

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：P6132951

A6>B 7/00 (2006.01)

※ 申請日期：P6.P.4

※IPC 分類：G01N 7/18 (2006.01)

G01N 7/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具有薄膜指示器之有機氣體吸收性保護裝置

ORGANIC VAPOR SORBENT PROTECTIVE DEVICE WITH THIN-FILM INDICATOR

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商3M新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

羅伯特 W 史普拉格

SPRAGUE, ROBERT W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 8 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 尼爾 安東尼 瑞克
RAKOW, NEAL ANTHONY
2. 詹姆士 派翠克 瑪蘭爾斯
MATHERS, JAMES PATRICK
3. 張俊穎
ZHANG, JUN-YING
4. 朵拉 瑪莉 鮑露西
PAOLUCCI, DORA MARIE
5. 瑞查德 捷克奎斯 波瑞爾
POIRIER, RICHARD JACQUES
6. 摩西斯 馬卡拉 大衛
DAVID, MOSES MEKALA
7. 約翰 艾德維 崔德
TREND, JOHN EDWIN
8. 麥克 S 維恩德蘭
WENDLAND, MICHAEL S.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 英國 U.K.
4. 美國 U.S.A.
5. 美國 U.S.A.
6. 美國 U.S.A.
7. 美國 U.S.A.
8. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年09月11日；11/530,614

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於有機氣體吸收性保護裝置。

【先前技術】

已建議各種化學、光學或電子指示器用於警告拋棄式個人呼吸器、動力空氣純化呼吸器、防護服及其他保護裝置之使用者關於不需物質之存在。舉例而言，服務壽命結束指示器("ESLI")可警告此一裝置中之過濾器元件可接近飽和或不可有效抵抗特定物質。關於個人保護或呼吸保護(及在一些情況下一般關於感應器或指示器或尤其關於ESLI)之專利及申請案包括美國專利第1,537,519號(Yablick)、第3,966,440號(Roberts)、第4,146,887號(Magnante)、第4,154,586號(Jones等人)、第4,155,358號(McAllister等人)、第4,326,514號(Eian)、第4,421,719號(Burleigh)、第4,530,706號(Jones)、第4,597,942號(Meathrel)、第4,684,380號(Leichnitz)、第4,847,594號(Stetter)、第5,297,544號(May等人)、第5,323,774號(Fehlauer)、第5,376,554號(Vo-Dinh)、第5,512,882號(Stetter等人)、第5,666,949號(Debe等人'949)、第5,659,296號(Debe等人'296)、第6,375,725 B1號(Bernard等人)、第6,497,756 B1號(Curado等人)及第6,701,864 B2號(Watson, Jr. 等人)；美國專利申請公開案第US 2004/0135684 A1號(Steinthal等人)、第US 2004/0189982 A1號(Galarneau等人)、第US 2004/0223876 A1號(Kirollos

等人)及第US 2005/0188749 A1號(Custer等人); 及PCT公開專利申請案第WO 2004/057314 A2號。

【發明內容】

關於感應器或指示器但不關於ESLI之其他專利及專利申請案包括美國專利第5,611,998號(Aussenegg等人)、第5,783,836號(Liu等人)、第6,007,904號(Schwotzer等人)、第6,130,748號(Krüger等人)及第6,248,539號(Ghadiri等人); 美國專利申請公開案第US 2004/0184948 A1號(Rakow等人); 及US法定發明註冊案第H1470號(Ewing等人)。

上述感應器或指示器之一些具有缺點，諸如需要電子儀器操作及電源，不合需要之複雜或昂貴設計，靈敏性不足或僅對一種物質或僅對少數物質具有靈敏性。此外，已揭示一些感應器或指示器可用於偵測液體或氣體，但未揭示其適用於偵測由固體吸附之程度。

在一態樣中本發明提供一種保護裝置，其包含一包括一氣體入口、氣體出口及一薄膜多層指示器之罩殼，其中：

A) 該罩殼含有可吸收自該入口流向該出口之所關注氣體之吸收性介質；

B) 該薄膜多層指示器包含：

i) 一多孔偵測層，其光學厚度在氣體存在下改變，其位於以下兩者之間，

ii) 一半反射層，其可自該罩殼外部觀測且氣體不可滲透，及

iii) 一反射層，其可滲透氣體；及

- C) 該反射層足夠接近介質以使得藉由在至少一部分介質與氣體之間在應用氣體濃度下平衡，氣體可穿過反射層進入該偵測層中且改變偵測層光學厚度，其足以造成(當透過該半反射層觀測時)指示器外觀之明顯可辨別變化。

在另一態樣中本發明提供一種製造一保護裝置之方法，該方法包含：

A) 提供一罩殼，其包括：

- i) 一含有應吸收流經該罩殼之所關注氣體之吸收性介質的空間；及
- ii) 一薄膜多層指示器，其包含：
 - a) 一多孔偵測層，其光學厚度在氣體存在下會改變，其位於以下兩者之間，
 - b) 一半反射層，其可自該罩殼外部觀測且氣體不可滲透，及
 - c) 一反射層，其可滲透氣體；

B) 將介質置放於罩殼中與反射層足夠接近以使得藉由在至少一部分介質與氣體之間在應用氣體濃度下平衡，氣體可穿過反射層進入該偵測層中且改變偵測層光學厚度，其足以造成(當透過該半反射層觀測時)指示器外觀之明顯可辨別變化；及

C) 密封該罩殼。

所揭示薄膜多層指示器可自反射層側透過且可提供自半

反射層側之可辨別色度變化。此使得當指示器與固體吸收性介質(諸如在拋棄式個人呼吸器濾筒中通常使用之多孔碳介質)接觸或接近固體吸收性介質時可偵測溶劑氣體。當介質變得與氣體平衡時，指示器可提供清晰的易於明顯辨別的指示器外觀變化(例如，色度變化)，且不需一動力光源、光學偵測器或光譜分析儀。指示器可提供以下優點，其包括：低成本、易於使用、堅固及對於多種所關注氣體之廣譜靈敏性。

自下文之詳細描述應顯而易見本發明之該等及其他態樣。然而，決不能將上述發明內容理解為對所主張標的物之限制，該標的物僅由所附申請專利範圍界定，但在執行期間其可修改。

【實施方式】

下文提出之術語經定義如下：

"所關注之氣體"意謂需要將其自周圍空氣(例如，呼吸用空氣)中移除之有機或無機氣體。

"分析物"意謂特定所關注氣體或(例如)在化學或生物化學分析中待偵測之其他組份。

當關於一物品或一偵測層使用時，"光學回應性"意謂當存在分析物時該物品或偵測層顯示可偵測光學性質之回應變化，諸如光學厚度(即物理厚度或折射率)、反射率、相移、偏振、雙折射或光透射率之變化。

"罩殼"意謂一濾筒、膠囊、袋、安全殼、殼或其他結構，其中可安置吸收性介質，需要時可經密封以儲存或運

輸，隨後需要時可開啟以安裝及使用，且其後用於吸收所關注氣體。

當關於一層使用時，"反射性"意謂該層反射可見光。

"半反射層"意謂一第一反射層，其關於一第二反射層具有比該第二反射層更低之反射率及更大之光透射率，且其可(例如)與第二反射層間隔使用以提供干擾色。

當關於其之一側與多孔偵測層流體相通之反射層使用時，"氣體可滲透"意謂若該反射層之另一側暴露於含有以每分鐘20公升之速率流動15分鐘之1000 ppm苯乙烯單體氣體之空氣流，則足夠苯乙烯單體將穿過反射層以使得在偵測層中發生光學回應變化。

當關於一材料使用時，"多孔"意謂該材料含有遍及其容積之孔(其可為(例如)開口、空隙空間或其他通道)之連接網路。

當關於一孔使用時，"尺寸"意謂具有圓形橫截面之孔之孔徑，或可橫貫具有非圓形橫截面之孔構建之最長橫截面弦之長度。

當關於一材料使用時，"微孔"意謂該材料為多孔的，其具有約0.3奈米至100奈米之平均孔徑。

當關於一材料之一層使用時，"連續"意謂該層為無孔的且不可滲透氣體。

當關於一材料之一層使用時，"半連續"意謂該層為多孔且可滲透氣體。

當關於一材料之一層使用時，"不連續"意謂該層在其間

具有空間之給定平面內具有至少兩個獨立且不同之該材料之島，或在其間具有材料之給定平面內具有至少兩個獨立且不同之空間(湖)，且該層可滲透氣體。

所揭示裝置可用於偵測多種所關注氣體。代表性所關注氣體包括水蒸氣、氣體及揮發性有機化學化合物。代表性有機化學化合物包括經取代或未經取代之碳化合物，其包括烷烴、環烷烴、芳族化合物、醇、醚、酯、酮、鹵烴、胺、有機酸、氰酸酯、硝酸酯及腈，例如正辛烷、環己烷、甲基乙基酮、丙酮、乙酸乙酯、二硫化碳、四氯化碳、苯、苯乙烯、甲苯、二甲苯、甲基氯仿、四氫呋喃、甲醇、乙醇、異丙醇、正丁醇、第三丁醇、2-乙氧基乙醇、乙酸、2-氨基吡啶、乙二醇單甲醚、甲苯-2,4-二異氰酸酯、硝基甲烷及乙腈。

參看圖1，一個人呼吸器1包括一面罩2，其上安裝一對可更換空氣純化呼吸器濾筒3。該等濾筒3各充當圖1中未展示之吸收性物質(例如，活性碳)之罩殼。各濾筒3之前蓋4包括充當氣體入口之複數個開口5，其容許來自外部環境之周圍空氣流入濾筒3中，穿過吸收性物質且因此流經充當濾筒3之氣體出口及面罩2之入口的通道(在圖1中未標記)。各濾筒3中之側壁6包括一透明觀測口7，面罩2之佩帶者透過其可看到薄膜多層指示器8。各指示器8可包裹在濾筒3中一或多個彎曲區域周圍以提供自多個觀測角改良之可視性且容許濾筒3安裝於呼吸器1之任一側上。指示器8具光學回應性，當吸收性物質在暴露條件下變得由氣體

平衡時，其經歷明顯可辨別色度變化，因此輔助佩帶者識別是更換濾筒3的時候了。呼出空氣經過呼出閥9離開呼吸器1。指示器可用於多種呼吸保護裝置中。舉例而言，指示器亦可用於單一濾筒呼吸器或一動力空氣純化呼吸器中。

圖2為呼吸器濾筒3之側視圖(部分為截面)。必要時可使用(例如)一可移除蓋(在圖1及圖2中未展示)密封該等開口5直至使用，該可移除蓋可在使用前移除。吸收性物質21之床吸收或吸附自開口5穿過出口23之所關注氣體。安裝於柱27上之單向吸入閥25防止呼出空氣進入濾筒3中。一或多個螺紋或較佳卡口連接器29可用於可移除地連接濾筒3與遮罩2。側壁6包括一薄膜多層指示器8之上之透明觀測口7。口7容許周圍光線穿過指示器8中與觀測口7相鄰定位之半反射層(圖2中未標記)進入指示器8中。必要時，一可移除或可更換屏蔽物或其他蓋(圖2中未展示)可視情況用於保護口7以免於油漆或泡沫過噴、粉塵或其他模糊。進入口7及指示器8之周圍光線係藉由指示器8中與吸收性物質21相鄰定位之可滲透氣體之反射層(圖2中未標記)經觀測口7返回。當指示器8外觀之明顯可辨別變化(例如，顏色變化，諸如自綠色變為紅色；顏色出現或消失，諸如自白色或黑色變為彩色或自彩色變為白色或黑色，或自白色變為黑色或自黑色變為白色)指示在指示器8下方之吸收性物質21已在曝露條件下由氣體變得平衡時，應將濾筒3移除且以新鮮濾筒3替代。藉由組態指示器8以使得其覆蓋氣體流

動路徑之全長，外觀變化(例如顏色變化)"面"應隨著氣體流經吸收性物質21且穿過指示器8而發展。發展之外觀變化面應指示濾筒3之剩餘服務壽命(如同一棒規或燃料錶)，而非僅指示服務壽命結束，尤其適當時應慎重設計濾筒3以使得其剩餘壽命與經過指示器8之空間氣體面滲透線性成正比。或者，指示器8應僅向流動路徑末端安置以僅在所需剩餘服務壽命百分比下提供警告。指示器8或觀測口7(必要時)可包括一圖案或參照顏色以輔助指示器8外觀變化之視覺識別。如上所述，應在周圍照明下可見監控指示器8之外觀變化。或者，指示器8應使用一外部光源(諸如一發光二極體(LED))照明且使用一安裝於濾筒3之周邊上以提供光電子信號之光偵測器來評估。無論在周圍光線下或藉由使用一外部光源及光偵測器進行觀測，(必要時)可以多種方式增加化學偵測之寬度。舉例而言，可使用小陣列之穿過氣體流動路徑之指示器。各指示器可含有不同多孔偵測層材料(例如，一二氧化矽偵測層、一藉由電漿活化之化學汽相沈積("PCVD")塗覆之偵測層及一由具有固有微孔性("PIM")之聚合物製造之偵測層，所有均論述於下文)。此外，一系列指示器可含有使用一系列不同化學處理法處理之相同偵測層材料(例如，二氧化矽)以提供一定範圍之吸附性質。多孔二氧化矽可(例如)經各種烷基矽烷處理以賦予該等孔更強疏水特性。

圖3展示一部分為橫截面之拋棄式個人呼吸器30。裝置30可為(例如)一如美國專利第6,234,171 B1號(Springett等

人)中所示之拋棄式遮罩，其經更改以包括一薄膜ESLI。裝置30具有一大致杯形之殼或呼吸器體31，其由一外覆蓋網32、吸收性粒子33及內覆蓋網34製成。熔接邊緣35將該等層固持在一起且提供一面密封區域以減少穿過裝置30邊緣之洩漏。進一步藉由諸如鋁之金屬之柔韌極軟金屬鼻帶36來減少洩漏。裝置30包括一透明觀測口37及鄰近吸收性粒子33之薄膜多層指示器38。裝置30亦包括藉由襯片40緊固於裝置30上之可調節頭及頸帶39，及呼出閥41。熟習此項技術者應熟知關於此呼吸器之結構之其他細節。

圖4展示與透明基板43及吸收性介質48相鄰之薄膜多層指示器42之示意圖。指示器42包括半反射層44、多孔偵測層45及可滲透氣體之反射層46。在至少一部分介質48與所關注氣體之間在應用氣體濃度下平衡出現時或稍後，氣體可穿過孔47進入偵測層45中。偵測層45係由適合材料製成或經製備具有適合結構以使得在暴露於所關注氣體中時該層之光學厚度改變(例如，增大)。所得光學厚度改變致使指示器42產生明顯可察覺之外觀變化。該變化可藉由自外部(即透過基板43)看指示器42來觀測。由光線49a表示之周圍光線之一部分穿過基板43，由半反射層44反射為光線49b，回穿過基板43，且隨後經過基板43外部。另一部分周圍光線49a穿過基板43、半反射層44及偵測層45且由半反射層46反射為光線49c。光線49c回穿過偵測層45、半反射層44及基板43，且隨後經過基板43外部。若對於偵測層45已選定適當初始或改變厚度，且假定層44及46足夠平

坦，則在指示器 42 及如光線 49b 及 49c 之光線內應產生或破壞干擾色，且當透過半反射層 44 觀測時應顯而易見指示器 42 外觀之明顯可辨別變化。因此不需外部設備(諸如動力光源、光學偵測器或光譜分析)來評估指示器 42 之狀況，但必要時可使用此外部設備。

該等所揭示裝置可使用多種吸收性介質。該吸收性介質應能夠吸收預期在意欲使用條件下存在之所關注氣體。希望吸收性介質足夠多孔以容許空氣或其他氣體易於在其間流動，且可為細粉狀固體(例如，粉末、珠粒、薄片、顆粒或積聚物)或多孔固體(例如，開孔發泡體)之形式。較佳吸收性介質材料包括活性碳；可藉由吸附移除所關注氣體之氧化鋁及其他金屬氧化物；經諸如乙酸之酸性溶液或諸如氫氧化鈉水溶液之鹼性溶液處理之黏土及其他礦物；分子篩及其他沸石；其他無機吸收劑，諸如二氧化矽；及有機吸收劑，其包括高度交聯系統，諸如被稱作 "Styrosorbs" 之高度交聯聚苯乙烯聚合物(例如如 V. A. Davankov 及 P. Tsyurupa, *Pure and Appl. Chem.*, 第 61 卷，第 1881-89 頁(1989)及 L. D. Belyakova, T. I. Schevchenko, V. A. Davankov 及 M.P. Tsyurupa, *Adv. in Colloid and Interface Sci.* 第 25 卷，第 249-66 頁(1986)中所述)。活性碳及氧化鋁為尤其較佳吸收性介質。可使用吸收性介質之混合物(例如)來吸收所關注氣體之混合物。若呈細粉狀形式，則吸收性粒子尺寸可極大改變且通常應部分基於意欲服務條件來選定。作為一般指導，細粉狀吸收性介質粒子

之尺寸可在約4微米至約3000微米平均直徑(例如，約30微米至約1500微米平均直徑)之範圍內改變。亦可使用具有不同尺寸範圍之吸收性介質粒子之混合物，(例如，在吸收性介質粒子之雙峰混合物或在上游層中使用較大吸收性粒子及在下游層中使用較小吸收性粒子之多層排列中)。亦可使用諸如美國專利第3,971,373號(Braun等人)、第4,208,194號(Nelson)及第4,948,639號(Brooker等人)及美國專利申請公開案第US 2006/0096911 A1號(Brey等人)中所述之與適合黏合劑(例如，結合碳)組合或捕獲於適合載體上或其中之吸收性介質。

指示器可為剛性或可撓性。希望可撓性指示器可充分彎曲而不斷裂，以使得其可使用一或多個輥加工步驟來製造，且需要時可在使用時完全，例如，環繞如圖1中所示之吸收性介質罩殼之角。指示器可使用多種技術(包括薄膜或塊狀黏著劑、機械插入物、熱結合、超音波熔接及其組合)與一過濾器罩殼或其他支撐物連接。

基板為可選的，但存在時其可由能夠向薄膜指示器提供適合透明載體之多種材料製成。基板可為剛性(例如，玻璃)或可撓性(例如，可於一或多個輥加工步驟中處理之塑膠薄膜)。若由諸如適合透明塑膠之可撓性材料製成，則希望基板具有足夠低氣體滲透性以使得所關注氣體不應穿過半反射層傳輸進入或離開偵測層。若省略基板，則半反射層應充分不可滲透以阻止或防止該氣體傳輸。必要時可將多孔基板置放於反射層與吸收性介質之間。舉例而言，

應容許所關注氣體自吸收性介質穿過可滲透性基板及反射層且自此進入偵測層中。

各半反射層及反射層可由提供漫射或較佳鏡面光反射之多種材料製成且當適當分離隔開時其可共同提供可易於明顯察覺之指示器外觀變化。適合半反射層及反射層材料包括金屬，諸如鋁、鉻、金、鎳、矽、銀、鈮、鉑、鈦及含有該等金屬之合金；金屬氧化物，諸如氧化鉻、氧化鈦及氧化鋁；及多層光學薄膜(包括雙折射多層光學薄膜)，其係如美國專利第5,699,188號(Gilbert等人)、第5,882,774號(Jonza等人)及第6,049,419號(Wheatley等人)及PCT公開申請案第WO 97/01778號(Ouderkirk等人)中所述。半反射層及反射層可相同或不同。可使用如標題為PERMEABLE NANOPARTICLE REFLECTOR之同在申請中之美國專利申請案第11/530,619號中所述的金屬奈米粒子塗層(例如，金屬奈米粒子墨水)來形成反射層。

半反射層比反射層之反射性更小且透射一些入射光。半反射層可(例如)具有約2 nm至約50 nm之物理厚度、在500 nm下約20%至約80%之光透射率，及在500 nm下約80%至約20%之反射率。半反射層自身可不滲透氣體(且需要時為連續的)且視情況塗覆於一適合基板上或另外與一適合基板相鄰。半反射層亦可滲透氣體(且若如此可(例如)為不連續或半連續)且塗覆於或者鄰近於一適合不可滲透氣體之基板。希望與偵測層相鄰之半反射層之面為平坦的，在約

± 10 nm 內。

反射層可(例如)具有約 1 nm 至約 500 nm 之物理厚度、在 500 nm 下約 0% 至約 80% 之光透射率，及在 500 nm 下約 100% 至約 20% 之反射率。反射層較佳為多孔、圖案化、不連續、半連續或者充分可滲透，以使得氣體可自吸收性介質穿過反射層進入偵測層中。可經由適合沈積技術或經由適當沈積後加工(諸如選擇性蝕刻、反應性離子蝕刻或圖案化雷射切除)來獲致所需之孔或不連續性。亦可藉由如上述同在申請中之美國專利申請案第 11/530,619 號中所述之沈積一可滲透氣體之金屬奈米粒子層以形成填充奈米粒子之可滲透氣體層來形成反射層，其中孔係由奈米粒子之間之空隙來提供。必要時可在反射層中以形狀、字母、符號或訊息之圖案來形成不連續性。在暴露於所關注氣體後，此可使可辨別圖案出現或消失。觀測者可發現辨別此圖案之對比顏色比辨別整個指示器薄膜之色度變化更容易。

偵測層混合物可為均質或異質，且可(例如)由無機組份之混合物、有機組份之混合物、或無機組份及有機組份之混合物製成。由組份混合物製成之偵測層可提供分析物之群之改良偵測。希望偵測層具有經選定之一定範圍之孔徑或表面積以提供如同吸收性介質之氣體吸收特性的氣體吸收特性。可藉由使用諸如由高分散相乳液製成之發泡體(諸如美國專利第 6,573,305 B1 號(Thunhorst 等人)中所述之彼等)之多孔材料來獲得適合孔隙率。亦可經由二氧化碳

發泡產生微孔材料(參見"Macromolecules", 2001, 第34卷, 第8792-8801頁), 或藉由聚合物摻合物之奈米相分離(參見"Science", 1999, 第283卷, 第520頁)來獲得孔隙率。一般而言, 孔徑較佳小於所需指示器染色之峰波長。(例如)具有約0.5 nm至約20 nm、0.5 nm至約10 nm, 或0.5 nm至約5 nm之平均孔徑之奈米尺寸孔為較佳的。

代表性無機偵測層材料包括多孔二氧化矽、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬氧氮化物及可形成透明且多孔之適當厚度之層以藉由光學干涉來產生顏色或色度變化的其他無機材料。舉例而言, 無機偵測層材料可為氧化矽、氮化矽、氧氮化矽、氧化鋁、氧化鈦、氮化鈦、氧氮化鈦、氧化錫、氧化鋇、沸石或其組合。歸因於其堅固性及與濕式蝕刻處理之相容性, 多孔二氧化矽為尤其需要之無機偵測層材料。

可(例如)使用溶膠-凝膠處理途徑來製備多孔二氧化矽及在有機模板存在或不存在之情況下來製備多孔二氧化矽。例示性有機模板包括界面活性劑, 例如, 陰離子型或非離子型界面活性劑, 諸如烷基三甲基銨鹽、聚(氧化乙烯-共-氧化丙烯)嵌段共聚物及一般技術者應顯而易見之其他界面活性劑或聚合物。溶膠-凝膠混合物可轉化為矽酸鹽且可移除有機模板以在二氧化矽內留下微孔網路。代表性多孔二氧化矽材料描述於Ogawa等人, *Chem. Commun.* 第1149-1150頁(1996); Kresge等人, *Nature*, 第359卷, 第710-712頁(1992); Jia等人, *Chemistry Letters*, 第33(2)

卷，第 202-203 頁 (2004)；及美國專利第 5,858,457 號 (Brinker 等人) 中。多種有機分子亦可用作有機模板。舉例而言，諸如葡萄糖及甘露糖之糖可用作有機模板以產生多孔矽酸鹽，參見 Wei 等人，*Adv. Mater.* 1998，第 10 卷，第 313 頁 (1998)。經有機取代之矽氧烷或有機-雙-矽氧烷可包括於溶膠-凝膠組合物中以使微孔疏水性更強且限制水蒸氣之吸附。亦可使用電漿化學汽相沈積來產生多孔無機偵測材料。此方法通常包括藉由自氣態前驅物形成電漿、將該電漿沈積於一基板上以形成非晶形隨機共價網路層，且隨後加熱該非晶形共價網路層以形成微孔非晶形隨機共價網路層來形成分析物偵測層。該等材料之實例描述於美國專利第 6,312,793 號 (Grill 等人) 及申請於 2005 年 12 月 21 日且標題為 PLASMA DEPOSITED MICROPOROUS ANALYTE DETECTION LAYER 之美國專利申請案序號 11/275,277 中。

代表性有機偵測層材料包括經以下種類之單體製備或可由以下種類之單體製備之聚合物、共聚物 (包括嵌段共聚物) 及其混合物，該等單體包括：疏水性丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、雙官能單體、乙烯基單體、烴單體 (烯烴)、矽烷單體、氟化單體、羥基化單體、丙烯醯胺、酞、醛官能化單體、胺或胺鹽官能化單體、酸官能化單體、環氧化物官能化單體及其混合物或組合。上述美國專利申請公開案第 US 2004/0184948 A1 號含有該等單體之詳盡清單且關於其他細節可參照其。具有固有微孔性 (PIM) 之上述聚合物

提供尤其合意之偵測層。PIM通常為形成微孔固體之非網路聚合物。歸因於其通常極高剛性且彎曲之分子結構，PIM不能有效填充空間，因此提供所揭示之微孔結構。適合PIM包括(但不限於)"Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic microporous materials," Budd等人，*Chem. Commun.*, 2004，第230-231頁中揭示之聚合物。額外PIM揭示於Budd等人，*J. Mater. Chem.*, 2005, 15，第1977-1986頁；McKeown等人，*Chem. Eur. J.* 2005, 11，第9期，2610-2620；及公開PCT申請案第WO 2005/012397 A2號(McKeown等人)中。

在有機偵測層內之一或多種聚合物可至少部分交聯。在一些實施例中可需要交聯，因為其可增加某些分析物之機械穩定性及靈敏性。可藉由將一或多種多官能單體併入偵測層中，使偵測層經受(例如)電子束或 γ 射線處理，藉由在偵測層中添加或形成配位化合物或離子性化合物，或藉由在偵測層中形成氫鍵來實現交聯。在一例示性實施例中，交聯係在成孔分子存在下進行，其隨後可自交聯系統萃取以產生多孔偵測層。適合成孔分子包括(但不限於)惰性有機分子，諸如正鏈烷烴(例如，癸烷)或芳族化合物(例如，苯或甲苯)。其他交聯聚合物包括上述高交聯苯乙烯系聚合物。

必要時，偵測層材料可經處理以改變其表面性質或吸附特性。可使用多種該等處理，例如，藉由使無機偵測層之微孔暴露於適合有機矽烷化合物中。偵測層亦可或另外經

適合黏著促進材料(例如，由鈦或另一適合金屬製成之連接層)處理以促進半反射層或反射層與偵測層之間之黏著。該等處理亦可應用於半反射層或反射層以促進對偵測層之黏著。

對於許多應用而言，希望偵測層為疏水性的。此會降低水蒸氣(或液體水)造成偵測層光學厚度改變且干擾分析物之偵測(例如，有機溶劑氣體之偵測)之機會。

偵測層可由單一層或兩個或兩個以上亞層製成。該等亞層可具有多種組態。舉例而言，其可經堆疊或並列排列。亞層亦可由經選定之不同材料製成以吸收不同所關注氣體。一層或一組亞層之一者可為不連續的或經圖案化。在曝露於分析物中後，圖案可產生或移除彩色影像、字或訊息，進而向使用者提供可易於辨別之警告。亦可藉由提供一或多個對特定分析物具反應性之部分及一或多個對同一分析物不具反應性之部分來形成層或亞層圖案。亦可(例如)藉由使圖案化層足夠薄以使得光學厚度無明顯差別直至吸收分析物而將反應性物質之圖案沈積於較大非反應性亞層上。偵測層之厚度亦可(例如)如美國專利第6,010,751號(Shaw等人)中所述經圖案化。此可容許圖案消失(例如當較薄部分膨脹為與較厚部分相同之厚度時)或出現(例如，當一部分收縮至比相鄰部分更小之厚度時)。

必要時所揭示裝置可包括其他層或元件。舉例而言，負載吸收劑之複合物之多孔層(例如，諸如上述美國專利第4,208,194號中所述之安置於原纖化PTFE之基質中之活性

碳粒子的網)可置放於反射層與吸收性介質之間以均質化滲透入指示器中之氣體或另外將指示器對於吸收性介質中之狀況的反應緩和。

所揭示裝置可用於多種應用，其包括有機氣體呼吸器、動力空氣純化呼吸器(PAPR)、防護服、集合保護過濾器及熟習此項技術者應熟知之其他應用。

本發明係在以下說明性實例中進一步說明，除非另外說明，否則其中所有份數及百分比係以重量計。在下文表1中所示之縮寫係用於一些實例中：

表 1

縮寫	描述
BC	雙兒茶酚；5,5',6,6'-四羥基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙茛滿
FA	氟化芳烴；四氟對苯二腈
DMF	N,N-二甲基甲醯胺
THF	四氫呋喃

實例 1

如下製備一含有一不滲透性半反射層、一多孔二氧化矽偵測層及一氣體可滲透之反射層之多層薄膜指示器。首先使用一裝備有一AuPd(Au/Pd比為60:40，以質量計)標靶之Denton Vacuum Desk II濺鍍塗佈機濺鍍塗佈玻璃載片以提供一約5 nm厚之半反射層。在100毫托之真空下，濺鍍塗佈功率及塗佈持續時間分別為35毫安及20秒。多孔二氧化矽薄膜係經由溶膠-凝膠溶液浸漬塗佈而沈積於半反射層

上。該二氧化矽溶膠係使用兩步水解法製備。在步驟1中，將231.6份四乙氧基矽烷、195.2份無水乙醇、17.28份去離子水及0.715份0.07 N HCl組合於一容器中且攪拌，同時在60℃下加熱90分鐘以形成二氧化矽溶膠。在步驟2中，將122.97份步驟1之二氧化矽溶膠、17.50份0.07 N HCl及5.75份去離子水組合於一燒杯中且在無外部加熱下攪拌15分鐘。在50℃下加熱下另外將所得溶膠-凝膠溶液攪拌15分鐘，隨後用263.32份無水乙醇稀釋。併有乙基纖維素之塗佈溶液係藉由將25.25份步驟2之溶膠-凝膠溶液、25.00份異丙醇及1.71份ETHOCEL™ Standard 20 Premium 乙基纖維素(來自Dow Chemical Company)組合且於一有蓋容器中攪拌隔夜(16小時)以完全溶解乙基纖維素來製備。

在保持在小於30%相對濕度下以防止水分在塗佈過程期間冷凝之罩殼中使用10 cm/min之抽取速度將經AuPd塗佈之玻璃載片浸漬塗佈於塗佈溶液中。此舉將溶膠-凝膠塗料塗覆於載片之兩面上。因為塗料為透明的，所以可容許其留在兩面上，其中一面上之塗料係用於製造一多孔偵測層且另一面上之塗料留在最終觀測表面上。使經塗佈樣品在受控濕度罩殼中乾燥2分鐘。隨後使用30分鐘加熱週期(其包括11分鐘加熱時間、8分鐘在400℃下保持時間及11分鐘冷卻時間)於一帶式鍋爐中在400℃下加熱經塗佈載片。為確保有機物之完全脫水及熱解，使用13小時加熱週期(其包括2小時加熱時間至400℃、1小時在400℃下保持時間及10小時冷卻時間以降至室溫)將該載片於空氣氣氛箱式

爐中再加熱。隨後使用一在 1×10^{-5} 托之基本壓力下操作之CHA Industries Mark-50 蒸發式塗佈機及第T-2003號99.995%純真空沈積級6 mm×6 mm小球(來自Cerac, Inc.)(對於鈦層而言)及第A-2049號99.99%純真空沈積級6 mm×6 mm小球(亦來自Cerac, Inc.)(對於鋁層而言)將載片一面上之二氧化矽層塗佈一10 nm厚之Ti連接層及一100 nm厚之鋁反射層。

藉由濕式化學蝕刻之光刻方法係用於製造氣體可滲透之鋁反射層。在2500 rpm下將六甲基二矽氮烷黏著促進劑(來自J. T. Baker)旋塗於鋁層上，接著在4000 rpm下塗覆PR 1813正光阻劑(來自Shipley, LLC)之旋塗層以提供1.3微米厚之薄膜。將光阻劑在96°C下烘焙30分鐘，且隨後在14 mW/cm²之UV強度下透過載片之兩個區上之光罩使其曝露於UV光中9秒。第一區使用一具有間隔10微米間距之3微米直徑孔之規則陣列的低蝕刻光罩。第二區使用一具有間隔5微米間距之3微米孔之規則陣列的高蝕刻光罩。在光曝露後，將載片浸漬於MF319顯影劑(亦來自Shipley, LLC)中45秒且隨後在120°C下硬烘焙30分鐘。該顯影劑移除輻射孔區域中之正光阻劑以提供一如圖5a及圖5b中所示之物品50，其中52表示最終薄膜多層指示器，53表示指示器52應透過其觀測之玻璃基板，54表示Au/Pd半反射層，55表示多孔二氧化矽偵測層，56表示鋁反射層，且57表示光阻劑58中之孔。

使用藉由將500毫升濃H₃PO₄、19.4毫升濃HNO₃、96.8毫

升濃乙酸、32.2毫升 H_2O 及0.6毫升乙二醇組合製得之酸性蝕刻溶液在 32°C 下對鋁層56進行濕式蝕刻90分鐘。立即以去離子水沖洗經蝕刻薄膜。隨後使用藉由將100毫升0.1 M EDTA、8毫升濃 NH_4OH 及20毫升30% H_2O_2 組合製得之鹼性蝕刻溶液蝕刻Ti層。再次立即以去離子水沖洗經蝕刻薄膜。最終，使用1165移除劑(亦來自Shipley, LLC)將剩餘光阻劑58自鋁層56剝離以提供如圖6a及圖6b中所示之成品薄膜多層指示器60，其中66表示氣體可滲透之鋁反射層且67表示鋁層66中之孔。

實例2

使用三種不同氣體路徑來評估實例1之薄膜指示器60。第一氣體路徑展示於圖7中。含有有機氣體之空氣流72流經玻璃基板53上方之指示器60。一小片編織碳紙74靠氣體可滲透之鋁反射層66置放，其容許使空氣流72中之有機氣體到達多孔二氧化矽偵測層55之路徑。諸如來自光源77之光線76之入射光線係由半反射層54反射為第一反射光線78a及由鋁層66反射為第二反射光線78b。第二氣體路徑展示於圖8中。圖8類似於圖7，但含有有機氣體之空氣流72穿過一片靠氣體可滲透之鋁反射層66置放之玻璃棉84到達多孔二氧化矽偵測層55。第三氣體路徑展示於圖9中。圖9類似於圖7及圖8，但含有有機氣體之空氣流72穿過一片可撓性負載微孔碳之非編織網94到達多孔二氧化矽偵測層55。網94含有約 500 g/m^2 (對應於約 0.22 g/cc 之有效碳密度)之 40×140 篩目之來源於椰子殼的活性碳顆粒(來自

Pacific Activated Carbon Co.)，遍及由 IROGRAN™ PS 440-200 熱塑性聚胺基甲酸酯(來自 Huntsman International LLC)製成之彈性纖維網分散，如美國專利申請公開案第 US 2006/0096911 A1 號(Brey 等人)中所述製備。使用一白光光源、一纖維-光反射探針及一光譜儀來監控樣品光譜。圖 10 展示每一氣體路徑之波長移位對 ppm 甲苯激發之圖，其中曲線 A、B 及 C 分別對應於圖 7、圖 8 及圖 9 中所示之氣體路徑。如圖 10 中所示，所有三種氣體路徑在給定甲苯激發含量下得到類似波長移位。曲線 C 亦展示指示器 60 即使在與負載微孔碳之網吸附競爭時亦保持其效能。

必要時，薄膜指示器 60 可使用一外部光源(諸如發光二極體(LED))照明且使用一光偵測器評估。圖 11 展示藉由量測在 50 ppm(曲線 B)及 2000 ppm(曲線 C)甲苯下薄膜指示器 60 對甲苯氣體之初始回應(曲線 A)作為波長之函數而得到之所得樣品光譜。圖 12 展示藉由將圖 11 之所得樣品光譜乘以 LED 光譜之高斯(Gaussian)近似值，且計算使用適合光偵測器量測之光強度變化(以任意單位計)而獲得之模擬。應藉由整合 LED/樣品光譜來測定可由一偵測器(例如，一具有經選定光譜回應以匹配 LED 波長之 PN、PIN 或雪崩光電二極體)接收之信號。藉由對於綠 LED 經標準化為 512 計數之初始信號(圖 11 及圖 12 中之曲線 A)，在 50 ppm 甲苯中時曝露於藍 LED 之偵測信號會降低 21 個任意單位(圖 11 及圖 12 中之曲線 B)，其指示使用標準組份會獲得約 5:1 之訊雜比(S/N)。可藉由將較厚二氧化矽層併入指示器中以窄化

初始樣品光譜來進一步改良S/N比。亦可對總薄膜指示器厚度作出改變以最優化相對於LED光譜輸出之峰移位置。圖11及圖12中之曲線C在2000 ppm甲苯下展示預測回應。

在下文所示實例中，一光源及光譜儀係用於量測感應器性質之變化。然而應瞭解在周圍照明下可易於觀測所揭示指示器。

實例3

一薄膜指示器係使用固有微孔性(PIM)之聚合物作為偵測層，且使用一雷射器切除反射層及偵測層中之孔來製備。

PIM聚合物製備。PIM聚合物通常係根據Budd等人在*Advanced Materials*, 2004, 第16卷, 第5期, 第456-459頁中所報導之程序由單體BC及FA來製備。將9.0公克BC與5.28 g FA、18.0 g碳酸鉀及120毫升DMF組合且使混合物在70°C下反應24小時。將所得聚合物溶解於THF中，自甲醇中沉澱三次，且隨後在真空下在室溫下乾燥。獲得具有61,800之分子量(Mw)之黃色固體產物。

具有雷射加工孔之PIM樣品。使用一裝備有一具有60:40 Au:Pd質量比之AuPd標靶之來自Denton Vacuum的DENTON™ Vacuum Desk II濺鍍塗佈機向一玻璃載片上濺鍍塗佈一5 nm厚之Au/Pd層。在100毫托之真空下，濺鍍塗佈功率及塗佈持續時間分別為35毫安及20秒。隨後在3,000 rpm下使用經塗佈於Au/Pd層上之上述PIM聚合物於氯苯中之4%溶液將PIM聚合物旋塗於該Au/Pd層上。隨後

使用一在 1×10^{-5} 托之基本壓力下操作之來自CHA Industries之Mark-50蒸發式塗佈機及獲自Cerac Inc.之6 mm×6 mm小球形式金屬標靶將一100 nm厚鋁層沈積於PIM聚合物上。隨後使用一毫微微秒加工過程將樣品雷射切除以產生透過鋁及PIM聚合物層之圓錐孔陣列。接近鋁層之孔徑約為13微米，且接近Au/Pd層時其窄化為約5微米。雷射切除孔(經增亮以使得量測資料更易於看見)之顯微照片展示於圖13中。

為評估所得薄膜指示器與微孔碳競爭吸附有機氣體之能力，將指示器置於實例2之一小片經負載微孔碳之網上，其中氣體可滲透之鋁反射層與該網及其微孔碳接觸。經負載碳之BMF網含有40×140篩目之來源於椰子殼之活性碳顆粒(來自Pacific Activated Carbon Co.)，遍及由IROGRAN™ PS 440-200熱塑性聚胺基甲酸酯(來自Huntsman International LLC)製成之彈性纖維網分散，如美國專利申請公開案第US 2006/0096911 A1號(Brey等人)中所述製備。該纖維網具有17微米有效纖維直徑及500 g/m²碳負載量，對應於約0.22 g/cm³碳密度。當與以每分鐘32公升之速率流動之1000 ppm環己烷達到平衡時，此非編織網層中之碳每公克碳吸附約0.21 g環己烷。指示器係使用一光譜儀及光纖反射探針透過玻璃基板進行照明及觀測，而甲苯氣體穿過負載碳之層且經過指示器。如圖14中所示，若曲線A及曲線B分別表示初始信號及在50 ppm甲苯下之信號，則觀測到約27 nm(自約606 nm至約633 nm)之峰信號

波長移位。此指示PIM聚合物偵測層在置於與微孔碳之熱力學競爭中時仍保持其吸附功能。

實例 4

使用作為偵測層之固有微孔性(PIM)之聚合物、一Au/Pd半反射層及一銀奈米粒子反射層來製備一薄膜指示器。使用實例3之方法，向玻璃載片上濺鍍塗佈一5 nm厚之Au/Pd層，接著將一PIM聚合物層旋塗(在750 rpm下)於該Au/Pd層上。隨後，藉由將銀奈米粒子懸浮液塗覆於該PIM聚合物層上來製備兩個不同指示器。指示器A係使用來自Harima Corporation之NPS-J銀奈米粒子懸浮液(60%，於十四烷中)來製備。對粒子之透射電子顯微鏡(TEM)分析揭示直徑為約2 nm至10 nm之尺寸分布。將0.08 g量之所接收形式之奈米粒子懸浮液與2毫升庚烷混合，得到含有約3.3%銀之稀釋懸浮液。將該稀釋懸浮液在500 rpm下旋塗於PIM薄膜上得到一氣體可滲透之反射層，相對於一100 nm厚鋁參照層而言，其在500 nm下具有約62%之反射率。指示器B係使用來自Nippon Paint (America)Corporation之SVE 102銀奈米粒子懸浮液(30%，於乙醇中，30 nm平均粒徑子)來製備。將0.7 g量之此所接收形式之懸浮液與2毫升乙醇混合得到含有約9.1%銀之稀釋懸浮液。將該稀釋懸浮液在1000 rpm下旋塗於PIM薄膜上得到一氣體可滲透之反射層，相對於一100 nm厚鋁參照層而言，其在500 nm下具有約70%之反射率。

使用實例3之方法評估指示器以評定其與微孔碳競爭吸

附有機氣體之能力。在圖15中，曲線A及曲線B分別表示指示器A之初始信號及在50 ppm甲苯下之信號。類似地，在圖16中，曲線A及曲線B分別表示指示器B之初始信號及在50 ppm甲苯下之信號。當以50 ppm甲苯激發時，指示器A顯示約20 nm(自約564 nm至約584 nm)之峰信號波長移位。當以50 ppm甲苯激發時，指示器B顯示約17 nm(自約544 nm至約561 nm)之峰信號波長移位。當置於與微孔碳之熱力學競爭中時，指示器A與B均保持其吸附功能。

實例5

使用實例3之方法，由單體BC及FA來製備PIM聚合物。使用實例3之方法，向1 mm厚玻璃載片上濺鍍塗佈一5 nm厚之Au/Pd層，接著將一PIM聚合物層旋塗(在1500 rpm下)於該Au/Pd層上。使用實例4之方法(指示器B)，將經稀釋SVE 102銀奈米粒子懸浮液旋塗於PIM薄膜上以得到一氣體可滲透之奈米粒子反射層。當透過玻璃載片視覺觀測時，所得薄膜指示器具有綠-黃色外觀。來自Dymax Corporation之DYMEX™第OP-4-20641A號UV-純光學黏著劑係用於將指示器黏附於由透明聚碳酸酯樹脂製成之過濾筒之內側壁上，其中氣體可滲透之奈米粒子反射層面對濾筒內部。向該濾筒中填充45.7 g活性碳吸收劑。立即在指示器上方及下游在濾筒蓋中鑽若干小孔以確保在指示器/吸收劑床界面處之足夠氣體流動。使用在乾燥空氣(<3% RH)中以每分鐘64公升之速率流動之50 ppm甲苯來激發濾筒。使用一具有小於1 mm照明點直徑之光纖反射探針及一

Ocean Optics光譜儀在50%-60%之床深度處透過聚碳酸酯濾筒體來監控指示器。在甲苯激發開始後6小時與16小時之間，指示器顯示顏色逐漸紅移，總計為14 nm。考慮到指示器在濾筒中之位置，指示器回應之計時及量值與使用一定位於濾筒出口處之來自RAE Systems Inc.之MULTIRAE™ IR光離子化偵測器獲得的分別收集之濃度資料一致。指示器資料及IR光離子化偵測器資料繪製於圖17中。

將第二濾筒以相同方式裝配且由於乾燥空氣(<3% RH)中以每分鐘64公升之速率流動之500 ppm苯乙烯激發。調節一來自Digital Blue Corporation之QX5™電腦顯微鏡之角度以使得在觀測時指示器初始出現綠色，且當用苯乙烯氣體激發時使用該顯微鏡來記錄指示器之外觀。隨著激發進行，沿自濾筒入口移向其出口之顏色變化面，指示器之初始綠色變為橙色。初始綠色之RGB直方圖回到 $r=145$ 、 $g=191$ 及 $b=121$ 之平均值。在指示器藉由綠色變為橙色回應苯乙烯氣體後，直方圖值為 $r=208$ 、 $g=179$ 及 $b=127$ 。圖18展示在實驗中指示器顏色部分情形之黑白透視圖且說明氣體波陣面前進及外觀。綠色及橙色可見部分係由字母G及O識別，波陣面係由字母W識別且苯乙烯流動方向係由字母S識別。

實例6

使用實例3之方法，由單體BC及FA來製備PIM聚合物。使用一在 1×10^{-5} 托之基本壓力下操作之CHA Industries

Mark-50 蒸發儀及第 T-2003 號鈦小球 (99.995% 純度, 6×6 mm, 來自 Cerac Inc.), 用一 10 nm 厚半反射 Ti 層將清潔玻璃載片金屬化。在 1000 rpm 下將 PIM 聚合物於氯苯中之 4% 溶液旋塗於該 Ti 層上。使用實例 4 之方法 (指示器 B), 將經稀釋 SVE 102 銀奈米粒子懸浮液旋塗於 PIM 薄膜上以得到一氣體可滲透之反射層。在銀沈積後, 將薄膜樣品在 150°C 下在空氣中加熱 1 小時。當透過玻璃載片視覺觀測時, 所得薄膜指示器具有綠色外觀。DYMEX™ 第 OP-4-20641A 號 UV-純光學黏著劑係用於將指示器黏附於另一玻璃載片層上。將所得玻璃載片堆疊黏附於由透明聚碳酸酯塑膠製成之過濾筒之內側壁上。隨後, 使用如美國專利第 4,153,661 號 (Ree 等人) 及美國專利第 4,208,194 號之實例 1 中所述之方法, 藉由將聚四氟乙烯 ("PTFE") 粒子水性分散液與經精細研磨之活性碳粒子混合來形成一麵團狀物。將該麵團狀物研磨且乾燥但並不壓光以提供安置於原纖化 PTFE 之基質中之活性碳粒子的複合物網。將一層碳複合物網與玻璃載片堆疊之頂部邊緣連接且摺疊以覆蓋多孔奈米粒子反射層。隨後向剩餘過濾筒容積中填充 45.8 g 活性碳吸收劑。立即在指示器上方及下游在濾筒蓋中鑽若干小孔以確保在指示器/吸收劑床界面處之足夠氣體流動。在乾燥空氣 (<3% RH) 中以每分鐘 32 公升之流動速率用 200 ppm 苯乙烯來激發濾筒。使用周圍照明, 調節一 TRENDnet™ TV-IP201W 型無線攝影機 (來自 TRENDnet Company) 之角度以使得在觀測時指示器初始出現綠色, 且

當用苯乙烯氣體激發時使用該攝影機來記錄指示器之外觀。隨著實驗進行，指示器顏色自初始綠色變為深紅色，其中顏色改變首先出現在接近過濾筒入口處且向濾筒出口移動。當氣體流動停止後，波陣面輕微模糊，但不更接近或遠離濾筒出口移動。初始綠色之RGB直方圖回到 $r=30$ 、 $g=99$ 及 $b=51$ 之平均值。在指示器藉由綠色變為紅色回應苯乙烯氣體後，直方圖值為 $r=97$ 、 $g=56$ 及 $b=66$ 。圖19展示在實驗中指示器顏色部分情形之黑白透視圖且說明氣體波陣面前進及外觀。碳吸收劑係由字母C識別，綠色及紅色可見指示器部分係由字母G及R識別，波陣面係由字母W識別且苯乙烯流動方向係由字母S識別。該波陣面比圖18中之波陣面顯著更均一，其涉及一在指示器與吸收性介質之間不包括碳複合物網之過濾筒。

實例7

使用實例6之方法，將一10 nm厚鈦半反射層蒸發式塗佈於一清潔玻璃載片上。隨後將該經Ti塗佈之玻璃載片安裝於一平面電極上。將該電極轉而安裝於一裝備有與一Roots吹風機及一乾燥機械泵串聯之渦輪分子泵的鋁真空腔室中。將該腔室密封且抽吸至0.0005托之基本壓力。以分別為每分鐘100標準立方公分(sccm)、100 sccm及160 sccm之流動速率將四甲基矽烷、氧及丁二烯氣體之混合物引入腔室中。藉由使用一經由一AMN3000型阻抗匹配網路(來自PlasmaTherm Inc.)操作之RF50S型射頻動力供應(來自RF Power Products)向平面電極提供動力來形成電漿。

當電漿在操作中時，傳遞功率保持在75瓦(watt)且腔室壓力保持在37毫托。進行沈積14分鐘以產生一具有0.768微米厚度之電漿沈積有機薄膜。將該電漿沈積薄膜在450℃之溫度下於一真空爐中退火1小時以在鈦半反射層上得到微孔薄膜偵測層。將於甲醇中之0.0475 g量之銀NANOINK™銀奈米粒子漿料(Lot S Ag 031027W，來自Advanced Nano Products Co., Ltd, Korea)用另外2毫升甲醇稀釋以得到稀釋懸浮液，在1500 rpm下將其旋塗於薄膜偵測層上。使所得旋塗銀奈米粒子層乾燥，在薄膜偵測層上產生氣體可滲透之薄膜銀奈米粒子反射層。

為評估所得薄膜指示器與微孔碳競爭吸附有機氣體之能力，將指示器置於實例6中使用之一小片碳複合物網上，其中滲透性反射層係與該碳複合物網接觸。使用一光譜儀及光纖反射探針透過玻璃基板觀測指示器外觀以評估感應器顏色。使感應器曝露於穿過碳複合物網之甲苯、甲基乙基酮及乙基苯氣體流中。甲苯及甲基乙基酮流保持在小於5%之相對濕度下且乙基苯流保持在82%相對濕度下。結果展示於圖20中，其中曲線A、C及D分別展示甲基乙基酮、甲苯及乙基苯氣體濃度對所觀測波長移位，且其中曲線B展示未使用碳複合物網時甲苯氣體濃度對所觀測波長移位。圖20中之結果展示所揭示指示器在200 ppm氣體濃度下顯示約6 nm至16 nm之波長移位，且在2000 ppm氣體濃度下顯示約12 nm至21 nm之波長移位。曲線B及C亦展示所揭示指示器中之多孔偵測層即使在置於與微孔碳熱力學

競爭中時亦保持其吸附能力。

實例 8

使用實例 3 之方法，由單體 BC 及 FA 來製備 PIM 聚合物。使用一在 1×10^{-5} 托之基本壓力下操作之 CHA Industries Mark-50 蒸發儀及第 T-2003 號鈦小球，用一 10 nm 厚半反射 Ti 層將清潔玻璃載片金屬化。在 2000 rpm 下將 PIM 聚合物於氯苯中之 4% 溶液旋塗於該 Ti 層上。使用實例 4 之方法(指示器 B)，將經稀釋 SVE 102 銀奈米粒子懸浮液旋塗於 PIM 薄膜上且在真空下在室溫下乾燥 12 小時以得到一多層薄膜指示器，其具有一位於一鈦半反射層與一氣體可滲透之金屬奈米粒子反射層之間的 PIM 偵測層。當透過玻璃載片及半反射層進行視覺觀測時，指示器具有綠色外觀。

為評估指示器與微孔碳競爭吸附有機氣體之能力，將指示器置於實例 2 中使用之一小片負載碳之非編織網 94 上。在藉由以每分鐘 32 公升之速率流動之 1000 ppm 環己烷平衡時，層中之碳每公克碳吸附 0.21 g 環己烷。使用一光譜儀及光纖反射探針透過玻璃基板觀測指示器外觀，且在乾燥空氣(<3% RH)中且在 85% 相對濕度下進行量測。與在乾燥空氣中之結果相比，在 85% 相對濕度下指示器顯示僅 3 nm 之光譜移位，因此證實指示器通常對高濕度條件不敏感。隨後，在保持在 85% 相對濕度氣氛中時，使負載碳之非編織網曝露於 20 ppm 之苯乙烯氣體中。當將指示器置於曝露於潮濕分析物流中之與微孔碳熱力學競爭中時，指示器顯示 23 nm 光譜移位，其證實指示器保持其吸附功能。

實例 9

使用實例6之方法，將一10 nm厚鈦半反射層蒸發式塗佈於兩個清潔玻璃載片上。使用實例3之方法及單體BC及FA製備具有62,900之重均分子量(Mw)的PIM聚合物。在1000 rpm下將PIM聚合物於60/40氯苯/四氫呋喃混合物中之3.2%溶液旋塗於經塗佈玻璃載片之Ti層上。將1.0 g量之SILVERJET™ DGP 40LT-25C銀奈米粒子(43.25%，於甲醇中，來自Advanced Nano Products Co., Ltd., Korea)添加至2毫升甲醇中得到含有16.8%含固量之稀釋懸浮液。在600 rpm下將該稀釋懸浮液旋塗於每一經塗佈載片上之PIM層上。隨後將一載片風乾且識別為指示器A。將另一載片在空氣中在150℃下加熱1小時以部分燒結銀粒子且識別為指示器B。相對於一100 nm厚鋁參照層而言，指示器B在500 nm下具有約39%之反射率。

為評估兩個指示器與微孔碳競爭吸附有機氣體之能力，將每一載片之經塗佈面相對實例2中使用之一小片負載碳之網94置放，其中可滲透奈米粒子反射器係與負載碳之網接觸。使用一光譜儀及光纖反射探針透過玻璃基板及半反射層觀測指示器。使該等指示器曝露於穿過負載碳之網之50 ppm甲苯氣體流中。指示器A之光譜峰自532 nm移動至558 nm，且指示器B之光譜最小值自609 nm移動至629 nm，其證實在每一情況下當置於與微孔碳之熱力學競爭中時，指示器保持吸附功能。

上文引用之所有專利及專利申請案(包括先前技術部分

中之彼等者)係以引用的方式全部併入本文件中。若存在衝突，則以本文件為準。

本發明之眾多實施例已經描述。然而，應瞭解可在不悖離本發明之情況下進行各種修改。因此，其他實施例係在以下申請專利範圍之範疇內。

【圖式簡單說明】

圖1為一裝備有一薄膜多層服務壽命結束指示器之具有可更換吸收劑濾筒之呼吸器的透視圖；

圖2為圖1之呼吸器中使用之一填充碳的可更換濾筒之側視圖(部分為截面)；

圖3為一裝備有一薄膜多層服務壽命結束指示器之拋棄式個人呼吸裝置之透視圖(部分為截面)；

圖4為一薄膜多層指示器之示意性截面圖；

圖5a及圖5b分別為經多孔光阻劑塗覆之薄膜多層指示器前驅物之示意性側面截面圖及俯視圖；

圖6a及圖6b分別為圖5a及圖5b前驅物在鋁反射層已藉由蝕刻穿孔且移除光阻劑之後之示意性側面截面圖及俯視圖；

圖7至圖9為接近各種吸收性介質安裝之所揭示薄膜多層指示器的示意性側面截面圖；

圖10至圖12為展示各種薄膜多層指示器對甲苯激發之回應之圖；

圖13為穿透一鋁反射層及聚合物偵測層之雷射切除孔之顯微照片；

圖 14 至 圖 17 為展示其他薄膜多層指示器對甲苯激發之回應之圖；

圖 18 及 圖 19 為移動穿過薄膜多層指示器之有色波陣面之黑白透視圖；及

圖 20 為展示薄膜多層指示器對來自若干種氣體之激發之回應的圖。

【主要元件符號說明】

1	個人呼吸器/呼吸器
2	面罩
3	空氣純化呼吸器濾筒/濾筒
4	前蓋
5	開口
6	側壁
7	觀測口
8	指示器
9	呼出閥
21	吸收性物質
23	出口
25	單向吸入閥
27	柱
29	連接器
30	拋棄式個人呼吸器/裝置
31	殼或呼吸器體
32	外覆蓋網

33	吸收性粒子
34	內覆蓋網
35	熔接邊緣
36	鼻帶
37	觀測口
38	薄膜多層指示器
39	頭及頸帶
40	襯片
41	呼出閥
42	薄膜多層指示器/指示器
43	基板
44	半反射層
45	偵測層
46	反射層
47	孔
48	吸收性介質
49a	周圍光線
49b	光線
49c	光線
50	物品
52	最終薄膜多層指示器
53	玻璃基板
54	Au/Pd半反射層
55	多孔二氧化矽偵測層

56	鋁反射層/鋁層
57	孔
58	光阻劑
60	成品薄膜多層指示器
66	鋁反射層/鋁層
67	孔
72	空氣流
74	編織碳紙
76	光線
77	光源
78a	第一反射光線
78b	第二反射光線
84	玻璃棉

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種吸收性介質保護裝置，其包括一具有一氣體入口、氣體出口及一薄膜多層指示器之罩殼。該薄膜多層指示器緊鄰可吸收自該氣體入口流向該氣體出口之所關注氣體之吸收性介質。該指示器包括一多孔偵測層，其光學厚度在該氣體存在下改變，其係位於一半反射層與一可滲透該氣體之反射層之間。隨著至少一部分該介質與該氣體之間在所施加氣體濃度下達到平衡，氣體可穿過該反射層進入該偵測層中且充分改變偵測層光學厚度以導致若透過該半反射層檢視則可發現的指示器外觀的明顯可辨別變化。

六、英文發明摘要：

A sorbent media protective device includes an enclosure having a gas inlet, gas outlet and a thin-film multilayer indicator. The thin-film multilayer indicator is proximate sorbent media that can sorb a vapor of interest flowing from the gas inlet towards the gas outlet. The indicator includes a porous detection layer whose optical thickness changes in the presence of the vapor, located between a semireflective layer and a reflective layer permeable to the vapor. With equilibration at the applied vapor concentration between at least a portion of the media and the vapor, the vapor can pass through the reflective layer into the detection layer and change the detection layer optical thickness sufficiently to cause a visibly discernible change in the indicator appearance if viewed through the semireflective layer.

十、申請專利範圍：

1. 一種保護裝置，其包含一包括一氣體入口、氣體出口及一薄膜多層指示器之罩殼，其中：
 - A) 該罩殼含有可吸收自該入口流向該出口之所關注氣體的吸收性介質；
 - B) 該薄膜多層指示器包含：
 - i) 一多孔偵測層，其光學厚度在該氣體存在下改變，其係位於以下兩者之間，
 - ii) 一半反射層，其可自該罩殼外部檢視，及
 - iii) 一反射層，其為該氣體可滲透的；且
 - C) 該反射層足夠接近該介質，以使得隨著至少一部分該介質與該氣體之間在所施加氣體濃度下達到平衡，該氣體可自該介質穿過該反射層且進入該偵測層中，且充分改變該偵測層光學厚度以導致如透過該半反射層所檢視的指示器外觀的明顯可辨別變化。
2. 如請求項1之裝置，其中在該氣體存在時在該指示器內產生或消除干擾著色。
3. 如請求項2之裝置，其中該指示器在不需要一動力光源、光學偵測器或光譜分析儀之情況下提供外觀之色度變化。
4. 如請求項1之裝置，其中該指示器係使用一外部光源照明且使用一光偵測器進行評估。
5. 如請求項1之裝置，其中一顏色變化前鋒隨著氣體穿過

該介質經過該指示器之流動而推進。

6. 如請求項1之裝置，其中該裝置包含一空氣純化呼吸器濾筒。
7. 如請求項1之裝置，其包含一遍及該氣體流動路徑之指示器陣列。
8. 如請求項1之裝置，其中該指示器為可撓性的且可充分彎曲而不斷裂，以使得其可使用一或多個輥加工步驟來製造。
9. 如請求項1之裝置，其中該指示器進一步包含一基板。
10. 如請求項9之裝置，其中該罩殼包含該指示器上方之一透明檢視口。
11. 如請求項1之裝置，其中該介質包含細粉狀固體。
12. 如請求項11之裝置，其中該介質包含碳。
13. 如請求項1之裝置，其中該偵測層具有經選擇之一定範圍之孔尺寸或表面積，以提供如同該介質之氣體吸收特性的氣體吸收特性。
14. 如請求項13之裝置，其中該指示器具有明顯可辨別之著色，且該偵測層具有比該指示器著色峰波長小之孔徑。
15. 如請求項1之裝置，其中該偵測層包含多孔二氧化矽、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬氧氮化物或其他無機材料，該等物質或材料可形成用以經由光學干擾來產生顏色或色度變化的具有適當厚度之透明及多孔層。
16. 如請求項1之裝置，其中該偵測層係藉由電漿活化化學汽相沈積形成。

17. 如請求項1之裝置，其中該偵測層包含自以下各物製備或可自以下各物製備之聚合物、共聚物或其混合物：疏水性(甲基)丙烯酸酯、雙官能單體、乙烯基單體、烴單體(烯烴)、矽烷單體、氟化單體、羥基化單體、丙烯醯胺、酞、醛官能化單體、胺或胺鹽官能化單體、酸官能化單體、環氧化物官能化單體或其混合物或組合。
18. 如請求項1之裝置，其中該偵測層包含具有固有微孔性之聚合物。
19. 如請求項18之裝置，其中該偵測層包含雙兒茶酚與氟化芳烴之聚合物。
20. 如請求項1之裝置，其中該半反射層及該反射層包含金屬或金屬氧化物或一多層光學薄膜。
21. 如請求項1之裝置，其中該半反射層之與該偵測層相鄰之端面的平整度在約 ± 10 nm內。
22. 如請求項1之裝置，其進一步包含一介於該反射層與一吸收性介質床之間的載有吸收劑之複合物之多孔層。
23. 一種呼吸器，其包含如請求項1之裝置。
24. 一種製備一保護裝置之方法，該方法包含：
 - A) 提供一罩殼，其包括：
 - i) 一用於容納吸收性介質的空間，該吸收性介質將吸收所關注之流經該罩殼之氣體；及
 - ii) 一薄膜多層指示器，其包含：
 - a) 一多孔偵測層，其光學厚度在該氣體存在下會改變，其係位於以下兩者之間，

- b) 一半反射層，其可自該罩殼外部檢視，及
- c) 一反射層，其為該氣體可滲透的；

B) 將該介質置放於該罩殼中與該反射層足夠接近處，以使得在該氣體充滿至少一部分該介質後，氣體可穿過該反射層進入該偵測層中，且充分改變該偵測層光學厚度以導致如透過該半反射層所檢視的該指示器外觀的明顯可辨別變化；及

C) 密封該罩殼。

- 25. 如請求項24之方法，其中該裝置包含一空氣純化呼吸器濾筒。
- 26. 如請求項24之方法，其中該指示器為可撓性的且可彎曲而不斷裂。
- 27. 如請求項24之方法，其中該罩殼包含該指示器上方之一透明檢視口。
- 28. 如請求項24之方法，其中該介質包含細粉狀固體。
- 29. 如請求項28之方法，其中該介質包含碳。
- 30. 如請求項24之方法，其中該偵測層包含多孔二氧化矽、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬氧氮化物或其他無機材料，該等物質或材料可形成用以經由光學干擾來產生顏色或色度變化的具有適當厚度之透明及多孔層。
- 31. 如請求項24之方法，其進一步包含藉由電漿活化化學汽相沈積來形成該偵測層。
- 32. 如請求項24之方法，其中該偵測層包含自以下各物製備或可自以下各物製備之聚合物、共聚物或其混合物：疏

水性(甲基)丙烯酸酯、雙官能單體、乙烯基單體、烴單體(烯烴)、矽烷單體、氟化單體、羥基化單體、丙烯醯胺、酞、醛官能化單體、胺或胺鹽官能化單體、酸官能化單體、環氧化物官能化單體或其混合物或組合。

33. 如請求項24之方法，其中該偵測層包含具有固有微孔性之聚合物。
34. 如請求項33之方法，其中該偵測層包含雙兒茶酚與氟化芳烴之聚合物。
35. 如請求項24之方法，其中該半反射層及該反射層包含金屬或金屬氧化物或一多層光學薄膜。
36. 如請求項24之方法，其中該半反射層之與該偵測層相鄰之端面的平整度在約 ± 10 nm內。
37. 如請求項24之方法，其進一步包含將一載有吸收劑之複合物之多孔層置於該反射層與一吸收性介質床之間。
38. 如請求項24之方法，其進一步包含將該罩殼與一呼吸器連接。

十一、圖式：

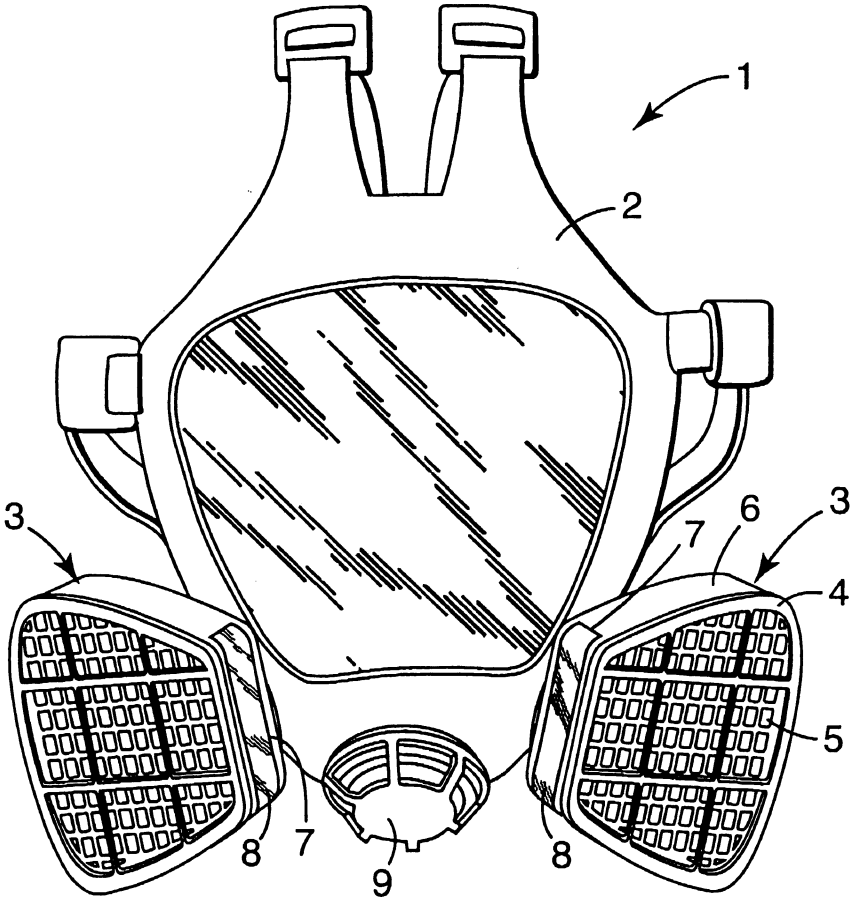


圖1

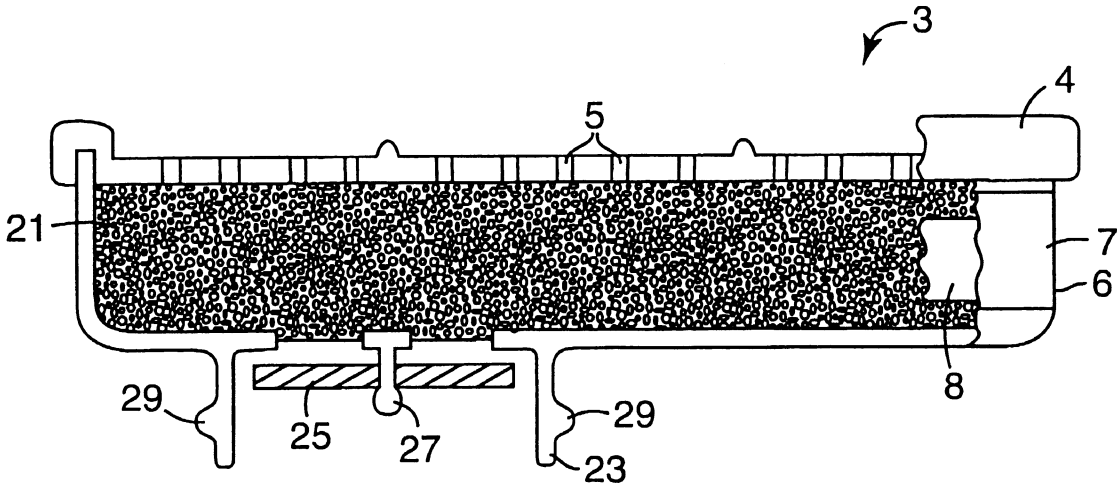


圖2



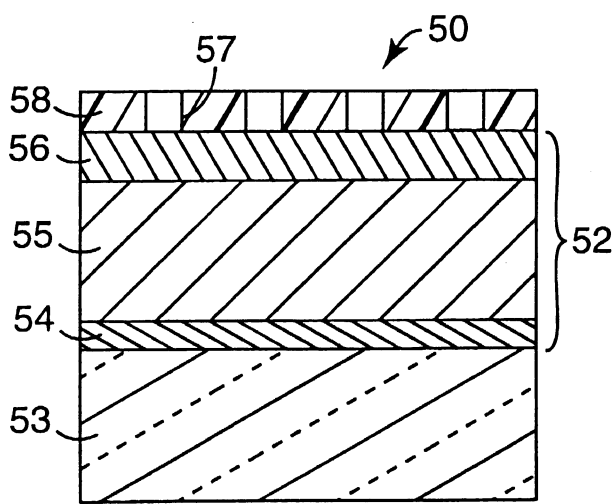


圖5a

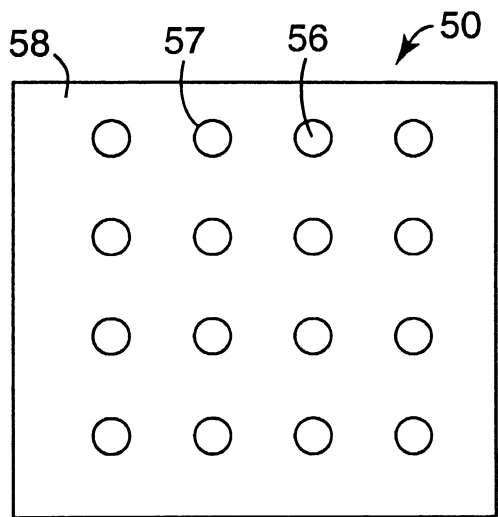


圖5b

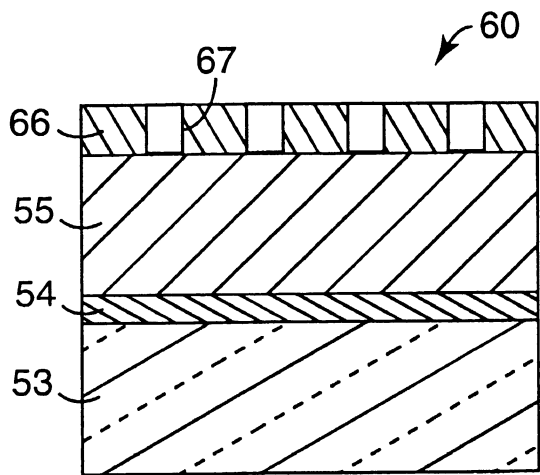


圖6a

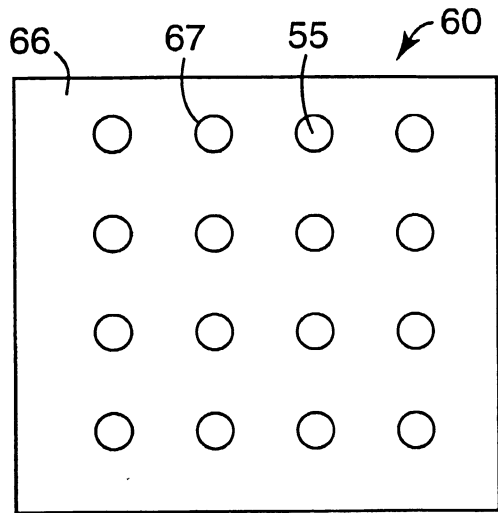


圖6b

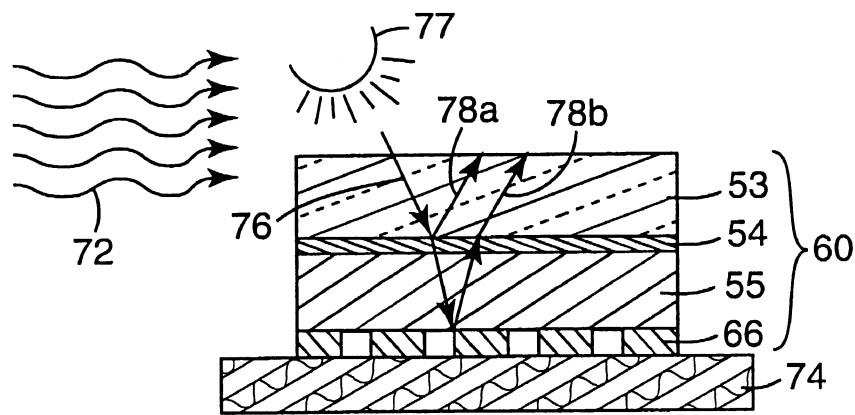


圖7

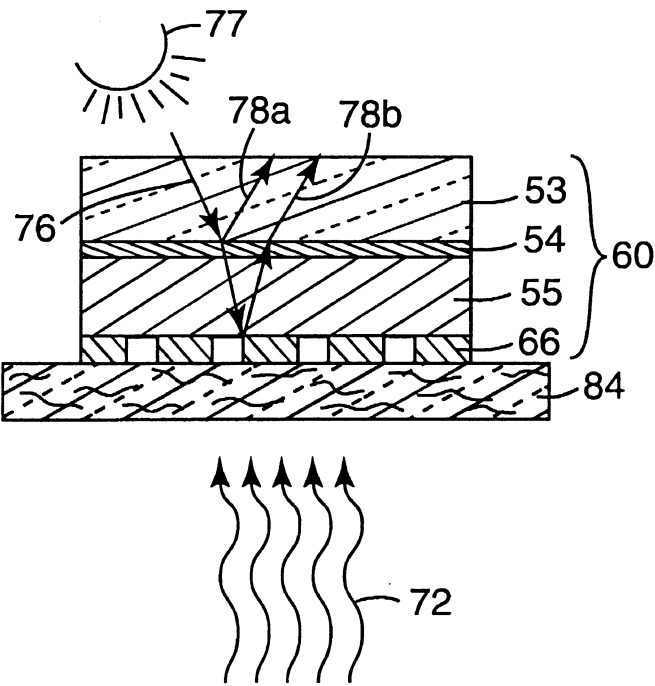


圖8

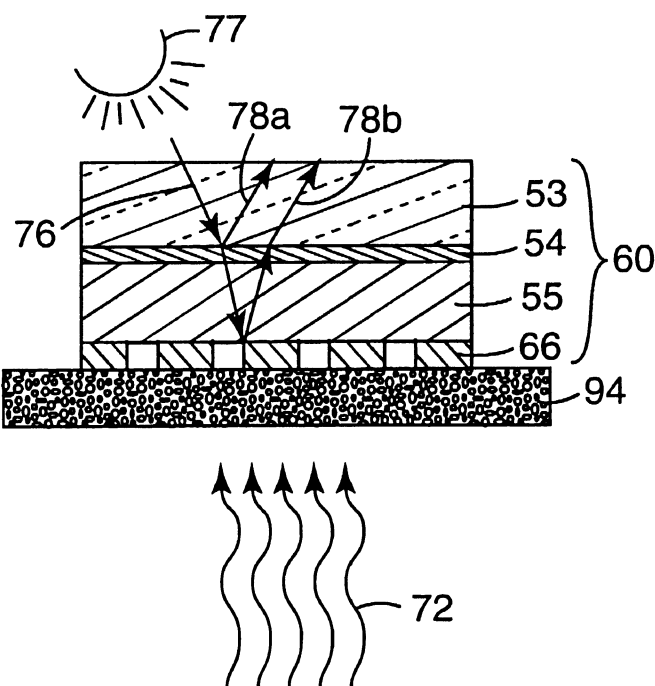


圖9

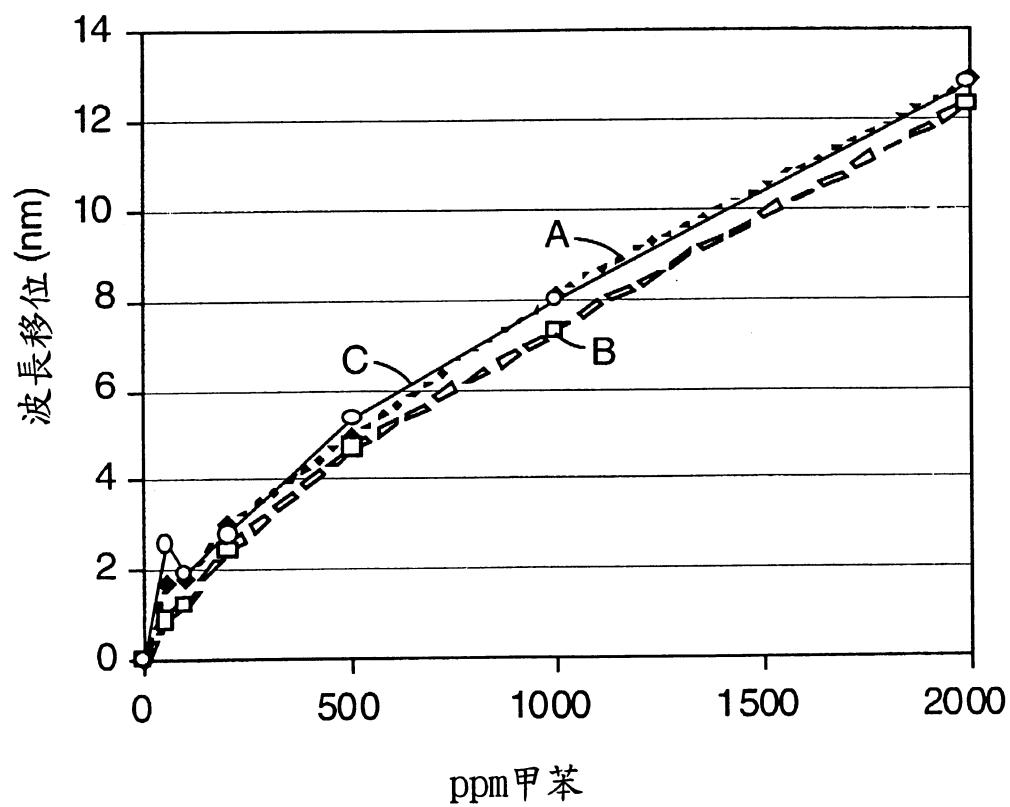


圖10

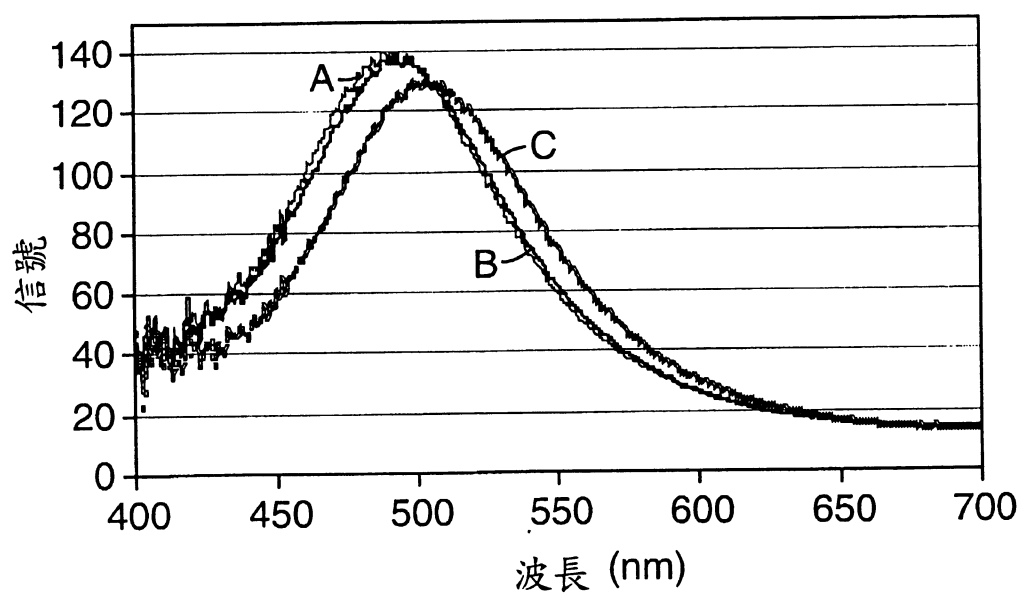


圖11

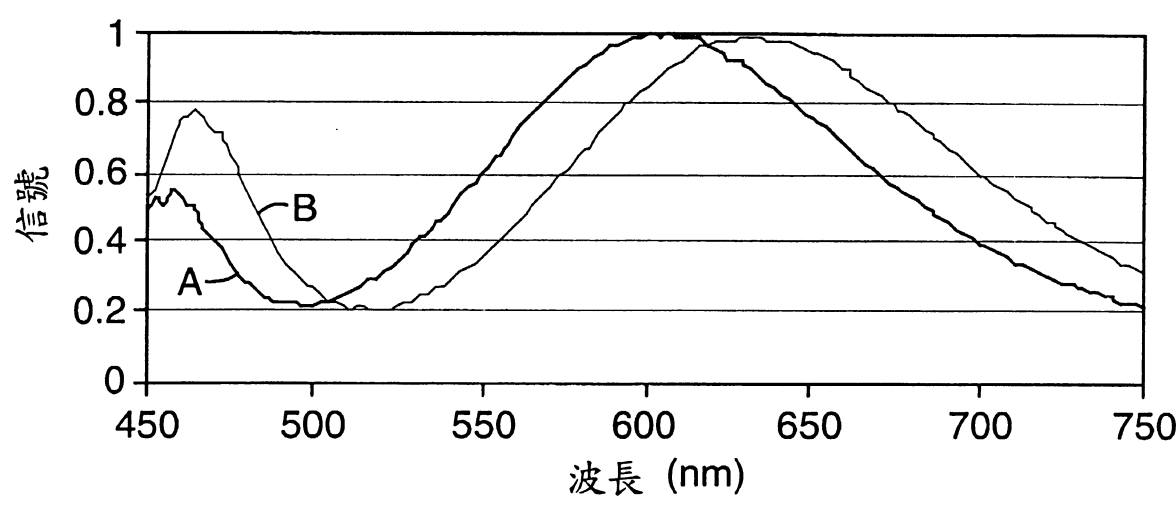


圖14

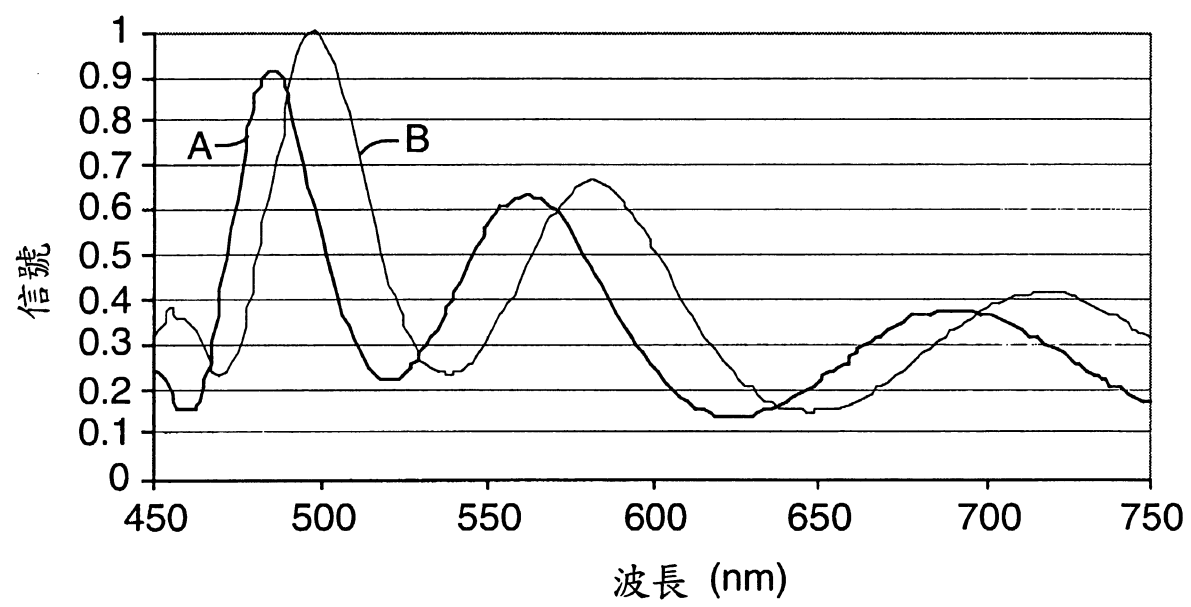


圖15

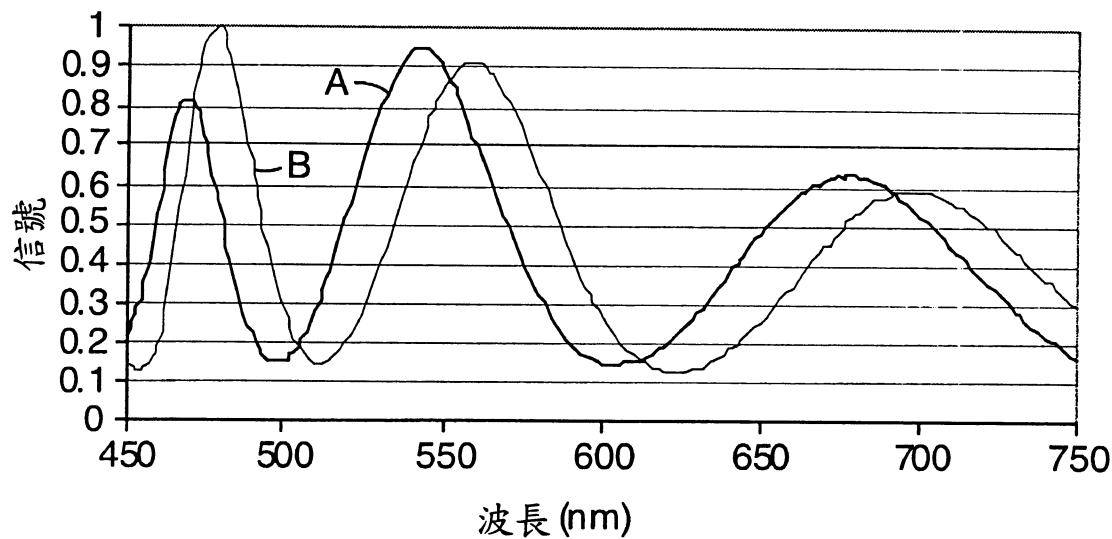


圖16

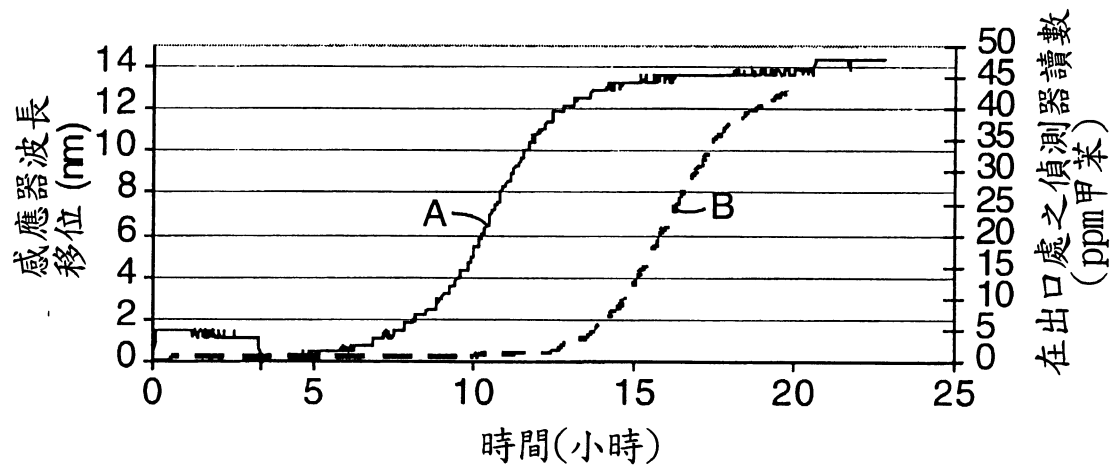


圖17

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

3	空氣純化呼吸器濾筒/濾筒
4	前蓋
5	開口
6	側壁
7	觀測口
8	指示器
21	吸收性物質
23	出口
25	單向吸入閥
27	柱
29	連接器

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)