

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6049686号  
(P6049686)

(45) 発行日 平成28年12月21日(2016.12.21)

(24) 登録日 平成28年12月2日(2016.12.2)

(51) Int.Cl.	F I
GO 1 N 21/77 (2006.01)	GO 1 N 21/77 A
GO 1 N 21/78 (2006.01)	GO 1 N 21/78 Z

請求項の数 10 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2014-502585 (P2014-502585)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成24年3月5日(2012.3.5)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2014-510285 (P2014-510285A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成26年4月24日(2014.4.24)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/027652		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02012/134712		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成24年10月4日(2012.10.4)		ム センター
審査請求日	平成27年2月5日(2015.2.5)	(74) 代理人	100088155
(31) 優先権主張番号	61/468, 105		弁理士 長谷川 芳樹
(32) 優先日	平成23年3月28日(2011.3.28)	(74) 代理人	100128381
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 清水 義憲
前置審査		(74) 代理人	100162640
			弁理士 柳 康樹
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マスキング層接着剤を含むセンサー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 多層体であって、

i) 半反射層と、

i i) 視覚的に変化することにより、化学剤の存在に応答する検出層と、

i i i) 反射層と、を含む多層体と、

b) 前記反射層の表面に固定した接着性マスキング層と、を含む化学センサーであって、前記接着性マスキング層は、0 以上のT gを有する(メタ)アクリロイル接着性コポリマーを含み、前記(メタ)アクリロイル接着性コポリマーは、a) ホモポリマーを用いてF o x式により計算した場合に0 以上のT gを有する高T gモノマー単位と、b) アルキル(メタ)アクリロイルモノマー単位とを含む、

前記b) アルキル(メタ)アクリロイルモノマー単位は、前記a) 高T gモノマー単位とは異なる、化学センサー。

【請求項 2】

前記接着性マスキング層が(メタ)アクリロイル接着性コポリマー層とフィルム層とを含む、請求項 1 に記載の化学センサー。

【請求項 3】

前記(メタ)アクリロイル接着性コポリマーが、

a) 5 ~ 95 重量部の前記高T gモノマー単位と、

b) 95 ~ 55 重量部の前記アルキル(メタ)アクリロイルモノマー単位と、

10

20

- c) 0 ~ 40 重量部の酸官能性モノマー単位と、
  - d) 0 ~ 15 重量部の極性モノマーと、
  - e) 0 ~ 5 重量部の他のビニルモノマーと、
  - f) 0 ~ 5 重量部の多官能性(メタ)アクリレートと、を含み、
- 前記モノマーの合計が100重量部であり、  
任意で可塑剤を含む、請求項1に記載のセンサー。

【請求項4】

前記(メタ)アクリロイル接着性コポリマーが、

- a) 10 のTgを有する少なくとも88重量%の前記高Tgモノマー単位、
  - b) 20 のTgを有する少なくとも80重量%の前記高Tgモノマー単位、
  - c) 30 のTgを有する少なくとも73重量%の前記高Tgモノマー単位、
  - d) 40 のTgを有する少なくとも68重量%の前記高Tgモノマー単位、
  - e) 50 のTgを有する少なくとも64重量%の前記高Tgモノマー単位、
  - f) 60 のTgを有する少なくとも60重量%の前記高Tgモノマー単位、
  - g) 70 のTgを有する少なくとも57重量%の前記高Tgモノマー単位、
  - h) 80 のTgを有する少なくとも54重量%の前記高Tgモノマー単位、
  - i) 90 のTgを有する少なくとも52重量%の前記高Tgモノマー単位、又は、
  - j) 100 のTgを有する少なくとも50重量%の前記高Tgモノマー単位、を含む
- 、請求項1に記載のセンサー。

【請求項5】

前記検出層が、固有ミクロ孔質を有するポリマー(PIM)を含む、請求項1に記載のセンサー。

【請求項6】

前記接着性コポリマーが多官能性(メタ)アクリレート架橋剤を更に含む、請求項1に記載のセンサー。

【請求項7】

有機物質の蒸気を検出する、請求項1に記載のセンサー。

【請求項8】

ハウジングと、該ハウジング内に配置された濾材と、前記ハウジングの側壁を通じて視認可能な、請求項1に記載のセンサーと、を含む、フィルターカートリッジ。

【請求項9】

当該フィルターカートリッジの残存耐用期間を示す1つ以上のマークを含む、請求項8に記載のフィルターカートリッジ。

【請求項10】

マスク本体と、請求項8に記載の1つ以上のフィルターカートリッジと、を含むレスピレーター。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、比色センサーフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

広範な分析質用の強力な化学センサーの開発は、環境モニタリング、製品の品質管理、及び化学的線量測定のような用途のための重要な課題として残されている。化学検出に利用できる多くの方法の中で、比色分析技術は、人間の目により情報伝達を行うことができるという点で、他の数多くの計測装置よりも優位性を保持している。

【0003】

比色分析センサーは、現在広範な分析質のために存在するが、多くは検出のために染料又は着色した化学指示薬を使用している。この種の化合物は通常選択的で、様々な種類の化合物の検出を可能にするには、特定の(意味のある)配置を必要とする。更に、これら

10

20

30

40

50

のシステムの多くには、光漂白剤又は望ましくない副反応のために寿命が限定されるという問題がある。表面プラズモン共鳴及びスペクトル・インターフェロメトリーなどの他の視覚的な検知技術は、反応を提供するために相当な情報の伝達用ハードウェアを必要とするので、単純な可視指標に役立たない。

#### 【0004】

センサーは、特定の化学物質の有無を検出する目的で広く用いられている。この目的を達成するために、既知のセンサーが様々な形状で提供されてきている。例えば、ケミカルインジケータを含むフィルター、フィルターカートリッジ、及び呼吸マスク（レスピレーター）（例えば、米国特許第5,323,774号、同第5,297,544号、及び同第4,684,308号参照）と共に、標識及びバッジ（例えば、米国特許第6,284,198号、及び米国特許出願公開第2004/0223876A1号参照）が開発されてきた。開発されてきた1つの特定の化学センサーとしては、フィルム様の本体を有する受動的な耐用期間終了インジケータ（ESLI）が挙げられる。このフィルム本体には、特定の化学物質の存在を検出する検出層がある。フィルム様の受動的ESLIの例は、米国特許出願第2008/0063575（A1）号及び同第2008/0063874（A1）号に記載されている。ESLIは、様々な有機物質の蒸気及び反応性ガスに応答するように調整することができる。

#### 【0005】

ESLIは、フィルターカートリッジがその耐用期間の終わりに達したときにユーザーに知らせるのを補助する目的で、フィルターカートリッジ内に用いられている。例えば、米国特許第7,442,237号、同第6,497,756号、同第5,323,774号、同第5,297,544号、同第4,684,380号、同第4,530,706号、同第4,365,627号、同第4,326,514号、及び同第4,154,586号を参照されたい。米国特許出願公開第2007/0137491号、並びに、米国特許出願第12/470,865号、同第12/470,890号、及び同第12/470,920号も、耐用期間終了インジケータを用いるフィルターカートリッジについて説明している。ESLIは、外部から簡単に見ることができるように、ハウジングの側壁に隣接して配置される。ESLIは一般に、比色センサーになるように設計される。すなわち、ESLIは、濾過空気中の十分な量の汚染物質に暴露された後、変色する。変色及びセンサーの配置は、フィルターカートリッジが耐用期間の終わりに達したときに同時に現れる表示をもたらすように調整する。比色ESLIについての1つの具体的な問題は、着用者がコントラストの低減を回避するために機器の面に対して垂直にESLIを観察する必要があることである。ESLIの曝露領域と非曝露領域の間のコントラストが低減すると、誤った読み取りを行う恐れがある。

#### 【発明の概要】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

本発明は、新規の多層センサーを特徴とする。このセンサーは、典型的には、分析質に曝露されると色層が移動する多層緩衝フィルターを構成する。この多層構造は、一定範囲の種を検出できる様々な化学物質を組み込むための汎用プラットフォームを提供する。フィルムは可撓性でかつ頑強であり、迅速な可逆的（又は場合により恒久的）な応答を提供するように設計され得る。

#### 【0007】

本発明のセンサーは、反射層と、この反射層の上の検出層と、この検出層の上の半反射層と、を含み得る。より具体的には、本開示は、

a)

i) 半反射層と、

ii) 化学剤の存在に応答して視覚的に変化する検出層と、

iii) 反射層と、を含む多層体と、

b) 反射層の表面に固定した接着性マスキング層と、を含む化学センサーを提供し、こ

10

20

30

40

50

の接着性マスキング層は、0 以上の $T_g$ を有する接着性（メタ）アクリロイルコポリマーを含み、かつ、a) 高 $T_g$ モノマー単位と、b) アルキル（メタ）アクリロイルモノマー単位と、を含む。

【0008】

接着性マスキング層は、一部の検出層が、化学剤に応答して視覚的に変化するのを妨げる。それゆえに、マスキング層は、センサー内に内部コントラストをもたらし、一部の検出層は視覚的に変化し、接着性マスキング層が付着している一部のセンサーは視覚的に変化しない。

【0009】

接着性マスキング層の接着剤の性質はセンサーの性能に影響することが判明した。多くの接着剤については、コントラストは、センサーの曝露領域と接着性マスキング層によりマスキングされた領域との間で、特に視角が鋭角だと、弱まってしまう。すなわち、曝露領域とマスキングされた領域の間のコントラストは、センサーの面に対して90°未満の角度で見られた場合にはっきりしなくなる恐れがある。

【0010】

センサーの特定の分析質を検出する能力に負の影響を与えないものであれば、追加の層もまたセンサー内に存在させてもよい。存在する場合、追加の層は、上記の層（すなわち、反射層、検出層及び半反射層）のいずれかの間並びに/あるいは反射層及び/又は半反射層のいずれかの面に存在し得る。

【0011】

本発明の比色センサーを形成するために、様々な層構成及び材料が使用され得る。例えば、比色センサーの反射層は実質的に連続する層であってもよく、あるいは不連続層であってもよく、1つ以上の個別の層を含んでもよい。検出層は、(i) 少なくとも1つのポリマー成分、(ii) 少なくとも1つの無機成分、又は、(iii) (i) と(ii) の組み合わせを含有する、単一又は複数の層を含み得る。加えて、反射層と同様に、半反射層は実質的に連続的な層であってもよく、あるいは不連続層であってもよく、1つ以上の個別の層を含んでもよい。本発明の比色センサーの構成及び組成は、限定するものではないが、対象となる1つ又は複数の分析質、その分析質を含有する媒質及びセンサーの所望の感度が挙げられる多くの要因に応じて変わる。

【0012】

1つの代表的実施形態では、本発明は、実質的に連続する反射層と、その反射層の上の検出層と、その検出層の上の実質的に連続する半反射層と、を含む、分析質の存在及び濃度のうちの1つ又は両方を測定するための比色センサーを目的とし、検出層は少なくとも1つのポリマー成分を含み、この検出層は上記分析質に曝露すると光学的厚さに変化を生じ、半反射層は検出層の屈折率とは異なる屈折率を有し、少なくとも一部の反射層は上記分析質に対して透過性である。

【0013】

更なる代表的実施形態では、本発明は、実質的に連続する反射層と、その反射層の上の検出層と、その検出層の上の実質的に連続する半反射層と、を含む、分析質の存在及び濃度のうちの1つ又は両方を測定するための比色センサーを目的とし、検出層は少なくとも1つのポリマー成分を含み、半反射層は検出層の屈折率とは異なる屈折率を有し、上記センサーは上記分析質に曝露すると色に変化を生じる。

【0014】

更なる代表的実施形態では、本発明は、分析質の存在及び濃度のうちの1つ又は両方を測定するための比色センサーを目的とし、比色センサーは、実質的に連続する反射層と、その反射層の上の検出層と、その検出層の上の実質的に連続する半反射層と、を含み、検出層は、(i) 少なくとも1つのポリマー成分、(ii) 少なくとも1つの無機成分、又は(iii) (i) 及び(ii) の両方、を含み、半反射層は検出層の屈折率とは異なる屈折率を有し、上記分析質に対して透過性であり、上記センサーは上記分析質に曝露すると色に変化を生じる。

## 【 0 0 1 5 】

更なる代表的実施形態では、本発明は、分析質の存在及び濃度のうちの1つ又は両方を測定するための比色センサーを目的とし、この比色センサーは、反射層と、その反射層の上の検出層と、その検出層の上の実質的に不連続の半反射層と、を含み、半反射層は検出層の屈折率とは異なる屈折率を有し、上記センサーは上記分析質に曝露すると色に変化を生じる。この実施形態では、センサーは望ましくは、以下の特徴のうちの少なくとも1つを含む：(a) 不連続の半反射層が、10  $\mu\text{m}$ を超える少なくとも1つの寸法を有する半反射島状構造の単一層と、この半反射島状構造の間に挟まれた曝露領域と、を含み、この曝露領域が少なくとも1.0  $\mu\text{m}$ の幅を有する、(b) 不連続の半反射層が、半反射島状構造の単一層を含み、検出層が検出層の中に一定の深さまで伸びる孔を含有する、(c) 不連続の半反射層が、半反射島状構造の単一層を有し、検出層が、少なくとも1つの無機成分を単独で又は少なくとも1つのポリマー成分と組み合わせて含む、(d) 検出層が少なくとも1つの無機成分を含み、この少なくとも1つの無機成分が、(i) 少なくとも1つのポリマー成分とブレンドされる、(ii) 少なくとも1つのポリマー成分を含有する特定の層内にあるが、少なくとも1つのポリマー成分とはブレンドされない、(iii) 少なくとも1つのポリマー成分を含有する層とは別個の層内にある、又は、(iv) (i) ~ (iii) の任意の組み合わせである、並びに、(e) 検出層が少なくとも2つの異なる高分子成分を含み、これらの高分子成分が、(1) 互いにブレンドされる、(2) 特定の層内にあるが、互いにブレンドされない、(3) 互いに別個の層内にある、又は、(4) (1) ~ (3) の任意の組み合わせである。

10

20

## 【 0 0 1 6 】

本発明は、センサーの配列を更に目的とする。1つ以上の分析質に曝露されると、ユーザーに複合信号を供給できるセンサーの配列を形成するために、本発明の1つ以上の同様の又は異なる比色センサーを組み合わせてもよい。このような複合信号は、信号比色センサーにより作られる信号に対して、純粋な分析質又は分析質混合物の同一性などの、追加の情報を供給することができる。

## 【 0 0 1 7 】

本発明は、比色センサー、光源、ハウジング要素、又はこれらの組み合わせを含む機器を更に目的とする。

## 【 0 0 1 8 】

本発明はまた、上記のような比色センサー（又はセンサーの配列）を準備する工程と、光源を準備する工程と、分析質を含有し得る媒質とセンサー（又はセンサーの配列）を接触させる工程と、光学特性における変化についてセンサー（又はセンサーの配列）をモニターする工程と、を含む、分析質の存在又は不在を検出する方法を目的とする。

30

## 【 0 0 1 9 】

本発明で用いられる場合、

「分析質」は、化学剤などの、化学又は生化学的分析において検出されることになる特定の成分を意味する。

「寸法変化」は、検出層の表面に垂直な方向における距離の変化を意味する。

用語「多孔質材料」は、その体積全体にわたって連続した網状の孔を含有する材料を意味する。

40

用語「反射性」は、半反射性又は完全反射性を意味する。

用語「半反射性」は、完全反射性でも完全透過性でもなく、好ましくは約30 ~ 約70 %の反射性、より好ましくは約40 ~ 約60 %の反射性を意味する。

用語「実質的に連続する」は、材料の層が多孔性ではないが、ひび、結晶粒界、又は材料の層を貫通する経路を作る他の構造を有してもよいことを意味する。「実質的に連続する」層は、多孔性でなくてもよいが、1つ以上の分析質に透過性である。

用語「不連続」は、その間に空間を有する少なくとも2つの分離した異なる島状構造を有し、その間に空間を有するこれらの少なくとも2つの分離した島状構造が、与えられた平面内にある、材料の層を意味する。

50

「アクリロイル」は一般的な意味で用いられ、アクリル酸の誘導体だけでなくアミン誘導体及びアルコール誘導体もそれぞれ意味する。

「(メタ)アクリロイル」は、アクリロイル基及びメタクリロイル基の両方を包含する。即ち、エステル及びアミドの両方を含む。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明のセンサーの断面図。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本開示は、

a)

i) 半反射層と、

ii) 化学剤の存在に応答して視覚的に変化する検出層と、

iii) 反射層と、を含む多層体と、

b) 反射層の表面に固定した接着性マスキング層と、を含む化学センサーを提供する。

【0022】

図1に示すように、センサー40は、レスピレーターフィルターカートリッジのガス吸気からガス呼気の流れのような、センサーに接触した化学剤を検出できる薄膜多層構成体を含み得る。このような受動的センサーは典型的には、多孔質検出層48と、半反射層50と、反射層52と、を含有する多層体を有する。多孔質検出層48は、特定の化学物質の存在下で変化することになる光学的厚みを有する(物理的厚みは必ずしも変化しない)。半反射性層50は可視であり、一般的に蒸気に対して透過性ではない。反射性層52は一般的に、化学剤に対して透過性であり、その結果、この化学剤(蒸気など)が反射層を通じて検出層48の中に入り、半反射層50を通じて見たときに、インジケータの外観に視覚的に認識可能な変化をもたらすほど十分に、検出層の光学的厚みを変化させることができる。光学的接着剤53は、レスピレーターフィルターカートリッジの一部であり得る任意基材26にセンサー40を固定するのに使用され得る。

【0023】

任意のマスキングフィルム54と接着性(メタ)アクリロイル接着性コポリマー57とを含む接着性マスキング層は、第二領域44の反対の面の上に配置され、1つ以上の化学剤に対する曝露に応答して領域44は視覚的に変化する(例えば、受動的な色の変化)。マスキング層は、接着性(メタ)アクリロイルコポリマー57により境界面56にて反射層52に結合され得る。マスキング層は、それ自体が接着性(メタ)アクリロイルコポリマー57であってもよいが、好ましくはマスキングフィルム層54を含む。マスキング層は検出層48に対して不活性であり、すなわち、マスキング層にマスキングされる領域は、化学剤に応答して視覚的な変化を起こさない。

【0024】

マスキング層54及び57を反射層52に固着すると、検出層48は、領域42において実質的な光学的変化を起こさない。フィルム本体58に固着されたマスキング層54及び57がないと、フィルム本体58は通常、センサー40の外側主表面に対して垂直にフィルム本体を見ている人に対し、変色などの視覚的な変化を起こす。それゆえに、マスキング層54の第一主表面59に垂直なx方向でフィルムを見ると、センサーの領域42において、可視的な変色は見えない。したがって、第一領域42は視覚的に変化せず、一方、第二領域44は、化学剤に曝露されると、x方向でセンサー40を見ているユーザーに視認可能である顕著な変化を生じる。領域42及び44は、異なる色又は色相を示すが、これらの領域は、フィルム本体58において互いに対して一体的である。化学物質が濾過媒体60を通っているとき、ユーザーは、濾過媒体の上側から下側に移動する漸進的な変色に気づくことができる。

【0025】

センサー40が、鋭角「y」のような「x」以外の角度から観察される場合、領域42

10

20

30

40

50

と領域 4 4 の間のコントラストは低下する。接着剤層 5 7 の多くの接着剤では、このコントラストの低下は、誤った読み取りを導く恐れがある。しかしながら、接着性（メタ）アクリロイルコポリマーが層 5 7 において使用されると、このコントラストは保持される。

【 0 0 2 6 】

本発明と関連して用いられるセンサーは、剛性であっても可撓性であってもよい。これは、接着剤 5 3 などの様々な手段により、又は、パッキング技術若しくは機械的係合などの他の手段により、任意の基材 2 6 に固定することができる。可撓性インジケータは望ましくは、これらが 1 つ以上のロール処理工程を使用して作製され得るために、破断させずに十分に屈曲させることができる。

【 0 0 2 7 】

半反射層

半反射層は、半反射層を形成することができると共に検出層とは異なる屈折率を有する任意の材料を含んでもよい。望ましい厚さは、この層を形成するのに用いられる材料、検出される分析質、及び、分析質を保持する媒質によって異なる。

【 0 0 2 8 】

好適な材料としては、アルミニウム、クロム、金、ニッケル、ケイ素、及び銀などの金属又は半金属を挙げることができる。半反射層に含まれ得る他の好適な材料としては、酸化アルミニウム、酸化チタン及び酸化クロムなどの酸化物が挙げられる。半反射層は、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に蒸着させたニッケルのような透明なフィルム上に付着した金属層の構成体を含む。

【 0 0 2 9 】

反射層と同様に、半反射層は、実質的に連続する層であっても不連続の層であってもよい。更に、反射層と同様に、半反射層は、1 つ以上の半反射層を含んでもよい。望ましくは、半反射層は、単一の半反射層を含むが、これは実質的に連続又は不連続のいずれであってもよい。

【 0 0 3 0 】

1 つの例示的实施形態において、半反射層は、実質的に連続する層である。この実施形態において、半反射層の構造体及び組成物は、半反射層の上面全体及び半反射層全体に実質的に一貫性がある。あるいは、半反射層の構造体及び / 又は組成物は、半反射層の上面全体及び半反射層全体に可変でもよい。例えば、半反射層は、半反射層が、半反射層上面の第 1 の位置においてある分析質に対してより高い分析質透過性を有し、上面の第 2 の位置において同一の分析質に対してより低い分析質透過性を有するように、異なる透過性を有することができる。半反射層の上面上の第一及び第二の位置は、互いに関して無作為に配置されてもよく、又は模様を上面に形成してもよい。

【 0 0 3 1 】

実質的に連続する半反射層は、半反射層中に、半反射層の第一領域の光の反射率が半反射層の第二領域よりも大きい模様を有することもできる。半反射層上の第一及び第二領域は、半反射層の上面上及び第二反射層内部に模様を形成してもよい。上記の模様付き検出層と同様に、模様付き半反射層は、下側の検出層が分析質に対して曝露されると、色付きの画像、言葉又はメッセージを形成するように模様を含み得る。半反射層は、分析質に暴露されると、ユーザーが容易に識別可能な警告を提供することができる。

【 0 0 3 2 】

半反射層の透過性を変化させるために、並びに / 又は、半反射層上及び半反射層内部に模様を形成するために、任意の数の方法を使用してもよい。好適な方法としては、半反射層の厚さ又は密度を変えるために半反射層の付着条件を空間的に制御することが挙げられるが、これらに限定されるものではない。例えば、付着源と基材との間にマスクが配置され、その結果、付着される半反射層の厚さが、上面の第一の位置から第二の位置にかけて変化してもよい。半反射層上及び内部の、異なる透過性及び / 又は模様形成はまた、半反射層のミクロ構造を変化させるためのレーザ処理などの局所的エネルギー入力による半反射層の後処理によって、作製することができる。

10

20

30

40

50

## 【0033】

上記方法のいずれかを使用して、半反射層上に1つ以上の模様を作製してもよい。所与の1つの模様又は複数の模様の選択は、分析質又は対照とする分析質、半反射材料又は使用材料、もしあれば、ユーザーに表示されるメッセージ、又はこれらの組み合わせが挙げられるがこれらに限定されない多くの要因に依存し得る。

## 【0034】

実質的に連続する半反射層を有する本発明の代表的な多層フィルムは、米国特許第7,449,146号(Rakow et al.)の図1~3に示されている。本発明の1つの代表的な多層フィルムセンサーでは、多層フィルムセンサーは、検出層の上に実質的に連続する半反射層を含み、検出層は、検出層内の1つ以上の孔の存在により、分析質の検出を増強できるように、表面積が増加している(米国特許第7,446号の図3を参照されたい)。望ましくは、孔を含有する検出層の上に位置する実質的に連続する半反射層は、半反射材料の単一層である。

10

## 【0035】

本発明の更なる代表的な実施形態では、半反射層は、不連続の層である。この実施形態において、半反射層の組成物は、半反射層全体に実質的に均一であってよいが、半反射層は領域によって2つ以上の不連続な区域に分けられる。不連続の半反射層は、曝露領域の「海」の中の半反射島状構造の任意の模様を含んでもよい(つまり、検出層は曝露される)。検出層上の半反射島状構造の寸法及び密度は、所望により可変とすることができ、検出層の上面に均一に分散させても又は不均一に分散してもよい。典型的には、半反射島状構造は、検出層の上面にわたって均一に分散し、少なくとも約1.0マイクロメートル( $\mu\text{m}$ )、望ましくは約10.0~約100 $\mu\text{m}$ の少なくとも1つの寸法(すなわち、長さ、幅又は直径)を有するが、本発明においては任意の半反射島状構造の寸法、形状及び密度が使用され得る。更に、曝露領域は、典型的には、約1.0~約100 $\mu\text{m}$ の範囲の少なくとも1つの寸法(すなわち、長さ、幅又は直径)を有するが、本発明においては曝露領域は任意の寸法を有し得る。

20

## 【0036】

不連続の半反射層を有する本発明の代表的な多層フィルムは、米国特許第7,449,146号(Rakow et al.)の図4に示されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

30

## 【0037】

検出層の上の不連続の半反射層を供給するための1つの好適な方法は、米国特許第7,449,146号(Rakow et al.)の実施例11に記載されているようなレーザーアブレーション法を含む。一部の半反射層は、米国特許第6,180,318号及び同第6,396,616号(3M Innovative Properties Company (St. Paul, MN)に譲渡、その主題はここにその全体が組み込まれるものとする)に記載のようにその一部をレーザーに曝露することにより、除去される。不連続の半反射層を製造するために使用され得る別の代表的な方法は、光結像方法である。

## 【0038】

1つの望ましい実施形態では、不連続の半反射層は、検出層の上面にわたって均一に分散した多数の半反射島状構造を含み、各半反射島状構造は、少なくとも約1.0 $\mu\text{m}$ 、より望ましくは約10.0~約100 $\mu\text{m}$ の長さ、幅又は直径を有する、正方形又は円形の形状の上面領域を有する。各半反射島状構造は、三角形、矩形、星型、ダイヤモンド形などが挙げられるが、これらに限定されない様々な形状と、少なくとも約1.0 $\mu\text{m}$ 、より望ましくは約10.0~約100 $\mu\text{m}$ の1つ以上の寸法と、を有する上面領域を有し得ることを理解すべきである。更に、各半反射島状構造は1つ以上の分析質に対して透過性であるか又は非透過性かのいずれかであり得ることを理解すべきである。半反射島状構造が1つ以上の分析質に対して透過性であると、比色センサーは、1つ以上の分析質を、曝露面を通して直接的に、及び、半反射島状構造を通して間接的に、検出層に接触させる。

40

## 【0039】

50



レーザーアブレーション法（米国特許第6,180,318号及び同第6,396,616号）、化学エッチング方法又は別の方法を用い、一部の半反射層並びに一部の検出層を除去して、半反射層の上面から検出層に伸び、可能であれば、第一反射層の上面（又は所望による基材の上面）まで伸びる孔を形成することができることに留意すべきである。この実施形態では、得られた構造は、同一の検出層組成物と半反射層組成物とを有する多層フィルム島状構造（例えば、約10 $\mu$ mの幅を有する曝露領域の格子内に100 $\mu$ mの側方部分を有する正方形の島状構造）の配列を含む。半反射層はそれぞれ、1つ以上の分析質に対して透過性であるか不透過性であるかのいずれかであり得る。半反射島状構造が1つ以上の分析質に対して透過性である場合には、多層構造は、分析質が検出層の側方部分から並びに検出層の上部から検出層の中に浸透するのを可能にする。得られた構造内の多層フィルム島状構造の寸法、形状及び密度は、上記半反射島状構造と同様に様々であり得る。典型的には、各多層フィルム島状構造は、少なくとも約1 $\mu$ mの、例えば、約10.0～約100 $\mu$ mの、1つ以上の寸法を有する。

10

#### 【0040】

上記方法に加えて、多層フィルム島状構造はまた、検出層材料の島状構造を反射層上に付着させ、次に半反射層を各検出層島状構造の上部に付着させることにより、形成してもよい。インクジェット印刷及びコンタクト印刷が挙げられるがこれらに限定されない様々な印刷技術を使用して、島状構造又は模様付けされた形状の中の検出層を反射層上に付着させることができる。

20

#### 【0041】

1つの望ましい実施形態では、不連続の半反射層は、検出層の上面にわたって単一層の半反射島状構造を含み、検出層は少なくとも1つの無機成分を含む。更に望ましい実施形態では、不連続の半反射層は、検出層の上面にわたって単一層の半反射層を含み、検出層は少なくとも1つのポリマー成分と組み合わせて少なくとも1つの無機成分を含む。更に望ましい実施形態では、不連続の半反射層は、検出層の上面にわたって単一層の半反射島状構造を含み、検出層は少なくとも2つの異なる高分子成分を含み、これらの高分子成分は、(1)互いにブレンドされる、(2)特定の層内にあるが、互いにブレンドされない、(3)互いに別個の層内にある、又は、(4)(1)～(3)の任意の組み合わせである。

30

#### 【0042】

##### 検出層

検出層の混合物は、均質、又は不均質であってもよく、例えば、無機化合物の混合物、有機化合物の混合物、又は無機及び有機化合物の混合物から作製することが可能である。構成成分の混合物から作られた検出層は、分析質群の検出の向上をもたらすことがある。検出層は望ましくは、吸着媒体の収着特性と同様の収着特性をもたらすように選択された孔径又は表面積の範囲を有する。好適な多孔性は、米国特許第6,573,305(B1)号(Thunhorstら)に記載されるものなどのような、高内相エマルションから作製されるフォームなどの多孔質材料を使用して得ることができる。多孔性はまた、ミクロ孔質材料を作製するために二酸化炭素のフォーミングを介して(「Macromolecules」、2001、34巻、pp.8792～8801を参照)又はポリマーブレンドのナノ相分離(「Science」、1999、283巻、p.520参照)によって得ることもできる。一般的に、孔の直径は、好ましくは、望ましいインジケータ着色のピーク波長よりも小さい。ナノ寸法の孔が好ましく、例えば、平均孔径は約0.5～約20nm、0.5～約10nm、又は0.5～約5nmである。

40

#### 【0043】

代表的な無機検出層材料としては、光学的干渉によって色、又は比色的変化を生じるのに適切な厚さの透明及び多孔質の層に形成可能な多孔質シリカ、金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物、及び他の無機材料が挙げられる。例えば、無機検出層材料は、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、窒化チタン、酸窒化チタン、酸化スズ、酸化ジルコニウム、ゼオライト、又はこれらの組み合わせであってよい

50

。多孔質シリカは、堅牢性及び湿式エッチング処理との適合性のために、特に望ましい無機検出層材料である。

【0044】

代表的な多孔質シリカ材料は、OgawaらのChem. Commun. pp. 1149~1150 (1996)、KresgeらのNature, Vol. 359, pp. 710~712 (1992)、JiaらのChemistry Letters, Vol. 33 (2), pp. 202~203 (2004)、及び米国特許第5,858,457号(Brinkerら)に記載されている。様々な有機分子もまた、有機テンプレートとして採用されることができる。例えば、グルコース及びマンノースなどの糖類が、多孔質シリケートを生成するための有機テンプレートとして使用されてもよい(Weiら、Adv. Mater. 1998, Vol. 10, p. 313 (1998)を参照)。

10

【0045】

代表的な有機検出層材料には、疎水性アクリレート及びメタクリレート、二官能性モノマー、ビニルモノマー、炭化水素モノマー(オレフィン)、シランモノマー、フッ素化モノマー、ヒドロキシル化モノマー、アクリルアミド、無水物、アルデヒド官能化モノマー、アミン官能化若しくはアミン塩官能化モノマー、酸官能化モノマー、エポキシド官能化モノマー、並びにこれらの混合物又は組み合わせを包含するモノマーの類から作製した又は作製可能な、ポリマー、コポリマー(ブロックコポリマーを包含する)、及びこれらの混合物が挙げられる。米国特許第7,449,146号(Rakow et al.)は、このようなモノマーの多数のリストを含有している。固有ミクロ孔質を有する上述のポリマー(PIM)は、特に望ましい検出層を提供する。PIMは、典型的には、ミクロ孔質の固体を形成する非ネットワーク型ポリマーである。これらに典型的な、高度に剛性で回旋状の分子構造のために、PIMは、空間を有効に満たすことができず、したがって開示されるミクロ構造を提供する。好適なPIMとしては、限定するものではないが、「Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic microporous materials」(Budd et al., Chem. Commun., 2004, pp. 230~231)に開示されているポリマーが挙げられる。追加のPIMは、Budd et al., J. Mater. Chem., 2005, 15, pp. 1977~1986、McKeown et al., Chem. Eur. J., 2005, 11, No. 9, 2610~2620及び米国特許第7,690,514号(McKeown et al.)に開示されており、これらは参照により本明細書に組み込まれる。

20

30

【0046】

検出層は、分析質に曝露されると、色付きの画像、言葉又はメッセージを形成するように、模様を含んでもよい。副下層は、特定の分析質に応答する1つ以上の部分と、同じ分析質に応答しない1つ以上の部分と、を有するように模様付けされ得る。あるいは、反応性材料の模様は、より大きな非反応性の副層の上に付着させてもよい。この場合、分析質が吸着されるまで、光学的厚さの違いが明白ではないように、模様付き層を非常に薄くすることが好ましい。模様付けによって、分析質に暴露されると容易にわかる警告をユーザーに提供することができる。

40

【0047】

ほとんどの実施形態では、検出層は、分析質に曝露されると光学的厚さが変化する少なくとも1つのPIMを含む。光学的厚さの変化は、膨張又は収縮によるポリマーの物理的厚さにおける変化、あるいは分析質の存在又は化学反応による検出層の屈折率の変化などの、寸法変化により引き起こすことができる。検出層は、ある色から別の色へ、ある色から無色へ、又は無色からある色へ変化させることができる。

【0048】

検出層の厚さは、例えば、米国特許第6,010,751号に記載のように、パターン化され得る。これは、分析質の存在により検出層が膨張又は収縮するようにセンサーが設

50

計されており、これにより模様が消失する（例えば、より薄い部分が膨張して、より厚い部分と同じ厚さになる場合）又は出現する（例えば、一部が隣接部分よりも薄い厚さに収縮する場合）ように設計されている場合に望ましいものであり得る。同様に、模様が作製される場合には、初めは同じ色に見えるより薄い領域及びより厚い領域が、1つ以上の分析質に曝露されると、より薄い領域及びより厚い領域の一方又は両方が膨張して2つの異なる色相を与え、模様が出現するようにすることもできる。

#### 【0049】

##### 反射層

反射層は、完全反射又は半反射層を形成する任意の材料を含み得る。材料は約20～約200nmの厚さにて完全反射性であることが好ましい。反射層を半反射性にするために、典型的には、より薄い層を用いることができる。反射層は、典型的には、半反射層よりも反射性の大きいものであるが、場合によっては、分析質の存在に対する応答をセンサーフィルムの一つの側から見るように、反射層及び半反射層の反射率を同一にすることが望ましい。反射層は、分析質に対して透過性である。

#### 【0050】

反射層の好適な材料としては、アルミニウム、クロム、金、ニッケル、ケイ素、及び銀などの金属又は半金属が挙げられる。反射層に含まれてもよい他の好適な材料としては、酸化クロム及び酸化チタンなどの金属酸化物が挙げられる。

#### 【0051】

本発明のいくつかの代表的な実施形態では、反射層は、少なくとも約90%の反射率（すなわち、少なくとも約10%の透過率）であり、いくつかの実施形態では、約99%の反射率（すなわち、約1%の透過率）である。本発明の他の代表的な実施形態では、反射層は半反射層であり、ここで、反射層は少なくとも約20%の反射率であり、例えば、約20～約90%の反射率、又は約30～約70%の反射率である。

#### 【0052】

いくつかの実施形態では、反射層は基材としても働き、センサーのための支持を提供する。反射層は、実質的に連続する層であっても不連続の層であってもよい。更に、反射層は、1つ以上の反射層を含んでもよい。望ましくは、反射層は、単一の反射層を含む。

#### 【0053】

##### マスキング層

センサーは、接着性マスキング層57と、反射層52の表面に固定した任意のマスキングフィルム54と、を含む（図1参照）マスキング層を更に含み、上記接着性マスキング層は、0以上の $T_g$ を有し、a)高 $T_g$ モノマー単位と、b)アルキル（メタ）アクリロイルモノマー単位と、を含む、接着性（メタ）アクリロイルコポリマーを含む。

#### 【0054】

マスキング層は、模様の形状で半反射層の上に提供され得る。この実施形態では、分析質に曝露されると、センサーは、模様の形状で信号を表示する（すなわち、半反射層上のマスキング層の逆の模様）。信号模様としては、形状、文字、単語、ユーザーへの特定のメッセージ、ユーザーへの安全に関する注意事項、会社のロゴなどが挙げられるがこれらに限定されない、任意の所望の構成を有してもよい。

#### 【0055】

任意の更に好ましいマスキングフィルムは、化学剤などの分析質に対して不透過性である高分子フィルムを含む。マスキング層の高分子フィルムに好適な材料としては、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリ（フッ化ビニリデン）、セルロース、及びセルロース誘導体が挙げられる。このようなフィルムは、一般に、積層される。

#### 【0056】

マスキング層57の（メタ）アクリロイル接着性コポリマーは、少なくとも1つの高 $T_g$ モノマーを含む。接着剤は、（a）少なくとも1つの高 $T_g$ モノマーと、（b）少なくとも1つのアルキル（メタ）アクリロイル酸エステルモノマーと、任意の（c）少なくと

10

20

30

40

50

も1つの酸官能性モノマーと、任意の(d)少なくとも1つの非酸官能性極性モノマーと、任意の(e)少なくとも1つのビニルモノマーと、任意の(f)少なくとも1つの多官能性(メタ)アクリレートモノマーと、の共重合反応生成物として、説明され得る。

#### 【0057】

本明細書で使用する時、用語「(メタ)アクリル系」又は「(メタ)アクリロイル」は、アクリル系及びメタクリル系(又はアクリロイル及びメタクリロイル)を包含し、(メタ)アクリルアミドを包含する。このコポリマーは、0 以上、好ましくは10 以上、より好ましくは20 以上のT<sub>g</sub>を有する。

#### 【0058】

様々なモノマーの具体的な組み合わせについての共重合体T<sub>g</sub>の有用な予測子は、Fox式： $1/T_g = \sum W_i/T_{gi}$ の適用により、計算することができる。この等式において、T<sub>g</sub>は、混合物のガラス転移温度であり、W<sub>i</sub>は、混合物中の構成成分iの重量比であり、T<sub>gi</sub>は、構成成分iのガラス転移温度であり、全てのガラス転移温度は、Kelvin(K)で表される。代替的に、ガラス転移温度は、例えば示差走査熱量計(DSC)によることを含む様々な公知の方法で測定されてもよい。本明細書で使用する時、用語「高T<sub>g</sub>モノマー」は、単一重合の場合に0 以上のT<sub>g</sub>を有する(メタ)アクリロイルコポリマーを生じるモノマーを指す。高T<sub>g</sub>モノマーを接着性(メタ)アクリロイルコポリマーに組み込むことは、Fox式を用いて計算したときに、得られる共重合性接着剤のガラス転移温度を0 以上、好ましくは10 以上、より好ましくは20 以上に上げるのに十分である。あるいは、この(メタ)アクリロイル共重合性接着剤は調製することができ、T<sub>g</sub>はDSCにより測定される。

#### 【0059】

ドナタス・サタス(Donatas Satas)の感圧性接着剤ハンドブック(Handbook of Pressure Sensitive Adhesives)、第1版、ファン・ノストランド・レインホルド(Von Nostrand Reinhold)、ニューヨーク、1982年によると、「ガラス転移温度は、室温におけるポリマー剛性の正確な測定値ではなく、感圧特性の正確な測定値でもない。感圧性接着剤用途のためのポリマーの好適性を予測すること、及びコポリマーの特性に対するコモノマーの効果を予測することは、容易かつ便利な方法である。」

#### 【0060】

高T<sub>g</sub>モノマーは、(メタ)アクリル系モノマーと共重合され得るものであり、(ホモポリマーを用いてFox式により推計すると)0 以上、好ましくは10 以上、より好ましくは20 以上のT<sub>g</sub>を有するものである。高T<sub>g</sub>モノマー単位は、t-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、s-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、N-オクチルアクリルアミド、ビフェニルメタクリレート及びプロピルメタクリレート、ハロゲン化アリールアクリレート、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、ヘキサデシルアクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ステアシルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、トリメチルシリルメタクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレート並びにこれらの組み合わせから選択される。

#### 【0061】

好ましくは、高T<sub>g</sub>モノマーとしては、フェニル、ビフェニル、フルオレン、イソボルニル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、(メタ)アクリル酸及びメチルメタクリレートなどのアリール(メタ)アクリロイルモノマーが挙げられる。

## 【 0 0 6 2 】

(メタ)アクリロイルコポリマーの調製に有用なアルキル(メタ)アクリロイルモノマーは、非三級アルコールの単量体(メタ)アクリル酸エステルであり、このアルコールは1～14個の炭素原子、好ましくは平均で4～12個の炭素原子を含有する。

## 【 0 0 6 3 】

(メタ)アクリレートエステルモノマーとして用いるのに好適なモノマーの例としては、非三級アルコール、例えばエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、イソオクチルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、2-プロピルヘプタノール、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-テトラデカノール、シトロネロール、ジヒドロシトロネロール等と、アクリル酸又はメタクリル酸のいずれかとのエステルが挙げられる。一部の実施形態では、2つ又はそれ以上の異なる(メタ)アクリレートエステルモノマーの組み合わせが好ましいが、好ましい(メタ)アクリレートエステルモノマーは、ブチルアルコール又はイソオクチルアルコール、又はこれらの組み合わせと(メタ)アクリル酸とのエステルである。いくつかの実施形態では、好ましい(メタ)アクリレートエステルモノマーは、2-オクタノール、シトロネロール、又はジヒドロシトロネロールなどの再生可能な資源に由来するアルコールを伴う(メタ)アクリル酸のエステルである。一部の実施形態では、対応する(メタ)アクリルアミドも使用され得る。

## 【 0 0 6 4 】

(メタ)アクリロイル接着性コポリマーは、場合により酸官能性エチレン系不飽和モノマーを含み、ここで酸官能基は、本質的に酸(例えばカルボン酸)であり、一部はその塩(例えばアルカリ金属カルボン酸塩)であってもよい。有用な酸官能性エチレン系不飽和モノマーとしては、エチレン系不飽和カルボン酸、エチレン系不飽和スルホン酸、エチレン系不飽和ホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。このような化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、オレイン酸、 $\alpha$ -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられる。

## 【 0 0 6 5 】

それらの入手可能性のため、酸及びエポキシ官能性(メタ)アクリル系コポリマーの酸官能性エチレン系不飽和モノマーは一般に、エチレン系不飽和カルボン酸、すなわち(メタ)アクリル酸から選択される。更に強い酸が望まれる場合、酸官能性エチレン系不飽和モノマーは、エチレン系不飽和スルホン酸、エチレン系不飽和ホスホン酸又はこれらの混合物を含む。

## 【 0 0 6 6 】

任意の酸官能性エチレン系不飽和モノマーは、未修飾酸官能性(メタ)アクリル系コポリマーを形成し得るモノマーの合計量100重量部を基準として少なくとも1重量部の量で使用され得る。特定の実施形態では、未修飾酸官能性(メタ)アクリル系コポリマーを形成し得るモノマーの合計量100重量部を基準として少なくとも1重量部～40重量部の酸官能性エチレン系不飽和モノマーが使用される。

## 【 0 0 6 7 】

特定の実施形態では、非酸官能性極性モノマーは、(メタ)アクリロイル接着性コポリマーを製造する際に使用される。本明細書で使用するとき、用語「極性モノマー」は、酸官能性エチレン系不飽和モノマーを含まず、「非酸官能性極性モノマー」と呼ばれる。

## 【 0 0 6 8 】

好適な非酸官能性極性モノマーの代表例としては、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート；N - ビニルピロリドン；N - ビニルカプロラクタム；アクリルアミド；モノ - 又はジ - N - アルキル置換アクリルアミド；t - ブチルアクリルアミド；ジメチルアミノエチルアクリルアミド；N - オクチルアクリルアミド；2 - （2 - エトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、2 - エトキシエチル（メタ）アクリレート、2 - メトキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、2 - メトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートを含むポリ（アルコキシアルキル）（メタ）アクリレート；ビニルメチルエーテルを含むアルキルビニルエーテル；及びこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されない。好ましい極性モノマーとしては、アクリルアミド、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及びN - ビニルピロリドンからなる群から選択されるものが挙げられる。

10

**【0069】**

非酸官能性極性モノマーは、総モノマー100重量部を基準として0～10重量部の量で使用され得る。特定の実施形態では、このようなモノマーは、総モノマー100重量部を基準として少なくとも0.5重量部の量で使用される。特定の実施形態では、このようなモノマーは、総モノマー100重量部を基準として5重量部以下の量で使用される。

**【0070】**

使用するとき、（メタ）アクリロイル接着性コポリマーに有用なビニルモノマーとしては、ビニルエステル（例えば、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル）、スチレン、置換スチレン（例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン）、ビニルハロゲン化物、及びこれらの混合物が挙げられる。本明細書で使用するとき、用語「ビニルモノマー」は、酸官能性エチレン系不飽和モノマー、アクリレートエステルモノマー及び極性モノマーを含まない。

20

**【0071】**

ビニルモノマーは、未修飾酸官能性（メタ）アクリル系コポリマーを形成し得るモノマーの合計量100重量部を基準として0～5重量部の量で使用され得る。特定の実施形態では、このようなモノマーは、未修飾酸官能性（メタ）アクリル系コポリマーを形成し得るモノマーの合計量100重量部を基準として少なくとも1重量部の量で使用される。

**【0072】**

コーティングされた接着剤組成物の凝集力を増加するために、多官能性（メタ）アクリレートモノマーが、架橋を補助すべく重合性モノマーのブレンドに組み込まれてもよい。このような化合物は、多くの場合、化学的架橋剤と呼ばれる。多官能性（メタ）アクリレートは、乳化又はシロップ重合に特に有用である。有用な多官能性（メタ）アクリレートの例としては、限定するものではないが、ジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレート、及びテトラ（メタ）アクリレート、例えば、1,6 - ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、ポリブタジエンジ（メタ）アクリレート、ポリウレタンジ（メタ）アクリレート、及びプロポキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート並びにこれらの混合物が挙げられる。多官能性（メタ）アクリレートの量及び同一性は、接着剤組成物の用途に応じて調整される。

30

**【0073】**

使用される場合、多官能性（メタ）アクリレートは、未修飾酸官能性（メタ）アクリル系コポリマーを形成し得るモノマーの合計量100重量部に対して5重量部未満の量で使用される。特定の実施形態では、多官能性（メタ）アクリレート架橋剤は、1重量部未満の量で存在し得る。特定の実施形態では、このような化学的架橋剤は、少なくとも0.01重量部の量で使用される。特定の実施形態では、このような化学的架橋剤は、少なくとも0.05重量部の量で使用される。一部の実施形態では、架橋剤組成物は、多官能性（メタ）アクリレートを全く含有しない。

40

**【0074】**

酸官能性モノマー、極性モノマー及びビニルモノマーのそれぞれに関して、それぞれは、ホモポリマーのTgが0以上である場合には、高Tgモノマーであると考えられ得る。

50

## 【 0 0 7 5 】

(メタ)アクリロイル接着性コポリマーは、従来のフリーラジカル重合法により調製してもよく、これには溶解、放射線照射、バルク、分散、乳化、及び懸濁プロセスが挙げられる。例えば、懸濁重合により調製してもよく、これは米国特許第3,691,140号(Silver)、同第4,166,152号(Baker et al.)、同第4,636,432号(Shibano et al.)、同第4,656,218号(Kinoshita)、及び同第5,045,569号(Delgado)に開示されている。それぞれは、接着剤組成物、及び重合プロセスの説明を記載している。

## 【 0 0 7 6 】

本明細書に記載の(メタ)アクリロイルコポリマー接着剤は、ガス排出量が低い。多くのアクリル系接着剤は、センサーの中に移動して、望ましくない変色をもたらす高レベルの残留溶媒及び/又はモノマーを有する。

## 【 0 0 7 7 】

任意の(メタ)アクリロイル接着性コポリマーについて、a)高T<sub>g</sub>モノマー、b)(メタ)アクリレートモノマー、c)酸官能性モノマー、d)非酸極性モノマー、e)他のビニルモノマー、及びf)多官能性(メタ)アクリレート架橋剤の、各モノマーの性質及び量は、得られるコポリマーがFox式を使用して計算した際に又はDSCにより測定した際に、0以上、好ましくは10以上、より好ましくは20以上のT<sub>g</sub>を有するように選択される。

## 【 0 0 7 8 】

例として、アクリル系エステルモノマーとしてイソオクチルアクリレートを選択すると、Fox式により計算した際に、コポリマーの望ましいT<sub>g</sub>を達成するために以下の表に列挙されている量で高T<sub>g</sub>モノマーを選択することができる。

## 【 0 0 7 9 】

【表1】

高T <sub>g</sub> モノマーのT <sub>g</sub>	0℃に到達する 重量%	5℃に到達する 重量%	10℃に到達する 重量%	15℃に到達する 重量%	25℃に到達する 重量%
10	88	94	100	—	—
20	80	85	90	95	—
30	73	78	83	87	95
40	68	72	77	81	89
50	64	68	72	76	83
60	60	64	68	71	79
70	57	61	64	68	75
80	54	58	61	65	71
90	52	56	59	62	68
100	50	53	56	60	66

## 【 0 0 8 0 】

Fox式に関する更なる情報は、「Preparative Methods of Polymer Chemistry」(Interscience: New York (1968), p. 209)という表題のW. R. Sorenson及びT. W. Campbellの本から得ることができる。適切なホモポリマーのT<sub>g</sub>についての具体的な値は、「Polymer Handbook」(第3版, J. Brandrup及びE. H. Immergut編, Wiley: New York (1989), pp. VI-209~VI-277)のP. Peyserの章から得ることができる。

## 【 0 0 8 1 】

上記組成物は、具体的な基材に適切に修正した従来のコーティング技術を使用して、マスキングフィルム又は反射層のいずれかの上にコーティングされ得る。例えば、こ

これらの組成物は、ローラーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング、及びダイコーティングのような方法により、様々な固体基材に適用され得る。これらの種々のコーティング法は、組成物を可変の厚さで基材上に定置することを可能にし、それにより組成物をより広い範囲で使用することを可能にする。コーティング厚さは変動してもよいが、2 ~ 500 マイクロメートル（乾燥厚さ）、好ましくは約25 ~ 250 マイクロメートルのコーティング厚さが考えられる。一部の実施形態では、接着剤は、溶融物からコーティングされ得る。

#### 【0082】

1つの実施形態では、感圧性接着剤は、感圧性テープの形状でフィルム本体に貼り付けられ、この場合、接着剤は、ライナーフィルム上にコーティングし、小片に切断してから、センサーフィルムに貼り付ける。このように実施する際、ライナーは、多くの場合、マスキング層のポリマーフィルム層54をもたらす。ポリマーフィルム層はまた、センサー中への蒸気の透過に対する追加のバリアをもたらす。同様に、裏材が使用されてもよく、それゆえに、マスキングテープを提供し、これは、反射層52に接着剤により固定し、これにより要素57及び54を提供する。

#### 【0083】

使い捨てパーソナルレスピレーター、電力による空気浄化レスピレーター、化学防護服及び望ましくない物質が存在する場合に備えるための他の保護機器のユーザーのための「耐用期間インジケータ」(ESLI)として、即席センサーが使用されてもよい。例えば、耐用期間インジケータ(「ESLI」)は、かかる装置の濾過要素が、飽和に近づいているか、又は特定の物質に対して無効である恐れのあることを警告することができる。

#### 【0084】

即席センサーは、ESLIとして使用される場合、カートリッジの耐用期間が終わっていることをユーザーに知らせるのを補助すべくフィルターカートリッジにおいて使用され得る。フィルターカートリッジは、ハウジングと、このハウジング内に配置された濾材と、ハウジングの側壁を通じて視認可能な即席センサーと、を含み得る。即席ESLIを組み込むレスピレーターは、マスク本体と、このマスク本体に固定されたハーネスと、このマスク本体に取り付け可能な1つ以上のフィルターカートリッジと、を含み得る。

#### 【0085】

ESLIは、外部から簡単に見ることができるよう、ハウジングの側壁に隣接して配置され得る。ESLIは一般に、比色センサーになるように設計される。すなわち、ESLIは、濾過空気中の十分な量の汚染物質に暴露された後、視覚的に変化する。変色及びセンサーの配置は、フィルターカートリッジが耐用期間の終わりに達したときに同時に現れる表示をもたらすように調整する。即席センサーは有利なことに、鋭角から見た際の、曝露領域と非曝露(マスキングされた)領域のコントラストに改善をもたらす。フィルターカートリッジ及びレスピレーター構成についての更なる詳細は、出願者の同時係属中出願U.S.S.N. 12/604,565(2009年10月23日出願、参照により本明細書に組み込まれる)に見出され得る。

#### 【0086】

開示されるセンサーは、対象とする様々な蒸気を検出するために使用されてもよい。対象とする代表的な蒸気には、水蒸気、気体、及び揮発性有機化合物が挙げられる。典型的な有機化合物としては、アルカン類、シクロアルカン類、芳香族化合物類、アルコール類、エーテル類、エステル類、ケトン類、ハロカーボン類、アミン類、有機酸類、シアン酸類、ニトレート類、及びニトリル類、例えば、n-オクタン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、アセトン、エチルアセテート、二硫化炭素、四塩化炭素、ベンゼン、スチレン、トルエン、キシレン、メチルクロロホルム、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、2-エトキシエタノール、酢酸、2-アミノピリジン、エチレングリコールモノメチルエーテル、トルエン-2,4-ジイソシアネート、ニトロメタン、及びアセトニトリル、を含む



置換、非置換炭素化合物が挙げられる。

【実施例】

【0087】

材料及び供給業者

・ポリイソブチレン：Oppanol（登録商標）B150（ $M_w - 2,500,000 \text{ g/mol}$ ）；BASF Corp.；Florham Park, NJ）

・溶媒：メタノール、酢酸エチル及びトルエン - EMD Chemical Inc.；Gibbstown NJ

・アクリル系モノマー：IOA, IBOA, EA, nBA, MA, AA - Sigma Aldrich；St. Louis MO

・重合開始剤：Vazo（登録商標）67；DuPont；Wilmington DE

・剥離ライナー：(T10) - Clearsil（登録商標）T10シリコンコーティングされた剥離ライナー；CP Films, Inc.；Martinsville VA

・PETライナー：(3SAB) - Hostaphan（登録商標）3SABシリコンコーティングされたポリエステルフィルム - 厚さ0.051ミリメートル；Mitsubishi Polyester Film, Inc.；Greer SC

【0088】

（実施例1）

Teflon（登録商標）被覆ネジ山付きの8オンスの細口褐色瓶に16.5gのアクリル酸イソボルニル（IBOA）、12.0gのアクリル酸イソオクチル（IOA）、1.5gのアクリル酸（AA）及び70.0gの酢酸エチルを入れた。次に、0.030gの重合開始剤（Vazo（登録商標）67）を添加し、この混合物に窒素を15分にわたって散布した。瓶にTeflon（登録商標）で裏打ちされた金属栓で蓋をし、Teflon（登録商標）テープ及び絶縁テープでシーリングした。瓶を65℃の水浴槽に入れ、穏やかに混転させた。18時間後、瓶を水浴槽から取り出し、室温に放冷した。得られた接着性ポリマー組成物は、約30重量パーセントの固形分を有し、約55/40/5のIBOA/IOA/AAの組成を有していた。

【0089】

このポリマーのガラス転移温度（ $T_g$ ）を計算すると、13℃であった。 $T_g$ は、Fox式を用いて計算した： $1/T_g = \sum_i (W_i / T_{g,i})$ （式中、 $T_g$ はコポリマーのガラス転移温度であり、 $W_i$ はモノマー*i*の重量比率であり、 $T_{g,i}$ はモノマー*i*のホモポリマーのガラス転移温度である）。

【0090】

この接着剤組成物をPETライナー（3SAB）上にナイフコーティングし、コーティングされたライナーを薄いアルミニウムパネルに貼付した。70℃に設定した炉で20分にわたってコーティング済み接着剤を乾燥させ、その後、120℃に設定した炉で30分にわたって乾燥させた。接着剤を、室温まで放冷した。得られた接着性フィルムの厚さは約0.051mmであり、剥離ライナー（T10）はこの接着性フィルムに積層された。計測すると約2.5cm四方をなすサンプルを試験用の接着シートから切り出した。

【0091】

ESLI用多層センサーフィルムは、米国特許出願公開第12/604565号（2009年10月23日出願、参照により本明細書に組み込まれる）の例に記載の手順に従って調製された。

【0092】

正方形の接着剤をヒートガンで約10秒にわたって加熱し、その後、綿棒を用いてセンサーフィルムの裏側（銀メッキされている側）に積層する。0℃を超える $T_g$ 計算値を有するアクリレート接着剤をヒートガンで約10秒にわたって穏やかに加熱し、その後、センサーフィルムに接着した。

## 【 0 0 9 3 】

表 1 に示す時間間隔でセンサーフィルムの外観を観察し、外観の視覚的变化を記録した。フィルムを室温（約 21 ）に維持した。外観の変化は、多くの場合、視角が斜角である場合の色相の微妙な変化として記録され、0 ～ 5 の値を割り当てられ、0 は観察可能な変化を有さないことを示し、5 は非常に明瞭な視覚的变化を有することを示す。

## 【 0 0 9 4 】

（実施例 2 ～ 2 5 ）

以下を除き実施例 1 に記載の手順に従って、接着剤を調製し、E S L I センサーフィルムにおいて試験した。

実施例 2 ～ 2 5 の接着剤は、表 1 に示すモノマーを使用して調製した。実施例 2、7、9、11、13 及び 15 は、米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 2 2 7 9 6 9 号の調製例 1 に従って調製されたアジリジン架橋剤を 1 重量 % 含んだ。

実施例 16 ～ 2 5 の接着剤は、I O A 及び I B O A のみで調製された。

実施例 1、3、4 及び 5 からの接着剤はまた、それぞれ 50 で 24 時間にわたって、50 で 72 時間にわたって、80 で 24 時間にわたって、及び 80 で 72 時間にわたって経時変化させた後に試験した。

## 【 0 0 9 5 】

（実施例 C 1 ～ C 3 ）

C 1 は、約 10 重量 % のポリイソブチレン（Oppanol（登録商標）B 1 5 0 ）をトルエンに溶解させることにより調製されたポリイソブチレン接着剤であり、P E T ライナー上にコーティングした。

C 2 は、I O A と E A（アクリル酸エチル）と A A を 50 : 40 : 10 の比で用い実施例 1 の手順に従って調製されたアクリレート接着剤であり、P E T ライナー上にコーティングした。

C 3 は、B A（アクリル酸ブチル）と M A（アクリル酸メチル）と A A を 58 : 40 : 2 の比で用い実施例 1 の手順に従って調製されたアクリレート接着剤であり、P E T ライナー上にコーティングした。

接着剤でコーティングした P E T ライナーを薄いアルミニウムパネルに貼付し、70 に設定した炉で 20 分にわたって乾燥させ、その後、120 に設定した炉に更に 30 分にわたって定置した。約 2 ミル（0.051 mm）の乾燥厚さで接着剤を調製し、E S L I センサーフィルム上で実施例 1 の手順に従って試験した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 9 6 】

【表 2】

表 1

実施例	組成物			T <sub>g</sub>	視覚的变化						
	IOA	IBOA	AA	°C	5分	10分	15分	30分	72時間	50°C 24時間	80°C 72時間
1	40	55	5	13	0	0	0	0	0	0	1
2	40	55	5	13	0	0	0	0	0	NT	NT
3	45	50	5	6	0	0	0	0	0	0	1
4	50	45	5	-2	0	0	0	0	0	0	1
5	55	40	5	-8	0	0	0	0	1	0	1
6	35	60	5	22	0	0	0	0	0	NT	NT
7	35	60	5	22	0	0	0	0	0.5	NT	NT
8	30	65	5	30	0	0	0	0	0	NT	NT
9	30	65	5	30	0	0	0	0	0	NT	NT
10	25	75	5	39	0	0	0	0	0	NT	NT
11	25	75	5	39	0	0	0	0	0	NT	NT
12	20	70	5	49	0	0	0	0	0.5	NT	NT
13	20	70	5	49	0	0	0	0	0.5	NT	NT
14	15	80	5	59	0	0	0	0	1	NT	NT
15	15	80	5	59	0	0	0	0	1	NT	NT
16	70	30	0	-27	1	2	2	2	3	NT	NT
17	65	35	0	-22	1	2	2	2	3	NT	NT
18	55	45	0	-9	0	0	0	1	3	NT	NT
19	50	50	0	-2	0	0	0	1	3	NT	NT
20	45	55	0	5	0	0	0	0	0	NT	NT
21	40	60	0	13	0	0	0	0	0	NT	NT
22	35	65	0	21	0	0	0	0	0	NT	NT
23	25	75	0	39	0	0	0	0	1	NT	NT
24	20	80	0	49	0	0	0	0	1	NT	NT
25	15	85	0	59	0	0	0	0	1	NT	NT
C1	ポリイソブチレン			-62	1	2	3	3	4	NT	NT
C2	IOA:EA:AA			-35	0	0	1	2	3	NT	NT
C4	BA:MA:AA			-30	0	0	1	2	4	NT	NT

NT—未試験

## 【0097】

(実施例26～36)

実施例1に記載の手順に従って、表2に示しているモノマー組成物を使用して、接着剤を調製し、コーティングし、ESLIセンサー上で試験した。実施例30及び35の接着剤は、実施例2のアジリジン架橋剤を1重量%含んだ。72時間後の結果を表2に示す。実施例26、27、28及び31からの接着剤はまた、50 で24時間にわたって、80 で72時間にわたって、試験した。

【 0 0 9 8 】

【表 3】

表 2

実施例	組成物			T <sub>g</sub> (°C)	視覚的变化		
	nBA	IBOA	AA		72時間	24時間 50°C	72時間 80°C
26	55	40	5	-5	0	0	1
27	50	45	5	2	0	0	1
28	45	50	5	9	0	0	1
29	40	55	5	16	0	NT	NT
30	40	55	5	16	0	NT	NT
31	35	60	5	24	0	0	0.5
32	35	65	0	24	0	NT	NT
33	30	70	0	32	0	NT	NT
34	70	0	30	-22	1	NT	NT

【 0 0 9 9 】

本発明を以下の実施形態により説明する：

1 .

a )

i ) 半反射層と、

i i ) 視覚的に変化することにより、化学剤の存在に応答する検出層と、

i i i ) 反射層と、を含む多層体と、

b ) 前記反射層の表面に固定した接着性マスキング層と、を含む化学センサーであって、前記接着性マスキング層は、0 以上の T<sub>g</sub> を有し、a ) 高 T<sub>g</sub> モノマー単位と、b ) アルキル (メタ) アクリロイルモノマー単位と、からなる (メタ) アクリロイル接着性コポリマーを含む、化学センサー。

【 0 1 0 0 】

2 . 前記接着性マスキング層が (メタ) アクリロイル接着性コポリマー層とフィルム層とを含む、実施形態 1 に記載の化学センサー。

【 0 1 0 1 】

3 . 前記 (メタ) アクリロイル接着性コポリマーが c ) 酸官能性モノマー単位を更に含む、実施形態 1 又は 2 に記載のセンサー。

【 0 1 0 2 】

4 . 前記 (メタ) アクリロイル接着性コポリマーの前記高 T<sub>g</sub> モノマー単位が、t - ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、s - ブチルメタクリレート、t - ブチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、3, 3, 5 トリメチルシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、N - オクチルアクリルアミド、ビフェニルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ハロゲン化フェニルアクリレート、アクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、N - イソプロピルアクリルアミド、N - t e r t - ブチルアクリルアミド、N - フェニルアクリルアミド、N - (1, 1 - ジメチル - 3 - オキソブチル) アクリルアミド、N - ビニルピロリドン、ヘキサデシルアクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、グリシジルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、ステアシルアクリレー

ト、2-フェノキシエチルメタクリレート、トリメチルシリルメタクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレート並びにこれらの組み合わせから選択される、実施形態1~3のいずれか1つに記載のセンサー。

【0103】

5. 前記(メタ)アクリロイル接着性コポリマーが、
- a) 5~95重量部の前記Tgモノマー単位と、
  - b) 95~55重量部の前記アルキル(メタ)アクリロイルモノマー単位と、
  - c) 0~40重量部の酸官能性モノマー単位と、
  - d) 0~15重量部の極性モノマーと、
  - e) 0~5重量部の他のビニルモノマーと、
  - f) 0~5重量部の多官能性(メタ)アクリレートと、を含み、
- 前記モノマーの合計が100重量部であり、  
任意で可塑剤を含む、実施形態1~4のいずれか1つに記載の接着剤。

10

【0104】

6. 前記(メタ)アクリロイル接着性コポリマーが、
- a) 10のTgを有する前記高Tgモノマー単位を少なくとも88重量%と、
  - b) 20のTgを有する前記高Tgモノマー単位を少なくとも80重量%と、
  - c) 30のTgを有する前記高Tgモノマー単位を少なくとも73重量%と、
  - d) 40のTgを有する前記高Tgモノマー単位を少なくとも68重量%と、
  - e) 50のTgを有する前記高Tgモノマー単位を少なくとも64重量%と、
  - f) 60のTgを有する前記高Tgモノマー単位を少なくとも60重量%と、
  - g) 70のTgを有する前記高Tgモノマー単位を少なくとも57重量%と、
  - h) 80のTgを有する前記高Tgモノマー単位を少なくとも54重量%と、
  - i) 90のTgを有する前記高Tgモノマー単位を少なくとも52重量%と、又は
- 、
- j) 100のTgを有する前記高Tgモノマー単位を少なくとも50重量%と、を含む、実施形態1~5のいずれか1つに記載のセンサー。

20

【0105】

7. 前記(メタ)アクリロイル接着性コポリマーが5以上のTgを有する、実施形態1~6のいずれか1つに記載のセンサー。

30

【0106】

8. 前記(メタ)アクリロイル接着性コポリマーが10以上のTgを有する、実施形態1~7のいずれか1つに記載のセンサー。

【0107】

9. 前記検出層が、固有ミクロ孔質を有するポリマー(PIM)を含む、実施形態1~8のいずれか1つに記載のセンサー。

【0108】

10. 前記コポリマーが多官能性(メタ)アクリレート架橋剤を更に含む、実施形態1~9のいずれか1つに記載のセンサー。

【0109】

11. 前記センサーが有機物質の蒸気を検出する、実施形態1~10のいずれか1つに記載のセンサー。

40

【0110】

12. ハウジングと、前記ハウジング内に配置された濾材と、前記ハウジングの側壁を通じて視認可能な実施形態1~11のいずれか1つに記載のセンサーと、を含む、フィルターカートリッジ。

【0111】

13. 前記フィルターカートリッジが、前記フィルターカートリッジの残存耐用期間を示す1つ以上のマークを含む、実施形態12に記載のフィルターカートリッジ。

【0112】

50

１４．１つ又は複数の前記マークが前記ハウジングの前記側壁の中に成形されている、実施形態１３に記載のフィルターカートリッジ。

【０１１３】

１５．マスク本体と、実施形態１２～１４のいずれか１つに記載の１つ以上のフィルターカートリッジと、を含むレスピレーター。

【０１１４】

１６．マスク本体と、前記マスク本体に固定されたハーネスと、前記マスク本体に取り付け可能である実施形態１５に記載の１つ以上のカートリッジと、を含むレスピレーター。

【図１】

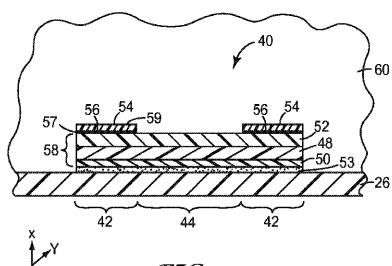


FIG. 1

## フロントページの続き

(74)代理人 100165526

弁理士 阿部 寛

(72)発明者 ジョリー, ガイ, ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,  
スリーエム センター

(72)発明者 ファンスラー, デュアン, ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,  
スリーエム センター

(72)発明者 レイカウ, ニール, エー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,  
スリーエム センター

審査官 伊藤 裕美

(56)参考文献 国際公開第2010/075014(WO, A2)

米国特許出願公開第2010/0189600(US, A1)

特開2005-313934(JP, A)

特表2010-506979(JP, A)

国際公開第2010/135417(WO, A2)

国際公開第2010/135413(WO, A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 21/75 - 21/83

G01N 31/00 - 31/22