7 から、2%のアセトン蒸気を 300 mL 導入したところで、再度緑色 LED を発光させ、フォトダイオードで反射光における吸収強度を計測したところ、0.2 であった。ヒーターで 100℃ に加熱し、再度紫外線蛍光管を照射することで、吸収強度が 1 付近まで回復することを確認した。

[0059] 以上、本発明の例示的な実施形態および実施例について説明した。

[0060] 本実施形態に係る揮発性有機物検知体は、基体と、基体に含まれる、上記一般式 (1) で表されるヘキサアリアルビスイミダゾールと、を備える。これにより、検知対象となる揮発性有機物の選択性が高く、動作温度が低く、安定化するまでの時間が短い、揮発性有機物検知体を提供できる。

[0061] 好ましくは、基体は、セルロースを含有する。これにより、消色効果を促進することができる。

[0062] 好ましくは、一般式 (1) 中、 $R^1 \sim R^{30}$ のいずれか少なくとも一つが、フッ素原子、フッ素化アルキル基又はシアノ基から選択される置換基である。これにより TPIR の安定性を向上でき、繰り返し耐久性を向上できる。

[0063] 好ましくは、一般式 (1) 中、 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^{16} \sim R^{20}$ のいずれか少なくとも一つが、フッ素原子、フッ素化アルキル基又はシアノ基から選択される置換基である。これにより TPIR の安定性を向上でき、繰り返し耐久性を向上できる。

[0064] 本実施形態に係る揮発性有機物検知体の製造方法は、基体に上記一般式 (1) で表されるヘキサアリアルビスイミダゾールを含浸させる工程と、基体を乾燥させる工程と、を含む。本実施形態によれば、上述した性能をもつ揮発性有機物検知体を安価に製造できる。

[0065] 本実施形態に係る揮発性有機物の検知方法は、上述した揮発性有機物検知体に電磁波を照射して着色させる工程と、揮発性有機物の存在に基づく揮発性有機物検知体の消色を検知する工程と、を含む。これにより、検知対象となる揮発性有機物の選択性が高く、動作温度が低く、安定化するまでの時間が短い、揮発性有機物の検知方法を提供できる。

[0066] 本実施形態に係る揮発性有機物検知装置は、上述した揮発性有機物検知体と、揮発性有機物検知体に電磁波を照射して着色させる着色手段と、揮発性有機物の存在に基づく揮発性有機物検知体の消色を検知する消色検知手段と、を備える。これにより、検知対象となる揮発性有機物の選択性が高く、高温動作部が不要で、安定化するまでの時間が短い、揮発性有機物検知装置を提供できる。

[0067] 消色検知手段は、揮発性有機物検知体に500～600nmの波長の検出光を照射する検出用光源と、揮発性有機物検知体を通過又は反射した検出光の強度を検出する検出用受光部と、を備える。これにより、揮発性有機物の存在に基づく揮発性有機物検知体の消色を数値化でき、精度よく検知できる。

[0068] 揮発性有機物検知体を加熱する加熱部をさらに備える。これにより、測定終了後、加熱部により揮発性有機物検知体を加熱することで消色でき、揮発性有機物検知体を着色前の初期状態に戻すことができる。よって、揮発性有機物検知体の再利用が可能になる。

[0069] 以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明を限定して解釈するためのものではない。実施形態が備える各要素並びにその配置、材料、条件、形状及びサイズ等は、例示したものに限定されるわけではなく適宜変更することができる。また、異なる実施形態で示した構成同士を部分的に置換し又は組み合わせることが可能である。

符号の説明

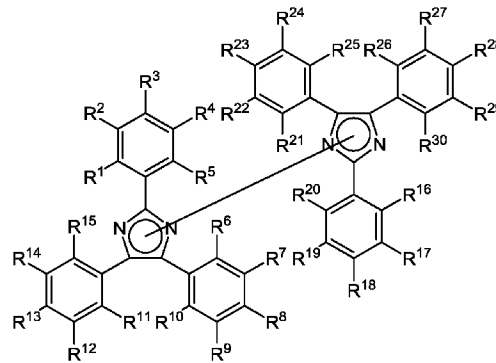
[0070] 1…揮発性有機物検知体、2…活性化光源（着色手段）、3…検出用光源、4…受光部、5…加熱部、6…筐体、6a, 6b…孔部、7…流量制御部、8…演算部、9…記憶部、10…揮発性有機物検知装置、11…対象気体

請求の範囲

- [請求項1] 基体と、
前記基体に含まれる、下記一般式（１）で表されるヘキサアリールビスイミダゾールと、
を備える、揮発性有機物検知体。

[化1]

一般式（１）



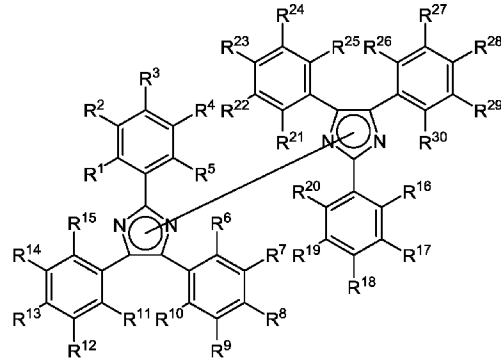
（一般式（１）中、 $R^1 \sim R^{30}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。）

- [請求項2] 前記基体は、セルロースを含有する、
請求項１に記載の揮発性有機物検知体。
- [請求項3] 前記一般式（１）中、 $R^1 \sim R^{30}$ のいずれか少なくとも一つが、フッ素原子、フッ素化アルキル基又はシアノ基から選択される置換基である、
請求項１又は２に記載の揮発性有機物検知体。
- [請求項4] 前記一般式（１）中、 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^{16} \sim R^{20}$ のいずれか少なくとも一つが、フッ素原子、フッ素化アルキル基又はシアノ基から選択される置換基である、
請求項１から３のいずれか一項に記載の揮発性有機物検知体。
- [請求項5] 基体に下記一般式（１）で表されるヘキサアリールビスイミダゾールを含浸させる工程と、
前記基体を乾燥させる工程と、

を含む、揮発性有機物検知体の製造方法。

[化2]

一般式 (1)



(一般式 (1) 中、 $R^1 \sim R^{30}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。)

[請求項6] 請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の揮発性有機物検知体に電磁波を照射して着色させる工程と、

揮発性有機物の存在に基づく前記揮発性有機物検知体の消色を検知する工程と、

を含む、揮発性有機物の検知方法。

[請求項7] 請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の揮発性有機物検知体と、
前記揮発性有機物検知体に電磁波を照射して着色させる着色手段と、

揮発性有機物の存在に基づく前記揮発性有機物検知体の消色を検知する消色検知手段と、

を備える、揮発性有機物検知装置。

[請求項8] 前記消色検知手段は、

前記揮発性有機物検知体に 500～600 nm の波長の検出光を照射する検出用光源と、

前記揮発性有機物検知体を通過又は反射した前記検出光の強度を検出する検出用受光部と、

を備える、請求項 7 記載の揮発性有機物検知装置。

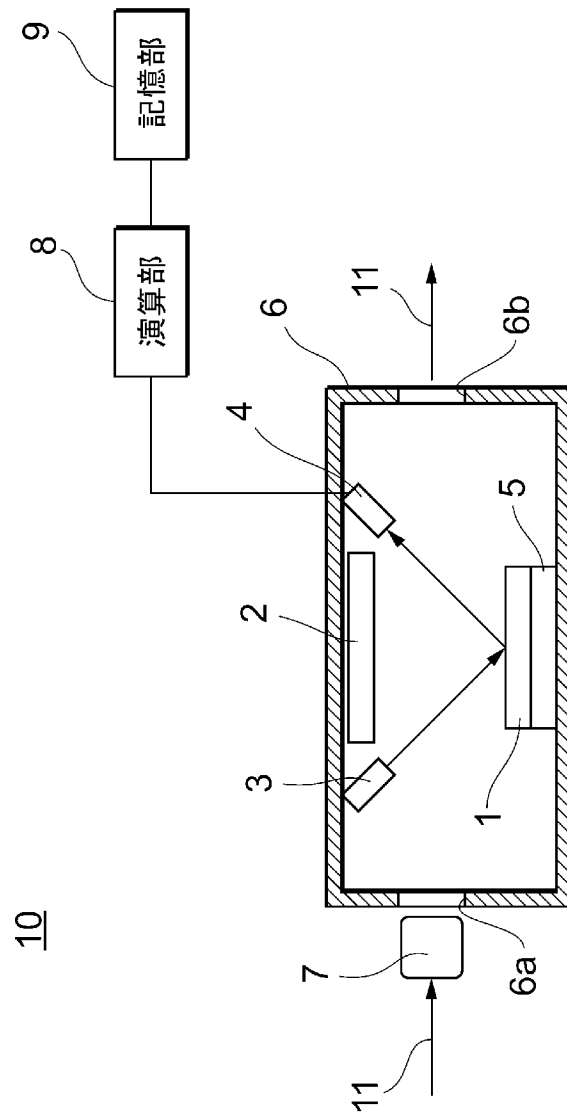
[請求項9] 前記揮発性有機物検知体を加熱する加熱部をさらに備える、
請求項 7 又は 8 に記載の揮発性有機物検知装置。

[図1]



図 1

[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/036572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G01N31/00 (2006.01) i, C07D231/38 (2006.01) i, G01N21/78 (2006.01) i, G01N31/22 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G01N31/00, C07D231/38, G01N21/78, G01N31/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017

Registered utility model specifications of Japan 1996-2017

Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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

CAplus/REGISTRY (STN) JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-209047 A (TOKYO INST TECH) 24 September 2010, claims (Family: none)	1-9
A	JP 2010-501655 A (CIBA HOLDING INC.) 21 January 2010, abstract, claims 1, 5, column 25, lines 10-17 & WO 2008/022952 A1, abstract, claims 1, 5, page 15, lines 25-30 & US 2009/0194708 A1 & EP 2054769 A1 & KR 10-2009-0043591 A & CN 101506734 A	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 December 2017

Date of mailing of the international search report

09 January 2018

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/036572

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5501945 A (THE UNIVERSITY OF AKRON) 26 March 1996, column 1, lines 5-20, column 1, lines 36-38, column 2, lines 59-67, column 3, line 21-37, column 5, line 7-27 & WO 1996/006643 A1	1-9
A	SMETS, G., Dissociation and recombination reaction in solid polymers, J Polym Sci Symp, 1980, no. 67, pp. 83-98, p. 83	1-9
A	WANG, B. H., High efficient photoinitiator of hexaphenylbisimidazole derivatives with substituents in the 2-phenyl ring, J Photopolym Sci Technol, 2011, vol. 24, no. 6, pp. 611-615, p. 611	1-9
A	SCHROEDNER, M., Oscillations of the lophyl radical concentration during the photo-decomposition of o-cl-hexaarylimidazole, J Photochem Photobiol A Chem, 01 April 2012, vol. 233, pp. 60-64, p. 60	1-9
A	JP 11-125901 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 11 May 1999, paragraph [0016] & US 6066431 A, column 4, line 52 to column 5, line 18	1-9
A	CN 101709998 A (LIU, C.) 19 May 2010 (Family: none)	1-9
A	阿部二郎, 高速フォトクロミズムを示す新規ヘキサアリールビスイミダゾール, The Chemical Times, 2009, no. 2, pp. 8-12, entire text, (ABE, Jiro, Novel fast photochromic molecules based on hexaarylbisimidazoles)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N31/00(2006.01)i, C07D231/38(2006.01)i, G01N21/78(2006.01)i, G01N31/22(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N31/00, C07D231/38, G01N21/78, G01N31/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN) JSTPlus (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-209047 A (国立大学法人東京工業大学) 2010.09.24, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2010-501655 A (チバ ホールディング インコーポレーテッド) 2010.01.21, [要約] [請求項1] [請求項5] 25欄10行~17行 & WO 2008/022952 A1 (Abstract, Claim1, Claim5, page.15 line.25-line.30) & US 2009/0194708 A1 & EP 2054769 A1 & KR 10-2009-0043591 A & CN 101506734 A	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.12.2017

国際調査報告の発送日

09.01.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三木 隆

2 J

3312

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 5501945 A (THE UNIVERSITY OF AKRON) 1996.03.26, 1 欄 5 ～ 2 0 行、1 欄 3 6 行 ～ 3 8 行、2 欄 5 9 行 ～ 6 7 行、3 欄 2 1 行 ～ 3 7 行、5 欄 7 行 ～ 2 7 行、 & WO 1996/006643 A1	1 - 9
A	SMETS G, Dissociation and recombination reaction in solid polymers, J Polym Sci Symp, 1980, No.67, Page.83-98, 8 3 ペー ジ	1 - 9
A	WANG Bao-hu, High Efficient Photoinitiator of Hexaphenylbisimidazole Derivatives with Substituents in the 2-Phenyl Ring, J Photopolym Sci Technol, 2011, Vol.24 No.6, Page.611-615, 6 1 1 ページ	1 - 9
A	SCHROEDNER M, Oscillations of the lophyl radical concentration during the photo-decomposition of o-Cl-hexaarylimidazole, J Photochem Photobiol A Chem, 2012.04.01, Vol.233, Page.60-64, 6 0 ページ	1 - 9
A	JP 11-125901 A (大日本印刷株式会社) 1999.05.11, [0016] & US 6066431 A (Col.4 line.52-Col.5 line.18)	1 - 9
A	CN 101709998 A (刘灿) 2010.05.19, (ファミリーなし)	1 - 9
A	阿部二郎, 高速フォトクロミズムを示す新規ヘキサアリアルビスイ ミダゾール, THE CHEMICAL TIMES, 2009, No.2, Page.8-12, 全文	1 - 9