

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-89152

(P2021-89152A)

(43) 公開日 令和3年6月10日(2021.6.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 27/327 (2006.01)	GO 1 N 27/327	3 5 3 Z
GO 1 N 27/416 (2006.01)	GO 1 N 27/416	3 3 8
	GO 1 N 27/416	3 3 6 H

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2019-217967 (P2019-217967)	(71) 出願人	000222118 東洋インキSCホールディングス株式会社 東京都中央区京橋二丁目2番1号
(22) 出願日	令和1年12月2日(2019.12.2)	(72) 発明者	八手又 彰彦 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内

(54) 【発明の名称】 酵素センサー電極形成用組成物、酵素センサー用電極、および酵素センサー

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、感度および密着性に優れる酵素センサー電極形成用組成物、酵素センサー電極および酵素センサーを提供することである。

【解決手段】上記課題は、導電材及び/または酸化還元酵素と水性樹脂微粒子と水性液状媒体とを含有する酵素センサー電極形成用組成物により解決できる。また、水性樹脂微粒子が、アクリル系乳化重合体またはメタクリル系乳化重合体を含む前記酵素センサー電極形成用組成物により解決できる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電材及び／または酸化還元酵素と水性樹脂微粒子と水性液状媒体とを含有する酵素センサー電極形成用組成物。

【請求項 2】

水性樹脂微粒子が、アクリル系乳化重合体及び／またはメタクリル系乳化重合体を含む請求項 1 記載の酵素センサー電極形成用組成物。

【請求項 3】

水性樹脂微粒子が、架橋型樹脂微粒子を含む請求項 1 または 2 記載の酵素センサー電極形成用組成物。

10

【請求項 4】

導電材がカーボン材料である請求項 1 ～ 3 いずれか記載の酵素センサー電極形成用組成物。

【請求項 5】

更に、水溶性分散剤を含有する請求項 1 ～ 4 いずれか記載の酵素センサー電極形成用組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 いずれか記載の酵素センサー電極形成用組成物より形成される酵素センサー用電極。

【請求項 7】

更に、1 種以上の酸化還元酵素を含んでなる請求項 6 記載の酵素センサー用電極。

20

【請求項 8】

請求項 1 ～ 5 いずれか記載の酵素センサー電極形成用組成物、または請求項 6 ～ 7 いずれか記載の酵素センサー用電極を含む酵素センサー。

【請求項 9】

センシング対象物質が、グルコース、フルクトース、および乳酸から選択される請求項 8 記載の酵素センサー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、酵素センサー電極形成用組成物、酵素センサー用電極、および酵素センサーに関する。

【背景技術】

【0002】

血液や汗等の生体試料や食品等に含まれる特定成分を、簡便に計測する酵素センサーが実用化されている。例えば、血液中のグルコースを電気化学的手段により検出、あるいは定量化する血糖値センサー等が挙げられる。これは血中に含まれるグルコースに対し酵素の基質特異性により選択的に酸化し、メディエーターを介して、あるいは直接電極に電荷が到達して電流が発生、その電流値からグルコース濃度を定量することができる。

40

実用化されている酵素センサーにおける電極部分は、スパッタやめっき等により金属層が形成されたものが用いられることがある（例えば特許文献 1）。しかし、その測定感度は未だ十分とは言い難い状況であり、高価な金属を使用しないことは腐食やコストの観点からも好ましい。また、電極は構成物が剥がれることなく用いられることが望まれるため、電極部材を結着するバインダーには強い密着性が求められるが、樹脂総量は少ない方が望ましい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2008 - 045877 号公報

50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

本発明の目的は、感度および密着性に優れた酵素センサー電極形成用組成物、酵素センサー電極および酵素センサーを提供することである。

【課題を解決するための手段】**【0005】**

本発明者らは、前記の諸問題を解決するために研究を重ねた結果、本発明に至った。すなわち本発明は、導電材及び/または酸化還元酵素と水性樹脂微粒子と水性液状媒体とを含有する酵素センサー電極形成用組成物に関する。

10

【0006】

また本発明は、水性樹脂微粒子が、アクリル系乳化重合体及び/またはメタクリル系乳化重合体を含む前記酵素センサー電極形成用組成物に関する。

【0007】

また本発明は、前記水性樹脂微粒子が、架橋型樹脂微粒子を含む前記酵素センサー電極形成用組成物に関する。

【0008】

また本発明は、導電材がカーボン材料である前記酵素センサー電極形成用組成物に関する。

【0009】

また本発明は、更に、水溶性分散剤を含有する前記酵素センサー電極形成用組成物に関する。

20

【0010】

また本発明は、前記酵素センサー電極形成用組成物より形成される酵素センサー用電極に関する。

【0011】

また本発明は、更に、1種以上の酸化還元酵素を含んでなる前記酵素センサー用電極に関する。

【0012】

また本発明は、前記酵素センサー電極形成用組成物、または前記酵素センサー用電極を含む酵素センサーに関する。

30

【0013】

また本発明は、センシング対象物質が、グルコース、フルクトース、および乳酸から選択される酵素センサーに関する。

【発明の効果】**【0014】**

本発明によれば、水性樹脂微粒子が導電材及び/または酸素還元酵素と共に分散された酵素センサー電極形成用組成物は、塗膜形成された場合、粒子間及び基材との密着性に優れ、強度の高い酵素センサー電極を提供できる。

【0015】

また、水性樹脂微粒子と導電材及び/または酸素還元酵素の結着は点接触によるため、例えば電極中における酵素の分布を阻害しにくい。酵素と電極の間で電子授受を担うメディエーターを使用した場合、電極中での拡散に優れる。更に、密着性に優れることから必要な樹脂は少量で済むため、結果、樹脂による抵抗が低減できる。すなわち、導電材及び/または酸素還元触媒と水性樹脂微粒子とを含有する酵素センサー電極形成用組成物を使用することで、感度に優れた酵素センサーを提供できる。

40

【発明を実施するための最良の形態】**【0016】**

< 酵素センサー用電極形成用組成物 >

本発明の酵素センサー電極形成用組成物（以下、合材インキともいう）は、少なくとも

50

導電材及び/または酸素還元酵素と、水性樹脂微粒子(A)と、水性液状媒体とを含有するものである。導電材及び/または酸素還元触媒、水性樹脂微粒子、及び水性液状媒体の割合は、特に限定されるものではなく、広い範囲内で適宜選択され得る。

【0017】

<導電材>

次に、導電材について説明する。導電材は電極での電子伝導性を高め酸化還元反応を進めやすくするために含有される。ここでは主にカーボン材料が挙げるが、これに限るものではない。

本発明に用いる導電材であるカーボン材料としては、導電性を有するカーボン材料であれば特に限定されるものではないが、カーボンブラック、グラファイト、導電性炭素繊維(カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンファイバー)、グラフェン、フラーレン等を単独で、もしくは2種類以上併せて使用することができる。

10

【0018】

カーボンブラックとしては、気体もしくは液体の原料を反応炉中で連続的に熱分解し製造するファーネスブラック、特にエチレン重油を原料としたケッチェンブラック、原料ガスを燃焼させて、その炎をチャンネル鋼底面にあて急冷し析出させたチャンネルブラック、ガスを原料とし燃焼と熱分解を周期的に繰り返すことにより得られるサーマルブラック、特にアセチレンガスを原料とするアセチレンブラックなどの各種のものを単独で、もしくは2種類以上併せて使用することができる。また、通常行われている酸化処理されたカーボンブラックや、中空カーボン等も使用できる。

20

【0019】

用いるカーボンブラックの比表面積は、値が大きいほど、カーボンブラック粒子どうしの接触点が増えるため、電極の内部抵抗を下げるのに有利となると共に、酵素の炭素表面への担持量が増加するため有効である。具体的には、窒素の吸着量から求められる比表面積(BET)で、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものを使用することが望ましい。

【0020】

また、用いるカーボンブラックの粒径は、一次粒子径で $0.005\sim 1\ \mu\text{m}$ が好ましく、特に、 $0.01\sim 0.2\ \mu\text{m}$ が望ましい。ただし、ここでいう一次粒子径とは、電子顕微鏡などで測定された粒子径を平均したものである。

30

【0021】

導電材であるカーボン材料の合材インキ中の分散粒径は、 $0.03\ \mu\text{m}$ 以上、 $5\ \mu\text{m}$ 以下に微細化することが望ましい。

【0022】

ここでいう分散粒径とは、体積粒度分布において、粒子径の細かいものからその粒子の体積割合を積算していったときに、50%となるところの粒子径(D50)であり、一般的な粒度分布計、例えば、動的光散乱方式の粒度分布計(日機装社製「マイクロトラックUPA」)等で測定される。

【0023】

市販のカーボンブラックとしては、例えば、トーカブラック#4300、#4400、#4500、#5500等(東海カーボン社製、ファーネスブラック)、プリンテックスL等(デグサ社製、ファーネスブラック)、Raven7000、5750、5250、5000ULTRAI、5000ULTRA等、Conductex SC ULTRA、Conductex 975 ULTRA等、PUER BLACK100、115、205等(コロンビアン社製、ファーネスブラック)、#2350、#2400B、#2600B、#30050B、#3030B、#3230B、#3350B、#3400B、#5400B等(三菱化学社製、ファーネスブラック)、MONARCH1400、1300、900、VulcanXC-72R、BlackPearls2000等(キャボット社製、ファーネスブラック)、Ensaco250G、Ensaco260G、En

40

50

saco350G、Super P-Li (TIMCAL社製)、ケッチェンブラックEC-300J、EC-600JD (アクゾ社製)、デンカブラック、デンカブラックHS-100、FX-35 (電気化学工業社製、アセチレンブラック)等、グラファイトとしては、例えば人造黒鉛や鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛などの天然黒鉛が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0024】

導電性炭素繊維としては、石油由来の原料から焼成して得られるものが良いが、植物由来の原料からも焼成して得られるものも用いることができる。例えば石油由来の原料で製造される昭和電工社製のVGC Fなどを挙げるができる。

【0025】

<酸化還元酵素>

本発明における酵素としては、反応により電子を授受できる酵素であれば特に制限はなく、検出対象に応じて適宜選択される。

例えば、糖や有機酸などのオキシダーゼやデヒドロゲナーゼなどが利用できる。中でも、人体の血液や尿などの生体試料に含まれるグルコースを検出対象にできるグルコースオキシダーゼやグルコースデヒドロゲナーゼが好ましい場合がある。その他、フルクトースを検出対象にできるフルクトースオキシダーゼやフルクトースデヒドロゲナーゼ、乳酸を検出対象にできる乳酸オキシダーゼや乳酸デヒドロゲナーゼが好ましい場合がある。

用いられる酵素は1種類でも2種類以上であってもよい。また、センシング対象を加水分解等により酸化あるいは還元可能な状態にする酵素等の触媒と、酸化あるいは還元を促進

【0026】

<メディエーター>

酵素には電極に直接電子を伝達できる直接電子移動型(DET型)酵素と直接電子を伝達できない酵素が存在する。DET型でない酵素の場合には、センシング対象の酸化によって生じた電子を酵素から電極に伝達する役割を担うメディエーターを併用する必要がある。メディエーターとしては、電極に電子を伝達できる酸化還元物質であれば特に制限はなく、従来公知のものを使用できる。メディエーターの使用方法としては、電極に担持させる方法や電解液に溶解させて使用方法等がある。メディエーターとしては、テトラチアフルバレン、ヒドロキノンや1,4-ナフトキノン等のキノン類などの非金属化合物、フェロセン、フェリシアン化物、オスミウム錯体、及びこれら化合物を修飾したポリマー等が例示できる。

【0027】

<水性樹脂微粒子>

水性樹脂微粒子は、樹脂が水中で溶解せずに微粒子の状態が存在するもので、その水分散体は一般的に水性エマルションとも呼ばれ、本発明に使用できる。

使用するエマルションとしては、(メタ)アクリル系エマルション、ニトリル系エマルション、ウレタン系エマルション、ジエン系エマルション(SBRなど)、フッ素系エマルション(PVDFやPTFEなど)等が挙げられる。水溶性高分子と異なり、エマルションは粒子間の結着性と柔軟性(膜の可とう性)に優れるものが好ましい。

(水性樹脂微粒子の粒子構造)

また、本発明に用いる水性樹脂微粒子の粒子構造は、多層構造、いわゆるコアシェル粒子にすることもできる。例えば、コア部、またはシェル部に官能基を有する単量体を主に重合させた樹脂を局在化させたり、コアとシェルによってTgや組成に差を設けたりすることにより、硬化性、乾燥性、成膜性、バインダーの機械強度を向上させることができる。

【0028】

(水性樹脂微粒子の粒子径)

本発明に用いる水性樹脂微粒子の平均粒子径は、結着性や粒子の安定性の点から、10~500nmであることが好ましく、10~300nmであることがより好ましい。また

10

20

30

40

50

、1 μmを超えるような粗大粒子が多く含有されるようになると粒子の安定性が損なわれるので、1 μmを超える粗大粒子は多くとも5%以下であることが好ましい。なお、本発明における平均粒子径とは、体積平均粒子径のことを表し、動的光散乱法により測定できる。

【0029】

動的光散乱法による平均粒子径の測定は、以下のようにして行うことができる。水性樹脂微粒子分散液は固形分に応じて200～1000倍に水希釈しておく。該希釈液約5mlを測定装置〔(株)日機装社製マイクロトラック〕のセルに注入し、サンプルに応じた溶剤(本発明では水)および樹脂の屈折率条件を入力後、測定を行う。この時得られた体積粒子径分布データ(ヒストグラム)のピークを本発明の平均粒子径とする。

10

【0030】

<(メタ)アクリル系エマルション>

次に、(メタ)アクリル系エマルションについて説明する。(メタ)アクリル系エマルションとは、(メタ)アクリロイル基を有する単量体を10質量部以上含有する乳化重合物であり、好ましくは20質量部以上、更に好ましくは30質量部以上含有されているとよい。(メタ)アクリロイル基を有する単量体は反応性に優れるため、樹脂微粒子を比較的容易に作製することができる。また、(メタ)アクリル系エマルションによる塗膜は密着性や可撓性に優れる。

【0031】

(メタ)アクリル系エマルションを使用する場合、以下で説明する架橋型樹脂微粒子を含むことが好ましい。架橋型樹脂微粒子とは、内部架橋構造(三次元架橋構造)を有する樹脂微粒子を示し、粒子内部で架橋していることが重要である。架橋型樹脂微粒子が架橋構造をとることにより耐電解液溶出性を確保することができ、粒子内部の架橋を調整することでその効果を高めることができる。また、架橋型樹脂微粒子が特定の官能基を含有することにより、基材、または他の電極構成材料との密着性に寄与することができる。さらには架橋構造や官能基の量を調整することで、酵素センサーの耐久性に優れた合材インキを得ることができる。

20

また、架橋には粒子同士の架橋(粒子間架橋)を併用することもできるが、この場合、多くは架橋剤をあとで添加するため、架橋剤成分の電解液への漏出や電極作製時のバラツキが生じる場合もある。このため、架橋剤は耐電解液性を損なわない程度に用いる必要がある。

30

【0032】

本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子は、エチレン性不飽和単量体を水中にて界面活性剤の存在下、ラジカル重合開始剤によって乳化重合して得られる樹脂微粒子である。本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルションは、下記単量体(C1)および(C2)を下記割合で含むエチレン性不飽和単量体を乳化重合することにより得ることが好ましい。

(C1)単官能または多官能アルコキシシリル基を有するエチレン性不飽和単量体(c1)、および1分子中に2つ以上のエチレン性不飽和基を有する単量体(c2)からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体：0.1～5質量%

40

(C2)前記単量体(c1)～(c2)以外のエチレン性不飽和単量体(c3)：95～99.9質量%

(但し、前記(c1)～(c3)の合計を100質量%とする)

【0033】

本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子を構成するエチレン性不飽和単量体のうち(c1)、(c3)は、特に断らない限り、1分子中に1つのエチレン性不飽和基を有する単量体のことを示す。

【0034】

<単量体群(C1)について>

単量体群(C1)に含まれる単量体の有する官能基(アルコキシシリル基、エチレン性

50

不飽和基)は、自己架橋型反応性官能基であり、主に粒子合成中における粒子内部架橋を形成する効果がある。粒子の内部架橋を十分に行うことで、耐電解液性を向上させることができる。したがって、単量体群(C1)に含まれる単量体を使用することで架橋型樹脂微粒子とすることができる。また、粒子架橋を十分に行うことで、耐電解液性を向上させることができる。

【0035】

1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、アルコキシシリル基とを有する単量体(c1)としては、例えば、
 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、
 -メタクリロキシプロピルトリブトキシシラン、
 -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、
 -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、
 -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 -メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、
 -アクリロキシメチルトリメトキシシラン、
 ビニルトリメトキシシラン、
 ビニルトリエトキシシラン、
 ビニルトリブトキシシラン、
 ビニルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

10

【0036】

1分子中に2つ以上のエチレン性不飽和基を有する単量体(c2)としては、例えば、
 (メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸1-メチルアリル、(メタ)アクリル酸2-メチルアリル、(メタ)アクリル酸1-ブテニル、(メタ)アクリル酸2-ブテニル、
 (メタ)アクリル酸3-ブテニル、(メタ)アクリル酸1,3-メチル-3-ブテニル、
 (メタ)アクリル酸2-クロルアリル、(メタ)アクリル酸3-クロルアリル、(メタ)アクリル酸o-アリルフェニル、(メタ)アクリル酸2-(アリルオキシ)エチル、(メタ)アクリル酸アリルラクチル、(メタ)アクリル酸シトロネリル、(メタ)アクリル酸ゲラニル、(メタ)アクリル酸ロジニル、(メタ)アクリル酸シンナミル、ジアリルマレエート、ジアリルイタコン酸、(メタ)アクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、オレイン酸ビニル、リノレン酸ビニル、(メタ)アクリル酸2-(2'-ビニロキシエトキシ)エチルなどのエチレン性不飽和基含有(メタ)アクリル酸エステル類；ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコール、トリ(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパン、トリ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール、ジアクリル酸1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタン、トリアクリル酸1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタン、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリアクリル酸などの多官能(メタ)アクリル酸エステル類；ジビニルベンゼン、アジピン酸ジビニルなどのジビニル類；イソフタル酸ジアリル、フタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリルなどのジアリル類などがあげられる。

20

30

【0037】

単量体(c1)または単量体(c2)中のアルコキシシリル基またはエチレン性不飽和基は、主に重合中にそれぞれが自己縮合、または重合して粒子に架橋構造を導入することを目的としているが、その一部が重合後にも粒子内部や表面に残存していてもよい。残存したアルコキシシリル基、またはエチレン性不飽和基は、バインダー組成物の粒子間架橋に寄与する。特にアルコキシシリル基は基材への密着性向上に寄与する効果があるため好ましい。

40

【0038】

本発明では、単量体群(C1)に含まれる単量体は、乳化重合に使用するエチレン性不飽和単量体全体(合計100質量%)中に0.1~5質量%使用されることを特徴とする。好ましくは0.5~3質量%である。

【0039】

<単量体群(C2)について>

本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルジョン中の架橋型樹脂微粒子は、上述した1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、アルコキシシリル基とを有する単量体(c1)、および1分子中に2つ以上のエチレン性不飽和基を有する単量体(c2)に加

50

えて、単量体群 (C 2) として、単量体 (c 1)、(c 2) 以外の、エチレン性不飽和基を有する単量体 (c 3) を同時に乳化重合することで得ることができる。

【0040】

この単量体 (c 3) としては、単量体 (c 1)、(c 2) 以外であって、エチレン性不飽和基を有する単量体であれば特に限定されないが、例えば、

1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、単官能または多官能エポキシ基とを有する単量体 (c 4)、1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、単官能または多官能アミド基とを有する単量体 (c 5)、および1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、単官能または多官能水酸基とを有する単量体 (c 6) からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体、および、単量体 (c 1)、(c 2)、(c 4) ~ (c 6) 以外の、エチレン性不飽和基を有する単量体 (c 7) を使用することができる。

10

単量体 (c 4) ~ (c 6) を使用することにより、エポキシ基、アミド基、または水酸基を架橋型樹脂微粒子の粒子内や表面に残存させることができ、これにより基材の密着性などの物性を向上させることができる。単量体 (c 4) ~ (c 6) は、粒子合成後でもその官能基が粒子内部や表面に残存しやすく、少量でも基材への密着性効果が大きい。また、その一部が架橋反応に使用されてもよく、これらの官能基の架橋度合いを調整することで、耐電解液性と密着性のバランスをとることができる。

【0041】

1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、単官能または多官能エポキシ基とを有する単量体 (c 4) としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレートなどがあげられる。

20

【0042】

1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、単官能または多官能アミド基とを有する単量体 (c 5) としては、例えば、(メタ)アクリルアミドなどの第一アミド基含有エチレン性不飽和単量体；N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジ(メチロール)アクリルアミド、N-メチロール-N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのアルキロール(メタ)アクリルアミド類；N-メトキシメチル-(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル-(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル-(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル-(メタ)アクリルアミド、N-ペントキシメチル-(メタ)アクリルアミドなどのモノアルコキシ(メタ)アクリルアミド類；N,N-ジ(メトキシメチル)アクリルアミド、N-エトキシメチル-N-メトキシメチルメタアクリルアミド、N,N-ジ(エトキシメチル)アクリルアミド、N-エトキシメチル-N-プロポキシメチルメタアクリルアミド、N,N-ジ(プロポキシメチル)アクリルアミド、N-ブトキシメチル-N-(プロポキシメチル)メタアクリルアミド、N,N-ジ(ブトキシメチル)アクリルアミド、N-ブトキシメチル-N-(メトキシメチル)メタアクリルアミド、N,N-ジ(ペントキシメチル)アクリルアミド、N-メトキシメチル-N-(ペントキシメチル)メタアクリルアミドなどのジアルコキシ(メタ)アクリルアミド類；N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピルアクリルアミドなどのジアルキルアミノ(メタ)アクリルアミド類；N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミドなどのジアルキル(メタ)アクリルアミド類；ジアセトン(メタ)アクリルアミドなどのケト基含有(メタ)アクリルアミド類などがあげられる。

30

40

【0043】

1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、単官能または多官能水酸基とを有する単量体 (c 6) としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシビニルベンゼン、1-エチニル-1-シクロヘキサール、アリルアルコールなどがあげられる。

【0044】

50

単量体(c4)~(c6)に含まれる単量体の官能基は、その一部が粒子重合中に反応し、粒子内架橋に使われても構わない。本発明では、単量体(c4)~(c6)に含まれる単量体は、乳化重合に使用するエチレン性不飽和単量体全体(合計100質量%)中に0.1~20質量%使用されることを特徴とする。好ましくは1~15質量%であり、特に好ましくは2~10質量%である。

【0045】

単量体(c7)としては、単量体(c1)、(c2)、(c4)~(c6)以外であって、エチレン性不飽和基を有する単量体であれば特に限定されないが、例えば、1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、炭素数8~18のアルキル基とを有する単量体(c8)、1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、環状構造とを有する単量体(c9)などがあげられる。単量体(c7)として、該単量体(c8)および/または単量体(c9)を乳化重合に使用する場合には(単量体(c7)としてそれら以外の単量体を含んでいてもよい)、該単量体(c8)および(c9)が、エチレン性不飽和基を有する単量体全体((c1)、(c2)、(c4)~(c6)および(c7))中に合計で30~95質量%含まれることが好ましい。単量体(c8)や単量体(c9)を使用することで粒子合成時の粒子安定性や耐電解液性に優れるため好ましい。

10

【0046】

1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、炭素数8~18のアルキル基とを有する単量体(c8)としては、例えば、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどがあげられる。

20

【0047】

1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、環状構造とを有する単量体(c9)としては、脂環式エチレン性不飽和単量体や芳香族エチレン性不飽和単量体などがあげられる。脂環式エチレン性不飽和単量体としては、例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレートなどがあげられ、芳香族エチレン性不飽和単量体としては、例えば、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロロスチレン、アリルベンゼン、エチニルベンゼンなどがあげられる。

【0048】

上記単量体(c8)、単量体(c9)以外の単量体(c7)としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレートなどのアルキル基含有エチレン性不飽和単量体；(メタ)アクリロニトリルなどのニトリル基含有エチレン性不飽和単量体；パーフルオロメチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロエチルメチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロヘキシルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロイソノニルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロノニルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロデシルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロプロピルプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルアミル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルウンデシル(メタ)アクリレートなどの炭素数1~20のパーフルオロアルキル基を有するパーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体；パーフルオロブチルエチレン、パーフルオロヘキシルエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、パーフルオロデシルエチレンなどのパーフルオロアルキル、アルキレン類などのパーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和化合物；ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロポキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、*n*-ブトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、*n*-ペンタキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポ

30

40

50

リエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、プロポキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、*n*-ブトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、*n*-ペンタキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリテトラメチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、ヘキサエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシヘキサエチレングリコール(メタ)アクリレートなどのポリエーテル鎖を有するエチレン性不飽和化合物；ラクトン変性(メタ)アクリレートなどのポリエステル鎖を有するエチレン性不飽和化合物；(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、トリメチル-3-(1-(メタ)アクリルアミド-1,1-ジメチルプロピル)アンモニウムクロライド、トリメチル-3-(1-(メタ)アクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド、およびトリメチル-3-(1-(メタ)アクリルアミド-1,1-ジメチルエチル)アンモニウムクロライドなどの四級アンモニウム塩基含有エチレン性不飽和化合物；酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヘキサ酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどの脂肪酸ビニル系化合物；ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル系エチレン性不飽和単量体；1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセンなどの α -オレフィン系エチレン性不飽和単量体；酢酸アリル、シアン化アリルなどのアリル単量体；シアン化ビニル、ビニルシクロヘキサン、ビニルメチルケトンなどのビニル単量体；アセチレン、エチニルトルエンなどのエチニル単量体などがあげられる。

【0049】

また、上記単量体(c8)、単量体(c9)以外の単量体(c7)としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、または、これらのアルキルもしくはアルケニルモノエステル、フタル酸-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル、イソフタル酸-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル、テレフタル酸-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル、コハク酸-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸などのカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体；ターシャリーブチル(メタ)アクリレートなどのターシャリーブチル基含有エチレン性不飽和単量体；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸などのスルホン酸基含有エチレン性不飽和単量体；(2-ヒドロキシエチル)メタクリレートアジドホスフェートなどのリン酸基含有エチレン性不飽和単量体；ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、アクロレイン、N-ビニルホルムアミド、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシプロピル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシブチル(メタ)アクリレートなどのケト基含有エチレン性不飽和単量体(1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、ケト基とを有する単量体)などがあげられる。

【0050】

単量体(c7)として、ケト基含有エチレン性不飽和単量体を使用する場合、架橋剤としてケト基と反応しうるヒドラジド基を2個以上有する多官能ヒドラジド化合物をバインダー組成物に混合すると、ケト基とヒドラジド基との架橋により強靱な塗膜を得ることができる。このことにより優れた耐電解液性、結着性を有する。

【0051】

また、単量体(c7)の中でもカルボキシル基、ターシャリーブチル基(熱によりターシャリーブタノールが脱離してカルボキシル基になる。)、スルホン酸基、およびリン酸基を有するエチレン性不飽和単量体を共重合して得られた樹脂微粒子は、重合後にも粒子内や表面に前記官能基が残存し、基材の密着性などの物性を向上させる効果があると同時に、合成時の凝集を防いだり、合成後の粒子安定性を保持したりする場合あるため好まし

く使用することができる。その含有率は、好ましくは0.2重量%～20重量%、更に好ましくは0.5重量%～10重量%である。

【0052】

カルボキシル基、ターシャリーブチル基、スルホン酸基、およびリン酸基は、その一部が重合中に反応し、粒子内架橋に使われても構わない。カルボキシル基、ターシャリーブチル基、スルホン酸基、およびリン酸基を含む単量体を用いる場合には、乳化重合に使用するエチレン性不飽和単量体全体（合計100質量%）中に0.1～10質量%含まれることが好ましく、さらには1～5質量%含まれることがより好ましい。さらにこれらの官能基は、乾燥時に反応して粒子内や粒子間の架橋に使われても構わない。

【0053】

例えばカルボキシル基は、重合中および乾燥時にエポキシ基と反応して樹脂微粒子に架橋構造を導入できる。同様に、ターシャリーブチル基も一定温度以上の熱が加わるとターシャリーブチルアルコールが生成するとともにカルボキシル基が形成されるため、前記同様エポキシ基と反応することができる。

【0054】

これらの単量体（c7）は、粒子の重合安定性やガラス転移温度、さらには成膜性や塗膜物性を調整するために、上記にあげたような単量体を2種以上併用して用いることができる。また、例えば（メタ）アクリロニトリルなどを併用することでゴム弾性が発現する効果がある。

【0055】

<本発明で好適に使用される（メタ）アクリル系エマルジョン中の架橋型樹脂微粒子の製造方法>

本発明で好適に使用される（メタ）アクリル系エマルジョン中の架橋型樹脂微粒子は、従来既知の乳化重合方法により合成される。

【0056】

<乳化重合で用いられる乳化剤>

本発明において乳化重合の際に用いられる乳化剤としては、エチレン性不飽和基を有する反応性乳化剤やエチレン性不飽和基を有しない非反応性乳化剤など、従来公知のものを任意に使用することができる。

【0057】

エチレン性不飽和基を有する反応性乳化剤はさらに大別して、アニオン系、非イオン系のノニオン系のものが例示できる。特にエチレン性不飽和基を有するアニオン系反応性乳化剤若しくはノニオン性反応性乳化剤を用いると、共重合体の分散粒子径が微細となるとともに粒度分布が狭くなるため、耐電解液性を向上することができ好ましい。このエチレン性不飽和基を有するアニオン系反応性乳化剤若しくはノニオン性反応性乳化剤は、1種を単独で使用しても、複数種を混合して用いてもよい。

【0058】

エチレン性不飽和基を有するアニオン系反応性乳化剤の一例として、以下にその具体例を例示するが、本願発明において使用可能とする乳化剤は、以下に記載するものだけに限定されるものではない。

【0059】

乳化剤としては、アルキルエーテル系（市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製アクアロンKH-05、KH-10、KH-20、株式会社ADEKA製アデカリアソープSR-10N、SR-20N、花王株式会社製ラテムルPD-104など）；スルフォコハク酸エステル系（市販品としては、例えば、花王株式会社製ラテムルS-120、S-120A、S-180P、S-180A、三洋化成株式会社製エレミノールJS-2など）；アルキルフェニルエーテル系もしくはアルキルフェニルエステル系（市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製アクアロンH-2855A、H-3855B、H-3855C、H-3856、HS-05、HS-10、HS-20、HS-30、株式会社ADEKA製アデカリアソープSDX-222、SDX-223、SDX-232

10

20

30

40

50

、SDX-233、SDX-259、SE-10N、SE-20N、など)；(メタ)アクリレート硫酸エステル系(市販品としては、例えば、日本乳化剤株式会社製アントックスMS-60、MS-2N、三洋化成工業株式会社製エレミノールRS-30など)；リン酸エステル系(市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製H-3330PL、株式会社ADEKA製アデカリアソープPP-70など)などがあげられる。

【0060】

本発明で用いることのできるノニオン系反応性乳化剤としては、例えばアルキルエーテル系(市販品としては、例えば、株式会社ADEKA製アデカリアソープER-10、ER-20、ER-30、ER-40、花王株式会社製ラテムルPD-420、PD-430、PD-450など)；アルキルフェニルエーテル系もしくはアルキルフェニルエステル系(市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製アクアロンRN-10、RN-20、RN-30、RN-50、株式会社ADEKA製アデカリアソープNE-10、NE-20、NE-30、NE-40など)；(メタ)アクリレート硫酸エステル系(市販品としては、例えば、日本乳化剤株式会社製RMA-564、RMA-568、RMA-1114など)などがあげられる。

10

【0061】

本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルジョン中の架橋型樹脂微粒子を乳化重合により得るに際しては、前記したエチレン性不飽和基を有する反応性乳化剤とともに、必要に応じエチレン性不飽和基を有しない非反応性乳化剤を併用することができる。非反応性乳化剤は、非反応性アニオン系乳化剤と非反応性ノニオン系乳化剤とに大別することができる。

20

【0062】

非反応性ノニオン系乳化剤の例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレートなどのソルビタン高級脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートなどのポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレートなどのポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル類；オレイン酸モノグリセライド、ステアリン酸モノグリセライドなどのグリセリン高級脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・ブロックコポリマー、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテルなどを例示することができる。

30

【0063】

また、非反応性アニオン系乳化剤の例としては、オレイン酸ナトリウムなどの高級脂肪酸塩類；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルアリアルスルホン酸塩類；ラウリル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸エステル塩類；ポリエキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル硫酸エステル塩類；モノオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸ナトリウムなどのアルキルスルホコハク酸エステル塩およびその誘導体類；ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル硫酸エステル塩類などを例示することができる。

40

【0064】

本発明において用いられる乳化剤の使用量は、必ずしも限定されるものではなく、架橋型樹脂微粒子が最終的なバインダーとして使用される際に求められる物性にしたがって適宜選択できる。例えば、エチレン性不飽和単量体の合計100質量部に対して、乳化剤は通常0.1~30質量部であることが好ましく、0.3~20質量部であることがより好ましく、0.5~10質量部の範囲内であることがさらに好ましい。

【0065】

50

本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子の乳化重合に際しては、水溶性保護コロイドを併用することもできる。水溶性保護コロイドとしては、例えば、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール類；ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース塩などのセルロース誘導體；グアガムなどの天然多糖類などがあげられ、これらは、単独でも複数種併用の態様でも利用できる。水溶性保護コロイドの使用量としては、エチレン性不飽和単量体の合計100質量部当たり0.1~5質量部であり、さらに好ましくは0.5~2質量部である。

【0066】

<乳化重合で用いられる水性媒体>

本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子の乳化重合に際して用いられる水性媒体としては、水があげられ、親水性の有機溶剤も本発明の目的を損なわない範囲で使用することができる。

【0067】

<乳化重合で用いられる重合開始剤>

本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子を得るに際して用いられる重合開始剤としては、ラジカル重合を開始する能力を有するものであれば特に制限はなく、公知の油性重合開始剤や水溶性重合開始剤を使用することができる。

【0068】

油性重合開始剤としては特に限定されず、例えば、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルヒドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)、tert-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、ジ-tert-ブチルパーオキシドなどの有機過氧化物；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス-シクロヘキサン-1-カルボニトリルなどのアゾビス化合物などをあげることができる。これらは1種類または2種類以上を混合して使用することができる。これら重合開始剤は、エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、0.1~10.0質量部の量を用いるのが好ましい。

【0069】

本発明においては水溶性重合開始剤を使用することが好ましく、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロライドなど、従来既知のものを好適に使用することができる。また、乳化重合を行うに際して、所望により重合開始剤とともに還元剤を併用することができる。これにより、乳化重合速度を促進したり、低温において乳化重合を行ったりすることが容易になる。このような還元剤としては、例えば、アスコルビン酸、エルソルビン酸、酒石酸、クエン酸、ブドウ糖、ホルムアルデヒドスルホキシラートなどの金属塩などの還元性有機化合物、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウムなどの還元性無機化合物、塩化第一鉄、ロンガリット、二酸化チオ尿素などを例示できる。これら還元剤は、全エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、0.05~5.0質量部の量を用いるのが好ましい。

【0070】

<乳化重合の条件>

なお、前記した重合開始剤によらずとも、光化学反応や、放射線照射などによっても重合を行うことができる。重合温度は各重合開始剤の重合開始温度以上とする。例えば、過氧化物系重合開始剤では、通常70程度とすればよい。重合時間は特に制限されないが、通常2~24時間である。

【0071】

<反応に用いられるその他の材料>

10

20

30

40

50

さらに必要に応じて、緩衝剤として、酢酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムなどが、また、連鎖移動剤としてのオクチルメルカプタン、チオグリコール酸 2-エチルヘキシル、チオグリコール酸オクチル、ステアシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン類が適量使用できる。

【0072】

本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子の重合にカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体などの酸性官能基を有する単量体を使用した場合、重合前や重合後に塩基性化合物で中和することができる。中和する際、アンモニアもしくはトリメチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミンなどのアルキルアミン類；2-ジメチルアミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノールなどのアルコールアミン類；モルホリンなどの塩基で中和することができる。ただし、乾燥性に効果が高いのは揮発性の高い塩基であり、好ましい塩基はアミノメチルプロパノール、アンモニアである。

10

【0073】

<本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子の特性>

(ガラス転移温度)

また、本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子のガラス転移温度(以下、T_gともいう)は、-50~70が好ましく、-30~30がさらに好ましい。なお、ガラス転移温度は、DSC(示差走査熱量計)を用いて求めた値である。

20

【0074】

DSC(示差走査熱量計)によるガラス転移温度の測定は以下のようにして行うことができる。架橋型樹脂微粒子を乾固した樹脂約2mgをアルミニウムパン上で秤量し、該試験容器をDSC測定ホルダーにセットし、10/分の昇温条件にて得られるチャートの吸熱ピークを読み取る。このときのピーク温度を本発明のガラス転移温度とする。

【0075】

(粒子構造)

また、本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子の粒子構造を多層構造、いわゆるコアシェル粒子にすることもできる。例えば、コア部、またはシェル部に官能基を有する単量体を主に重合させた樹脂を局在化させたり、コアとシェルによってT_gや組成に差を設けたりすることにより、硬化性、乾燥性、成膜性、バインダーの機械強度を向上させることができる。

30

【0076】

(粒子径)

本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子の平均粒子径は、触媒の結着性や粒子の安定性の点から、10~500nmであることが好ましく、30~300nmであることがより好ましい。また、1μmを超えるような粗大粒子が多く含有されるようになると粒子の安定性が損なわれるので、1μmを超える粗大粒子は多くとも5質量%以下であることが好ましい。なお、本発明における平均粒子径とは、体積平均粒子径のことを表し、動的光散乱法により測定できる。

40

【0077】

動的光散乱法による平均粒子径の測定は、以下のようにして行うことができる。架橋型樹脂微粒子分散液は固形分に応じて200~1000倍に水希釈しておく。該希釈液約5mlを測定装置[(株)日機装社製 マイクロトラック]のセルに注入し、サンプルに応じた溶剤(本発明では水)および樹脂の屈折率条件を入力後、測定を行う。この時得られた体積粒子径分布データ(ヒストグラム)のピークを本発明の平均粒子径とする。

【0078】

<重合した樹脂微粒子に添加する未架橋の化合物(E)>

本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルションは、架橋型樹脂微粒子に加

50

えて、さらに、未架橋のエポキシ基含有化合物、未架橋のアミド基含有化合物、未架橋の水酸基含有化合物、および未架橋のオキサゾリン基含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの未架橋の化合物(E) [以下、化合物(E)と表記する場合がある]とを含むことが好ましい。化合物(E)は、水性液状媒体に溶解することがなく、分散する化合物である。

【0079】

化合物(E)である「未架橋の官能基含有化合物」とは、単量体群(C1)に含まれる単量体のように本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルションの内部架橋構造(三次元架橋構造)を形成する化合物とは異なり、樹脂微粒子が乳化重合(ポリマー形成)された後に添加される(樹脂微粒子の内部架橋形成に関与しない)化合物のことをいう。すなわち、「未架橋」とは、本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルションの内部架橋構造(三次元架橋構造)の形成に関与していないことを意味する。

10

【0080】

本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルションが架橋構造をとることにより耐電解液性が確保され、また、化合物(E)を使用することで、化合物(E)中のエポキシ基、アミド基、水酸基、およびオキサゾリン基から選ばれる少なくとも1つの官能基が、基材、または他の電極構成材料との密着性に寄与することができる。さらには架橋構造や官能基の量を調整することで、酵素センサーの耐久性に優れた合材インキを得ることができる。

20

【0081】

なお、本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子は、粒子内部で架橋していることが必要である。粒子内部の架橋を適度に調整することによって、耐電解液性を確保することができる。さらに、官能基含有架橋型樹脂微粒子に未架橋のエポキシ基含有化合物、未架橋のアミド基含有化合物、未架橋の水酸基含有化合物、および未架橋のオキサゾリン基含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの未架橋の化合物(E)を添加することで、エポキシ基、アミド基、水酸基またはオキサゾリン基が基材に作用し、基材や他の電極構成材料への密着性を効果的に向上させることができる。化合物(E)に含まれる上記官能基は、長期保存時や電極作製時の熱によっても安定であるため、少量の使用でも基材への密着性効果が大きい。さらには保存安定性にも優れている。化合物(E)は、バインダーの可とう性や耐電解液性を調整する目的で架橋型樹脂微粒子中の官能基と反応してもよいが、官能基含有架橋型樹脂微粒子中の官能基との反応のために化合物(E)中の官能基が使われすぎると、基材または電極と相互作用し得る官能基が少なくなってしまう。このため、本発明で好適に使用される(メタ)アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子と化合物(E)との反応は、基材または他の電極構成材料への密着性を損なわない程度である必要がある。また、化合物(E)に含まれる上記官能基の一部が架橋反応に用いられる場合(化合物(E)が多官能化合物の場合)には、これらの官能基の架橋度合いを調整することで、耐電解液性と密着性のバランスをとることができる。

30

【0082】

<未架橋のエポキシ基含有化合物>

40

未架橋のエポキシ基含有化合物としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基含有エチレン性不飽和単量体;前記エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂;エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、1,3-ビス(N,N'-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサンなどの多官能エポキシ化合物;ビスフェノールA-エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、ビスフェノールF-エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂

50

などのエポキシ系樹脂などがあげられる。

【0083】

エポキシ基含有化合物の中でも特にビスフェノールA - エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、ビスフェノールF - エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂などのエポキシ系樹脂や、エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂が好ましい。エポキシ系樹脂は、ビスフェノール骨格を有することで耐電解液性を向上させ、また、骨格に含まれる水酸基により基材密着性を向上させるという相乗効果が期待できる。また、エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂は、樹脂骨格内により多くのエポキシ基を有することにより基材密着性を向上させ、また、樹脂であることにより、単量体

10

【0084】

<未架橋のアミド基含有化合物>

未架橋のアミド基含有化合物としては、例えば、(メタ)アクリルアミドなどの第一アミド基含有化合物；N - メチロールアクリルアミド、N, N - ジ(メチロール)アクリルアミド、N - メチロール - N - メトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのアルキロール(メタ)アクリルアミド系化合物；N - メトキシメチル - (メタ)アクリルアミド、N - エトキシメチル - (メタ)アクリルアミド、N - プロポキシメチル - (メタ)アクリルアミド、N - ブトキシメチル - (メタ)アクリルアミド、N - ペントキシメチル - (メタ)アクリルアミドなどのモノアルコキシ(メタ)アクリルアミド系化合物；N, N - ジ(メトキシメチル)アクリルアミド、N - エトキシメチル - N - メトキシメチルメタアクリルアミド、N, N - ジ(エトキシメチル)アクリルアミド、N - エトキシメチル - N - プロポキシメチルメタアクリルアミド、N, N - ジ(プロポキシメチル)アクリルアミド、N - ブトキシメチル - N - (プロポキシメチル)メタアクリルアミド、N, N - ジ(ブトキシメチル)アクリルアミド、N - ブトキシメチル - N - (メトキシメチル)メタアクリルアミド、N, N - ジ(ペントキシメチル)アクリルアミド、N - メトキシメチル - N - (ペントキシメチル)メタアクリルアミドなどのジアルコキシ(メタ)アクリルアミド系化合物；N, N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N - ジエチルアミノプロピルアクリルアミドなどのジアルキルアミノ(メタ)アクリルアミド系化合物；N, N - ジメチルアクリルアミド、N, N - ジエチルアクリルアミドなどのジアルキル(メタ)アクリルアミド系化合物；ダイアセトン(メタ)アクリルアミドなどのケト基含有(メタ)アクリルアミド系化合物など、以上のアミド基含有エチレン性不飽和単量体；前記アミド基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂などがあげられる。

20

30

【0085】

アミド基含有化合物の中でも、特にアクリルアミドなどのアミド基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂が好ましい。樹脂骨格内に、より多くのアミド基を有することにより基材密着性を向上させ、また、樹脂であることにより、単量体に比べて耐電解液性を向上させる効果が期待できる。

【0086】

<未架橋の水酸基含有化合物>

未架橋の水酸基含有化合物としては、例えば、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート4 - ヒドロキシビニルベンゼン、1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール、アリルアルコールなどの水酸基含有エチレン性不飽和単量体；前記水酸基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂；エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオールなどの直鎖脂肪族ジオール類；プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパ

40

50

ンジオールなどの分岐鎖脂肪族ジオール類；1，4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサンなどの環状ジオール類などがあげられる。

【0087】

水酸基含有化合物の中でも、特に水酸基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂、または環状ジオール類が好ましい。水酸基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂は、樹脂骨格内に、より多くの水酸基を有することにより基材密着性を向上させ、また、樹脂であることにより、単量体に比べて耐電解液性を向上させる効果が期待できる。また、環状ジオール類は、骨格に環状構造を有することにより、耐電解液性を向上させる効果が期待できる。

10

【0088】

<未架橋のオキサゾリン基含有化合物>

未架橋のオキサゾリン基含有化合物としては、例えば、2'-メチレンビス（2-オキサゾリン）、2，2'-エチレンビス（2-オキサゾリン）、2，2'-エチレンビス（4-メチル-2-オキサゾリン）、2，2'-プロピレンビス（2-オキサゾリン）、2，2'-テトラメチレンビス（2-オキサゾリン）、2，2'-ヘキサメチレンビス（2-オキサゾリン）、2，2'-オクタメチレンビス（2-オキサゾリン）、2，2'-p-フェニレンビス（2-オキサゾリン）、2，2'-p-フェニレンビス（4，4'-ジメチル-2-オキサゾリン）、2，2'-p-フェニレンビス（4-メチル-2-オキサゾリン）、2，2'-p-フェニレンビス（4-フェニル-2-オキサゾリン）、2，2'-m-フェニレンビス（2-オキサゾリン）、2，2'-m-フェニレンビス（4-メチル-2-オキサゾリン）、2，2'-m-フェニレンビス（4，4'-ジメチル-2-オキサゾリン）、2，2'-m-フェニレンビス（4-フェニレンビス-2-オキサゾリン）、2，2'-o-フェニレンビス（2-オキサゾリン）、2，2'-o-フェニレンビス（4-メチル-2-オキサゾリン）、2，2'-ビス（2-オキサゾリン）、2，2'-ビス（4-メチル-2-オキサゾリン）、2，2'-ビス（4-エチル-2-オキサゾリン）、2，2'-ビス（4-フェニル-2-オキサゾリン）、さらにはオキサゾリン基含有ラジカル重合系樹脂などがあげられる。

20

【0089】

オキサゾリン基含有化合物の中でも、特に、2'-p-フェニレンビス（2-オキサゾリン）などのフェニレンビス型オキサゾリン化合物、または、オキサゾリン基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂が好ましい。フェニレンビス型オキサゾリン化合物は、骨格内にフェニル基を有することにより耐電解液性を向上させる効果がある。また、オキサゾリン基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂は、樹脂骨格内により多くのオキサゾリン基を有することにより基材密着性を向上させ、また、樹脂であることにより、単量体に比べて耐電解液性を向上させることができる。

30

【0090】

（化合物（E）の添加量、分子量）

化合物（E）は、架橋型樹脂微粒子の固形分100質量部に対して0.1～50質量部添加するのが好ましく、5～40質量部添加するのがさらに好ましい。さらに、化合物（E）は2種類以上併用することも可能である。

40

【0091】

化合物（E）の分子量は特に限定されないが、質量平均分子量が1，000～1，000，000であるのが好ましく、さらには5，000～500，000がより好ましい。なお、上記質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定したポリスチレン換算の値である。

【0092】

<水性液状媒体>

本発明に使用する水性液状媒体としては、水を使用することが好ましいが、必要に応じ

50

て、例えば、導電性基材への塗工性向上のために、水と相溶する液状媒体を使用しても良い。

水と相溶する液状媒体としては、アルコール類、グリコール類、セロソルブ類、アミノアルコール類、アミン類、ケトン類、カルボン酸アミド類、リン酸アミド類、スルホキシド類、カルボン酸エステル類、リン酸エステル類、エーテル類、ニトリル類等が挙げられ、水と相溶する範囲で使用しても良い。

【0093】

更に、合材インキには、分散剤、増粘剤、成膜助剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、pH調整剤などを必要に応じて配合できる。特に、水性樹脂微粒子だけでは合材インキの粘性や分散安定性を得ることが難しい場合があるため、増粘剤や分散剤を含有することが好ましい。

10

【0094】

分散剤や増粘剤には、水溶性を示す樹脂が好ましく、特に限定されるものではないが、例えば、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアリルアミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、カルボキシメチルセルロース等の多糖類の樹脂を含む高分子化合物が挙げられる。また、水溶性であれば、これらの樹脂の変性物、混合物、又は共重合体でも良い。これらは、1種または複数を組み合わせて使用することも出来る。

20

【0095】

< 酵素センサー用電極形成用組成物の調製方法 >

電極形成用組成物（合材インキ）の調製方法に特に制限は無い。調製は、各成分を同時に分散しても良いし、導電材及び/または酸素還元酵素を水性液状媒体中に分散後、水性樹脂微粒子を添加してもよく、使用する導電材及び/または酸化還元酵素、水性樹脂微粒子、水性液状媒体により最適化することができる。また、先に導電材、水性樹脂微粒子、水性液状媒体からなる組成物で電極を形成した後、酵素を担持してもよい。

【0096】

例えば、本発明の合材インキの固形分100質量部に対して、導電材及び/または酸素還元触媒が5～99質量部、好ましくは10～95質量部、水性樹脂微粒子が0.01～80質量部、好ましくは0.02～60質量部である。

30

【0097】

< 分散機・混合機 >

酵素センサー用合材インキを得る際に用いられる装置としては、顔料分散等に通常用いられている分散機、混合機が使用できる。

【0098】

例えば、ディスパー、ホモミキサー、若しくはプラネタリーミキサー等のミキサー類；エム・テクニク社製「クレアミックス」、若しくはPRIMIX社「フィルミックス」等のホモジナイザー類；ペイントコンディショナー（レッドデビル社製）、ボールミル、サンドミル（シンマルエンタープライゼス社製「ダイノミル」等）、アトライター、パールミル（アイリッヒ社製「DCPミル」等）、若しくはコボールミル等のメディア型分散機；湿式ジェットミル（ジーナス社製「ジーナスPY」、スギノマシン社製「スターバースト」、ナノマイザー社製「ナノマイザー」等）、エム・テクニク社製「クレアSS-5」、若しくは奈良機械社製「MICROS」等のメディアレス分散機；または、その他ロールミル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0099】

< 電極・基材 >

酵素センサーは、基材上に電極を形成する。酵素センサーに用いる基材としては特に限定は無いが、導電性基材や非導電性基材が挙げられる。導電性基材としては、カーボンペーパーやカーボンクロス等導電性の炭素材料からなる導電層や金属箔、金属メッシュ等が挙げられる。また、非導電性基材としては紙類、布類、樹脂フィルム等が挙げられ、更に

50

その表面に導電性炭素組成物やポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子を印刷・塗布、乾燥したものや金属等の導電材をスパッタリングしたもの、更にそれらを併用したものをを用いてもよい。また、前記組成物の印刷および塗布方法としては、特に限定されるものではなく、一般的な方法を適用できる。

【0100】

< 酵素センサー >

本発明の酵素センサーは、電極として、少なくとも作用極及び対極から構成され、さらに参照極を備えていてもよい。また、必要に応じて血液などの試料を電極へ導入するスペーサーやカバー等を設けてもよい。

酵素センサーに用いる複数の電極は、異なる非導電性基材上に導電層をそれぞれ形成することで作製する場合や、同一の非導電性基材上にそれぞれの電極について導電層を形成する場合や、同一の非導電性基材上に導電層を設置した後に非導電部位を形成することで電極を作製してもよい。また予め、非導電性基材に金属スパッタなどで金属層を形成した上に、各電極の導電層を形成して電極を作製してもよい。参照極を設置する場合は、例えば導電層の上部へ更に銀や塩化銀などを積層することによって作製される。各電極のリード部は、金属スパッタなどで金属層を形成する方法、導電層を延長して用いる方法、延長した導電層の上部や下部に金属スパッタなどで金属層を更に形成する方法等、が例示できる。また、作用極、対極、参照極のいずれの電極においても、前記の方法にて作製してもよい。

10

【0101】

酸化還元酵素やメディエーターを設置する方法としては、これらの電極上部、あるいは作用極の上部及び/または内部に、酸化還元酵素や必要に応じてメディエーターを含ませる方法や、酸化還元酵素や必要に応じてメディエーターを加えた混合物層を形成させる方法、予め前記合材インキ中に分散させて塗工・印刷の後、乾燥して電極中に設置する方法、等が挙げられる。酸化還元酵素やメディエーターを含む混合物層を形成する場合、親水性化合物および/または親水性樹脂を混合してもよい。

20

【0102】

酵素センサーは、前記の通り血液等の生体試料や食品等に含まれる特定成分を、酵素の基質特異性により選択的に酸化あるいは還元し、その電流値等から定性あるいは定量するものである。酵素センサーの用途としては、例えば、各種有機物を対象とした有機物センサー、血液や汗、尿、便、涙、唾液、呼気などの生体試料中の有機物や体液を対象とした生体センサー、水分を対象にした水分センサー、果物や食品中の糖等を対象にした食品用センサー、IoTセンサー、大気や河川、土壌など環境中の有機物を対象にした環境センサー、動物や昆虫、植物を対象にした動植物センサー等が挙げられる。生体センサーとしては、例えば、血液中の糖をセンシングする血糖値センサーや、尿中の糖をセンシングする尿糖値センサー、汗中の乳酸値をセンシングする疲労度センサーや熱中症センサー、汗や尿中の水分をセンシングする発汗センサーや排尿センサー等が挙げられる。また、生体向けのウェアラブルセンサーとしての用途として例えば、おむつ内にセンサーを仕込んだ排尿センサーや尿糖値センサー、経皮貼付型の発汗、熱中症センサーなどが挙げられる。

30

【0103】

< イオン伝導体 >

本発明の酵素センサーは、イオン伝導体として電極の間でイオンの伝導を行うものを用いてもよい。イオン伝導体の形態はイオン伝導性を有するものであれば特に限定されるものではない。イオン伝導体としては液体に溶ける電解質や固体のポリマー電解質などを使用しても良い。

40

【実施例】

【0104】

以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、以下の実施例は本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。尚、特に断らない限り、実施例および比較例における「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を表す。

50

【 0 1 0 5 】

< 水性樹脂微粒子分散体の調製 >

[合成例 1]

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イオン交換水 40 部と界面活性剤としてアデカリアソープ SR - 10 (株式会社 ADEKA 製) 0.2 部とを仕込み、別途、メチルメタクリレート 49 部、ブチルアクリレート 50 部、アクリル酸 0.5 部、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 0.5 部、イオン交換水 53 部および界面活性剤としてアデカリアソープ SR - 10 (株式会社 ADEKA 製) 1.8 部をあらかじめ混合しておいたプレエマルジョンのうちの 1% をさらに加えた。内温を 70 に昇温し十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの 5% 水溶液 10 部の 10% を添加し重合を開始した。反応系内を 70 で 5 分間保持した後、内温を 70 に保ちながらプレエマルジョンの残り と 過硫酸カリウムの 5% 水溶液の残りを 3 時間かけて滴下し、さらに 2 時間攪拌を継続した。固形分測定にて転化率が 98% 超えたことを確認後、温度を 30 まで冷却した。25% アンモニア水を添加して、pH を 8.5 とし、さらにイオン交換水で固形分を 40% に調整して水性樹脂微粒子分散体を得た。なお、固形分は、150 20 分焼き付け残分により求めた。

10

【 0 1 0 6 】

< 化合物 (E) の製造 [エポキシ基含有化合物の製造] >

[製造例 1]

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器にイソプロピルアルコール 20 部、水 20 部を仕込み、別途、メチルメタクリレート 40 部、メチルアクリレート 40 部、グリシジルメタクリレート 20 部を滴下槽 1 に、また、過硫酸カリウム 2 部をイソプロピルアルコール 30 部および水 30 部に溶解させて滴下槽 2 に仕込んだ。内温を 80 に昇温し十分に窒素置換した後、滴下槽 1、2 を 2 時間かけて滴下し、重合を行った。滴下終了後、内温を 80 に保ったまま 1 時間攪拌を続け、固形分測定にて転化率が 98% 超えたことを確認後、温度を 30 まで冷却し、固形分 40% のエポキシ基含有化合物 (メチルメタクリレート / メチルアクリレート / グリシジルメタクリレート 共重合体) 溶液を得た。なお、固形分は、150 20 分焼き付け残分により求めた。

20

【 0 1 0 7 】

< 化合物 (E) の製造 [アミド基含有化合物の製造] >

[製造例 2]

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、水 90 部を仕込み、別途、アクリルアミド 20 部を滴下槽 1 に、また、過硫酸カリウム 2 部を水 90 部に溶解させて滴下槽 2 に仕込んだ。内温を 80 に昇温し十分に窒素置換した後、滴下槽 1、2 を 2 時間かけて滴下し、重合を行った。滴下終了後、内温を 80 に保ったまま 1 時間攪拌を続け、固形分測定にて転化率が 98% 超えたことを確認後、温度を 30 まで冷却し、固形分 40% のアミド基含有化合物 (ポリアクリルアミド) 溶液を得た。なお、固形分は、150 20 分焼き付け残分により求めた。

30

【 0 1 0 8 】

[製造例 3]

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、水 40 部を仕込み、別途、2 - エチルヘキシルアクリレート 40 部、スチレン 40 部、ジメチルアクリルアミド 20 部を滴下槽 1 に、また、過硫酸カリウム 2 部を水 60 部に溶解させて滴下槽 2 に仕込んだ。内温を 80 に昇温し十分に窒素置換した後、滴下槽 1、2 を 2 時間かけて滴下し、重合を行った。滴下終了後、内温を 80 に保ったまま 1 時間攪拌を続け、固形分測定にて転化率が 98% 超えたことを確認後、温度を 30 まで冷却し、固形分 40% のアミド基含有化合物 (2 - エチルヘキシルアクリレート / スチレン / ジメチルアクリルアミド 共重合体) 溶液を得た。なお、固形分は、150 20 分焼き付け残分により求めた。

40

【 0 1 0 9 】

< 化合物 (E) の製造 [水酸基含有化合物の製造] >

50

[製造例 4]

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イソプロピルアルコール 20 部、水 20 部を仕込み、別途、メチルメタクリレート 40 部、ブチルアクリレート 40 部、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 20 部を滴下槽 1 に、また、過硫酸カリウム 2 部をイソプロピルアルコール 30 部および水 30 部に溶解させて滴下槽 2 に仕込んだ。内温を 80 に昇温し十分に窒素置換した後、滴下槽 1、2 を 2 時間かけて滴下し、重合した。滴下終了後、内温を 80 に保ったまま 1 時間攪拌を続け、固形分測定にて転化率が 98 % 超えたことを確認後、温度を 30 まで冷却し、固形分 40 % の水酸基含有化合物（メチルメタクリレート / ブチルアクリレート / 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体）溶液を得た。なお、固形分は、150 20 分焼き付け残分により求めた。

10

【 0 1 1 0 】

[合成例 2 ~ 1 6]

表 1 に示す配合組成で、合成例 1 と同様の方法で合成し、合成例 2 ~ 6 の水性樹脂微粒子分散体を得た。また、水性樹脂微粒子分散体の固形分 100 質量部に対して、表 2 に示す配合組成で化合物（E）を添加、合成例 7 ~ 12 の水性樹脂微粒子分散体を得た。更に、表 3 に示す配合組成で、合成例 1 と同様の方法で合成例 13 ~ 16 を合成した。ただし、合成例 15、16 は乳化重合時に樹脂が凝集し、目的の樹脂微粒子を得ることができなかった。

【 0 1 1 1 】

【表 2】

合成例	水性樹脂微粒子分散体		化合物(E)				
	合成例番号	(質量部)	未架橋のエポキシ含有化合物		未架橋のアミド含有化合物	未架橋の水酸基含有化合物	未架橋のオキサソリン基含有化合物
			エポキシ樹脂 (質量部)	製造例1で得られた化合物 (質量部)			
合成例7	1	100	15				
合成例8	4	100		30		5	
合成例9	2	100			15		
合成例10	5	100					
合成例11	3	100	15		26		
合成例12	6	100			5	25	5

【 0 1 1 3 】

10

20

30

40

【表 3】

表3

合成例	単量体 (c1)		単量体 (c2)						界面活性剤 (質量部)	重合開始剤 (質量部)	
	単量体 (c1) (質量部)	単量体 (c2) (質量部)	単量体 (c4) (質量部)	単量体 (c5) (質量部)	単量体 (c6) (質量部)	単量体 (c7)					
						単量体 (c8) (質量部)	単量体 (c9) (質量部)	その他 (質量部)			
	3-メタクリロ キシプロピルト リメトキシシラ ン	アクリルメタクリ レート	グリンジルメタ クリレート	アクリルアミド	ヒドロキシエチ ルメタクリレー ト	2-エチルエキ シルアクリレー ト	ステレン	アクリル酸	メチルメタクリ レート	アチカリアソー フSR-10	5%過硫酸 カリウム水 溶液
合成例13						45	50		5	2	10
合成例14				5		42	50	1	2	2	10
合成例15		10			2	40	45	1	2	2	10
合成例16	0.5		30			30	35	1	3.5	2	10

【 0 1 1 4 】

[実施例 1]

10

20

30

40

50

導電材としてファーンブラックVULCAN（登録商標）XC72（CABOT社製）4.8部、水性液状媒体として水48.2部、更に分散材としてポリビニルピロリドン水溶液2部（固形分20%）、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース水溶液40部（固形分2%）をミキサーに入れて混合し、更にサンドミルに入れて分散した。その後、合成例1に記載の水性樹脂微粒子分散体5部（固形分40%）を加えディスパーで混合し、適宜、水を加えて粘度を調整して合材インキを得た。

非導電性基材として厚さ100 μ mのPET基材（ルミラー（東レ社製））上に、前記合材インキをドクターブレードを用いて塗布した後、加熱乾燥して導電層を得た。

得られた導電層を10 \times 30mmに切り出し、下部5 \times 5mm以外をテープでマスキング処理を行った。マスキング処理を行っていない5 \times 5mmの領域に、メディエーターであるフェロセンのメタノール溶液と、酵素であるグルコースオキシダーゼ水溶液をそれぞれ滴下、自然乾燥させてメディエーターと酵素を担持し酵素センサー用電極を得た。

【0115】

[実施例2～21、比較例1～3]

表4に示す導電材、酸化還元酵素、水性樹脂微粒子、水性液状媒体を用いて、実施例1と同様の方法で合材インキおよび電極を作製し、実施例2～21および比較例1～3の電極を得た。

【0116】

[実施例22、23、比較例4、5]

表5に示す導電材、酸化還元酵素、水性樹脂微粒子、水性液状媒体を用いて、実施例1と同様の方法で合材インキおよび電極を作製し、実施例22、23および比較例4、5の電極を得た。

【0117】

[実施例24]

導電材としてファーンブラックVULCAN（登録商標）XC72（CABOT社製）4.8部、水性液状媒体として水48.2部、更に分散材としてポリビニルピロリドン水溶液2部（固形分20%）増粘剤としてカルボキシメチルセルロース水溶液40部（固形分2%）をミキサーに入れて混合し、更にサンドミルに入れて分散した。その後、合成例2に記載の水性樹脂微粒子分散体5部（固形分40%）と、メディエーターとしてフェロセン0.5部、酸化還元酵素としてグルコースオキシダーゼ0.5部を加えて混合し、適宜、水を加えて粘度を調整して合材インキを得た。

非導電性基材として厚さ100 μ mのPET基材（ルミラー（東レ社製））上に、前記合材インキを塗布、その後乾燥させ酵素センサー用電極を得た。

【0118】

[実施例25～31、比較例6]

表6に示す導電材、水性樹脂微粒子、水性液状媒体を用いて、実施例24と同様の方法で合材インキおよび電極を作製し、実施例25～31および比較例6の電極を得た。

【0119】

[実施例32、33、比較例7]

表7に示す導電材、酸化還元酵素、水性樹脂微粒子、水性液状媒体を用いて、実施例24と同様の方法で合材インキおよび電極を作製し、実施例32、33および比較例7の電極を得た。

【0120】

<電極の密着性評価>

上記で作製した電極に、ナイフを用いて電極表面から基材に達する深さまでの切込みを2mm間隔で縦横それぞれ碁盤目の切り込みを入れた。この切り込みに粘着テープを貼り付けて直ちに引き剥がし、塗面の脱落の程度を目視でそれぞれ判定した。評価基準を下記に示す。結果を表4～7に示す。

: 「剥離ほぼなし（実用上問題のないレベル）」

10

20

30

40

50

：「8割程度剥離（問題はあるが使用可能レベル）」

：「半分程度剥離」

×：「ほとんどの部分で剥離」

【0121】

<電気化学評価>

前記で作製した酵素センサー電極を作用極、対極（白金コイル電極）、参照電極（Ag / AgCl電極）、電解液として0.1Mリン酸緩衝液（pH7.0）を入れ、反応基質（センシング対象物）としてD-グルコースを20mMとなるように添加し、0.5V（vs Ag / AgCl）の電位を印加して10秒後の電流値を測定した。電流値の評価は、表4～7に示す通り比較例1、あるいは比較例4、比較例6、比較例7の電流値に対する各実施例における電流値の百分率（%）で比較した。酵素センサー用電極で測定される電流値が大きい程、センシング対象物質を検出しやすいため感度が高いと言える。

10

【0122】

実施例1～14および実施例19～21は、比較例1および3より同等以上の密着性と電流値を示した。同様に、実施例24～26および実施例30、31は、比較例6より同等以上の密着性と電流値を示した。更に、実施例22～23および実施例32、33は、比較例4および7より同等以上の密着性と電流値を示した。中でも水性樹脂微粒子である（メタ）アクリル系乳化重合物を用いた実施例は、密着性にも出力性能にも優れていた。更に、実施例15～18や実施例27～29より、比表面積の大きいケッチェンブラックを用いると更に電流値が向上した。一方で、比較例2の様にケッチェンブラックを用いると密着性に劣る傾向があるが、水性樹脂微粒子を用いると電流値が向上し密着性も使用可能なレベルまで改善できた。水性樹脂微粒子を用いると十分な密着性が確保できるため、電極における総樹脂量が少なく済み、更なる感度の向上やコスト低減が可能なことも示唆された。

20

【0123】

<酵素センサーを用いたセンシング>

実施例4の酵素センサー電極について、0.01M、0.05M、0.1Mのグルコースを含む0.1Mリン酸緩衝液において、0.5V（vs Ag / AgCl）の電位を印加して10秒後の電流値を測定したところ、グルコース濃度と電流値の間には相関がみられた。更に実施例23の酵素センサーについて、0.01M、0.05M、0.1Mの乳酸を含む0.1Mリン酸緩衝液において、0.5V（vs Ag / AgCl）の電位を印加して10秒後の電流値を測定し、電流値を確認したところ、乳酸濃度と電流値に相関がみられた。センシング対象物の濃度による電流値の変化を得られたため、センサーとしての用途が示唆された。

30

【0124】

【表4】

表4

実施例	導電材	酸化還元酵素	水性樹脂微粒子	水性液状媒体	密着性	電流値 (% (対比較例1))
実施例1	XC72	グルコースオキシダーゼ	合成例1	水	○△	110
実施例2	XC72	グルコースオキシダーゼ	合成例2	水	○	115
実施例3	XC72	グルコースオキシダーゼ	合成例3	水	○	110
実施例4	XC72	グルコースオキシダーゼ	合成例4	水	○	115
実施例5	XC72	グルコースオキシダーゼ	合成例5	水	○	115
実施例6	XC72	グルコースオキシダーゼ	合成例6	水	○	110
実施例7	XC72	グルコースオキシダーゼ	合成例7	水	○	110
実施例8	XC72	グルコースオキシダーゼ	合成例8	水	○	115
実施例9	XC72	グルコースオキシダーゼ	合成例9	水	○	115
実施例10	XC72	グルコースオキシダーゼ	合成例10	水	○	110
実施例11	XC72	グルコースオキシダーゼ	合成例11	水	○	110
実施例12	XC72	グルコースオキシダーゼ	合成例12	水	○	110
実施例13	XC72	グルコースオキシダーゼ	合成例13	水	○△	108
実施例14	XC72	グルコースオキシダーゼ	合成例14	水	○△	108
実施例15	EC-200L	グルコースオキシダーゼ	合成例2	水	○	130
実施例16	EC-200L	グルコースオキシダーゼ	合成例4	水	○	135
実施例17	EC-200L	グルコースオキシダーゼ	合成例5	水	○△	125
実施例18	EC-200L	グルコースオキシダーゼ	合成例10	水	○△	125
実施例19	XC72	グルコースオキシダーゼ	SR-107	水	○	108
実施例20	XC72	グルコースオキシダーゼ	MR-173	水	○△	105
実施例21	XC72	グルコースオキシダーゼ	UW-5020	水	○	108
比較例	導電材	触媒	樹脂	液状媒体	密着性	電流値 (% (対比較例1))
比較例1	XC72	グルコースオキシダーゼ	PVdF	NMP	△	100
比較例2	EC-200L	グルコースオキシダーゼ	PVdF	NMP	x	105
比較例3	XC72	グルコースオキシダーゼ	ポリアクリル酸	水	○△	105

HS-100 アセチレンブラック(デンカ社製)
 EC-300J ケッチェンブラック(ライオン社製)
 SR-107 ジェン系エマルジョン(日本エイアンドエル社製)
 MR-173 ニトリル系エマルジョン(日本エイアンドエル社製)
 UW-5020 ウレタン系エマルジョン(宇部興産社製)
 ポリアクリル酸の平均分子量250,000

【0125】

【表5】

表5

実施例	導電材	酸化還元酵素	水性樹脂微粒子	水性液状媒体	密着性	電流値 (% (対比較例4))
実施例22	XC72	乳酸オキシダーゼ	合成例2	水	○	110
実施例23	XC72	乳酸オキシダーゼ	合成例4	水	○	110
比較例	導電材	酸化還元酵素	樹脂	液状媒体	密着性	電流値 (% (対比較例4))
比較例4	XC72	乳酸オキシダーゼ	PVdF	NMP	△	100
比較例5	XC72	乳酸オキシダーゼ	ポリアクリル酸	水	○△	105

【0126】

【表6】

表6

実施例	導電材	酸化還元酵素	水性樹脂微粒子	水性液状媒体	密着性	電流値 (% (対比較例6))
実施例24	XC72	グルコースオキシダーゼ	合成例2	水	○	105
実施例25	XC72	グルコースオキシダーゼ	合成例4	水	○	110
実施例26	XC72	グルコースオキシダーゼ	合成例9	水	○	105
実施例27	EC-200L	グルコースオキシダーゼ	合成例2	水	○△	125
実施例28	EC-200L	グルコースオキシダーゼ	合成例4	水	○	125
実施例29	EC-200L	グルコースオキシダーゼ	合成例10	水	○△	120
実施例30	XC72	グルコースオキシダーゼ	SR-116	水	○	105
実施例31	XC72	グルコースオキシダーゼ	UW-5502	水	○	105
比較例	導電材	酸化還元酵素	樹脂	液状媒体	密着性	電流値 (% (対比較例6))
比較例6	XC72	グルコースオキシダーゼ	ポリアクリル酸	水	○△	100

HS-100 アセチレンブラック(デンカ社製)
 EC-300J ケッチェンブラック(ライオン社製)
 SR-116 ジェン系エマルジョン(日本エイアンドエル社製)
 UW-5502 ウレタン系エマルジョン(宇部興産社製)
 ポリアクリル酸の平均分子量250,000

【0127】

【表 7】

表7

実施例	導電材	酸化還元酵素	水性樹脂微粒子	水性液状媒体	密着性	出力特性 (% (対比較例7))
実施例32	XC72	乳酸オキシダーゼ	合成例2	水	○	110
実施例33	XC72	乳酸オキシダーゼ	合成例4	水	○	110
比較例	導電材	酸化還元酵素	樹脂	液状媒体	密着性	出力特性 (% (対比較例7))
比較例7	XC72	乳酸オキシダーゼ	ポリアクリル酸	水	○△	100