



(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2017 128 564.4

(51) Int Cl.: **G01N 21/62 (2006.01)**

(22) Anmeldetag: 01.12.2017

*G01N 21/75 (2006.01)*

(43) Offenlegungstag: 06.06.2019

*G01N 21/64 (2006.01)*

*G01N 27/40 (2006.01)*

*B81B 1/00 (2006.01)*

*B82Y 40/00 (2011.01)*

*B01D 69/12 (2006.01)*

*B01D 71/06 (2006.01)*

*C08G 77/22 (2006.01)*

(71) Anmelder:

Endress+Hauser Conducta GmbH+Co. KG, 70839  
Gerlingen, DE

(72) Erfinder:

Löbbert, Andreas, Dr., 04736 Waldheim, DE;  
Hörig, Alexander, 09326 Geringswalde, DE

(74) Vertreter:

Koslowski, Christine, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.,  
79576 Weil am Rhein, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

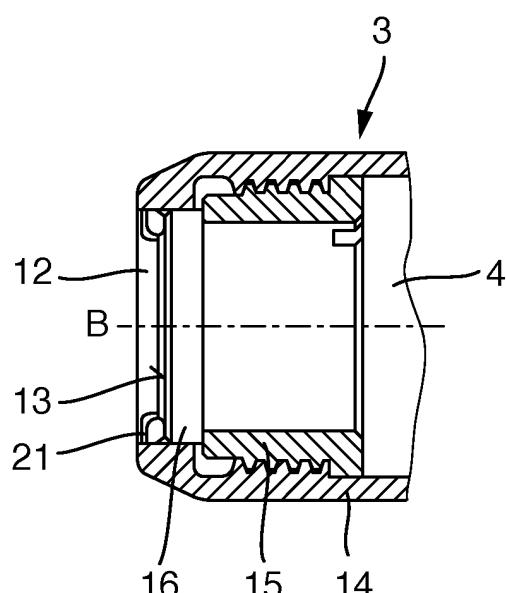
siehe Folgeseiten

Rechercheantrag gemäß § 43 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Sensormembran, Sensorkappe, optischer Sensor und Verfahren zur Herstellung einer Sensormembran**

(57) Zusammenfassung: Eine Sensormembran (13) für einen optischen Sensor (1), mit einem mehrschichtigen Aufbau umfassend zumindest zwei Schichten (17-20) dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine erste der beiden Schichten (17-20) der Sensormembran (13) als eine äußere medienberührende Schicht ausgebildet ist, welche mindestens eine hierarchisch strukturierte superhydrophile Oberfläche aufweist, wobei die mediumberührende Schicht eine Polymermatrix aufweist in welcher Einheiten mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 100 µm mit superhydrophiler Oberfläche nur teilweise eingebettet in der Polymermatrix der ersten Schicht sind, derart dass der von der Polymermatrix der ersten Schicht freiliegende Bereich der superhydrophilen Oberflächen Teil der Oberfläche der als mediumberührend ausgebildeten Schicht ist, sowie eine Sensorkappe (3), ein optischer Sensor (1) und ein Verfahren zu deren Herstellung.



(10) DE 10 2017 128 564 A1 2019.06.06

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2015 122 463	A1
DE	197 81 288	T5
DE	689 17 399	T2
DE	697 31 000	T2
DE	697 34 401	T2
US	8 829 062	B1
US	2010 / 0 311 856	A1
US	3 992 158	A
US	4 214 968	A
US	4 356 149	A
EP	0 461 392	B1
EP	0 873 517	B1
EP	1 346 220	B1
EP	0 125 554	A2
EP	0 175 990	A2
EP	0 300 990	A2
WO	2017/ 210 774	A1

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Sensormembran, eine Sensorkappe, einen optischen Sensor und ein Verfahren zur Herstellung einer Sensormembran.

**[0002]** Es gibt eine Vielzahl von Sensorspots für amperometrische und optische Sensoren. Alle bisher verwendeten Sensorspots bestehen fast ausschließlich auf Silikonen oder Fluoropolymerbasis. Der Grund für die Verwendung dieser Polymere ist a) die Gasdurchlässigkeit, b) die Ionensperrwirkung und c) die mäßig (Silikon) bis sehr gute (vollständig fluorierte Polymer) chemische Beständigkeit dieser Materialien gegenüber aggressiven Medien wie starken Laugen und Säuren bei Temperaturen bis 90°C. Des Weiteren sind diese Materialien sterilisierbar was bei optischen Sensoren in Pharmaapplikationen von besonderer Bedeutung ist.

**[0003]** Eine Sensormembran eines optischen Sensors auf Basis von Silikon oder einem Fluoropolymer wird in der DE 10 2014 112 972 A1 in Form einer eingekapselten Sandwichstruktur beschrieben. Andere Membran-aufbauten wie in z.B. in der US 6,653,148 B2 beschreiben optische Sensoren, welche in Schichtstruktur aufgebaut sind und sowohl eine fluorierte Polymermatrix aufweisen als auch einen fluorierten Fluoreszenzfarbstoff.

**[0004]** In der EP 0 124 818 B1 wird ein amperometrischer Wasserstoffsensor mit PlatinElektrode offenbart, welche mit Membranen aus Polyvinylfluorid, Ethylentrifluoroethylen, Polyvinylendichlorid, Fluoriertes Ethylen, Propylen, Polyvinylendifluorid, Polychlorotrifluoroethylen, Perfluoroalkoxypolymeren, Ethylen ChloroTriFluoro-Ethylen Polymer oder Polytetrafluoroethylen betrieben werden kann.

**[0005]** Die US 8,241,487 B2 schlägt die Verwendung von Silikonmembranen auf Basis von Silsesquioxanen für deren Gassensoren vor.

**[0006]** Ein Nachteil insbesondere bei porösen Membranen wie sie häufig bei amperometrischen Sensoren wie zum Beispiel Chlor, Chlordioxide, Wasserstoffperoxid Sensoren Verwendung finden, ist jedoch das Auftreten von Biofilmen insbesondere nach Lagerung in der Aufbewahrungskappe. Durch die unpolare Oberfläche und gleichzeitig großer Oberflächenrauigkeit können sich auf der Oberfläche leicht Keime und Mikroorganischen ablagern und vermehren. Dies kann unter günstigen Bedingungen schon nach einigen Tagen auftreten.

**[0007]** Ein weiterer Nachteil dieser Membranen ist die sehr gute Sauerstoffpermeabilität in Hinblick auf Anwendungen in sogenannten Benchtop-Fermentern. Einerseits ist bei der Sauerstoffmessung diese gute Permeabilität gewünscht, andererseits können sich leicht Blasen an der Oberfläche dieser Membranen anlagern. Bei Benchtop-Fermentern und allen Sensoreinbaupositionen in einer senkrechten oder nur leicht geneigten Position zur Lotrechten des Reaktorbehälters ist ein Entfernen der Blasen nicht mehr möglich. Die Messergebnisse insbesondere bei Sauerstoffsensoren, werden nachhaltig beeinträchtigt. In der Vergangenheit wurden diese Probleme nur notdürftig durch a) Zugabe eines Antischaummittels oder b) Spülen versucht zu lösen. Keine Methode ist jedoch zufriedenstellend. Während das Antischaummittel mögliche Fermentationsprozesse beeinträchtigt, ist ein Abspülen der Blasen oft auch nur eine temporäre Lösung.

**[0008]** Die Aufgabe der Erfindung ist es eine Verbesserung von Biofouling-Tendenzen und Blasenablagerung auf hydrophoben Membranen

**[0009]** Die vorliegende Erfindung löst diese Aufgabe durch das Bereitstellen einer Sensormembran mit den Merkmalen des Anspruchs 1.

**[0010]** Eine erfindungsgemäße Sensormembran kann in einem optischen Sensor eingesetzt werden. Sie weist einen mehrschichtigen Aufbau mit zumindest zwei Schichten auf. Die Sensormembran kann allerdings auch mehrere weitere Schichten, vorzugsweise jedoch weniger als zehn Schichten, aufweisen. Zumindest eine der zumindest zwei Schichten der Sensormembran ist als eine äußere medienberührende Schicht ausgebildet.

**[0011]** In seiner Ausbildung als mediumberührende Schicht ist die erste Schicht bei bestimmungsgemäßer Verwendung des Sensors in direktem Kontakt mit dem Messmedium.

**[0012]** Optional kann unterhalb der ersten Schicht eine Opferschicht vorgesehen sein, welche sich im Kontakt mit dem Messmedium abbaut. Unterhalb der Opferschicht kann abermals eine zur ersten Schicht identische Schicht angeordnet sein. Entsprechend ist ein alternierender Aufbau aus ersten Schichten und Opferschichten realisierbar.

**[0013]** Falls Opferschichten verwendet werden, sind sie stets die zweitäußerste Schicht, welche z.B. bei einer CIP- Reinigung ebenfalls wieder hydrophilisiert wird, z.B. durch Ablösen vom Polymermatrixbestandteilen.

**[0014]** Die erste Schicht weist mindestens eine hierarchisch strukturierte superhydrophile Oberfläche auf. Die hierarchische Strukturierung bezieht sich auf die Hydrophobie bzw. Hydrophilie der Oberfläche. Die hierarchische Struktur kann beispielsweise derart erfolgen, dass eine die erste Schicht im Wesentlichen ausbildende Polymermatrix eine Oberfläche zum Messmedium hin bildet und dass aus dieser Oberfläche abschnittsweise, z.B. punktuell, Bereiche von Einheiten herausragen, welche eine zur Polymermatrix stark verschiedene Hydrophilie aufweisen.

**[0015]** In einer bevorzugten Variante der Erfindung weisen die Einheiten

- a) eine Nanostrukturierte Oberfläche wie z.B. Seitenketten auf, welche vorzugsweise superhydrophil ausgebildet sein können; und
- b) eine Mikrostrukturierte Einheit z.B. eine Kugel und/oder eine Hohlkugel mit superhydrophilen bis hydrophoben Eigenschaften auf

**[0016]** Das Polymer, in welchem die Einheiten teilweise eingebettet sind ist vorzugsweise

- c) ein Polymer mit superhydrophilen bis hydrophoben Eigenschaften.

**[0017]** So kann es sich bei der Oberfläche der Polymermatrix um eine hydrophobe Oberfläche handeln und bei der Oberfläche der bereichsweise herausragenden Einheiten um eine superhydrophile Oberfläche.

**[0018]** Die zweite Schicht kann z.B. bei einem optischen Sensor eine Reflektor- und/oder Diffusionsbarriereforschicht oder eine Haftvermittlerschicht zur Verbindung der ersten schicht mit einer Reflektor- und/oder Diffusionsbarriereschicht sein.

**[0019]** Als hydrophob in Rahmen der vorliegenden Erfindung wird im Rahmen des sogenannten Sessile Drop Verfahren eine Oberfläche bezeichnet, welche einen Kontaktwinkel gegenüber Wasser von mehr als 90° bei Raumtemperatur und Normdruck aufweisen. Der Begriff hydrophob umfasst dabei auch superhydrophobe Oberflächen.

**[0020]** Als superhydrophil in Rahmen der vorliegenden Erfindung wird im Rahmen des sogenannten Sessile Drop Verfahren eine Oberfläche bezeichnet, welche einen Kontaktwinkel gegenüber Wasser von weniger als 10° bei Raumtemperatur und Normdruck aufweisen.

**[0021]** Die vorgenannten Einheiten weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 50 µm auf. Die mittlere Teilchengröße bezieht sich auf eine Durchschnittsverteilung und bezieht sich auf die Gesamtzahl an Einheiten in der ersten Schicht.

**[0022]** Die Einheiten mit superhydrophiler Oberfläche sind nur teilweise eingebettet in der Polymermatrix der ersten Schicht, so dass sie über einen freiliegenden Bereich verfügen, welcher entweder direkt in Kontakt mit dem Messmedium oder mit der Opferschicht steht.

**[0023]** Somit ist dieser freiliegende Bereich der Einheiten Teil der zum Messmedium hin gewandten Oberfläche der als mediumberührend ausgebildeten Schicht.

**[0024]** Die Gesamtheit der äußersten Oberfläche sollte besonders bevorzugt superhydrophil sein.

**[0025]** Durch die Kombination aus hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften auf der Oberfläche der ersten Schicht werden sowohl die Stärken hydrophober als auch hydrophiler Materialien genutzt, so dass es weder zu einer Blasenablagerung noch zu einem Biofouling oder einem anderweitigen schnellen Abbau der Sensormembran-Schicht kommt.

**[0026]** Vorteilhafte Eigenschaften sind Gegenstand der Unteransprüche.

**[0027]** Es ist von Vorteil, wenn die Einheiten jeweils einen Trägerkörper, vorzugsweise eine Naturstoffkapsel, aufweist und auf dem Trägerkörper polare Gruppen angeordnet sind.

**[0028]** Der Trägerkörper muss nicht zwingend eine Naturstoffkapsel sein, sondern kann auch als ein Polymerkörper, z.B. eine Kapsel, Hohlkugel, Mikrosphäre, Knäulstruktur, als Massivkörper mit runder, ovaler oder ringartiger Form ausgebildet sein. Bei dem Trägerkörper kann es sich auch aus einem Verbund mehrerer Naturstoffkapseln (Kieselalgen) handeln.

**[0029]** Die Einheiten können vorzugsweise als sogenannte mikro-nanostrukturierte Einheiten ausgebildet sein. Dabei handelt es sich um einen Trägerkörper mit 0,1 bis 100 µm Größe und um eine oder mehrere auf der Trägeroberfläche angeordnete Nanostrukturen, z.B. molekulare Seitenketten oder eine Schicht im Bereich von weniger als 80 nm, vorzugsweise weniger als 50 nm.

**[0030]** Der Trägerkörper weist dabei vorzugsweise eine andere Hydrophobie bzw. Hydrophilie auf als die auf dem Trägerkörper angeordnete Nanostruktur. Bevorzugt ist der Trägerkörper hydrophob und die Nanostruktur superhydrophil ausgebildet.

**[0031]** Bei den hierarchischen Oberflächen, also den durch die Einheiten auf der Polymermatrix gebildeten Oberflächen, kann es sich bevorzugt um Oberflächen mit „Pincushion“ Struktur und/oder „Honeycomb“ Struktur handeln. Diese Strukturtypen haben sich als besonders optimal zur Ausbildung einer Oberfläche mit einheitlichen Oberflächeneigenschaften erwiesen.

**[0032]** Die mindestens teilweise in die Polymermatrix der als medienberührend ausgebildeten Schicht eintauchenden Einheiten können als nanostrukturierte mikrosphärische Strukturen wie superhydrophile modifizierte Exine ausgebildet sein.

**[0033]** Die mindestens teilweise in die medienberührende Schicht eintauchenden Einheiten können als nanostrukturierte superhydrophile modifizierte Exine ausgebildet sein, alternativ können die Trägerkörper der Einheiten auf anderen Polystyrolderivaten, Siliziumoxid, Titanoxid, Zeolith und/oder MOF (metall-organic framework) basieren. Diese Materialien sind gegenüber einer Vielzahl von Chemikalien besonders stabil und lassen sich gut in eine Polymermatrix einbinden.

**[0034]** Nanostrukturierte Gruppen auf dem Trägerkörper sind beispielsweise PEG-Gruppen, Polyamin-Gruppen und/oder Spermine.

**[0035]** Die Einheiten können auch als Pentagel und/oder Aragel ausgebildet sein.

**[0036]** Die Sensormembran kann vorteilhaft eine Opferschicht enthalten, welche zunächst den hydrolytischen Abbau verhindert und dann nach hydrolytischer Spaltung eine hydrophile oder superhydrophile Oberfläche medienberührend bereitstellt. So kann die sensible Sensormembran zunächst vor Inbetriebnahme durch die Opferschicht geschützt werden. Eine Opferschicht kann im einfachsten Fall ein Silikon sein.

**[0037]** Vorteilhaft kann die Membran eine topographisch strukturierte Oberfläche aufweisen. Hier kann das Substrat beispielsweise eine konische Form aufweisen. Bei der formgebenden Substratkontur handelt es sich aber nicht um eine Mikro- oder Nanostruktur welche die Hydrophilie beeinflusst. Die Kontur dient vielmehr um Blasen abweisende Eigenschaften zu erzeugen, welche neben der Oberflächenhydrophilie auch durch Geometrie der Kappe erzeugt werden können.

**[0038]** Die Membran kann vorzugsweise blasenabweisend ausgebildet sein. Sie kann zudem belagabweisend, Antifouling-Eigenschaften aufweisen, temperatur- und hydrolysestabil sein und dauerhaft superhydrophil ausgebildet sein.

**[0039]** Eine Sensormembran gilt im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Temperatur stabil, wenn Sie **50** Autoklavierzyklen bei 140°C optisch unbeschadet standhält ohne die Superhydrophilie zu verlieren, also einen Kontaktwinkel nach dem Sessil-Drop-Verfahren mit Wasser < 10° bei Raumtemperatur.

**[0040]** Eine Oberfläche gilt im Rahmen der vorliegenden Erfindung als blasenabweisend wenn eine Oberfläche kleiner 5% mit Blasen bedeckt ist, bzw. die Blasen, auch bei schwacher oder keiner Strömung, nicht länger wie 30 Sekunden an der Oberfläche verbleiben.

**[0041]** Die Sensormembran gilt im Rahmen der vorliegenden Erfindung als belagabweisend wenn der EHEDG Testkriterien erfüllt sind „A Method for Assessment of In-Place Cleanability of Food Processing Equipment (EHEDG Document **2**, Third edition 2004, Test methode 2.1). Der Reaktorbehälter wird mit saurer Milch und

einen thermophilen Geobacillus Stearothermophilus beladen, welche eine klar definierte Farbänderung im Wachstumsmedium hervorruft. Später wird mit einem schwachen Reinigungsmittel gereinigt. Die Oberfläche des zu testenden Materials sollt nicht mehr als 30% bedeckt sein.

**[0042]** Die Sensormembran sollte als Beleg der Hydrolysestabilität **30 CIP Zyklen** in 5% Natronlauge, 30 min bei 90°C aushalten ohne dass starke Degradationserscheinungen (Risse) sichtbar werden. Membranen mit Opferschicht können 30-50 CIP Zyklen standhalten.

**[0043]** Die erste Schicht der Sensormembran umfasst vorteilhaft zumindest zu 50 Gew.-% eines oder mehrere Polyurethane, eines oder mehrere Fluoropolymere, eines oder mehrere Hybrid-Verbindungen mit Siloxanen (polymer-coated SiNPs) und/oder eines oder mehrere Silikone. Die Polymermatrix der ersten Schicht der Sensormembran ist aus einem der vorgenannten Polymere aufgebaut, welche zudem als Haftvermittler für die eingebetteten Einheiten dienen.

**[0044]** Die Sensormembran kann vorteilhaft als Sensormembran eines optischen Sensors ausgebildet sein und aus mindestens drei Schichten aufgebaut sein. Diese drei Schichten umfassen zumindest die erste Schicht, welche als mediumberührende Schicht ausgebildet ist; sowie eine zweite Schicht umfassend einen optischen Isolator, eine Reflektorsubstanz und/oder ein Diffusionsbarriere-Material, wobei zweite Schicht eine Polymermatrix aufweist, welche vorzugsweise hydrophob, insbesondere superhydrophob, ausgebildet ist; und eine dritte Schicht umfassend eine sensitive Substanz, insbesondere ein oder mehrere Luminophore, für die spezifische Bestimmung eines Analyten, wobei die dritte Schicht zudem ein Polymermaterial aufweist, in welches die sensitive Substanz eingebettet ist.

**[0045]** Ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Herstellen der erfindungsgemäßigen Sensormembran, umfasst die folgenden Schritte

A Bereitstellen zumindest der zweiten Schicht als Trägermaterial der als mediumberührend ausgebildeten ersten Schicht;

B Bereitstellen eines Polymermatrix-Materials zur Aufbringung als erste Schicht;

C Bereitstellen von Trägerkörpern, vorzugsweise hydrophoben Naturstoff-Kapseln, insbesondere Exine von Pollen und/oder Sporen, durch Hydrolyse und Herauswaschen von Abbauprodukten;

D Hydrophilisierung der Trägerkörper, insbesondere der Naturstoffkapseln, durch Reaktion der Naturstoffkapseln mit Verbindungen ausgesucht aus einer Gruppe bestehend aus Polyethylenglykol, Polyglycerol, vorzugsweise mit n (Kettenlänge) =1-500, Polypropylenglykol, Oligomere der Bausteine Ethylenglykol und Glycerol, hochverzweigte oder dendrimetrische Polyglycerole, Dextrane und deren Derivate und/oder polare Polyol-Polymere, insbesondere Polyvinylalkohol unter Ausbildung von hydrophilisierten Einheiten; und

E Aufbringen und/oder Einbringen der hydrophilisierten Einheiten in das Polymermatrix-Material, derart, dass zumindest 20 Gew.-% der hydrophilisierten Einheiten bereichsweise in Kontakt mit dem Medium stehen können.

können.

**[0046]** Das Polymermatrix-Material kann bereits vor dem Schritt **E** auf der zweiten Schicht angeordnet sein oder erst nach dem Schritt **E** auf das Trägermaterial aufgebracht werden.

**[0047]** Als Trägerkörper kommen Naturkapseln in Betracht.

**[0048]** Das Trägermaterial ist das Material der zweiten Schicht. Die zweite Schicht kann Teil eines Schichtpaketes sein, welches eine analyt-sensitive Schicht, vorzugsweise als luminophorhaltige Schicht, und eine optisch-isolierenden Schicht aufweist. Die zweite Schicht kann aber auch eine Reflektor- und/oder Diffusionsbarriereforschicht oder eine Haftvermittlerschicht ausgebildet sein.

**[0049]** Das Polymermatrix-Material kann nach dem schichtweisen Auftrag zusätzlich auf dem Trägermaterial aushärten. Dies kann durch Trocknung erfolgen.

**[0050]** Weiterhin kann in einem Folgeschritt der Auftrag einer Opferschicht auf die erste Schicht erfolgen.

**[0051]** Die Sensormembran kann insbesondere die folgenden Schichten aufweisen:

die mediumsberührende Schicht und  
 eine erste Zwischenschicht und/oder  
 eine optisch-isolierende Schicht und/oder  
 eine zweite migrationsinhibierende Zwischenschicht und  
 eine analyt-sensitive, insbesondere luminophorhaltige, Schicht aufweist und,  
 vorzugsweise eine sechste als Haftvermittler gegenüber einem Substrat fungierende Schicht

**[0052]** Die sechste Schicht, die als Haftvermittler-Schicht ausgebildet ist, ist lediglich eine optionale Schicht. Es ist auch denkbar, dass die fünf vorhergehenden Schichten ohne zusätzliche Haftvermittlerschicht auf einem Substrat angeordnet sind.

**[0053]** Die Funktionalität der ebenfalls optionalen migrationsinhibierenden Zwischenschicht kann auch durch eine andere Schicht übernommen werden.

**[0054]** Substrate auf welche die erfindungsgemäße Sensormembran oder eine bevorzugte Variante anordnenbar sind, können beispielsweise aus Quarz, Borsilikat, und/oder einem thermoplastischen Kunststoff, z.B Polymethylmethakrylat (PMMA), ausgebildet sein.

**[0055]** Bei der Zwischenschicht kann es sich um eine reine Polymerschicht ohne oder mit Kapseln aufweist.

**[0056]** Die optisch-isolierende Schicht kann vorteilhaft farbige Substanzen, z.B. Pigmente oder andersartige farbige Partikel, aufweisen.

**[0057]** Weiterhin erfindungsgemäß ist eine Sensorkappe zum Aufsatz auf einen optischen Sensor umfassend die Sensormembran nach einem der vorhergehenden Ansprüche. Diese Sensorkappe ermöglicht vorteilhaft ein Nachrüsten bereits bestehender optischer Sensoren.

**[0058]** Alternativ oder zusätzlich umfasst ein erfindungsgemäßer optischer Sensor eine Empfangs- und Sendeeinheit mit einer Lichtquelle, zum Aussenden eines luminophorspezifischen Anregungssignals, und eine erfindungsgemäße Sensormembran umfassend das Luminophor, welches durch das Anregungssignal zum Aussenden eines Emissionssignals angeregt wird.

**[0059]** Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels unter Zuhilfenahme der beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. Die Zeichnungen enthalten dabei auch mehrere Merkmale, welche für sich genommen in naheliegender Weise mit anderen nicht dargestellten Ausführungsbeispielen kombinierbar sind. Die Ausführungsbeispiele in ihrer Gesamtheit sind dabei keineswegs beschränkend für den Schutzmfang der vorliegenden Erfindung zu verstehen. Es zeigen:

**Fig. 1** eine schematische Explosionsdarstellung eines Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemäßen optischen Sensors;

**Fig. 2** Teilausschnitt einer Schnittansicht einer Sensorkappe des optischen Sensors der **Fig. 1**

**Fig. 3** schematische Darstellung des Aufbaus der Sensormembran der Sensorkappe der **Fig. 2** und

**Fig. 4** schematische Darstellung der Bereitstellung eines Exins bzw. einer Naturstoffkapsel

**[0060]** Als hierarchisch strukturiert im Sinne der vorliegenden Erfindung wird eine Oberfläche bezeichnet, welche eine zunehmende Polarität oder abnehmende Polarität entlang ihrer Schichtdicke aufweist. Ein typisches Beispiel für eine solche hierarchisch strukturierte Oberfläche ist eine hydrophobe Oberfläche, welche aufgrund oberflächlich verteilter superhydrophiler Einheiten, z.B. natürlichen Kapseln mit polaren Gruppen eine superhydrophile Oberfläche aufweist.

**[0061]** Eine mikro-nanostrukturierte Einheit im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine idealerweise mikrosphärische Kapsel, also eine Hohlkugel, oder eine Kugel, welche mit feinen flexiblen hydrophilen Seitenketten versehen sind. Idealerweise beträgt der Abstand der Seitenketten 0,1nm-1000nm. Bei der Kapsel kann es sich erfindungsgemäß um eine kompakte oder poröse kugelartige Struktur ( $\text{SiO}_2$ ), als auch um eine Hohlstruktur (modifizierte Exine) handeln. Beides ist erfindungsgemäß geeignet, sofern eine runde Oberflächenstruktur sich an der Oberfläche ergibt. Die mikrosphärische Oberfläche kann aber auch durch die Seitenketten resultierend entstehen (z.B. durch dichte Seitenkettenbelegung). Bei der erfindungsgemäßen Mikronanostruktur gibt

es eine chemisch kovalente Bindung zwischen Nanostrukturierten Seitenketten und der kugel/hohlkugelartigen Einheit. Die Form des Gebildes ist rund ringförmig oder oval.

Ein typisches Beispiel für eine mikro-nanostrukturierte Einheit ist eine Kugel/Hohlkugelartige Struktur mit einer bevorzugten Größe zwischen 1-40 µm und mehrere auf der Hülsen- oder Kugeloberfläche ausgebildete fadenartig ausgebildete Molekülketten mit 20-350 nm Länge

**[0062]** Als superhydrophil in Rahmen der vorliegenden Erfindung wird im Rahmen des sogenannten Sessile Drop Verfahren eine Oberfläche bezeichnet, welche einen Kontaktwinkel gegenüber Wasser von weniger als 10° bei Raumtemperatur und Normdruck aufweisen.

**[0063]** **Fig. 1** zeigt einen optischen Sensor **1**. Der Sensor **1** weist eine Kopplungsstelle **10** zur Ankopplung an eine Auswerteeinheit auf. Eine entsprechende Kopplungsstelle **10** wird seitens von Endress + Hauser unter dem Namen „Memosens“ seit vielen Jahren vertrieben.

**[0064]** Der optische Sensor **1** weist eine Empfangs- und Sendeeinheit **7** auf. Diese Empfangs- und Sendeeinheit **7** weist eine Lichtquelle, z.B. eine LED, zum Aussenden eines optischen Signals auf und eine Empfangseinheit, z.B. eine Photodiode, zum Empfang des optischen Signals und zur Wandlung in ein strom- und/oder spannungsäquivalentes Messwertes, auf.

**[0065]** Der optische Sensor **1** weist einen hülsenförmigen Gehäuseabschnitt **2** auf, welcher sich an die Empfangs- und Sendeeinheit **7** anschließt. Innerhalb des Gehäuseabschnitts **2** ist ein Lichtleiter **11** bzw. Lichtwellenleiter geführt.

**[0066]** An den hülsenförmigen Gehäuseabschnitt **2** schließt sich eine Lichtwellenleiterhalterung **4** und ein Gewinde **5** an, welches mit einem Gewinde **6** am Ende des Gehäuseabschnitts **2** verbunden ist.

**[0067]** Auf das die Lichtwellenleiterhalterung **4** ist eine Sensorkappe **3** aufgesteckt. Die Sensorkappe **3** weist eine mediumberührende Sensormembran **13** auf. Die Sensorkappe **3** weist einen Gehäusemantel **14** und eine Längsachse **B** auf, welche auf der Längsachse **A** des Sensors **1** liegt. Die Sensorkappe **3** weist einen ringförmigen Einsatz **15** auf, mit welchem die Sensormembran **13** von einem Gehäusemantel-Innenraum her gegen einen randseitigen Vorsprung und/oder eine randseitige Dichtung **21** gedrückt wird.

**[0068]** Die Sensormembran **13** bildet auf diese Weise die Stirnseite **12** der Sensorkappe **3** und ist für den Kontakt mit dem zu messenden Medium vorgesehen.

**[0069]** Entsprechend ist die Sensormembran **13** an einer mediumberührenden Stirnseite **12** der Sensorkappe **13** angeordnet, wobei „mediumberührend“ im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Stirnseite bei bestimmungsgemäßen Gebrauch des optischen Sensors **1** dafür vorgesehen ist in Kontakt mit dem zu messenden Medium zu stehen. Die Sensormembran **13** weist dabei Luminophor-Moleküle auf, welche in einem Matrixmaterial **101** eingebettet sind.

**[0070]** Das Messprinzip des optischen Sensors **1** beruht auf dem Prinzip der Fluoreszenzlösung und wird nachfolgend anhand der Ermittlung einer Konzentration an von gelöstem Sauerstoff im Messmedium näher erläutert.

**[0071]** Die Konzentration an Sauerstoffmolekülen der Sensormembran **13**, also auch der Partialdruck an Sauerstoff, entspricht dabei der Konzentration bzw. dem Partialdruck im Messmedium.

**[0072]** Beim Messvorgang erfolgt zunächst das Aussenden eines ersten Lichtsignals mit zumindest einer entsprechenden ersten Wellenlänge zum Anregen der Luminophor-Moleküle durch die Lichtquelle.

**[0073]** Trifft das Lichtsignal auf die Luminophor-Moleküle so werden diese angeregt und emittieren ein zweites Lichtsignal.

**[0074]** Sind Sauerstoffmoleküle in der Sensormembran **13** vorhanden, so lagern sich diese an die Luminophor-Moleküle an und beeinflussen das Emissionslichtsignal (z.B. andere Intensität, anderer Phasenwinkel oder andere Abklingzeit). So erfolgt z.B. eine Energieübertragung durch Kollision des Sauerstoffmoleküles mit dem Lumineszenzstoff (Es entsteht durch Energieübertragung energiereicher Singlettsauerstoff, welche dann wieder in Tripletsauerstoff (energiärmer Form) übergeht). Durch die Energieübertragung nimmt die Intensi-

tät und die Abklingzeit des Emissionslichtsignals ab. Dieser Effekt wird auch als Quenching bezeichnet und die Sauerstoffmoleküle sind dabei die sogenannten Quencher.

**[0075]** Die Intensität des Emissionslichtsignals ist abhängig von der Konzentration an Quencher-Molekülen. Selbstverständlich können nicht nur Sauerstoffmoleküle, sondern auch andere Moleküle, je nachdem welches Luminophor eingesetzt wird, auf diese Weise ermittelt werden.

**[0076]** Die Sensormembran **13** weist eine Substratschicht **16** auf und umfasst eine luminophorhaltige Schicht **17**, eine Lichtschutzschicht **18**, eine Haftschicht **19** und eine Deckschicht **20**, welche zugleich die Stirnseite **12** ausbildet. Die Deckschicht **20** ist dabei die mediumberührende Schicht. Bei der Deckschicht **20** kann es sich um eine mehrlagige Schicht handeln mit hydrolytisch degradierbaren Lagen wie bei Kopolymeren beispielsweise eine Silikonschicht.

**[0077]** Optional kann zwischen der Substratschicht **16** und der luminophorhaltigen Schicht **17** eine Haftvermittlerschicht angeordnet sein.

**[0078]** Weiterhin optional kann zwischen der luminophorhaltigen Schicht **17** und der Lichtschutzschicht eine Zwischenschicht angeordnet sein, welche die Migration von Bestandteilen der Lichtschutzschicht in die luminophorhaltige Schicht verhindert.

**[0079]** Die einzelnen Schichten der Sensormembran **13** werden nachfolgend näher beschrieben:

**[0080]** Die Deckschicht **20** ist im Wesentlichen aus einem Polymermaterial gebildet, welches eine Polymermatrix bereitstellt. Die Polymermatrix ist in der Regel ein Silikon oder eine Fluorpolymer. Dieses kann, muss aber nicht, mit einem Material, z.B. weiterem Puffermaterial, gefüllt sein. Die Deckschicht **20** weist die mediumberührenden Stirnfläche bzw. Oberfläche **12** auf.

**[0081]** Die Deckschicht **20** dient zudem dem Austausch von Molekülen mit dem Messmedium und dem Stofftransport der Moleküle zu den nachfolgenden Schichten **19-16**.

**[0082]** Die Deckschicht weist Einheiten auf, welche bereichsweise aus dem Polymermaterial, welches die Deckschicht bildet, hervorstehen. Diese Einheiten können Naturstoffkapseln sein, so z.B. pflanzliche oder fungizide Zellwände, welche zusätzlich durch Nanostrukturierung eine superhydrophile Oberfläche aufweisen.

**[0083]** Da die vorzugsweise pflanzlichen oder fungiziden Zellwände / Kapselmaterialien genetisches Material, sowie Proteine, Lignin, Zellulose enthalten muss dieses zunächst entfernt werden. Dieses kann durch Hydrolyse und Herauswaschen der degradierten weniger stabilen Biopolymere erfolgen. Der Pollenzement, die Intine (Proteine) und das genetische Material sollten hierbei möglichst vollumfänglich entfernt werden, um keine instabilen Materialien mehr vorzufinden. Die äußerst stabilen Zellwände bzw. Naturkapselmaterialien bleiben nach der Behandlungsprozedur zurück und können direkt oder nach einer Aufhellung für die Verarbeitung als Füllmaterial oder Einkapselungsmaterial für die Sensormembran **13** verarbeitet werden. Ein entsprechendes Prinzip zur Herstellung bzw. Bereitstellung der Naturstoffkapseln ist in **Fig. 4** dargestellt.

**[0084]** **Fig. 4** zeigt eine Naturstoffkapsel **202** mit einem sogenannten Pollenzement **201**, der sogenannten Intine **203** und dem genetischen Material **204**, auch Pollenkorn genannt, eines Pollens. Man erkennt zudem Nanospalten **205** entlang der Oberfläche der Naturstoffkapsel **202**.

**[0085]** Weiterhin erkennt man auf der Oberfläche der Naturstoffkapseln angeordnete superhydrophile Seitenketten **206** mit wenigen Nanometern Dicke, vorzugsweise weniger als 100nm. Das Molmasse einer Seitenkette beträgt im Mittelwert aller Seitenketten vorzugsweise weniger als 15000 g/mol.

**[0086]** In einer weiteren Variante der vorliegenden Erfindung können auch Kieselalgen als Basis für Naturstoffkapseln genutzt werden. Kieselalgen haben je nach Aufzuchort eine unterschiedliche charakteristische Struktur, meist jedoch eine Siliziumdioxid-Schale und darin enthaltene organische Bestandteile. Durch Behandlung mit Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid, Kaliumdichromat und/oder einem anderen Oxidationsmittel können alle organischen Bestandteile der Probe aufgelöst werden. Es bleiben nur noch die reinen Siliziumdioxid-Schalen übrig. Diese können sodann mit einer superhydrophilen Verbindung zur Ausbildung von Seitenketten **206** versehen werden.

**[0087]** Die Haftsicht **19** ist eine Zwischenschicht und dient der Aufnahme der Deckschicht. Auf einen die Haftsicht **19** kann die Deckschicht **20** durch Schweißen, Schmelzen, Kleben, Pressen aufgebracht werden.

**[0088]** An die Haftsicht **19** schließt sich die Lichtschutzschicht **18** an. Die Lichtschutzschicht **18** schützt nachfolgenden Schichten **17** und **16** vor einer Beeinflussung durch Fremdlicht bzw. Umgebungslicht welches von außen auf die Stirnseite **12** der Sensormembran **13** trifft. Die Lichtschutzschicht **18** kann dabei Farbpigmente, beispielsweise Rußpartikel, aufweisen, welche eine Verdunkelung der Schicht bewirken.

**[0089]** Die Schicht **17** weist ein sensorspezifisches Luminophor als sogenannten Marker auf. Das Luminophor kann in einem Matrixmaterial eingebettet vorliegen.

**[0090]** Die Substratschicht **16** ist eine transparente und/oder transluzente Schicht, welche das durch die Lichtquelle ausgesandte optische Signal in die nachfolgend angeordnete Schicht **17** leitet.

**[0091]** Einzelne oder sämtliche der Schichten **17**, **18**, **19** und **20** werden oftmals auf Basis von Polyorganosiloxane bzw. Silikon hergestellt, wobei die Luminophor-Moleküle und/oder die Pigmente oder weitere funktionelle Verbindungen eingebettet in der Polyorganosiloxan-Matrix vorliegen.

**[0092]** Vorzugsweise weist äußere medienberührende Schicht der Sensormembran mindestens eine hierarchisch strukturierte superhydrophile Oberfläche auf, wobei mikro-nanostrukturierten Einheiten an der Oberfläche nur teilweise in eine Matrix des Schichtmaterials eingebettet sind.

**[0093]** Die in **Fig. 3** dargestellte optische Sensormembran kann insbesondere eine Kombination der folgenden Funktionsschichten aufweisen:

- eine Haftvermittlerschicht und
- eine Analyt sensitive Schicht und / oder
- eine optisch isolierende, reflektierende oder Diffusionsbarriereschicht und / oder
- eine Haftvermittlerschicht und / oder
- eine der Medienberührendende unterliegende Schicht, welche eine Schicht aufweist, welche eine Mikrostruktur und eine Nanostruktur aufweist welche
  - a) bei Benetzung eine superhydrophile Wirkung hat und den Sensor blasenfrei hält und/oder
  - b) zusätzlich eine Schicht enthält, welche nach Hydrolyse eine superhydrophile Sensorschicht mit Mikro- und Nanostruktur freisetzt.und/oder
- zusätzlich eine superhydrophile Medienberührende Schicht mit Mikro und Nanostrukturen aufweist.

**[0094]** Die mediumberührenden Schicht weist eine superhydrophile Oberfläche aufweist, wobei die Schicht mikro-nanostrukturierte Einheiten aufweist welche lediglich teilweise in die Materialmatrix eingebettet sind.

**[0095]** Eine mikro-nanostrukturierte Einheit umfasst ein 1-25 Mikrometer großes Teilchen, z.B. ein Kapselmaterial, wobei das Teilchen oberflächlich über molekulare polare Seitenketten mit 20 bis 350 nm Länge verfügt, welche aus der Teilchenoberfläche hervorstehen.

**[0096]** In der medienberührenden Schicht und gegebenenfalls der darunterliegenden Schicht kann eine „Pin-cushion“ (Nadelkissen) oder „Honeycomb“ (Bienenwaben) Struktur ausgebildet sein. Dabei bildet ein hydrophobes Polymer die Matrix, wobei die mikro-nanostrukturierten Einheiten punktuell, wie ein Nadelkissen, oder als Bahnen, wie bei einer Bienenwabe, aus der Oberfläche hervorstehen und der eigentlich hydrophoben Oberfläche einen superhydrophilen Charakter verleihen.

**[0097]** Die Oberflächenstruktur ist somit als eine superhydrophile Struktur mit einem Kontaktwinkel nach der Messmethode „Sessil Drop“ mit Wasser von kleiner 10° aufweisen. Der Kontaktwinkel hat vorzugsweise eine geringe Hysterese CA <5.

**[0098]** Die Sensormembran ist vorzugsweise FDA-konform (food & drug administration).

**[0099]** Die Vorteile der neuen der superhydrophilen Membran sind die blasenabweisende Eigenschaften kombiniert mit einer geringen Tendenz zum Biofouling.

**[0100]** Die Oberfläche ist zudem aufgrund ihrer superhydrophilen Eigenschaften sehr gut reinigbar. Die Ausbildung von Ablagerungen z.B. durch Proteine wird vorteilhaft verhindert.

**[0101]** Die Matrix des Polymers der mediumberührenden Schicht kann auf Basis von Silikonen, Fluoropolymeren, Polyurethanen und/oder Hybride mit Siloxanen (polymer-coated SiNPs) gebildet sein.

**[0102]** Es sind aber auch andere Matrices denkbar, wie Polymer Blends, Block Kopolymeren, Hybridpolymere, Naturstoff-Kapseln eingebettet in einem Polymer, insbesondere in einem Thermoplasten.

**[0103]** Naturstoffkapseln können z.B. Pollenkapseln sein. Die Naturstoff-Kapseln können vorteilhaft kovalent gebundenen Seitenketten mit polaren Endgruppen aufweisen. Die Gesamtheit aus Naturstoffkapseln und Seitenketten mit polaren Endgruppen bildet ein Beispiel für eine mikro-nanostrukturierte Einheit.

**[0104]** Als Trägerkörper, welcher teilweise in der Polymermatrix eingebettet ist und teilweise die mediumberührende Oberfläche bilden, kann neben den vorgenannten Naturstoff-Kapseln auch folgende Substanzen genutzt werden:

**[0105]** Als anorganische Materialien für einen Trägerkörper eignen sich insbesondere Titanoxid, Siliziumoxide, Bariumsulfat. Die mittlere Teilchengröße sollte vorzugsweise im Bereich 0,1-10 µm liegen. Ein Teil der Partikel, vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, liegt mindestens halbseitig in die Polymermatrix eingebettet vor.

**[0106]** Beispiele für komplett anorganische Materialien können wie folgt hergestellt werden:

A) Herstellung von Mikro-Nano Partikeln durch Kalzinieren:

1. Aufnahme von anorganischen Füllkörpern z.B. Tetraethyl orthosilikat (TEOS) und Tetraisopropyl titanat (TIPT) mit Butanol in strukturgebende organische Komponenten (z.B. Polystyrolbeads), Abreaktion mit Feuchtigkeit, Trocknung im Ofen bei 120°C für eine Stunde und Verkohlung im Ofen bei > 500°C.

2. Aufbringen von Nanokristalliten an der Oberfläche durch gezielte Nanokristalline Fällung und Ablagerung an der Oberfläche.

B) Aufbringen von Nanostrukturen auf Kieselalgen

Vorbehandlung Eine weitere erfindungsmäßige Variante wären Kieselalgen:

Kieselalgen haben je nach Aufzuchttort eine unterschiedliche charakteristische Struktur, meist jedoch eine Siliziumdioxid-Schale und darin enthaltene organische Bestandteile. Durch Behandlung mit Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid, Kaliumdichromat und/oder einem anderen Oxidationsmittel können alle organischen Bestandteile der Probe aufgelöst werden. Es bleiben nur noch die reinen Siliziumdioxid-Schalen übrig. Diese reine Gerüststruktur wird eine Nanostruktur aufgebracht. Diese Strukturierung erfolgt durch Ausfällung von Nanokristallite (z.B. Titanate) auf Oberfläche Reaktion + Ultraschallbehandlung + Waschen.

C) Schnelle Hydrolyse und Autoklavierung

Zinkazetylazetonat monohydrat (0,5g) wird in Ethanol/Wasser (40ml, 1:1) und dann Ammoniak (0,3ml, 25%) zugesetzt. Die Suspension wird homogenisiert und im Ultraschallbad behandelt. Die Probe wird dann in ein innen Teflon beschichtetes Autoklaviergefäß gegeben und im Autoklaven bei 150°C für 3h autoklaviert. Anschließend wird die Mutterlösung abdekantiert und das entstandene Zinkoxid Nano-Mikroträgerkörper mit Ethanol / Wasser gewaschen. Die Prozedur kann in ähnlicher Manier z.B. mit Titanazetylazetonat durchgeführt werden.

**[0107]** Als Materialien der Polymermaterials, in welchem die Trägerkörper eingebettet sind, kommen Materialien in Frage, welche eine möglichst hohe Temperaturstabilität bis mindestens 121°C aufweisen, eine Hydrolysesstabilität gegenüber heißen Laugen (5% igc NaOH, 30 min bei 90°C, über mindestens 30 Zyklen), eine Stabilität gegenüber Gammastrahlung (zumindest 4 Wochen stabil bei einer Bestrahlung von 25kGray); ein geringes Quellverhalten und/oder eine Abrasionsstabilität aufweisen, welches sich dadurch ergibt, dass keine optische Änderung oder wesentliche messtechnische Veränderung (Messwertänderung >10%) auftritt. Die Membran gilt im Rahmen der vorliegenden Erfindung als abrasionsstabil, wenn die Oberfläche bei einer Anströmung mit einer Pumpe mit einer Anströmungsgeschwindigkeit von 3 m/s senkrecht für 12 h mit Siliziumcarbid (5%) angeströmt wird und keine Abrasionserscheinungen zeigt, welche eine Messung unmöglich macht.

[0108] Ein erstes bevorzugtes Beispiel sind Naturstoff-Kapseln eingebettet in einen Thermoplasten allerdings sind auch andere Polymere denkbar in welche die Naturstoff-Kapseln eingebettet sind. Eine zweite Variante ist das Aufbringen einer Mikrostruktur und das anschließende Aufbringen einer Nanostruktur auf der Oberfläche.

[0109] Ein zweites bevorzugtes Beispiel sind Naturstoff-Kapseln mit kovalent gebundenen Seitenketten mit polaren Endgruppen als Nanostrukturen oder unpolaren Gruppen welche später oxidiert werden.

[0110] Eine Variante zur Herstellung Trägerkörper kann wie folgt erfolgen:

[0111] Um Exine, also die vorgenannten Naturstoffkapseln, als Grundmaterial für eine mikrostrukturierte Oberfläche herzustellen, werden die zersetzbaren Bestandteile wie Proteine, Lipide, Nukleinsäuren und Kohlenhydrate durch Hydrolyse der Sporen wie Lycopodium Clavatum entnommen. Hierzu werden Lycopodium clavatum Sporen (250g) in Azeton suspendiert und unter Rückfluss 4 h gekocht.

[0112] Die Dispersion wird zentrifugiert und der Überstand abdekantiert. Die entfetteten Sporen werden in 4%-iger Kaliumhydroxidlösung (Vol.-%) unter Rückfluss über Nacht gerührt, dann filtriert, mit heißem Wasser neutral gewaschen und dann mit Ethanol farblos gewaschen. Die Basen hydrolysierten Sporopollenine werden dann über Nacht im Exsikkator an Phosphorpentoxid getrocknet. 150g des so gewonnenen Produktes werden in Orthophosphat (85%, 600ml) suspendiert und eine Woche unter Rückfluss gerührt. Die entfetteten, und Base und Säure hydrolysierte Sporopollenine werden filtriert mit Wasser neutral gewaschen und erneut mit Salzsäure (200ml), Azeton (200ml) und Ethanol gewaschen und 1h refluxiert, filtriert und im Exsikkator mit Phosphorpentoxid getrocknet. Es erfolgt eine erneute basische Hydrolyse mit Kaliumhydroxid und ein Waschen mit heißem Wasser und Trocknen der Exine.

[0113] Anschließend können die Exine modifiziert werden. Hierzu werden diese in Toluol vermischt und in einer Dean Stark Apparatur mit Methanol und einigen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure unter Rückfluss gekocht.

[0114] Die Exine gehen infolge dieser Behandlung durch Modifikation der Oberfläche chemische Bindungen mit der Polymermatrix oder mit sich selbst eingehen. Im Rahmen der Erfindung können auch interpenetrierende Netzwerke mit einer zweiten Polymermatrix realisiert werden.

[0115] Die anorganischen und/oder organischen Mikrostrukturen können, falls nicht ausreichend chemisch reaktive Gruppen vorhanden sind, mit einem weiteren Polymer ummantelt werden.

[0116] Diese Ummantelung kann durch drei bevorzugte Arten erzielt werden:

- a) Emulsionspolymerisation im Monomerzustand bei der alle Komponenten Monomere sind,
- b) Einkapselung einer Komponente in die Mikrostruktur, welche in einem organischen Lösungsmittel dispergiert vorliegt und zum Beispiel ungesättigte organische Verbindungen in demselben Lösungsmittel gelöst durch Quellen aufnimmt und anschließend vernetzt wird.
- c) Einkapselung von Komponenten wie unvernetzte Monomere wie Styrol und Divinylbenzol in die Mikrostruktur, welche in einem organischen Lösungsmittel dispergiert vorliegt anschließendes Vernetzen der Monomere.

[0117] Weiterhin können im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wang-Resins (Harze) und/oder Merrifield Resins zur Oberflächenstrukturierung und/oder Hydrophilisierung der Oberfläche geeignet. Es können auch Agrigel und Pentagel verwendet werden.

[0118] Die Umsetzung der Trägerkörper zu mikro-nanostrukturierten Einheiten kann wie folgt erfolgen:

[0119] Durch Vorbehandlung und/oder Hydrophilisierung der bereitgestellten Exine kann eine Polarisierung deren Oberfläche erfolgen.

[0120] Dies kann insbesondere durch:

- a) Ozonisierung, Wasserstoffperoxid-Behandlung, Oxidation vorzugsweise durch Ozone, Wasserstoffperoxide, HOCl und/oder HOBr (modifizierte Exine, s.o.)
- b) Bromierung, Azidisierung, Amidisierung, Veresterung und/oder Silanisierung und/oder Reaktion mit PEG (polyethylenglycol) und/oder
- c) Oxidation durch Kaliumpermanganat (modifizierte Exine, s.o.)

erfolgen.

**[0121]** Polare Gruppen auf den teilweise eingelagerten Einheiten können durch eine Vielzahl von Reaktionen zur Erzeugung von stabilen kovalenten Bindungen wie Veresterung, Veretherung, Amidisierung, Heckreaktion, Clickreaktion oder durch Reaktionen mit Alkinen, Aziden, Thiolen und/oder Vinylthiolen ermöglicht werden.

**[0122]** Idealerweise sind die Bindungen zwischen dem Trägerkörper und den polaren Seitenketten und/oder Gruppen bei stark basischen und/oder sauren heißen Laugen hydrolysestabil. Alternativ kann die Hydrolysestabilität auch durch Matrixeinkapselung erreicht werden. Matrixeinkapselung im Kontext der vorliegenden Erfindung kann vorzugsweise Folgendes bedeuten:

#### Schutz durch Kapsel

**[0123]** In diesem Fall wird eine bevorzugt anorganische Precursor-Substanz in einer organischen aufgenommen und in eine Emulsionspolymerisation in Wasser vernetzt. Die polaren Gruppen verbleiben hier an der Oberfläche die unpolaren Gruppen und hydrolyseempfindliche Bindungen bleiben im Grenzbereich und werden durch die unpolare Mikrostruktur geschützt.

#### Schutz durch Matrix

**[0124]** Die Matrix kann die Nano-Mikro-Partikel auch komplett umhüllen. (z.B. Silikon). Hierdurch sind die Partikel vor Hydrolyse geschützt. Es wenn das Silikon z.B. durch CIP degradiert wird es freigelegt und bekommt die Superhydrophilie. Idealerweise sind Matrix und Mikro- und Nanostruktur erzeuger hydrolysestabil, wobei die Gesamthydrophilie im Wesentlichen durch die Seitenketten bestimmt wird.

**[0125]** Auch der umgekehrte Fall ist möglich, wenn zum Beispiel durch gezielte Hydrolyse eine Honey-Comb oder Pin-Cushion Struktur erzeugt wird. Die puffernden Gruppen werden geendkappt. Die Puffergruppen sind dabei vorzugsweise nicht vorhanden, da die Säuregruppen von Exinen durch Amidisierung/ Veresterung / Veretherung und dergleichen umgewandelt werden oder einfach nur eine Endgruppe angebracht wird um die Kapsel besser in die Matrix einzubinden. Dies ist unter dem Begriff geendkappt zu verstehen

**[0126]** Nachfolgend wird ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Sensormembran näher erläutert:

**[0127]** Die Sensormembran weist mindestens eine Analyt-sensitive Schicht und die Schicht mit den mikronanostrukturierten Einheiten auf, welche die superhydrophile Oberfläche hervorruft.

**[0128]** Idealerweise ist zwischen Substrat und Analyt sensitiver Schicht ein Haftvermittler wie **E41** aufgebracht, es folgt eine Sprühbeschichtung eines in Polystyrol eingebetteten Farbstoff Komplexes in **E41** und ein Aufsprühen eines optischen Isolators wie einem russ-haltigen **E41** Silikon. Auf dieser Schicht kann erneut ein Haftvermittler wie **E41** oder direkt eine Mikrostruktur definierende Schicht aufgebracht werden, welche entweder sofort oder nach einem Behandlungsschritt dann die superhydrophilen Eigenschaften der Membran erhält.

**[0129]** Auf den eigentlichen Sensorspot wird die Mikro-Nanostruktur als mediumberührende Schicht aufgebracht. Hierbei sind folgende Varianten denkbar:

Variante 1:

- a) Aufsprühen von Mikrostrukturbildnern auf Oberfläche und Reaktion hydrophiler Gruppen mit Silikon und Hydrophilisierung der nicht mit Silikon benetzen freien Oberfläche der Mikrostrukturbildner.
- b) Siehe a + Aufbringen von Nanostrukturierten Seitenketten (Nadelkissenstruktur / Pin Cushion structure))

Variante 2:

a) Aufbringen von Exinen ohne funktionelle hydrophile Gruppe auf Membran Oberfläche durch den Fachmann bekannte Verfahren wie Spraycoaten. Exine können zum Beispiel mit Ölen oder anderen inerten nicht reaktiven Bestandteilen gefüllt sein. Die Exine geben der Membranmatrix an der Oberfläche eine Mikrostruktur vor, reagieren aber nicht mit der Oberfläche. Als Matrixmaterial eignen sich vernetzende raumhärtende Silikone welche beispielsweise Essigsäure oder Alkohole abspalten und eine Netzwerkbilden oder fluorierte Polymere welche ebenfalls chemisch reagieren können oder auch nur physikalisch formbildend sind (Kleben durch Lösungsmittelverdampfung.). Honigwabenstruktur (Honeycombstructure) durch Abziehen der Schicht.

b) Die idealerweise mit oder ohne Ölen oder anderen hydrophoben nicht reaktiven Komponenten beladenen Exine werden nach der Oberflächenformgebung durch ein raues Tuch oder eine weiche Bürste von der Oberfläche entfernt und eine Mikrostruktur bleibt zurück.

c) Es wird eine nanostrukturierte Oberfläche durch Abreaktion mit funktionellen Gruppen der

- PEO 5000 Allyl (PEO=Polyethylenglycol)
- PEO BIS BROMOETHYL ETHER n=46
- MPEO Thiol
- PEO 44 Oxirane
- PEO Bis Amine
- MPEO Amine
- PEO Bis Azide
- PEO Azide
- POLYPROPYLENE GLYCOL
- Polytetrahydrofuran- BIS BENZALDEHYDE
- PEO Methyl Dimethoxysilane
- PEO 21 Methyl Diethoxysilane
- PEO 20-25 Bis Dimethyl Methoxysilane
- PEO 18 Triethoxysilane
- PEO 11 Triethoxysilane
- PEO 7 Triethoxysilane
- PEO Carbonate
- PEO AMIDO MALEIC ACID
- PEO 44 Maleimide
- Poly(ethylene glycol) divinyl ether
- Mono-methyl polyethylene glycol 2-maleimidooethyl ether erzeugt.

PEO bedeutet in diesem Zusammenhang Polyethylenglycol. Die Zahl hinter der Angabe ist die Anzahl der Wiederholungseinheiten. Bevorzugt wird dabei die Ausbildung einer stabilen Verbindung zur Mikrostruktureinheit, vorzugsweise unter Bildung einer C-C-Verknüpfung

Variante 3a:

Die Exine oder eine Beschichtung werden mit hydrophilen Gruppen abreagiert und danach direkt auf eine Membranoberfläche durch den dem Fachmann bekannten Verfahren (Sprühen, Rakeln, ...) aufgetragen.

Variante 3b:

Eine Mischung aus Pentagel (Polyethylenglykol aufgepropftes Polystyrol Harz) und E41 wird auf die Oberfläche aufgesprüht. Zusätzlich wird auf das noch nicht gehärtete Silikon reines Pentagel und / oder Agrogel (**2 PEG pro Einheit**) in Cyclohexane / Ethanol aufgesprüht.

Variante 4:

Die Exine oder eine Beschichtung werden mit Hydropilegruppen mit Schutzgruppen abreagiert und danach direkt auf eine Membranoberfläche durch den dem Fachmann bekannten Verfahren aufgetragen (Sprühen, Rakeln,...). Die Schutzgruppen werden nach dem Austragen und ggf. der Aushärtung der Membran wieder abgetrennt, so dass die Membran die superhydrophilen Eigenschaften erlangt. (z.B. Abspalten von Schutzgruppen.) Die geschützten modifizierten Exine können auch in einer der Oberfläche unterschichteten Lage der Membran vorhanden sein und bei Mediumskontakt (z.B. einem CIP-Zyklus in Na-tronlauge oder Salpetersäure) freigesetzt werden

Idealerweise ist die Bindung von Exine und hydrophiler Gruppe nicht leicht hydrolysestabil. Besonders geeignet sind erfindungsgemäß Amid-, Ether-, Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen, sterisch gehinderte Ester, Kohlenstoff-Stickstoffbindungen (z.B. Triazole), Schwefelkohlenstoffbindungen, Urethane.

Bevorzugt ist auch die Bindung von Exine und zur Polymermatrix nicht leicht hydrolysestabil. Besonders geeignet sind erfindungsgemäß Amid-, Ether-, Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen, sterisch gehinderte Ester, Kohlenstoff-Stickstoffbindungen (z.B. Triazole), Schwefelkohlenstoffbindungen, Urethane.

Die Polymermatrix selbst kann hingegen im Sinne der Erfindung aus einem mäßig hydrolysestabilen Material bestehen.

#### Variante 5:

Die Exine oder eine Beschichtung werden mit hydrophilen Gruppen abreagiert und danach direkt auf eine Membranoberfläche durch den dem Fachmann bekannten Verfahren (Sprühen, Rakeln) aufgetragen. Es wird eine - Poly(ethylene glycol) divinyl ether und /oder - PEO **44** Maleimide aufgebracht und durch einen kleinen Initiatorzusatz z.B: AIBN thermische mit der mikrostrukturierten Oberfläche vernetzt.

#### Variante 6a:

Aufsprühen von Mikrostrukturbildnern auf Oberflächen wie beispielsweise hydrophilisiertes Polystyrol in einer Silikonmatrix. Die freie Oberfläche wird mit einer dünnen Schicht Polyepichlorhydrin beschichtet und die Schicht anschließend mit einem Polyglycerol PG4 abreagiert.

Alternativ können auch andere reaktive hydrophile Gruppen aus der Reihe der Polyethylenglykole und der Polyglycerole (n=1-30), Polypropylenglykole oder Oligomere der Bausteine Ethylenglykol und Glycerol, hochverzweigte oder dendrimetrische Polyglycerole, Dextrane, und deren Derivate und / oder polare Polyol-Polymeren wie Polyvinylalkohol verwendet werden, welche auf die Mikrostruktur aufgebracht und chemisch vernetzt werden.

#### Variante 6b:

Aufsprühen von Mikrostrukturbildnern auf Oberflächen wie beispielsweise hydrophilisiertes Polystyrol in einer Silikonmatrix. Die freie Oberfläche wird mit einer dünnen Schicht Epichlorhydrin und - Poly(ethylene glycol) divinyl ether beschichtet und die Schicht anschließend mit einem Polyglycerol-4 und/oder Ethylene-glykolvinyether abreagiert.

Alternativ können auch andere reaktive hydrophile Gruppen wie Vinyl isocyanat, Vinyl-1,3-dioxolane + später hydrolytisch spalten und mit anderen hydrophilen funktionellen Gruppen Alkoholen, Phenolen, Amine abreagieren.

#### Bezugszeichenliste

- |           |                            |
|-----------|----------------------------|
| <b>1</b>  | optischer Sensor           |
| <b>2</b>  | Gehäuseabschnitt           |
| <b>3</b>  | Sensorkappe                |
| <b>4</b>  | Lichtwellenleiterhalterung |
| <b>5</b>  | Gewinde                    |
| <b>6</b>  | Gewinde                    |
| <b>7</b>  | Empfangs- und Sendeeinheit |
| <b>10</b> | Kopplungsstelle            |
| <b>11</b> | Lichtleiter                |
| <b>12</b> | Stirnseite                 |

- 13** Sensormembran
- 14** Gehäusemantel
- 15** ringförmiger Einsatz
- 16** Substratschicht
- 17** luminophorhaltige Schicht
- 18** Lichtschutzschicht
- 19** Haftschicht
- 20** Deckschicht
- 21** randseitige Dichtung
- 201** Pollenzement
- 202** Naturstoffkapsel
- 203** Intine
- 204** genetisches Material
- 205** Nanospalten
- 206** Seitenketten
- A** Längsachse Sensor
- B** Längsachse Sensorhülse

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- DE 102014112972 A1 [0003]
- US 6653148 B2 [0003]
- EP 0124818 B1 [0004]
- US 8241487 B2 [0005]

**Patentansprüche**

1. Sensormembran (13) für einen optischen Sensor (1), mit einem mehrschichtigen Aufbau umfassend zu mindest zwei Schichten (17-20) **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest eine erste der beiden Schichten (17-20) der Sensormembran (13) als eine äußere medienberührende Schicht (20) ausgebildet ist, welche mindestens eine hierarchisch strukturierte superhydrophile Oberfläche (12) aufweist, wobei die mediumberührende Schicht (20) eine Polymermatrix aufweist in welcher Einheiten mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 100 µm mit superhydrophiler Oberfläche nur teilweise eingebettet in der Polymermatrix der ersten Schicht (20) sind, derart dass die von der Polymermatrix der ersten Schicht (20) freiliegenden Bereiche der superhydrophilen Oberflächen der Einheiten ein Teil der als mediumberührend ausgebildeten Schicht (20) sind.
2. Sensormembran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Einheiten jeweils einen Trägerkörper, vorzugsweise eine Naturstoffkapsel (202), aufweist und auf dem Trägerkörper polare Gruppen (206), vorzugsweise in Form von Seitenketten kovalent gebunden, angeordnet sind.
3. Sensormembran nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei der hierarchisch strukturierten superhydrophilen (12) um eine Oberfläche mit „Pincushion“ Struktur und/oder „Honeycomb“ Struktur handelt.
4. Sensormembran nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die teilweise in die Polymermatrix der als medienberührend ausgebildeten ersten Schicht (20) eintauchenden Einheiten nanostrukturierte superhydrophile modifizierte Exine und/oder Teilchen auf Basis von Agragel, Pentagel, andere Polystyrolerivate, Siliziumoxid, Titanoxid, Zeolith und/oder MOF (metall-organic frameworks) enthalten.
5. Sensormembran nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Sensormembran (13) eine topographisch strukturierte, insbesondere eine gewölbte, Oberfläche aufweist.
6. Sensormembran nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Sensormembran (13) aus zumindest einer Opferschicht und zumindest zwei superhydrophilen Schichten (20) aufgebaut ist, wobei die Opferschicht hydrolytisch abbaubar ausgebildet ist und zwischen der mediumberührenden Schicht (20) als erste der superhydrophilen Schichten und der zweiten superhydrophilen Schicht angeordnet ist.
7. Sensormembran nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mediumberührende Schicht (20) der Sensormembran (13) zumindest zu 50 Gew-% eines oder mehrere Polyurethane, eines oder mehrere Fluoropolymere, eines oder mehrere Hybrid-Verbindungen mit Siloxanen (polymer-coated SiNPs) und/oder eines oder mehrere Silikone umfasst.
8. Sensormembran nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Trägerkörper als eine Naturstoffkapsel, ein Polymerkörper, eine Kapsel, eine Hohlkugel, eine Mikrosphäre, eine Knäulstruktur oder ein Massivkörper mit runder, ovaler oder ringartiger Form ausgebildet ist.
9. Sensormembran zur Verwendung in einem optischen Sensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Sensormembran (13) als Sensormembran eines optischen Sensors (1) ausgebildet ist und aus mindestens drei Schichten aufgebaut ist,
  - umfassend die erste Schicht, welche als mediumberührende Schicht (20) ausgebildet ist, welche superhydrophil ist und frei von einer analytsensitiven Substanz ist;
  - eine zweite Schicht (19) umfassend einen optischen Isolator, eine Reflektorsubstanz und/oder ein Diffusionsbarriere-Material, wobei zweite Schicht eine Polymermatrix aufweist, welche hydrophob oder superhydrophob ausgebildet ist;
  - eine dritte Schicht (17) umfassend eine analyt-sensitive Substanz, insbesondere ein oder mehrere Lumineszenzphore, für die spezifische Bestimmung eines Analyten, wobei die dritte Schicht zudem ein Polymermaterial aufweist, in welches die analyt-sensitive Substanz eingebettet ist und welche vorzugsweise hydrophob oder superhydrophob ausgebildet ist, und optional einer vierten Schicht welche als Haftvermittlerschicht gegenüber einem Substrat verwendbar ist.
10. Verfahren zum Herstellen der Sensormembran (13) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** die folgenden Schritte:

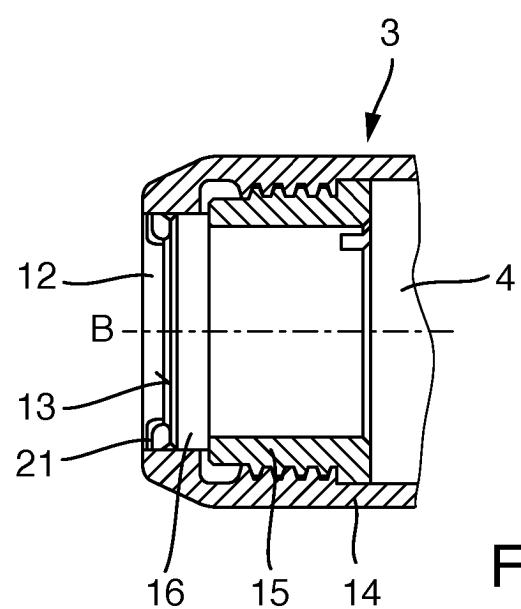
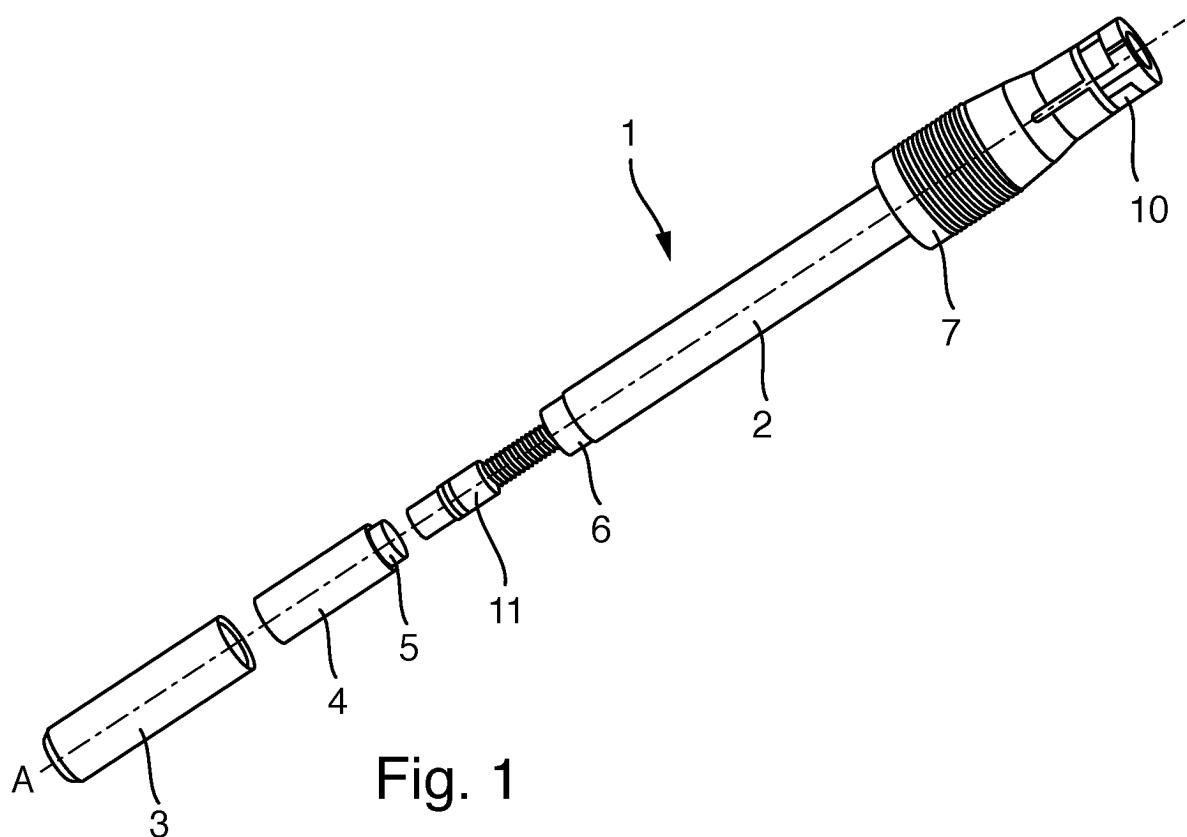
A Bereitstellen zumindest der zweiten Schicht (17-19) als Trägermaterial der als mediumsbereihrend ausgebildeten ersten Schicht (20);  
B Bereitstellen eines Polymermatrix-Materials zur Aufbringung als erste Schicht;  
C Bereitstellen von Trägerkörpern mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 100 µm, vorzugsweise von hydrophoben Naturstoff-Kapseln (202), insbesondere Exine von Pollen und/oder Sporen, durch Hydrolyse und Herauswaschen von Abbauprodukten;  
D Hydrophilisierung der Trägerkörper durch Reaktion der Naturstoffkapseln (202) mit Verbindungen ausgewählt aus einer Gruppe (206) bestehend aus Polyethylenglykol, Polyglycerol, Polypropylenglykol, Oligomere der Bausteine Ethylenglykol und Glycerol, hochverzweigte oder dendrimetrische Polyglycerole, Dextrane und deren Derivate und/oder polare Polyol-Polymeren, insbesondere Polyvinylalkohol; unter Ausbildung von hydrophilisierten Einheiten und  
E Aufbringen und/oder Einbringen der hydrophilisierten Einheiten in das Polymermatrix-Material, derart, dass zumindest 20 Gew.-% der hydrophilisierten Einheiten bereichsweise in Kontakt mit dem Medium stehen können.

11. Sensorkappe (3) zum Aufsatz auf einen optischen Sensor (1) umfassend die Sensormembran (13) nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

12. Optischer Sensor (1) umfassend eine Empfangs- und Sendeeinheit (7) mit einer Lichtquelle, zum Aussenden eines luminophorspezifischen Anregungssignals, und eine Sensormembran (13) nach einem der vorhergehenden Ansprüche umfassend das Luminophor, welches durch das Anregungssignal zum Aussenden eines Emissionssignals angeregt wird.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



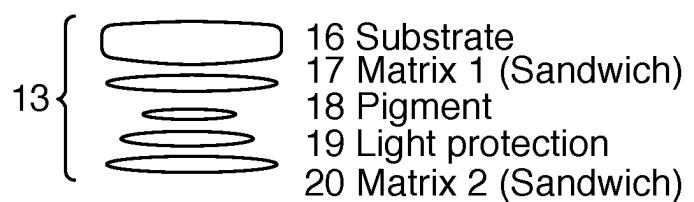


Fig. 3

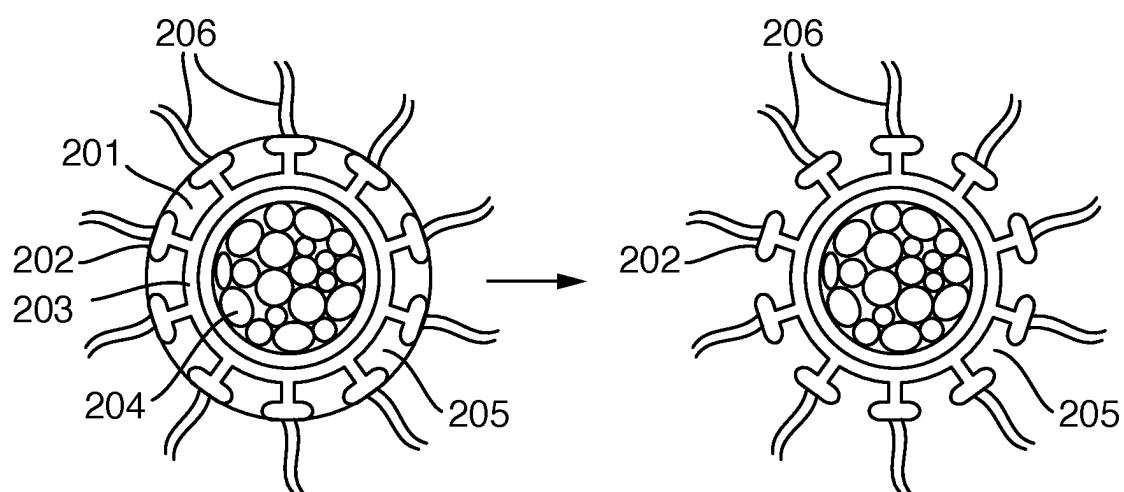


Fig. 4