

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97123564

※申請日期：97 年 06 月 24 日

※IPC 分類：G01N 31/22 (2006.01)

## 一、發明名稱：

(中) 用於偵測自由氯之膜感應器

(英) Film sensors for detecting free chlorine

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 通用電機股份有限公司

(英) GENERAL ELECTRIC COMPANY

代表人：(中) 1. 威廉 伍德本

(英) 1. WOODBURN, WILLIAM A.

地 址：(中) 美國紐約州·斯克奈塔第河濱路 1 號

(英) 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

## 三、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 亞倫 艾吉瑞

(英) AGREE, ALAN M.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓 名：(中) 史考特 波耶特

(英) BOYETTE, SCOTT M.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

3. 姓 名：(中) 珍妮 克萊門

(英) CLEMENS, JANINE

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

4. 姓 名：(中) 普雷沙特 薩里漢德

(英) SHRIKHANDE, PRASHANT VISHWANATH

國 籍：(中) 印度

(英) INDIA

5.姓 名：(中) 維帝亞沙克 山達瑞珊  
(英) SUNDARESAN, VIDYASANKAR  
國 籍：(中) 印度  
(英) INDIA

#### 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.美國 ; 2007/06/29 ; 60/946,993 ☒ 有主張優先權
- 2.美國 ; 2008/06/16 ; 12/139,826 ☒ 有主張優先權

(英) INDIA

5.姓 名：(中) 維帝亞沙克 山達瑞珊  
(英) SUNDARESAN, VIDYASANKAR  
國 籍：(中) 印度  
(英) INDIA

#### 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.美國 ; 2007/06/29 ; 60/946,993 ☒ 有主張優先權
- 2.美國 ; 2008/06/16 ; 12/139,826 ☒ 有主張優先權

## 九、發明說明

### 相關申請案之交叉參考

本申請案要求 U.S. Provisional Application Serial No. 60/946993之優先權，其係在2007年6月29日提出，標題為”MODIFICATION OF FILM RESPONSE IN OPTICAL STORAGE MEDIA SUBSTRATES”，其整體併入本文作為參考。

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於樣品之光學分析的感應器，且特別是關於用於偵測及測量水中自由氯之膜感應器，及彼之製造方法。

### 【先前技術】

氯作為供不同之水供應及不同型式之裝置(例如食品加工裝置及醫療裝置，例如血液透析單元)的消毒劑或殺菌劑的用途是普遍的。因為在水溶液中可得之氯的量與溶液的殺菌或消毒活性有直接關聯，快速且精確地測量可得之氯的測試是重要的。

可得之自由氯涵蓋在水溶液中之含氯化合物(例如次氯酸、次氯酸根離子)及在強酸溶液中之自由氯。可得之自由氯作為用於水供應及裝置之消毒劑的用途是普及的，因彼之低成本、方便性及在相對低濃度下作為防腐劑之有

效性。

在水中之自由氯定義為在水中呈溶解之氣體( $\text{Cl}_2$ )、次氯酸( $\text{HOCl}$ )、及次氯酸根離子( $\text{OCl}^-$ )之一或多型式的殘留氯的濃度。此三種型式之氯典型共同平衡存在，且其相對比例受水之 pH 及溫度所影響。總氯包括自由氯及經結合之氯物質，例如供殺菌可得者(例如氧化劑，例如氯胺類)。因此，殺菌指數之量度是自由氯之總濃度。殺菌指數之另一量度是自由氯及供殺菌可得之經結合之氯物質的總濃度。

用於流體中之揮發性化合物及非揮發性化合物的定量的感應器方法及膜感應器在此技藝中是已知的。典型地，這些參數之定量係使用為此目的所特別設計之專特之感應器系統來進行。這些感應器系統使用多種原則來操作，包括電化學、光學、音學、及磁學。例如，使用感應器系統以進行生物、化學及生物化學樣品之光學檢查。已發展多種分光鏡感應器，其配合使用比色之液態及固態試劑來操作。事實上，在分析化學中分光光度測定用的指示劑在很多商業上可得之光學感應器及探針中已變為所選之試劑。

光學感應器比其他感應器型式擁有很多優點，最重要的是其廣泛之傳感原則範圍：光學感應器可以反映分析物，而此對於其他感應器是不可行的。並且，使用光學感應器不僅能進行”直接”之分析物偵測(其中分析物之分光鏡特徵被測量)，也能進行”間接”之分析物測定(其中利用感應試劑)。在與分析物質交互作用後，此種試劑之光學性

質(例如彈性及內彈性散射、吸光、發光強度、發光壽命或偏光狀態)進行改變。顯著地，此種間接的偵測將化學選擇性與分光鏡測量所提供者結合，且可以克服在其他情況中所有之麻煩的干擾效應。

因為分光光度測定用的指示劑原初是為水之應用所發展的，其在固態載體中之固定對其在光學感應中之應用是一關鍵問題。用於以試劑為基礎之光學感應器的聚合材料常是複雜之多成分調和物。其關鍵調和成分包括化學敏感性試劑(指示劑)、聚合基質、輔助之少量添加劑及慣用之溶劑或溶劑混合物。在過去，已難以預測最佳之感應器材料的調和物以產生某種想要之功能。

需要一種偵測自由氯之光學膜。特別地，需要一種成本有效且省時之方法以產生含試劑之薄膜感應器，此膜感應器具有偵測及測量自由氯之能力。

### 【發明內容】

揭示偵測及測量水中自由氯之膜感應器及產製該膜感應器之方法。本發明係關於偵測及測量自由氯之膜感應器的產製，該膜感應器是藉控制膜厚度及控制將指示劑和緩衝劑瀝濾於水溶液(該溶液與膜感應器接觸且擴散於膜感應器中)的能力而有回應。

在本發明之一具體表現中，揭示用以偵測及測量水中自由氯的含試劑的薄膜感應器，其中膜感應器之組件包含：含有反應性材料之聚合基材；有機多羥基化合物；生成

相關聚合基質之試劑；及指示劑。膜感應器可被形成以配合特定之尺寸或形狀。當曝露於水溶液時，膜感應器膨脹。在膜感應器膨脹且該膨脹使溶液能擴散於膜中且氯敏感性試劑與自由氯反應時，若該試劑曝露於自由氯，則該膜回應會反映可得之自由氯的濃度。

在另一具體表現中，揭示一種用於偵測及測量水中自由氯之含試劑之薄膜感應器之製造方法，該方法包含將含有反應性材料之聚合基材、有機多羥基化合物、生成相關聚合基質之試劑、及指示劑結合。該膜感應器也具有被形成以配合特定尺寸及形狀之選擇方式。當曝露於水溶液時膜感應器溶解以致該試劑曝露於自由氯。可選擇地，當曝露於水溶液時該膜感應器膨脹以致氯敏感性試劑擴散出該膜，且與自由氯反應。

使本發明具特徵之新穎性的不同特徵特別在申請專利範圍中指出，該申請專利範圍附加至本揭示且形成本揭示之一部份。為更了解本發明、其操作優點及藉使用彼所得之利益，參考所附之圖示及所描述之物質。所附之圖式企圖顯示本發明之很多型式的實例。圖式不企圖顯示本發明所能被製成及使用之所有方式的限制。本發明之不同組件當然可以有改變及代替。本發明也在於所述元素之次組合及次系統及在於使用彼之方法。

#### 【實施方式】

[本發明之詳述]

在整個說明書及申請專利範圍中所用之約略用語可被用來修飾任何定量描述，該定量描述可允許有變化且不至於改變彼之相關基本功能。因此，藉例如”約”一詞所修飾之值不限於所述之精確值。在至少一些例子中，約略用語可以對應於用於測量該值之裝置的精確度。範圍限制可以被結合及／或交換，且此範圍被確認且包括本文中所包括之所有次範圍，除非文中或用語另有指明。除了操作實例或在另外指明之情況之外，在說明書及申請專利範圍中指出成分之量、反應條件及類似者的所有數字或表示被了解在所有例子中是藉”約”一詞來修飾。

如本文中所用的，”包含”、”包括”、”具有”各詞或其任何其他變化意欲涵蓋非排他性之包括。例如，包含例示元素之方法、物件或裝置不需限於那些元素，但可以包括未明確列述之其他元素，或此種方法、物件或裝置所固有的其他元素。”可得之自由氯”及”自由氯”常交替地用於工業中，且本申請案預期其普遍用途且使用自由氯以指明自由氯及可得之自由氯二者。

本發明揭示且要求一種用於偵測及測量水中自由氯之含試劑之薄膜感應器，用於製造該膜感應器之方法。感應器材料在曝露於些微濃度之化學物質時可以改變其在紫外(UV)、可見或近紅外(IR)光譜範圍中之光學性質。膜是一種以聚合物為底質之組成物，該組成物通常包括化學敏感性分析物特定之試劑(例如螢光或比色指示劑)，聚合基質或諸聚合基質之組合物，及少量之輔助添加劑，其中該膜

係從一般溶劑或溶劑混合物之成分溶液中產生。分析物特定之試劑被固定在聚合物基質內以形成膜感應器。少量之輔助添加劑之實例包括但不限於表面活性劑及內緩衝劑。也可包括在此技藝中已知的其他添加劑。

在膜感應器中所利用之聚合物對於所選之分析物而言是可滲透的，其中分析物是可被感應器所偵測之某一化學物質或某類化學物質。隨著分析物濃度變化，分析物特定的試劑的光學性質(例如吸光率、螢光)會有改變。為測定分析物程度或濃度之改變或光學性質之測量係使用精於此技藝者已知的光學偵測系統來進行。對本發明而言，分析物是自由氯。

藉由整理該膜感應器之組成以使組成物包括另外之成分於膜中，即達成對於特定分析物之所要的反映。例如，藉整理固定之分析物特定之試劑的氧化電勢(此係藉選擇聚合物基質成分以致聚合物基質成分為另外之聚合物)，即達成所要之感應器反映。

該膜感應器之聚合物基質對於所選之分析物較佳是可以滲透的。聚合基質意圖包含：含有反應性材料之聚合基材、有機多羥基化合物、及生成相關聚合基質之試劑。在尺寸(亦即分子量)；疏水性／親水性；相(亦即不管分析物為液體、氣體或固體)；溶解性；離子電荷；抑制凝膠狀或顆粒材料之擴散的能力；或除了分析物本身之外的水樣品的組成(例如測量期間水樣品之 pH)之基礎上，該膜感應器對於分析物是選擇性可滲透的。

分析物特定之試劑被合併於或施加至聚合基質以產生膜感應器。被利用以作為分析物特定之試劑的材料合併在此技藝中已知的染料及試劑以作為指示劑。如本文中使用的”分析物特定之試劑”是指示劑，其顯現出有用於偵測物理性質及化學物質之比色性、光色性、熱色性、螢光性、彈性散射、內彈性散射、偏光或任何其他光學性質。分析物特定之試劑包括但不限於有機及無機染料及顏料、奈米晶體、奈米粒子、量子點(quantum dot)、有機螢光團、無機螢光團及類似之材料。在本發明之一具體表現中，指示劑是丁香醛連氮。

在本發明中揭示用於偵測及測量水中自由氯之含試劑之薄膜感應器，其中該膜感應器之組件包含：含有反應性材料之聚合基材、有機多羥基化合物、生成相關聚合基質之試劑、及指示劑。可以形成膜感應器以配合特定尺寸及形狀。當曝露於水溶液時，該膜感應器膨脹，以致當含自由氯之溶液擴散於該膜且與氯特定之試劑反應時，該被吸附或黏附之試劑可曝露於自由氯。在一具體表現中，該膜感應器具有少於約20微米之厚度。在另一具體表現中，該膜感應器具有少於約5微米之厚度。該膜感應器可以偵測濃度為約0.1ppm至約2ppm之自由氯。

在本發明之另一具體表現中，揭示一種用於偵測及測量水中自由氯之含試劑之薄膜感應器的製造方法，該方法包含添加含有反應性材料之聚合基材、有機多羥基化合物、生成相關聚合基質之試劑、及指示劑。可以形成該膜感

應器以配合特定尺寸及形狀。當曝露於水溶液時，該膜感應器膨脹或溶解以釋出試劑，以便該試劑可與自由氯反應。可選擇地，當曝露於水溶液時，該膜感應器膨脹以使水溶液能擴散於該膜感應器且與經膨脹之膜感應器內所含之該試劑反應。

一替代之具體表現提供一種膜感應器，其中該膜感應器之組件作用是要在組件間形成氫鍵結橋，且產生具有所要黏度及一致性的膜以形成特定之尺寸及形狀。在其他具體表現中，該膜感應器放出指示劑，該指示劑與欲被測量之自由氯反應、錯合或交互作用。該膜感應器合併試劑，該試劑改變其光學性質以反映與自由氯之反應或連結，其中反應或連結所引起之改變可以藉可見光吸收、透射或放射來偵測。

本發明之另一具體表現提供一種放出試劑之膜感應器，其中該膜感應器之組件作用是要緩衝經潤濕或經膨脹之膜感應器以接近所要之 pH，且使用具有預定比例之生成相關聚合基質之試劑、有機多羥基化合物、及含有反應性材料之聚合基材以形成載體基質。經潤濕或經溶解之膜的載體基質被緩衝以接近所要之 pH，以致化學反應被最佳化。在一具體表現中，該膜感應器緩衝該載體基質以產生約 6 至約 7 之溶液 pH。

據了解：用來產生該膜感應器之含反應性材料的聚合基材可以影響偵測性質，例如選擇性、敏感性、及偵測限度。因此，用於膜感應器之適合材料選自能提供所要之反

映時間、所要之滲透性、所要之溶解性、透明度及硬度、及與所關注之材料相關之其他特性的聚合基材。

適合之聚合基材包括導電性聚合物，例如聚(苯胺類)、聚(噻吩類)、聚(吡咯類)、聚(乙炔類)等；主鏈碳聚合物，例如聚(二烯類)、聚(烯類)、聚(丙烯酸酯類)、聚(甲基丙烯酸酯類)、聚(乙烯醚類)、聚(乙烯基硫醚類)、聚(乙烯醇類)、聚(乙烯酮類)、聚(乙烯鹵化物)、聚(乙烯腈類)、聚(乙烯酯類)、聚(苯乙烯類)、聚(伸芳基類)等；主鏈丙烯雜原子聚合物，例如聚(氧化物類)、聚(碳酸酯類)、聚(酯類)、聚(酞類)、聚(胺基甲酸酯類)、聚(磺酸酯類)、聚(矽氧烷類)、聚(硫化物類)、聚(硫酯類)、聚(砒類)、聚(磺醯胺類)、聚(醯胺類)、聚(脲類)、聚(磷氮類)、聚(矽烷類)、聚(矽氮烷類)等；及主鏈雜環聚合物，例如聚(苯並噁唑類)、聚(噁二唑類)、聚(苯並噻嗪並吩噻嗪類)、聚(苯並噻唑類)、聚(吡嗪並喹噁啉類)、聚(苯均四醯亞胺類)、聚(喹噁啉類)、聚(苯並咪唑類)、聚(脛吡啶類)、聚(酮基異吡啶啉類)、聚(二酮基異吡啶啉類)、聚(三嗪類)、聚(噻嗪類)、聚(哌嗪類)、聚(吡啶類)、聚(哌啶類)、聚(三唑類)、聚(吡唑類)、聚(吡咯烷類)、聚(碳硼烷類)、聚(氧雜雙環壬烷類)、聚(二苯並呋喃類)、聚(酞內酯類)、聚(縮醛類)、聚(酞類)、碳水化合物等、及其組合物。聚合基材可以是均聚物、上述聚合物或樹脂之單體構成成分的共聚物、或使用精於此技藝者已知之方法所產製之前述樹脂的聚合物摻合物。

可以使用熱塑性聚合物作為聚合基材，包括例如樹脂類，例如聚(甲基丙烯酸2-羥基乙酯)、聚苯乙烯、聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)、聚茚、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚乙烯基吡啶、聚乙烯基甲縮醛、聚乙烯基乙縮醛、聚乙烯基丁縮醛、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚乙烯基甲基醚、聚乙烯基乙基醚、聚乙烯基苄基醚、聚乙烯基甲基酮、聚(N-乙基吡啶)、聚(N-乙基吡咯烷酮)、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸苄酯、聚甲基丙烯酸環己酯、聚甲基丙烯酸、聚醯胺甲基丙醯酸酯、聚甲基丙烯腈、聚乙醛、聚氯醛、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、雙酚類及碳酸之聚碳酸酯類、聚(二甘醇/雙-烯丙基碳酸酯類)、6-尼龍、6,6-尼龍、12-尼龍、6,12-尼龍、聚門冬胺酸乙酯、聚谷胺酸乙酯、聚離胺酸、聚脯胺酸、聚( $\gamma$ -苄基-L-谷胺酸酯)、甲基纖維素、羥丙基纖維素、乙醯基纖維素、纖維素三乙酸酯、纖維素三丁酸酯、聚胺基甲酸酯樹脂及類似者，有機聚矽氧烷類，例如聚(苯基甲基矽烷)，有機聚鍍化合物，及上述聚合物或樹脂中單體構成成分之共聚物或共聚縮合物。此外，可以利用前述聚合物之摻合物。

可以用來作為依本揭示之聚合基材之其他型式之聚合物是水凝膠。如本文中所定義的，水凝膠是一種親水性聚合物之三維網狀物，其已被結合在一起以形成水可膨脹但

不溶於水之結構。水凝膠一詞適用於乾態之親水性聚合物(乾凝膠)以及濕態之親水性聚合物，如美國專利 5,744,794 中所述的。

可以使用很多不同方法以將這些水凝膠結合在一起。首先，可以利用經由輻射之水凝膠的結合或親水性聚合物之自由基交聯，實例是聚(甲基丙烯酸羥基乙酯)、聚(丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸甘油酯)、聚(乙烯醇類)、聚(氧化乙烯類)、聚(丙烯醯胺類)、聚(N-丙烯醯胺類)、聚(N,N-二甲基胺基丙基-N'-丙烯醯胺)、聚(伸乙亞胺類)、聚(丙烯酸)鈉／鉀、多醣類(例如黃原酸酯類、藻朊酸酯類、加耳(guar)膠、瓊脂糖等)、聚(乙烯基吡咯烷酮)、以纖維素為底質之衍生物、以上之單體構成成分之共聚物、及其組合物。其次，可以利用經由親水性聚合物及單體與合適多官能性單體之化學交聯的結合，實例包括與以下之適合的作用劑交聯的聚(甲基丙烯酸羥基乙酯)：例如 N,N'-伸甲基雙丙烯醯胺、聚乙二醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、丙氧基化之甘油基三丙烯酸酯、乙氧基化之季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化之三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯及其他二-及三-丙烯酸酯類及甲基丙烯酸酯類；甲基丙烯酸羥基乙酯單體與二甲基丙烯酸酯交聯劑之共聚合

作用；經由以羥基爲端基之聚(乙二醇類)與聚異氰酸酯類之反應或藉著在多官能單體(例如三醇類)之存在下與二異氰酸酯之反應所製備之以聚(氧化乙烯)爲底質之聚胺基甲酸酯；及與二醛類、二環氧化物類及多元酸交聯之纖維素衍生物；及其組合物。第三，經由親水性單體及聚合物合併於嵌段及接枝共聚物所得之結合，實例是聚(氧化乙烯)與以下適合聚合物之嵌段及接枝共聚物：聚(乙二醇)(PEG)、丙烯酸(AA)、聚(乙烯吡咯烷酮)、聚(乙酸乙烯酯)、聚(乙烯醇)、甲基丙烯酸 N,N-二甲基胺基乙酯、聚(丙烯醯胺-共-甲基丙烯酸甲酯)、聚(N-異丙基丙烯醯胺)、聚(甲基丙烯酸羥丙酯-共-甲基丙烯酸 N,N-二甲基胺基乙酯)；聚(乙烯吡咯烷酮)-共-聚苯乙烯共聚物；聚(乙烯吡咯烷酮)-共-乙烯醇共聚物；聚胺基甲酸酯類；聚胺基甲酸酯脲類；以聚(氧化乙烯)爲底質之聚胺基甲酸酯脲類；聚胺基甲酸酯脲類及聚(丙烯腈)-共-聚(丙烯酸)共聚物；聚(丙烯腈類)、聚(乙烯醇類)及聚(丙烯酸)之多種衍生物；及其組合物。在親水性聚合物及其他聚合物間也可能發生分子複合物形成，其實例是具有聚(丙烯酸類)及聚(甲基丙烯酸類)之聚(氧化乙烯)水凝膠複合物，及其組合物。最後，經由高分子量親水性聚合物之糾纏交聯而結合，其實例是以摻混多官能性丙烯或乙烯基單體之高分子量聚(氧化乙烯)爲底質之水凝膠。

如以上註明的，也可以利用上述聚合物之單體構成成分之共聚物或共聚縮物及前述聚合物之摻合物。這些材料

之應用實例是在 Michie, et al., "Distributed pH and water detection using fiber-optic sensors and hydrogels," J. Lightwave Technol. 1995, 13, 1415-1420; Bownass, et al., "Serially multiplexed point sensor for the detection of high humidity in passive optical networks," Opt. Lett. 1997, 22, 346-348; 及美國專利 5,744,794 中。

如以上所列的，組成聚合物基質之水凝膠被溶解於適合之溶劑，該溶劑包括但不限於二甘醇甲基醚及乙二醇苯基醚、1-甲氧基-2-丙醇、乙醇、丙酮、氯仿、甲苯、二甲苯、苯、異丙醇、2-乙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、二氯甲烷、四氫呋喃、乙二醇二乙酸酯、及五氟(2-丁基四氫呋喃)。通常，在含有樹脂之溶液中的溶劑濃度是至少約 70 重量%或更高，而在一具體表現中是約 75 重量%至約 90 重量%；且在另一具體表現中，是約 80 重量%。在以下例示用之較佳聚合基材是聚(甲基丙烯酸 2-羥基乙酯)(pHEMA)，其溶解於包括 1-甲氧基-2-丙醇(PM)及二甘醇甲基醚(DM)之溶劑中。

另一具體表現提供膜組成物，其中水凝膠或溶膠凝膠具有立即可得之羥基，該羥基可以與較小之含羥基的有機多羥基化合物有氫鍵結或交互作用，同時競爭以與塑化劑或交聯劑反應，且獲得具有所要之流動性或引起切變之流動性的聚合物黏度而能澆鑄或模製成所要之傳遞形狀。在一具體表現中，聚合基材是 pHEMA，有機多羥基化合物是甘油，生成相關聚合基質之試劑是硼酸。在另一具體表

現中，指示劑是丁香醛連氮。

膜感應器之黏度具有所要之流動性或引起切變之流動性而能澆鑄或模製成特定尺寸或形狀。在一具體表現中，膜具有約 100 cps 至約 5,000 cps 之黏度。

一具體表現提供一種膜感應器，其含有分子量約 100 至約 10,000,000 之聚合基材。在一替代的具體表現中，聚合基材具有約 1,000 至約 500,000 之分子量。本文中也提供一種膜感應器，其含有存在量為膜感應器之約 3 重量%至約 20 重量%之有機多羥基化合物及存在量為膜感應器之約 3 重量%至約 20 重量%的生成相關聚合基質之試劑，而獲得約 100cps 至約 5,000cps 的黏度。另外，指示劑存在量為膜感應器之約 0.5 重量%至約 2 重量%。

應了解：對於本文所述之具體表現的不同改變及改良就精於此技藝者而言是明顯的。可以完成此種改變或改良卻不偏離本發明之精神及範圍且不減少其所附帶之優點。因此，欲將此種改變及改良涵蓋於所附於申請專利範圍。

本發明在以下非限制性實例中說明，提供該等實例以作為代表，且該等實例不做限制本發明範圍之解釋。在實例中所有的份及%係按重量計，除非另有指明。

#### 實例 1

製造 2.5 至 3.5 微米之膜。將 11.5 重量%之 pHEMA、4.5 至 7.0 重量%之硼酸、5.0 至 9.5 重量%之甘油、及 1.3 重量%之丁香醛連氮混合於二甘醇甲基醚及 1-甲氧基-2-丙醇溶

劑 (65/35) 系統。所製造之膜證明在合成之冷卻水中 0.1ppm 至 2.0ppm 之自由氯偵測。網版印刷所報告之組成物的可能性以及自由氯之校正曲線被證明。

## 實例 2

使用以下之二步驟添加順序，藉所需材料製備自由氯墨液。

### 調合物 #1

| pHEMA 儲備溶液              | 重量 %  |
|-------------------------|-------|
| 1) 聚甲基丙烯酸-2-羥甲酯 (pHEMA) | 23.10 |
| 2) 二乙二醇甲基醚 (DM)         | 49.90 |
| 3) 1-甲氧基-2-丙醇 (PM)      | 26.90 |
| 組成                      | 重量 %  |
| 1) pHEMA 儲備溶液 (參見以上)    | 48.74 |
| 2) 甘油                   | 0.94  |
| 3) 硼酸 (無水)              | 0.58  |
| 4) 二乙二醇甲基醚              | 31.81 |
| 5) 1-甲氧基-2-丙醇           | 17.13 |
| 6) 丁香醛連氮                | 0.15  |

所得之墨液被網版印刷在 3.5"x5 之聚碳酸酯板上。溶劑蒸發，留下薄且乾的正方形膜感應器。流體取樣器置於板上且藉注射器將約 3.0 毫升之水添加至取樣器板。在商

業級 96 凹陷 (well) 板上測量膜感應器之隨後的顏色改變。經由點群 (spot cluster) 裝置在 530 奈米下測量吸光率。表 1 顯示由此具體表現所得之數據且圖 1 顯示所得之吸光率對自由氯濃度 (單位為 ppm) 的作圖。

表 1：吸光率對可得之自由氯

| AVC  | ABS(530nm) |
|------|------------|
| 0.00 | 0.038      |
| 0.27 | 0.051      |
| 0.52 | 0.074      |
| 1.00 | 0.111      |
| 1.42 | 0.146      |

AVC=藉 DPD 方法所測得之可得的自由氯

1) 標準方法，AWWA, 20<sup>th</sup> Ed., 4500-Cl G. DPD Colorimetric Method

雖然本發明已參考較佳具體表現來描述，但可以由精於本發明之相關技藝人士對這些具體表現做不同改變及代替且不偏離本發明之技術範圍。因此，本發明之技術範圍不僅涵蓋上述之具體表現，也涵蓋所有在所附之申請專利範圍內者。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1 說明依本發明之一具體表現之自由氯膜感應器之回應曲線。

## 五、中文發明摘要

發明之名稱：用於偵測自由氯之膜感應器

本發明揭示一種用於偵測及測量水中自由氯之含薄試劑的膜感應器，其中膜感應器之組件是含有反應性材料之聚合基板，有機多羥基化合物，生成相關聚合基質之試劑，及指示劑，以及揭示製造膜感應器之方法。可以形成膜感應器以配合特定尺寸或形狀。當曝於水溶液時膜感應器膨脹或溶解以致該試劑被釋出而使彼能與自由氯反應，或當曝於水溶液時膜感應器膨脹以致水溶液擴散入膜感應器且與膨脹之膜感應器內所含之該試劑反應。

## 六、英文發明摘要

發明之名稱：

### FILM SENSORS FOR DETECTING FREE CHLORINE

The present invention discloses a thin reagent containing film sensor for detecting and measuring free chlorine in water, where components of the film sensor are a polymeric substrate that contains reactive material, an organic polyhydroxy compound, a reagent that creates an associated polymeric matrix, and an indicator; and a method for making the same. The film sensor can be formed to fit a specific dimension or shape. The film sensor swells or dissolves when exposed to aqueous solutions so that said reagent is released so that it can react with free chlorine, or the film sensor swells when exposed to aqueous solutions so that the aqueous solution diffuses into the film sensor and reacts with said reagent contained within the swollen film sensor.

## 十、申請專利範圍

1.一種用於偵測及測量水中自由氯之含試劑的薄膜感應器，該膜感應器之組件包含：

- a.含有反應性材料之聚合基材；
- b.有機多羥基化合物；
- c.生成相關聚合基質之試劑；及
- d.指示劑。

2.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該膜感應器可被形成以配合特定尺寸或形狀。

3.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中當曝露於水溶液時該膜感應器膨脹或溶解以釋出該試劑，為要使彼可與自由氯反應。

4.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中當曝露於水溶液時該膜感應器膨脹以使該水溶液擴散進入該膜感應器且與該試劑反應。

5.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該膜感應器之該等組件形成氫鍵結之橋且產生具有所要黏度及一致性之膜以形成特定尺寸或形狀。

6.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該膜感應器放出與所欲測量之自由氯反應、錯合或交互作用之指示劑。

7.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該膜感應器合併試劑，後者改變其光學性質以反映與自由氯之反應或連結。

8.如申請專利範圍第7項之膜感應器，其中該與自由氯之反應或連結係藉可見之吸收、傳遞或放出來偵測。

9.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該含有反應性材料之聚合基材具有立即可得之羥基，該羥基形成氫鍵或與較小之含羥基的有機多羥基化合物交互作用且與塑化劑或交聯劑反應。

10.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該含有反應性材料之聚合基材係選自聚(苯胺類)、聚(噻吩類)、聚(吡咯類)、聚(乙炔類)、聚(烯類)、聚(二烯類)、聚(丙烯酸酯類)、聚(甲基丙烯酸酯類)、聚(乙烯醚類)、聚(乙烯基硫醚類)、聚(乙烯醇類)、聚(乙烯酮類)、聚(乙烯鹵化物)、聚(乙烯腈類)、聚(乙烯酯類)、聚(苯乙烯類)、聚(伸芳基類)、聚(氧化物類)、聚(碳酸酯類)、聚(酯類)、聚(酞類)、聚(胺基甲酸酯類)、聚(磺酸酯類)、聚(矽氧烷類)、聚(硫化物類)、聚(硫酯類)、聚(砒類)、聚(磺醯胺類)、聚(醯胺類)、聚(脲類)、聚(磷氮類)、聚(矽烷類)、聚(矽氮烷類)、聚(苯並噁唑類)、聚(噁二唑類)、聚(苯並噻嗪並吩噻嗪類)、聚(苯並噻唑類)、聚(吡嗪並喹噁啉類)、聚(苯均四醯亞胺類)、聚(喹噁啉類)、聚(苯並咪唑類)、聚(羥吡啶類)、聚(酮基異吡啶啉類)、聚(二酮基異吡啶啉類)、聚(三嗪類)、聚(噻嗪類)、聚(哌嗪類)、聚(吡啶類)、聚(哌啶類)、聚(三唑類)、聚(吡唑類)、聚(吡咯烷類)、聚(碳硼烷類)、聚(氧雜雙環壬烷類)、聚(二苯並呋喃類)、聚(酞內酯類)、聚(縮醛類)、聚(酞類)、碳水化合物、以上之單

體構成成分之共聚物及其組合物。

11.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該含反應性材料之聚合基材包含水凝膠。

12.如申請專利範圍第11項之膜感應器，其中該水凝膠經由選自以下之親水性聚合物之基團交聯來連結：聚(丙烯酸類)、聚(甲基丙烯酸類)、聚(羥基乙基甲基丙烯酸酯類)、聚(甲基丙烯酸甘油酯類)、聚(乙烯醇類)、聚(氧化乙烯類)、聚(丙烯醯胺類)、聚(N-丙烯醯胺類)、聚(N,N-二甲基胺基丙基-N'-丙烯醯胺類)、聚(伸乙亞胺類)、聚(丙烯酸酯)鈉(sodium poly(acrylates))、聚(丙烯酸酯)鉀多醣類(potassium poly(acrylates)polysaccharides)、聚(乙烯基吡咯烷酮類)、纖維素衍生物、以上之單體構成成分之共聚物及其組合物。

13.如申請專利範圍第11項之膜感應器，其中該水凝膠是經由化學交聯與選自以下之作用劑連結之聚(羥基乙基甲基丙烯酸酯)水凝膠：N,N'-伸甲基雙丙烯醯胺、聚乙二醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、丙氧基化之甘油基三丙烯酸酯、乙氧基化之季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化之三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、己烷二醇二丙烯酸酯、己烷二醇二甲基丙烯酸酯及其組合物。

14.如申請專利範圍第11項之膜感應器，其中該水凝

膠是經由化學交聯與選自以下之作用劑連結之纖維素衍生物：二醛類、二環氧化物類、多元酸類、及其組合物。

15.如申請專利範圍第11項之膜感應器，其中該水凝膠是聚(氧化乙烯)與選自以下之聚合物的接枝共聚物：聚(乙二醇)、聚(丙烯酸)、聚(乙烯吡咯烷酮)、聚(乙酸乙烯酯)、聚(乙烯醇)、甲基丙烯酸 N,N-二甲胺基乙酯、聚(丙烯醯胺-共-甲基丙烯酸甲酯)、聚(N-異丙基丙烯醯胺)、聚(甲基丙烯酸羥基丙酯-共-甲基丙烯酸 N,N-二甲胺基乙酯)、及其組合物。

16.如申請專利範圍第11項之膜感應器，其中該水凝膠是選自以下之接枝共聚物：聚(乙烯基吡咯烷酮)-共-聚苯乙烯共聚物、聚胺基甲酸酯類、與聚(氧化乙烯)組合之聚胺基甲酸酯脲類、與聚(丙烯腈)-共-聚(丙烯酸)組合之聚胺基甲酸酯脲類、聚(丙烯腈)衍生物、聚(乙烯醇)衍生物、聚(丙烯酸)衍生物、及其組合物。

17.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中含反應性材料之聚合基材包含聚合物摻合物。

18.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該含反應性材料之聚合基材是 pHEMA。

19.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該有機多羥基化合物是甘油。

20.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該生成相關聚合基質之試劑是硼酸。

21.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該指示劑

是丁香醛連氮。

22.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該膜感應器之黏度具有所要之流動性或引起切變之流動性以澆鑄或模製成特定尺寸或形狀。

23.如申請專利範圍第22項之膜感應器，其中該膜感應器具有約100cps至約5,000cps之黏度。

24.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該含有反應性材料之聚合基材具有約100至約10,000,000之分子量。

25.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該含有反應性材料之聚合基材具有約1,000至約500,000之分子量。

26.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該有機多羥基化合物存在量是該膜感應器之約3重量%至約20重量%。

27.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該生成相關聚合基質之試劑存在量是該膜感應器之約3重量%至約20重量%。

28.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該指示劑存在量是該膜感應器之約0.5重量%至約2重量%。

29.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該有機多羥基化合物及該生成相關聚合基質之試劑緩衝該膜感應器以產生約6至約7之pH值。

30.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該膜感應器具有少於約20微米之厚度。

31.如申請專利範圍第1項之膜感應器，其中該膜感應器偵測在約0.1ppm至約2.0ppm濃度之自由氯。

32.一種用於偵測及測量水中自由氯之含試劑之薄膜感應器之生成方法，該方法包含結合以下物質：

- a.含有反應性材料之聚合基材；
- b.有機多羥基化合物；
- c.生成相關聚合基質之試劑；及
- d.指示劑。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(1)圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

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