

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6168509号
(P6168509)

(45) 発行日 平成29年7月26日 (2017.7.26)

(24) 登録日 平成29年7月7日 (2017.7.7)

(51) Int. Cl.		F I		
CO9D 133/10	(2006.01)	CO9D 133/10		
GO1K 11/16	(2006.01)	GO1K 11/16		Z
GO1L 1/00	(2006.01)	GO1L 1/00		E
GO1N 21/64	(2006.01)	GO1N 21/64		F

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2011-135447 (P2011-135447)	(73) 特許権者	503361400
(22) 出願日	平成23年6月17日 (2011.6.17)		国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構
(65) 公開番号	特開2013-1838 (P2013-1838A)		東京都調布市深大寺東町七丁目4番地1
(43) 公開日	平成25年1月7日 (2013.1.7)	(74) 代理人	100153497
審査請求日	平成26年5月20日 (2014.5.20)		弁理士 藤本 信男
審判番号	不服2016-535 (P2016-535/J1)	(74) 代理人	100092200
審判請求日	平成28年1月13日 (2016.1.13)		弁理士 大城 重信
		(74) 代理人	100110515
			弁理士 山田 益男
		(72) 発明者	満尾 和徳
			東京都調布市深大寺東町7-44-1 独立行政法人宇宙航空研究開発機構内
		(72) 発明者	小幡 誠
			山梨県甲府市西田4-12 シャトー飯島103

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー連結型複合分子塗料とそれを用いたセンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Poly-IBM-co-TFEMまたはPoly-HFIPMのポリマーの枝に酸素消光型の感圧色素と該感圧色素の温度計測誤差を補正する感温色素が所望比率で結合された1つの素材構造とすることにより、感圧色素と感温色素及びポリマーの溶解度の差に基づく色素の分散状態の不均一を解決したことを特徴としたものであって、これをジクロロメタンより沸点の高い溶媒に溶かしたことを特徴とするポリマー連結型複合分子塗料。

【請求項2】

感圧色素としてPtTFPP、PdTFPP、PtOEP、PdOEP、PtTPP、PdTPP、ポルフォラク톤のいずれか、感温色素としてローダミンBまたはクマリンが、上記ポリマーの枝に結合されたものである請求項1に記載のポリマー連結型複合分子塗料。

10

【請求項3】

感圧色素としてPdTFPP、感温色素としてローダミンB、ポリマーとしてPoly-IBM-co-TFEMを、溶媒には酢酸エチルを採用した請求項1に記載のポリマー連結型複合分子塗料。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれかに記載のポリマー連結型複合分子塗料を、被検査体表面に薄膜状に塗布したものである複合分子センサ。

【請求項5】

感温色素のRhoB-MAをメタノールに溶解させるステップと、これにメタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル、感圧色素のPdTFPP-MEMA、アゾビスイソ

20

ブチロニトリルおよび乾燥トルエンを加えて容器に密閉するステップと、これを凍結溶解を繰り返して窒素置換するステップと、その後、60℃で24時間加熱攪拌するステップと、溶媒を減圧留去後、ゲル浸透クロマトグラフィーでポリマーを精製するステップからなるものとしたポリマーの枝に感圧色素と感温色素が所望比率で連結された複合分子塗料の複合分子製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は表面圧力/温度場同時計測に関わる技術であって、感圧色素と感温色素が包含された複合塗料とそれを用いたセンサに関する。

10

【背景技術】

【0002】

感圧塗料 (Pressure Sensitive Paint: PSP) を用いた圧力場計測が、航空宇宙分野の風洞実験において注目されている。非特許文献 1 に示されているこの計測法は、感圧塗料に含まれた色素の発光が酸素により消光する現象を利用したものである。模型表面に塗られた感圧塗料に励起光を照射すると色素が発光する。その発光強度は酸素濃度が一定であるならば圧力と相関関係があり、模型上の発光強度分布を CCD カメラで画像として捉え、その画像から模型上の各部位の発光強度を計測することにより圧力場を求めることができる。従来の圧力計測法では、模型に多数の圧力孔を配置して圧力を計測するという手法が採られていた。この方法の場合、圧力孔とその配管を設置する手間とコストがかかり、また模型上の圧力についても圧力孔の部分だけの離散的な情報しか得られないという弱点がある。一方、感圧塗料を用いれば、模型上に感圧塗料を塗布するだけで、模型上の全面の圧力データを得ることができ、コスト、データの情報量の面から有用な圧力計測ツールとして期待されている。最近では低速域でも計測が出来るようになり、航空宇宙関係の分野だけではなく自動車や鉄道分野への応用が期待されている。

20

【0003】

最近では、圧力と温度を同時に計測するための複合感圧塗料の研究が進められている。この複合感圧塗料は、感圧塗料に感温色素を混合した塗料であり、励起光を当てると 2 種類の発光波長の異なる光を発する。この 2 種類の発光強度の圧力と温度による感度が異なるため、両方の発光強度を計測することにより、圧力と温度を計測することができる。複合感圧塗料が実現できれば、感圧塗料の温度補正だけではなく、温度場情報から遷移パターンなどの流体现象を同時に把握することができる。この複合感圧塗料に関して、本発明者らは非特許文献 2 を提示している。この発明は感温色素と感圧色素が混合されて成る複合分子センサにおける感圧色素の発光データに含まれる温度計測誤差を精度良く補正することができる高性能な複合分子センサを提供することを目的としたもので、感温色素として、ローダミン B と、感圧色素としてポルフィリン化合物 (PtTFPP) とから成る複合分子センサを、バインダーとしてフッ素系ポリマー (Poly-IBM-co-TFEM)、並びに溶媒としてジクロロメタンを各々用いて複合感圧塗料とする。そして、その使用方法は複合感圧塗料を模型に塗布して、続いて励起照明をあて、CCD カメラで発光画像を計測するというものである。

30

40

【0004】

複合感圧塗料は感圧色素、感温色素およびポリマーを溶媒に溶かし混合して作製するのであるが、この場合、感圧色素と感温色素とポリマーは共通の溶媒に溶解しなければならない。しかしながら、2つの色素とポリマーは溶媒に対してそれぞれ溶解度が異なるため、色素の分散状態は、塗料を塗布したあとの乾燥状態に左右される。すなわち、塗料の乾燥過程において、溶けにくい色素は早くに固化するが溶けやすい方の色素は溶媒中に残り、後で纏まった状態で固化することとなる。その結果、感圧色素と感温色素の分散状態が均一でないという現象が生じてしまう。このことは感圧塗料計測精度を低下させるという問題を起してしまう。また、3種類の物質 (2種類の色素 + ポリマー) を溶解させるために揮発性の高い溶媒を使用しなくてはならない場合があるが、その場合、塗装後の表面状

50

態（表面粗さ）は塗布後すぐに固化してしまうため、表面が滑らかになる前に固まってしまいうため粗くなるという問題がある。

本発明者は、スプレーガンによる塗布でも均一な薄膜が形成され、しかも低速～超音速風洞試験の環境下で使用できる感圧塗料を提供することを目的として、特許文献1を提示した。この発明の感圧塗料の製造方法は、カルボキシル基を有するテトラフェニルポルフィリン白金(II)錯体を初めに合成し、その後、重合性官能基を連結するという手順を採用した。この発明の感圧塗料は感圧色素をフッ素系ポリマーであるPoly-IBM-co-TFEMに担持しているので、バインダーであるポリマーに対し均一に感圧色素が分布され、溶媒の揮発状態に影響を受けず均一な薄膜を形成することができるというものであった。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第3896488号公報 「感圧色素をフッ素系ポリマーに担持した感圧塗料とその製造法」 平成19年1月5日登録

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】浅井圭介, “感圧塗料による圧力分布の計測技術”, 可視化情報, Vol.18, No.69 (1998) pp.97-103.

【非特許文献2】満尾和徳, 江上泰広, 早坂真文, 亀田正治, 浅井圭介, “感圧・感温複合塗料を用いたデルタ翼表面圧力場の可視化”, 第30回可視化情報シンポジウム, 工学院大学, 2002年7月24日.

20

【非特許文献3】“Synthesis and Photophysical Properties of Rhodamine B Dye-bearing Poly(isobutyl methacrylate-co-2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) as a Temperature-Sensing Polymer Film”, M. Obata, M. Morita, K. Nakase, K. Mitsuo, K. Asai, S. Hirohara, S. Yano, J. Polym. Sci. Part A Chem., 2007, 45, 2876-2885.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、上記した技術を更に進め、塗料の乾燥状態によって色素の分散状態が左右されない、また、塗装後の表面状態が滑らかとなるように揮発性の低い溶媒にも溶けやすい塗料の感圧・感温複合分子センサを提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のポリマー連結型複合分子塗料は、Poly(IBM-co-TFEM)またはPolyHFIPMポリマーの枝に感圧色素と感温色素を所望比率で結合させた1つの素材構造とすることにより、塗布したときに感圧色素と感温色素及びポリマーの溶解度の差に基づく色素の分散状態の不均一を解決し、これをジクロロメタンより沸点の高い溶媒に溶かしたことを特徴とする。

本発明のポリマー連結型複合分子塗料は、感圧色素としてPtTFPP、PdTFPP、PtOEP、PdOEP、PtTPP、PdTPP、ポルフォラク톤のいずれかを、感温色素としてローダミンB ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) またはクマリン ($C_9H_6O_2$) を、Poly(IBM-co-TFEM)またはPolyHFIPMポリマーに結合したものである。最適実施例には、感圧色素としてPdTFPP、感温色素としてローダミンB、ポリマーとしてPoly(IBM-co-TFEM)を、溶媒には酢酸エチルを採用するものを提示した。

40

本発明のポリマー連結型複合分子塗料からなるセンサは、上記の塗料を被検査体表面に薄膜状に塗布するものとした。

本発明のポリマー連結型複合分子塗料の複合分子製造方法は、RhoB-MA (化学構造式は、図1参照のこと。)をメタノールに溶解させるステップと、これにメタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル、PdTFPP-MEMA (化学構造式は、図1参照のこと)、アゾビスイソブチロニトリル、乾燥トルエンを加えて容器に密閉するステップと、これを凍結溶解を繰り返して窒素置換するステップと、その後、60℃で24時間加熱攪

50

拌するステップと、溶媒を減圧留去後、ゲル浸透クロマトグラフィーでポリマーを精製するステップからなるものとした。

なお、上記の略称物質の正式な学術名は以下の通りである。

PtTFPP : 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinate Platinum

PdTFPP : 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinate Palladium

PtOEP : Platinum Octaethylporphyrin

PdOEP : Palladium Octaethylporphyrin

PtTPP : 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinate Platinum

PdTPP : 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinate Palladium

Poly(IBM-co-TFEM) : Poly(isobutyl methacrylate-co-trifluoroethyl methacrylate)

Poly(HFIPM) : Poly(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl methacrylate)

10

【発明の効果】

【0009】

本発明のポリマー連結型複合分子塗料は、感圧色素と感温色素をポリマーに結合することにより、感圧色素と感温色素及びポリマーからなる3つの素材を1つにしたものであるから、塗布したときに各素材の溶解度の差に基づく色素の分散状態の不均一を解決することができた。また、感圧色素と感温色素及びポリマーの配合量をミスすることもない。

また、溶媒として酢酸エチルを用いることにより、従来のジクロロメタンのような溶媒と比べ、沸点が高くなり、塗布面の表面粗さが木目細かくなることが確認できた。

本発明のポリマー連結型複合分子塗料からなるセンサは、上記の塗料を被検査体表面に薄膜状に塗布するものであるから、塗装面における色素分布状況の均一分散性を高めることができ、その結果、計測精度の向上ができる。また、高揮発性の溶媒を使う必要がないため、コーティングの仕上がり状態が向上する。

20

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明に係る感圧塗料の反応を示す化学式である。

【図2】本発明に係る感圧塗料の圧力感度特性を示すグラフである。

【図3】本発明に係る感圧塗料の温度感度特性を示すグラフである。

【図4】感圧色素PdTFPP発光の圧力感度特性を示すグラフである。

【図5】感温色素ローダミンB発光の温度感度特性を示すグラフである。

30

【図6】PdTPPを連結したモノマーとその重合により合成した感圧色素連結FEMを示す図である。

【図7】PtTPPを連結したモノマーとその重合により合成した感圧色素連結FEMを示す図である。

【図8】PtTFPPを連結したモノマーとその重合により合成した感圧色素連結FEMを示す図である。

【図9】JAXAの感圧塗料較正試験装置のシステム構成を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

40

本発明のポリマー連結型複合分子塗料サンプルの作製方法であるが、感圧色素にPdTFPPを感温色素にローダミンBをそしてポリマーとしてPoly(IBM-co-TFEM)を採用した例において、まず、感圧色素であるPdTFPPと感温色素であるローダミンBが結合したポリマーをまず作製し、これを溶媒に溶かしてポリマー連結型複合分子塗料を作製する。次に、サンプル基板の作製方法であるが、スプレーガンを用いて基板表面に先のポリマー連結型複合分子塗料を塗装することにより試験用サンプル基板を作製した。これが本発明のポリマー連結型複合分子塗料サンプルの作製方法である。従来は、溶媒としてジクロロメタン(沸点:39.8)を使用していたが、今般、酢酸エチル(77)に変えることにより表面のコーティング仕上がり状態を良くすることができた。その要因は沸点が高くなるほどスプレー時の溶媒の揮発性は低くなるため、表面粗さは小さくなる傾向にあるためである。

50

【実施例】

【0012】

本発明の最適実施例を以下に示す。最初に、ポリマー連結型複合分子塗料サンプルの作製方法であるが、シュレンク管に感温色素のRhoB-MA [非特許文献3参照] 12.0 mgとメタノール 0.1mLを入れ溶解させた。これにメタクリル酸イソブチル 462.5mg、メタクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル 557.6 mg、感圧色素のPdTFPP-MEMA 11.8 mg、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 53.9 mg、乾燥トルエン 1.7 mLを加え、このシュレンク管をセブタムラバーにより密封し、凍結と溶解を繰り返して窒素置換した。その後このシュレンク管を60 で24時間加熱攪拌した。溶媒を減圧留去によって除去した後、ゲル浸透クロマトグラフィーでポリマーを精製し、ポリマー連結型複合分子を製造した。この反応を図1に示す。図の左側がシュレンク管に入れられる感温色素、感圧色素そしてメタクリル酸イソブチルとメタクリル酸2,2,2-トリフルオロエチルである。右側が感温色素、感圧色素が結合されたポリマー生成物である。収量は996.2 mgで、この収率は95%であった。

10

【0013】

まず、分光計測により、ポリマー連結型複合分子塗料の発光波長の温度、圧力特性を調べた。図2は本発明のポリマー連結型複合分子塗料を塗布した試験用サンプル基板を温度293.1 Kに保ったチャンパー内に設置し、圧力を5k Pa, 10k Pa, 20k Pa, 40k Pa, 60k Pa, 80k Pa, 100k Pa, 120k Paと8段階に変えて得た圧力感度特性データを示したものである。縦軸は発光強度であり、横軸は波長である。左側のピークは感温色素ローダミンBの発光によるもの、右側のピークは感圧色素のPdTFPPの発光によるものである。特性ラインは上から順に圧力値5k Pa, 10k Pa, 20k Pa, 40k Pa, 60k Pa, 80k Pa, 100k Pa, 120k Paのものである。このグラフが示すように、圧力を変えるとPtTFPP (感圧色素) の発光強度が大きく変化したが、一方、ローダミンB (感温色素) の発光強度はほとんど変化しなかった。

20

【0014】

図3は本発明のポリマー連結型複合分子塗料を塗布した試験用サンプル基板を圧力100 k Paに保ったチャンパー内に設置し、温度を273.1 K, 283.1 K, 293.1 K, 303.1 K, 313.1 K, 323.1 K, 333.1 Kと7段階に変えて得た温度感度特性データを示したものである。同じく縦軸は発光強度であり、横軸は波長であり、左側のピークは感温色素ローダミンBの発光によるもの、右側のピークは感圧色素のPdTFPPの発光によるものである。特性ラインは上から順に温度値273.1 K, 283.1 K, 293.1 K, 303.1 K, 313.1 K, 323.1 K, 333.1 Kのものである。このグラフから分かるように、温度を変えると、感圧色素PdTFPPと感温色素ローダミンBの両方とも発光強度は変化した。この2種類の発光強度の圧力と温度の特性の違いから、圧力と温度を求めることができる。

30

【0015】

次に、製造したポリマー連結型複合分子塗料の感圧/感温特性評価試験を行なったが、その方法について説明する。発光強度の感度を求めるために、サンプルの発光特性評価を図9に示されるJAXA (独立行政法人宇宙航空研究開発機構) 所有の感圧塗料較正試験装置を用いて行った。サンプル基板にかかる圧力と温度をコントロールできる真空チャンパー1の中にサンプル10を置き、ポリマー連結型複合分子塗料の発光強度の変化をCCDカメラ5で撮影してデータを取得した。真空チャンパー1内の圧力は圧力制御部3を介して、サンプル基板温度は温度制御部2を介して、カメラ5と光源7の調整はそれぞれコンピュータ6で制御できるようになっている。8は装置本体である。

40

励起光ヘッド4の前面には、本塗料に適合した励起帯波長のみを選択的に透過するバンドパスフィルタ4aが取り付けられている。また、CCDカメラの前面には感圧色素または感温色素の発光のみを透過する光学フィルタ5aが取り付けられている。

なお、感圧色素発光計測時における発光フィルタは710 nmの長波長透過フィルタとIRカットフィルタの組み合わせとし、感温色素発光計測時における発光フィルタは590 ± 30 nmのバンドパスフィルタとIRカットフィルタの組み合わせたものを用いて計測を行った。

50

【0016】

本発明のポリマー連結型複合分子塗料を塗布したセンサーの圧力感度特性を図4に示す。これは感圧色素PdTFPPのピーク値約670nm発光のデータである。縦軸は発光強度を基準値で無次元化したもの、横軸は圧力値を基準圧力値で無次元化したものである。温度を0, 20, 40の三段階に切替えて得たデータである。圧力感度は温度にほとんど依存しない。また、圧力感度はPdTFPP単独のときの結果とほとんど同じである。

【0017】

本発明のポリマー連結型複合分子塗料を塗布したセンサーの温度感度特性を図5に示す。これは感温色素ローダミンBのピーク値約580nm発光のデータである。縦軸は発光強度を基準値で無次元化したもの、横軸は温度値である。圧力を100kPa, 40kPa, 20kPaの三段階に切替えて得たデータである。感温色素ローダミンBの発光強度は温度の上昇にともない小さくなり、温度感度があることがわかる。また、この温度特性は圧力に殆ど依存しない。これらの圧力・温度感度特性式を使用することにより、PdTFPPとローダミンBの発光イメージから圧力分布と温度分布を算出することが出来る。

【0018】

以上のデータは感圧色素としてPdTFPP、感温色素としてローダミンBそして、ポリマーとしてPoly(IBM-co-TFEM)を採用した実施例についてのものであるが、本発明はこの組み合わせに限らず、感圧色素としてPtTFPP、PdTFPP、PtOEP、PdOEP、PtTPP、PdTPP、ポルフロラクトンのいずれかを、感温色素としてローダミンBまたはクマリンを、ポリマーとしてPoly(IBM-co-TFEM)またはPoly(HFIPM)が選択可能である。要はポリマーであるPoly(IBM-co-TFEM)またはPoly(HFIPM)の枝に上記いずれかの感圧色素と上記いずれかの感温色素が所望比率で均一に結合されれば本発明のポリマー連結型複合分子塗料となる。そのためにはまず、採用する各色素をモノマーに連結して腕を作り、その重合によって各色素を連結したポリマーを合成すればよいわけである。

因みに、図6に、感圧色素PdTPPを連結したモノマーとその重合により合成したPdTPP連結FEM(Fluoro ethyl Methacrylate)の構造式、図7に、感圧色素PtTPPを連結したモノマーとその重合により合成したPtTPP連結FEMの構造式、さらに、図8に、感圧色素PtTFPPを連結したモノマーとその重合により合成したPtTFPP連結FEMの構造式を示す。

【産業上の利用可能性】

【0019】

本発明のポリマー連結型複合分子塗料は、以下の分野への利用可能性がある。

- 1) 熱流体計測分野：物体表面圧力を精度良く計測することができる。
- 2) マイクロ分野：分子センサーであるためマイクロ物体の計測に適用できる。
- 3) 環境分野：空気中の酸素濃度を計測することができる。

【符号の説明】

【0020】

- | | |
|--------------|-----------|
| 1 真空チャンバー | 2 温度制御部 |
| 3 圧力制御部 | 4 励起光ヘッド |
| 5 CCDカメラ | 6 コンピュータ |
| 7 光源 | 8 装置本体 |
| 4a バンドパスフィルタ | 5a 光学フィルタ |

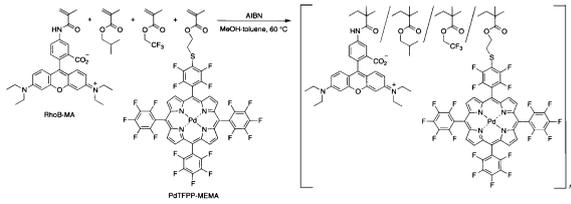
10

20

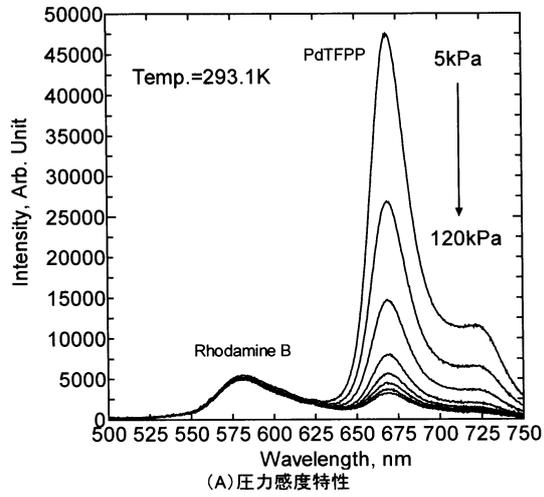
30

40

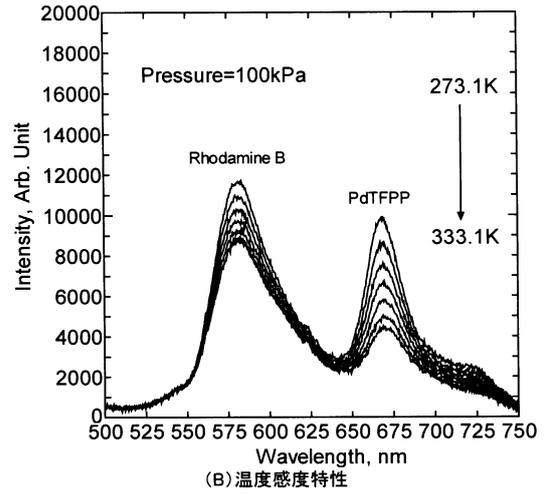
【 図 1 】



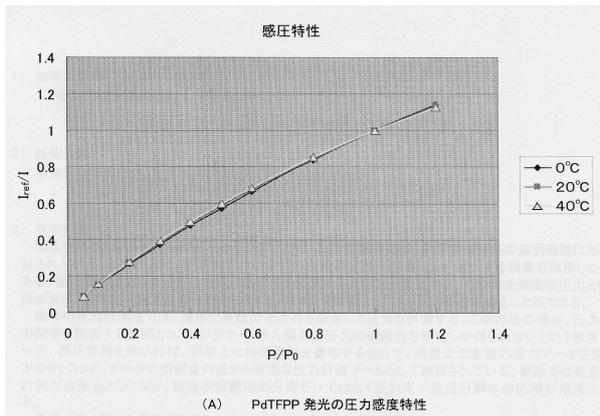
【 図 2 】



【 図 3 】

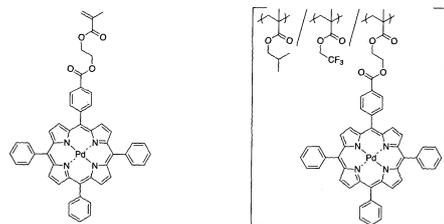


【 図 4 】

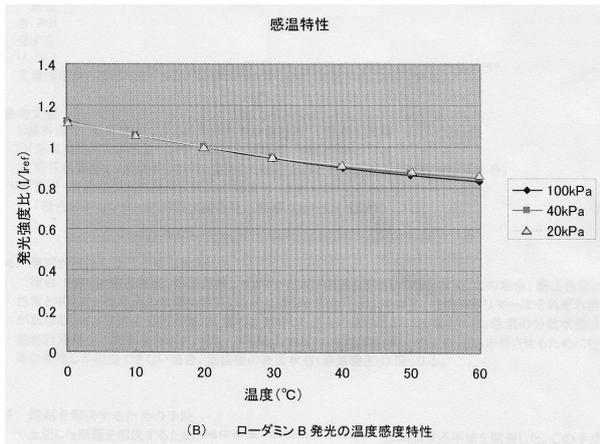


【 図 6 】

PdTFPPを連結したモノマーとその重合により合成したPdTFPP連結FEM

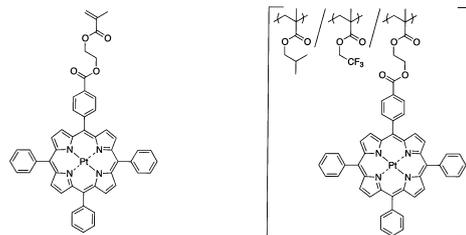


【 図 5 】



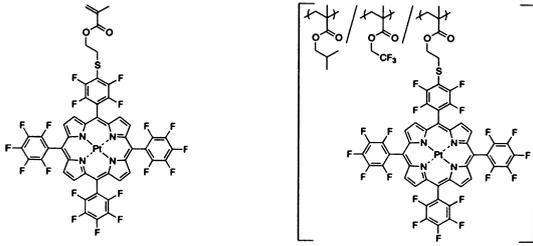
【 図 7 】

PiTFPPを連結したモノマーとその重合により合成したPiTFPP連結FEM

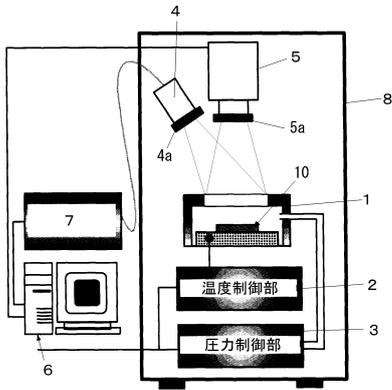


【図8】

PtTFPPを連結したモノマーとその重合により合成したPtTFPP連結FEM



【図9】



感圧塗料較正試験装置

フロントページの続き

(72)発明者 矢野 重信

奈良県奈良市あやめ池南六丁目7-45-108

合議体

審判長 川端 修

審判官 富士 良宏

審判官 日比野 隆治

(56)参考文献 特開2005-029767(JP,A)
特開2005-350617(JP,A)
特開2007-231212(JP,A)
特開2008-286564(JP,A)
特開2011-057899(JP,A)
国際公開第2008/087915(WO,A1)
特表2006-508205(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D1/00-201/10

G01K1/00-19/00

G01L1/00-27/02

G01N1/00-37/00

CAPLUS(STN)

REGISTRY(STN)