



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101512318 B

(45) 授权公告日 2012.06.20

(21) 申请号 200780033116.3

(22) 申请日 2007.08.20

(30) 优先权数据

11/530,614 2006.09.11 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.03.06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/076287 2007.08.20

(87) PCT申请的公布数据

W02008/033647 EN 2008.03.20

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 尼尔·A·拉科 詹姆斯·P·马瑟斯

张俊颖 多拉·M·保卢奇

理查德·J·波里尔 摩西·M·戴维

约翰·E·特伦德

迈克尔·S·文德兰

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 戚秋鹏

(51) Int. Cl.

G01N 21/21 (2006.01)

G01N 21/78 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1311705 A, 2001.09.05, 全文.

WO 94/03774 A1, 1994.02.17, 说明书第4页第22行至第5页第28行, 第7页第3-16行, 第21页第31行至第24页第18行, 图1、6.

US 2006/0141466 A1, 2006.06.29, 说明书第1、10-13、20-21、105-106段, 图1.

US 2004/0184948 A1, 2004.09.23, 说明书第5、32-38、42-43、47、52-53、56、63、74、87、117、119、121段, 图1.

US 5659296 A, 1997.08.19, 说明书第5栏第66行至第6栏第24行, 第6栏第52-57行, 第9栏第26-31行, 图1、8.

颜鲁婷等. 纳米超薄膜传感器研究进展.《稀有金属材料与工程》.2006, 第35卷(第2期), 21-24.

审查员 汪磊

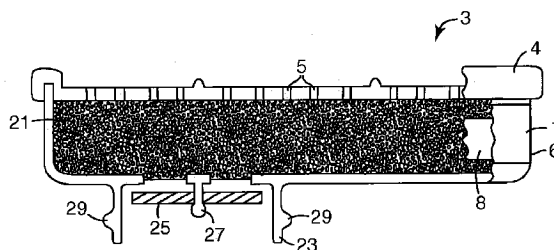
权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 11 页

(54) 发明名称

带薄膜指示器的有机蒸汽吸附剂防护装置

(57) 摘要

一种包括外罩的吸附剂介质防护装置, 所述外罩包括气体入口、气体出口和薄膜多层指示器。所述薄膜多层指示器邻近能够吸附关注的蒸汽的吸附剂介质, 所述关注的蒸汽从所述气体入口流向所述气体出口。所述指示器包括多孔检测层, 所述多孔检测层的光学厚度在存在所述蒸汽时发生变化, 其位于半反射层和可渗透所述蒸汽的反射层之间。在所述介质的至少一部分与所述蒸汽之间所施加的蒸汽浓度达到平衡的情况下, 所述蒸汽能够穿过所述反射层进入所述检测层并且充分改变所述检测层的光学厚度, 从而在通过所述半反射层观察时, 导致所述指示器外观出现视觉上可辨别的变化。



1. 一种防护装置,所述防护装置包括外罩,所述外罩包括气体入口、气体出口和薄膜多层指示器,其中:

A) 所述外罩包含吸附剂介质,所述吸附剂介质能够吸附从所述入口流向所述出口的关注的蒸汽;

B) 所述薄膜多层指示器包括:

i) 多孔检测层,其光学厚度在存在所述蒸汽的情况下发生变化,所述多孔检测层位于以下两层之间:

ii) 可从所述外罩外面看到的半反射层,和

iii) 可渗透所述蒸汽的反射层;以及

C) 所述反射层与所述介质足够接近,使得当所施加的蒸汽的浓度在至少一部分所述介质与所述蒸汽之间达到平衡的情况下,所述蒸汽能够从所述介质穿过所述反射层进入所述检测层,并且充分改变所述检测层的光学厚度,从而在通过所述半反射层观察时,导致所述指示器外观出现视觉上可辨别的变化。

2. 根据权利要求1所述的装置,其中在存在所述蒸汽时,干涉着色在所述指示器内形成或遭到破坏。

3. 根据权利要求2所述的装置,其中在无需使用通电的光源、光学检测器或光谱分析仪的条件下,所述指示器提供外观上的色度变化。

4. 根据权利要求1所述的装置,其中所述指示器是使用外部光源进行照射并使用光电检测器进行评价的。

5. 根据权利要求1所述的装置,其中所述视觉上可辨别的变化包括颜色变化,并且所述颜色变化的前沿与穿过所述介质并经过所述指示器的蒸汽流一起推进。

6. 根据权利要求1所述的装置,其中所述装置包括空气净化呼吸器滤筒。

7. 根据权利要求1所述的装置,其包括横穿从所述入口流向所述出口的所述蒸汽的流程的所述指示器的阵列。

8. 根据权利要求1所述的装置,其中所述指示器是柔性的,并且可充分地弯曲而不破裂,从而能够采用一个或多个辊轧处理步骤来制备所述指示器。

9. 根据权利要求1所述的装置,其中所述装置包括透明基底,并且所述指示器与所述透明基底和所述介质相邻。

10. 根据权利要求9所述的装置,其中所述外罩包括在所述指示器上的透明观察口。

11. 根据权利要求1所述的装置,其中所述介质包含细碎的固体。

12. 根据权利要求11所述的装置,其中所述介质包含碳。

13. 根据权利要求1所述的装置,其中所述检测层所具有的孔尺寸或表面积被选择为提供与所述介质的蒸汽吸附特性类似的蒸汽吸附特性。

14. 根据权利要求13所述的装置,其中所述指示器具有视觉上可辨别的着色,并且所述检测层具有小于所述指示器着色的峰值波长的孔径。

15. 根据权利要求1所述的装置,其中所述检测层包含多孔硅、金属氧化物、金属氮化物、金属氧氮化物、或其他能够形成为具有适当厚度的透明且多孔的层以通过光学干涉作用来产生颜色的变化的无机材料。

16. 根据权利要求1所述的装置,其中所述检测层通过等离子体激活化学气相沉积法

形成。

17. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述检测层包含通过以下物质制备的聚合物或所述聚合物的混合物:疏水性(甲基)丙烯酸酯、双官能单体、乙烯基单体、炔单体、硅烷单体、氟化单体、羟基化单体、丙烯酰胺、酸酐、醛官能化单体、胺或胺盐官能化单体、酸官能化单体、环氧化物官能化单体、或者它们的混合物。

18. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述检测层包含具有固有微孔性的聚合物。

19. 根据权利要求 18 所述的装置,其中所述检测层包含由双儿茶酚和氟化芳烃形成的聚合物。

20. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述半反射层和所述反射层包含:金属、或金属氧化物、或多层光学膜。

21. 根据权利要求 1 所述的装置,其中与所述检测层相邻的所述半反射层的表面的平整度在约 $\pm 10\text{nm}$ 以内。

22. 根据权利要求 1 所述的装置,其还包括位于所述反射层和所述吸附剂介质之间的载有吸附剂的复合物多孔层。

23. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述半反射层对所述蒸汽是不可渗透的,或者所述半反射层对所述蒸汽是可渗透的并与蒸汽不可渗透的基底相邻。

24. 一种呼吸器,其包括根据权利要求 1 所述的装置。

25. 一种制备防护装置的方法,所述方法包括:

A) 提供外罩,其包括:

i) 容纳吸附剂介质的空间,所述吸附剂介质吸附流经所述外罩的关注的蒸汽;以及

ii) 薄膜多层指示器,其包括:

a) 多孔检测层,其光学厚度在存在所述蒸汽的情况下发生变化,所述多孔检测层位于以下两层之间:

b) 可从所述外罩外面看到的半反射层,和

c) 可渗透所述蒸汽的反射层;

B) 将所述介质按照充分接近所述反射层的方式置于所述外罩中,使得在至少一部分所述介质被所述蒸汽饱和的情况下,所述蒸汽能够穿过所述反射层进入所述检测层,并且充分改变所述检测层的光学厚度,从而在通过所述半反射层观察时,导致所述指示器外观出现视觉上可辨别的变化;以及

C) 密封所述外罩。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述装置包括空气净化呼吸器滤筒。

27. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述指示器是柔性的,并且可弯曲而不破裂。

28. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述外罩包括在所述指示器上的透明观察口。

29. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述介质包含细碎的固体。

30. 根据权利要求 29 所述的方法,其中所述介质包含碳。

31. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述检测层包含多孔硅、金属氧化物、金属氮化物、金属氧氮化物、或其他能够形成具有适当厚度的透明且多孔的层以通过光学干涉作用来产生颜色的变化的无机材料。

32. 根据权利要求 25 所述的方法,其还包括通过等离子体激活化学气相沉积法来形成

所述检测层。

33. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述检测层包含通过以下物质制备的聚合物或所述聚合物的混合物:疏水性(甲基)丙烯酸酯、双官能单体、乙烯基单体、炔单体、硅烷单体、氟化单体、羟基化单体、丙烯酰胺、酸酐、醛官能化单体、胺或胺盐官能化单体、酸官能化单体、环氧化物官能化单体、或者它们的混合物。

34. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述检测层包含具有固有微孔性的聚合物。

35. 根据权利要求 34 所述的方法,其中所述检测层包含由双儿茶酚和氟化芳烃形成的聚合物。

36. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述半反射层和所述反射层包含:金属、或金属氧化物、或多层光学膜。

37. 根据权利要求 25 所述的方法,其中与所述检测层相邻的所述半反射层的表面的平整度在约 $\pm 10\text{nm}$ 以内。

38. 根据权利要求 25 所述的方法,其还包括将载有吸附剂的复合物多孔层放置在所述反射层和所述吸附剂介质之间。

39. 根据权利要求 25 所述的方法,其还包括将所述外罩附接到呼吸器上。

40. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述半反射层对所述蒸汽是不可渗透的,或者所述半反射层对所述蒸汽是可渗透的并与蒸汽不可渗透的基底相邻。

带薄膜指示器的有机蒸汽吸附剂防护装置

[0001] 本发明涉及有机蒸汽吸附剂防护装置。

背景技术

[0002] 已建议采用多种化学、光学或电子指示器警告一次性的个人呼吸器、电动空气净化呼吸器、有害物质防护服和存在非预期材料的其他防护装置的用户。例如,使用寿命终止指示器(“ESLI”)可警告此类装置中的滤芯可能接近饱和或可能对特定材料无效。涉及个人防护或呼吸防护的专利或专利申请(以及在某些情况下通常涉及传感器或指示器,或者具体涉及 ESLI)包括美国专利 No. 1,537,519(Yablick)、3,966,440(Roberts)、4,146,887(Magnante)、4,154,586(Jones 等人)、4,155,358(McAllister 等人)、4,326,514(Eian)、4,421,719(Burleigh)、4,530,706(Jones)、4,597,942(Meathrel)、4,684,380(Leichnitz)、4,847,594(Stetter)、5,297,544(May 等人)、5,323,774(Fehlauer)、5,376,554(Vo-Dinh)、5,512,882(Stetter 等人)、5,666,949(Debe 等人`949)、5,659,296(Debe 等人`296)、6,375,725B1(Bernard 等人)、6,497,756B1(Curado 等人)和 6,701,864B2(Watson, Jr. 等人);美国专利申请公开 No. US 2004/0135684A1(Steinthal 等人)、US 2004/0189982A1(Galarneau 等人)、US 2004/0223876A1(Kirollos 等人)和 US 2005/0188749A1(Custer 等人);以及已公布的 PCT 专利申请 No. WO 2004/057314A2。

发明内容

[0003] 其他涉及传感器或指示器但不涉及 ESLI 的专利和专利申请包括美国专利 No. 5,611,998(Aussenegg 等人)、5,783,836(Liu 等人)、6,007,904(Schwotzer 等人)、6,130,748(Krüger 等人)和 6,248,539(Ghadiri 等人);美国专利申请公开 No. US 2004/0184948A1(Rakow 等人);以及美国依法注册的发明 No. H1470(Ewing 等人)。

[0004] 上述传感器或指示器中的一些具有缺陷,例如需要电子仪器和电能、不期望的复杂或昂贵设计、灵敏度不足或仅对某一物质或几种物质灵敏。另外,已公开一些传感器或指示器可用于检测液体或蒸汽,但未公开可用于检测固体吸收的程度。

[0005] 本发明在一个方面提供了包括外罩的防护装置,该外罩包括气体入口、气体出口和薄膜多层指示器,其中:

[0006] A) 外罩包含能够吸附从入口流向出口的关注的蒸汽的吸附剂介质;

[0007] B) 薄膜多层指示器包括:

[0008] i) 多孔检测层,其光学厚度在存在蒸汽的情况下发生变化,该多孔检测层位于以下两层之间:

[0009] ii) 可从外罩外面看到并且不会渗透蒸汽的半反射层,和

[0010] iii) 可渗透蒸汽的反射层;以及

[0011] C) 反射层与介质足够接近,使得当所施加的蒸汽的浓度在至少一部分介质与蒸汽之间达到平衡的情况下,蒸汽能够从介质穿过反射层进入检测层,并且充分改变检测层的

光学厚度,从而在通过半反射层观察时,导致指示器外观出现视觉上可辨别的变化。

[0012] 本发明在另一方面提供了制备防护装置的方法,该方法包括:

[0013] A) 提供外罩,其包括:

[0014] i) 容纳吸附剂介质的空间,该吸附剂介质吸附流经外罩的关注的蒸汽;以及

[0015] ii) 薄膜多层指示器,其包括:

[0016] a) 多孔检测层,其光学厚度在存在蒸汽的情况下发生变化,该多孔检测层位于以下两层之间

[0017] b) 可从外罩外面看到并且不会渗透蒸汽的半反射层,和

[0018] c) 可渗透蒸汽的反射层;

[0019] B) 将介质按照足够接近反射层的位置的方式置于外罩中,将介质按照足够接近反射层的位置的方式置于外罩中,使得在介质的至少一部分与蒸汽之间所施加的蒸汽浓度达到平衡的情况下,蒸汽能够穿过反射层进入检测层,并且充分改变检测层的光学厚度,从而在通过半反射层观察时,导致指示器外观出现视觉上可辨别的变化;以及

[0020] C) 将外罩密封。

[0021] 本发明所公开的薄膜多层指示器从反射层侧是可渗透的,并且从半反射层侧可提供可辨别的色度变化。这使得当指示器与固体吸附剂介质(例如一次性的个人呼吸器滤筒中通常采用的多孔碳介质)接触或接近时可检测到溶剂蒸汽。当介质变得与蒸汽达到平衡时,无需通电的光源、光学检测器或光谱分析仪,指示器即可提供鲜明快速的指示器外观的视觉上可辨别的变化(如色度变化)。该指示器可提供的优点包括低成本、易于使用、耐用以及相对于多种关注的蒸汽的广谱灵敏度。

[0022] 在以下具体实施方式中,本发明的这些方面和其他方面将是显而易见的。然而,在任何情况下,都不应将以上内容理解为是对受权利要求书保护的主题的限制,该主题仅受所附权利要求书的限定,因为其在专利申请过程中可以进行修正。

附图说明

[0023] 图 1 为带可替换的吸附剂滤筒的呼吸器的透视图,其中滤筒配有薄膜多层使用寿命终止指示器;

[0024] 图 2 为用于图 1 呼吸器的、碳填充的可替换滤筒的局部剖面侧视图;

[0025] 图 3 为配有薄膜多层使用寿命终止指示器的一次性的个人呼吸装置的局部剖面透视图;

[0026] 图 4 为薄膜多层指示器的示意性剖视图;

[0027] 图 5a 和图 5b 分别为包覆有穿孔光致抗蚀剂的薄膜多层指示器前体的示意性侧面剖视图和俯视图。

[0028] 图 6a 和图 6b 分别为图 5a 和图 5b 中的前体通过蚀刻对铝制反射层打孔并移除光致抗蚀剂之后的示意性侧面剖视图和俯视图。

[0029] 图 7 至图 9 为接近多种吸附剂介质安装的本发明所公开的薄膜多层指示器的示意性侧面剖视图;

[0030] 图 10 至图 12 为示出多种薄膜多层指示器响应甲苯激发的图线;

[0031] 图 13 为穿过铝制反射层和聚合物型检测层的激光烧蚀孔的显微照片;

- [0032] 图 14 至图 17 为示出其他薄膜多层指示器响应甲苯激发的图线；
- [0033] 图 18 和图 19 为在整个薄膜多层指示器移动的彩色波前的黑白透视图；以及
- [0034] 图 20 为示出薄膜多层指示器响应来自几种蒸汽的激发的图线。

具体实施方式

[0035] 下面示出的术语的定义如下：

[0036] “关注的蒸汽”是指需要从环境空气（如呼吸空气）中移除的有机或无机蒸汽。

[0037] “被分析物”是指如在化学或生化分析中检测到的关注的特定蒸汽或其他组分。

[0038] 相对于制品或检测层使用时，“光学响应性”是指当存在被分析物时，制品或检测层在可检测的光学性能方面表现出响应性变化，例如在光学厚度（即，物理厚度或折射率）、反射率、相移、偏振、双折射或透光率方面发生变化。

[0039] “外罩”是指滤筒、胶囊、小袋、容器、壳体或其他在其内可安放吸附剂介质的结构，需要储存或运输时可将其密封，以后需要安装和使用时可解除其密封，然后将其用于吸附关注的蒸汽。

[0040] 相对于层使用时，“反射性”是指层反射可见光。

[0041] “半反射层”是指第一反射层（参考第二反射层）比第二反射层具有更小的反射率和更大的透光率，例如，其可相对于第二反射层间隔排列使用以提供干涉着色。

[0042] 相对于其一侧与多孔检测层流体连通的反射层使用时，“蒸汽可透过的”是指如果将反射层的另一侧暴露于流速为 20 升 / 分钟且含有 1000ppm 苯乙烯单体蒸汽的气流中 15 分钟时，足量的苯乙烯单体将穿过反射层，从而在检测层中发生光学响应性变化。

[0043] 相对于材料使用时，“多孔的”是指材料的全部体积均包含连接的孔网（例如，其可以是开口、孔隙空间或其他通道）。

[0044] 相对于孔使用时，“尺寸”是指具有圆形横截面的孔的孔径，或可以在整个具有非圆形横截面的孔被构造的最长横截面弦的长度。

[0045] 相对于材料使用时，“微孔的”是指材料为多孔的，其平均孔径为约 0.3 至 100 纳米。

[0046] 相对于材料的层使用时，“连续的”是指层为无孔的，并且为非蒸汽可透过的。

[0047] 相对于材料的层使用时，“半连续的”是指层为多孔的，并且为蒸汽可透过的。

[0048] 相对于材料的层使用时，“不连续的”是指层在给定的平面内具有至少两个单独的且截然不同的材料岛，两者间具有真空，或指层在给定的平面内具有至少两个单独的且截然不同的真空（湖），两者间具有材料，而且该层为蒸汽可透过的。

[0049] 本发明所公开的装置可用于检测多种关注的蒸汽。关注的代表性蒸汽包括水蒸汽、气体和挥发性有机化合物。代表性有机化合物包括取代或未取代的碳化合物，其包括烷烃类、环烷类、芳族化合物、醇类、醚类、酯类、酮类、卤代烃类、胺类、有机酸类、氰酸酯树脂类、硝酸盐类以及腈类，例如正辛烷、环己烷、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、二甲苯类、甲基氯仿、四氢呋喃、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、2-乙氧基乙醇、乙酸、2-氨基吡啶、乙二醇单甲醚、甲苯-2,4-二异氰酸酯、硝基甲烷和乙腈。

[0050] 参见图 1，个人呼吸器 1 包括面罩 2，其上安装有一对可替换的空气净化呼吸器滤

筒 3。每个滤筒 3 均可作为图 1 中未示出的吸附剂材料（如活性炭）的外罩。每个滤筒 3 的前盖 4 包括作为气体入口的多个开口 5，允许环境空气从外部环境流入滤筒 3，穿过吸附剂材料然后再穿过作为滤筒 3 的气体出口和面罩 2 的入口的通道（图 1 中未标记）。每个滤筒 3 中的侧壁 6 包括透明的观察口 7，面罩 2 的佩戴者可透过该观察口看到薄膜多层指示器 8。每个指示器 8 可围绕滤筒 3 中的一个或多个弯曲的区域进行包裹，以从多个视角提供改善的可见性，并且使得滤筒 3 可安装在呼吸器 1 的任一侧上。指示器 8 为光学响应性的，当吸附剂材料变得与暴露条件下的蒸汽达到平衡时，指示器会产生视觉上可辨别的色度变化，从而帮助佩戴者认识到应该更换一个或多个滤筒 3。呼出的空气通过呼气阀 9 排出呼吸器 1。指示器可以用于多种呼吸防护装置。例如，也可以将指示器在单滤筒呼吸器或电动空气净化呼吸器中调配使用。

[0051] 图 2 是呼吸器滤筒 3 的局部剖面侧视图。如果需要，可在未使用前用应当在使用前移除的（例如）可移除的盖（图 1 和图 2 中未示出）将开口 5 密封。吸附剂材料 21 床吸收或吸附从开口 5 流向出口 23 的关注的蒸汽。安装在柱 27 上的单向吸气阀 25 可防止呼出的空气进入滤筒 3。可用一个或多个螺纹式或优选的卡口连接器 29 将滤筒 3 可拆卸地连接到面罩 2。侧壁 6 包括位于薄膜多层指示器 8 上方的透明观察口 7。口 7 允许环境光通过与观察口 7 相邻就位的指示器 8 中的半反射层（图 2 中未标记）进入指示器 8。如果需要，可以可选地使用可移除的或可替换的防护罩或者其他覆盖物（图 2 中未示出）来保护口 7 免受油漆或泡沫喷涂物、灰尘或其他模糊物的侵入。进入口 7 和指示器 8 的环境光经由与吸附剂材料 21 相邻就位的指示器 8 中的蒸汽可透过的反射层（图 2 中未标记）穿过观察口 7 返回。当指示器 8 的外观出现视觉上可辨别的变化时（如颜色变化，例如从绿色变为红色；颜色的出现或消失，例如从白色或黑色变为彩色，或从彩色变为白色或黑色；或白色到黑色或黑色到白色的变化），表明指示器 8 下面的吸附剂材料 21 已与暴露条件下的蒸汽达到平衡，应当将该滤筒 3 移除并用新的滤筒 3 替换。通过配置指示器 8 以使其覆盖蒸汽流程的全部长度，外观变化（如颜色变化）的“前沿”会与穿过吸附剂材料 21 并经过指示器 8 的蒸汽流一起推进。推进的外观变化前沿会指示滤筒 3 的剩余使用寿命（类似于压力计或燃料表）而非仅指示使用寿命的终点，在采用适当的措施来设计滤筒 3 以使其剩余寿命与经过指示器 8 的空间蒸汽前沿渗透成线性比例的情况下尤为如此。作为另外一种选择，可将指示器 8 仅朝向流程的末端放置，以便仅在所需剩余使用寿命百分比处发出警告。如果需要，指示器 8 或观察口 7 可包括图案或参考色以协助对指示器 8 外观变化进行视觉辨别。如上所述，可在环境照明条件下对指示器 8 的外观变化进行视觉监控。作为另外一种选择，可使用外部光源（例如发光二极管（LED））照射指示器 8，并使用安装在滤筒 3 周边以提供光电信号的光电检测器进行评价。无论是在环境光下观察还是使用外部光源和光电检测器，如果需要，可采用多种方式来增加化学检测的广度。例如，可采用横穿蒸汽流程的指示器的小型阵列。每个指示器可包含不同的多孔检测层材料（如硅检测层，通过等离子体激活化学气相沉积法（“PCVD”）施加的检测层，以及由具有固有微孔性的聚合物（“PIM”）制成的检测层，这些材料都在下文讨论）。另外，一系列的指示器可包含使用一系列不同化学处理方法处理过的相同检测层材料（如硅），以提供某范围的吸附特性。可使用（例如）多种烷基硅烷对多孔硅进行处理，以便向孔赋予更好的疏水特性。

[0052] 图 3 以局部横截剖面示出一次性的个人呼吸器 30。装置 30 可以为（例如）类似

于在美国专利 No. 6, 234, 171B1 (Springett 等人) 中不出的一次性的面罩, 其被改进为包含薄膜 ESLI。装置 30 具有大致为杯状的壳体或呼吸器主体 31, 其由外覆盖幅材 32、吸附剂粒子 33 以及内覆盖幅材 34 制成。焊接边缘 35 将这些层保持在一起并形成面密封件区, 以减少通过装置 30 边缘的渗漏。采用由金属 (例如铝) 构成的柔韧且极软的金属鼻带 36 进一步减少渗漏。装置 30 包括透明观察口 37 和与吸附剂粒子 33 相邻的薄膜多层指示器 38。装置 30 也包括通过凸块 40 紧扣到装置 30 的可调式头颈带 39 和呼气阀 41。对于本领域内的技术人员而言, 有关这类呼吸器构造的详细描述将是熟知的。

[0053] 图 4 示出了与透明基底 43 和吸附剂介质 48 相邻的薄膜多层指示器 42 的示意图。指示器 42 包括半反射层 44、多孔检测层 45 和蒸汽可透过的反射层 46。在介质 48 的至少一部分和关注的蒸汽之间所施加的蒸汽浓度达到平衡之际或不久之后, 蒸汽可穿过孔 47 进入检测层 45。检测层 45 由适合的材料制成或以适当的结构制成, 以使得该层的光学厚度在暴露到关注的蒸汽时发生变化 (如变大)。所得的光学厚度变化使指示器 42 中产生视觉上的明显外观变化。通过从外面观看指示器 42 可观察到该变化, 即透过基底 43。由光线 49a 表示的环境光的一部分穿过基底 43, 从半反射层 44 反射成为光线 49b, 反向传播穿过基底 43, 然后在基底 43 的外面传播。环境光线 49a 的另一部分穿过基底 43、半反射层 44 和检测层 45, 并从反射层 46 反射成为光线 49c。光线 49c 反向传播穿过检测层 45、半反射层 44 和基底 43, 然后在基底 43 的外面传播。如果已为检测层 45 选择了适合的初始或更改厚度, 并且前提条件是层 44 和 46 足够平坦, 则干涉着色将在指示器 42 以及光线 49b 和 49c 类似的光线中产生或消失, 并且当透过半反射层 44 观察时, 指示器 42 外观的视觉上可辨别变化将显而易见。因此不需要使用诸如通电光源、光学检测器或光谱分析仪之类的外部设备来评价指示器 42 的状况, 但可根据需要来使用这类外部设备。

[0054] 本发明所公开的装置可采用多种吸附剂介质。吸附剂介质将能够吸附期望存在于预期使用条件下的关注的蒸汽。吸附剂介质有利地为充分多孔的, 以允许现成的空气流或其他气体经由该孔通过, 并且其形式可以为细碎的固体 (如粉末、微珠、薄片、颗粒或附聚物) 或者多孔固体 (如开孔泡沫)。优选的吸附剂介质材料包括活性炭; 氧化铝和能通过吸附作用移除关注的蒸汽的其他金属氧化物; 粘土和经酸性溶液 (例如乙酸) 或碱性溶液 (例如氢氧化钠水溶液) 处理的其他矿物; 分子筛和其他沸石; 其他无机吸附剂 (例如硅); 以及包含超高交联体系的有机吸附剂, 例如被称为 “Styrosorbs” 的高度交联的苯乙烯聚合物 (如在 (例如) V. A. Davankov and P. Tsyurupa, *Pure and Appl. Chem.*, vol. 61, pp. 1881-89 (1989) 中以及在 L. D. Belyakova, T. I. Schevchenko, V. A. Davankov and M. P. Tsyurupa, *Adv. in Colloid and Interface Sci.* vol. 25, pp. 249-66, (1986) 中所述)。活性炭和氧化铝是尤为优选的吸附剂介质。吸附剂介质的混合物可用于 (例如) 吸收关注的蒸汽的混合物。如果为细碎的形式, 则吸附剂的粒度可以变化很大, 并且通常部分地根据预期使用条件进行选择。作为一般指导, 细碎的吸附剂介质粒子的粒度可在约 4 至约 3000 微米的平均直径范围内有差别, 例如, 在约 30 至约 1500 微米的平均直径范围内有差别。也可以采用具有不同粒度范围的吸附剂介质粒子混合物 (例如, 吸附剂介质粒子的双峰混合物, 或上游层采用较大的吸附剂粒子而下游层采用较小的吸附剂粒子的多层布置方式)。也可以采用与适当的粘结剂 (如粘合碳) 相结合或截留在适当载体 (例如在美国专利 No. 3, 971, 373 (Braun 等人)、4, 208, 194 (Nelson) 和 4, 948, 639 (Brooker 等人) 以及美

国专利申请公开 No. US 2006/0096911A1 (Brey 等人) 中所述) 之上或之内的吸附剂介质。

[0055] 指示器可以是刚性的或柔性的。柔性指示器理想地为可充分弯曲而不会破裂, 从而可使用一个或多个辊轧处理步骤对其进行制备, 并且可根据需要在在 (例如) 围绕吸附剂介质外罩的拐角中使其弯曲 (如图 1 所示)。可采用多种技术将指示器附接到过滤器外壳或其他支承件, 包括覆膜或批量粘接、机械插入、热粘结、超声焊接以及它们的组合。

[0056] 基底是可选的, 但当其存在时, 可由能够为薄膜指示器提供适当透明载体的多种材料制成。基底可以是刚性的 (如玻璃) 或柔性的 (如可采用一个或多个辊轧处理步骤处理的塑料薄膜)。如果由柔性材料 (例如适当透明的塑料) 制成, 基底可有利地具有足够低的蒸汽渗透性, 以使得关注的蒸汽不会通过半反射层被输入或输出检测层。如果基底被省略, 则半反射层应充分不可渗透, 以阻碍或防止这种蒸汽输送。如果需要, 可将多孔基底放置在反射层和吸附剂介质之间。例如, 可允许关注的蒸汽从吸附剂介质穿过可渗透的基底和反射层, 并由此进入检测层。

[0057] 半反射层和反射层可分别由可形成漫反射或优选的镜面光反射的多种材料制成, 并且当其被适当地空间上隔开时能够协同工作, 以提供快速可见且明显的指示器外观变化。适合的半反射层和反射层材料包括金属, 例如铝、铬、金、镍、硅、银、钯、铂、钛和含有这类金属的合金; 金属氧化物, 例如氧化铬、氧化钛和氧化铝; 以及在美国专利 No. 5, 699, 188 (Gilbert 等人)、5, 882, 774 (Jonza 等人) 和 6, 049, 419 (Wheatley 等人), 以及 PCT 已公布的专利申请 No. WO 97/01778 (Ouderkirk 等人) 中所述的多层光学膜 (包括双折射多层光学膜)。半反射层和反射层可以相同或不同。金属纳米粒子涂层 (如金属纳米粒子油墨) 可用于形成反射层, 如在名称为 PERMEABLE NANOPARTICLE REFLECTOR (可渗透的纳米粒子反射器) 的共同未决的美国专利申请 No. 11/530, 619 中所述。

[0058] 半反射层的反射性能不如反射层, 并且透射一些入射光。半反射层可 (例如) 具有约 2 至约 50nm 的物理厚度, 在 500nm 处的透光率为约 20 至约 80%, 并且在 500nm 处的反射率为约 80 至约 20%。半反射层本身对蒸汽可以是不可渗透的 (如果这样最好为连续的), 并且可选地将其涂覆在适合的基底上, 或者说是与适合的基底相邻。半反射层对蒸汽也可以是可渗透的 (如果这样, 例如, 可为不连续的或半连续的), 并且可将其涂覆在适合的蒸汽不可渗透的基底上, 或者说是与适合的蒸汽不可渗透的基底相邻。有利地, 与检测层相邻的半反射层的表面的平整度在约 $\pm 10\text{nm}$ 以内。

[0059] 反射层可以 (例如) 具有约 1 至约 500nm 的物理厚度, 在 500nm 处的透光率为约 0 至约 80%, 并且在 500nm 处的反射率为约 100 至约 20%。反射层优选地为多孔的、图案化的、不连续的、半连续的或者说是充分可渗透的, 以使得蒸汽能够从吸附剂介质穿过反射层进入检测层。所需的孔或不连续性可通过适合的沉积技术或通过适当的沉积后处理 (例如选择性蚀刻、活性离子蚀刻或图案化激光烧蚀) 获得。也可以通过沉积蒸汽可透过的金属纳米粒子层 (如在上述共同未决的美国专利申请 No. 11/530, 619 中所述) 来形成反射层, 以形成填有纳米粒子的蒸汽可透过层, 而纳米粒子之间的空隙形成了孔。如果需要, 可以形状、文字、符号或信息的图案形式在反射层中形成不连续性。这会导致在暴露到关注的蒸汽时可辨别图案的出现或消失。观察者可以发现, 这类图案对比色的辨别比整个指示器膜中色度变化的辨别更为容易。

[0060] 检测层混合物可以为均匀的或不均匀的, 并且其可以 (例如) 由无机组分的

混合物、有机组分的混合物或无机和有机组分的混合物制成。由组分混合物制成的检测层可具有对被分析物群组改良的检查性。检测层有利地具有一系列的孔尺寸或表面积,其被选择为提供与所述吸附剂介质的蒸汽吸附特性类似的蒸汽吸附特性。可通过使用多孔材料(例如由高内相乳液制成的泡沫)获得适合的孔隙率,例如在美国专利 No. 6, 573, 305B1 (Thunhorst 等人) 中所述的那些。也可通过使二氧化碳发泡从而形成微孔材料的方法(参见“Macromolecules(大分子)”, 2001, vol. 34, pp. 8792-8801) 来获得孔隙率,或者通过共混聚合物的毫微相分离法(参见“Science(科学)”, 1999, vol. 283, p. 520) 来获得孔隙率。一般来讲,孔直径优选地为小于所需指示器着色的峰值波长。优选(例如)平均孔尺寸为约 0.5 至约 20nm、0.5 至约 10nm 或 0.5 至约 5nm 的纳米尺寸的孔。

[0061] 代表性的无机检测层材料包括多孔硅、金属氧化物、金属氮化物、金属氧氮化物、以及其他能够形成为具有适当厚度的透明且多孔的层以通过光学干涉作用产生颜色或色度的变化的无机材料。例如,无机检测层材料可以为氧化硅、氮化硅、氮氧化硅、氧化铝、氧化钛、氮化钛、氮氧化钛、氧化锡、氧化锆、沸石或及其它们的组合。由于多孔硅的稳定性和与润湿蚀刻处理的相容性,因此它是尤为理想的无机检测层材料。

[0062] 可使用(例如)溶胶-凝胶处理途径来制备多孔硅,并且制备时可使用或不使用有机模板剂。示例性的有机模板剂包括表面活性剂,如阴离子或非离子表面活性剂,例如烷基三甲基铵盐、环氧乙烷与环氧丙烷共聚的嵌段共聚物以及本领域中的普通技术人员所熟知的其他表面活性剂或聚合物。可将溶胶-凝胶混合物转化成硅酸盐,然后可将有机模板剂移除以在硅中留下微孔网。代表性的多孔硅材料在 Ogawa 等人的 Chem. Commun. pp. 1149-1150 (1996)、Kresge 等人的 Nature, Vol. 359, pp. 710-712 (1992)、Jia 等人的 Chemistry Letters, Vol. 33 (2), pp. 202-203 (2004) 以及美国专利 No. 5, 858, 457 (Brinker 等人) 中有所描述。也可以采用多种有机分子材料作为有机模板剂。例如,可使用糖(例如葡萄糖和甘露糖)作为有机模板剂以生成多孔硅酸盐,参见 Wei 等人的 Adv. Mater. 1998, Vol. 10, p. 313 (1998)。溶胶-凝胶组合中可包含有机取代的硅氧烷或有机双硅氧烷,以使微孔更具疏水性并且限制水蒸汽的吸附。也可采用等离子化学气相沉积法以生成多孔无机检测材料。本方法通常包括:通过从气态前体形成等离子而形成被分析物检测层;将等离子沉积到基底上以形成非晶态无规共价网层;然后加热该非晶态共价网层以形成微孔非晶态无规共价网层。这类材料的实例在美国专利 No. 6, 312, 793 (Grill 等人) 和 2005 年 12 月 21 日提交的、名称为 PLASMA DEPOSITED MICROPOROUS ANALYTE DETECTION LAYER (等离子沉积的微孔被分析物检测层) 的美国专利申请 No. 11/275, 277 中有所描述。

[0063] 代表性的有机检测层材料包括聚合物、共聚物(包括嵌段共聚物)以及它们的混合物,它们通过以下类别的单体制备或可通过以下类别的单体制备,这些单体包括疏水性丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、双官能单体、乙烯基单体、烃单体(烯烃)、硅烷单体、氟化单体、羟基化单体、丙烯酰胺、酐、醛官能化单体、胺或胺盐官能化单体、酸官能化单体、环氧化物官能化单体以及它们的混合物或组合。上述美国专利申请公开 No. US2004/0184948A1 包含这类单体的详尽列表,并可以此作为参考以获得更详细的描述。具有固有微孔性(PIM)的上述聚合物可形成尤为理想的检测层。PIM 通常是形成微孔固体的非网状聚合物。由于其典型的高度刚性和扭曲的分子结构,使得 PIM 无法有效地填充间隙,从而形成本发明所公开的微孔结构。适合的 PIM 包括(但不限于)在“Polymers of

intrinsic microporosity (PIMs) : robust, solution-processable, organic microporous materials” (固有微孔性聚合物 (PIM) : 稳定、可溶液处理的有机微孔材料), Budd 等人, Chem. Commun., 2004, pp. 230-231 中所公开的聚合物。另外的 PIM 在 Budd 等人的 J. Mater. Chem., 2005, 15, pp. 1977-1986、McKeown 等人的 Chem. Eur. J. 2005, 11, No. 9, 2610-2620 以及已公布的 PCT 专利申请 No. WO 2005/012397A2 (McKeown 等人) 中有所公开。

[0064] 有机检测层中的一种或多种聚合物可以至少部分地交联。交联在一些实施例中可为有利的, 因为其可以提高机械稳定性和对某些被分析物的灵敏度。交联可通过以下方式实现: 在检测层中加入一种或多种多官能单体; 对检测层施加 (例如) 电子束或伽马射线处理; 在检测层中添加或形成配位化合物或离子化合物; 或在检测层中形成氢键。在一个示例性实施例中, 交联是在存在致孔剂的情况下进行的, 随后可将该致孔剂从交联体系中提取出来, 以形成多孔检测层。适合的致孔剂包括 (但不限于) 惰性有机分子, 例如正烷烃 (如癸烷) 或芳族化合物 (如苯或甲苯)。其他交联聚合物包括上述高度交联的苯乙烯聚合物。

[0065] 如果需要, 可对检测层材料进行处理, 以改进其表面特性或吸附特性。可采用多种这样的处理方法, 例如, 使无机检测层的微孔暴露到适合的有机硅烷化合物。除此之外或取而代之, 可使用适合的粘合力促进材料 (如由钛或另一适合的金属制成的粘结层) 对检测层进行处理, 以提高半反射层或反射层与检测层之间的粘合力。这种处理也可应用于半反射层或反射层, 以提高与检测层的粘合力。

[0066] 对于许多应用, 检测层有利地为疏水性的。这将降低水蒸汽 (或液态水) 引起检测层光学厚度变化和干扰被分析物的检测 (例如, 有机溶剂蒸汽的检测) 的可能性。

[0067] 检测层可由单层或由两个或更多个次层制成。次层可具有多种构造。例如, 其可以被叠堆或并排布置。次层也可由不同的材料制成, 其被选择为可吸收不同的关注的蒸汽。一个层或一组次层中的一个次层可以为不连续的或图案化的。当暴露于被分析物时, 图案可生成或移除彩色图像、文本或消息, 从而为用户提供易于辨别的警告。也可通过提供相对具体被分析物为活性的一个或多个部分, 以及相对同一被分析物为非活性的一个或多个部分来形成层或次层图案。也可将活性材料的图案沉积到较大的非活性次层上, 例如, 通过将图案化的层制备为足够薄, 以使得在吸收被分析物之前, 光学厚度的差值是不明显的。也可使检测层的厚度图案化, 如在美国专利 No. 6, 010, 751 (Shaw 等人) 中所述。这能使图案消失 (例如, 当较薄部分溶胀到与较厚部分的厚度相同时) 或出现 (例如, 当一部分收缩到厚度小于相邻的部分时)。

[0068] 本发明所公开的装置可包括另外的层或元件 (如果需要)。例如, 可将载有吸附剂的复合物的多孔层 (如置于有原纤维的 PTFE 基质中的活性炭粒子幅材, 例如在上述的美国专利 No. 4, 208, 194 中所述) 放置在反射层和吸附剂介质之间, 以使渗透进入指示器的蒸汽均质化或者说是调节指示器对吸附剂介质中条件的响应。

[0069] 本发明所公开的装置可用于多种应用, 包括有机蒸汽呼吸器、电动空气净化呼吸器 (PAPR)、有害物质防护服、集体防护过滤器以及本领域内的技术人员所熟知的其他应用。

[0070] 将在以下示例性的实例中进一步说明本发明, 除非另外指明, 其中所有份数和百分比均按重量计。在一些实例中采用了下面表 1 中所示出的缩写:

[0071] 表 1

[0072]

缩写	说明
BC	双儿茶酚 ;5,5',6,6' - 四羟基 -3,3,3',3' - 四甲基 -1,1' - 螺双茛
FA	氟化芳烃 ;四氟对苯二腈
DMF	N,N- 二甲基甲酰胺
THF	四氢呋喃

[0073] 实例 1

[0074] 包含不可渗透的半反射层、多孔硅检测层和蒸汽可透过的反射层的多层薄膜指示器按如下方法制备。首先使用配有 AuPd (Au/Pd 质量比为 60 : 40) 靶的 Denton Vacuum Desk II 溅镀涂布机对载玻片进行溅射镀膜,以形成大约 5nm 厚的半反射层。在 100 毫托的真空下,溅射镀膜工作电流以及镀膜持续时间分别为 35 毫安和 20 秒。通过溶胶-凝胶溶液浸涂将多孔硅膜沉积到半反射层上。使用两步水解法制备硅溶胶。在步骤 1 中,将 231.6 份硅酸四乙酯、195.2 份无水乙醇、17.28 份去离子水和 0.715 份 0.07N HCl 在容器中掺混,然后在 60℃ 的条件下加热搅拌 90 分钟以形成硅溶胶。在步骤 2 中,将 122.97 份步骤 1 的硅溶胶、17.50 份 0.07N HCl 和 5.75 份去离子水在烧杯中掺混,然后在无外部加热的条件下搅拌 15 分钟。接着将所得溶胶-凝胶溶液在 50℃ 的条件下另外加热搅拌 15 分钟,然后用 263.32 份无水乙醇稀释。混合乙基纤维素的涂层溶液采用以下方法制备:将 25.25 份步骤 2 的溶胶-凝胶溶液、25.00 份异丙醇和 1.71 份 ETHOCEL™ Standard 20 Premium 乙基纤维素(来自 Dow Chemical Company)掺混在一起,然后在封闭容器中搅拌一整夜(16 小时)以使乙基纤维素完全溶解。

[0075] 在相对湿度保持小于 30% 的外罩中以 10cm/min 的抽离速度,在涂层溶液中对 AuPd 镀膜的载玻片进行浸涂,以防止水分在涂覆过程中冷凝。这会在载玻片的两个侧面涂覆溶胶-凝胶涂层。由于涂层是透明的,所以可允许两个侧面均保留涂层,一个侧面上的涂层用于制备多孔检测层,而另一个侧面上的涂层存在于最终观测表面上。可将经过涂覆的样品在可控湿度的外罩中干燥 2 分钟。然后将经过涂覆的载玻片在 400℃ 的带式炉中加热,采用 30 分钟的加热周期,包括 11 分钟的升温时间,400℃ 的条件下 8 分钟的保温时间,以及 11 分钟的冷却时间。为确保完全脱水和有机物的裂解,将载玻片在空气气氛的箱式炉中再次加热,采用 13 小时的加热周期,包括 2 小时升至 400℃ 的升温时间,1 小时 400℃ 的条件下的保温时间,以及 10 小时降至室温的冷却时间。接着使用基本运转压力为 1×10^{-5} 托的 CHA Industries Mark-50 蒸发涂布机和用于钛层、纯度为 99.995% 的 No. T-2003 真空沉积级 6mm×6mm 颗粒(来自 Cerac, Inc.)以及用于铝层、纯度为 99.99% 的 No. A-2049 真空沉积级 6mm×6mm 颗粒(也来自 Cerac, Inc.),将 10nm 厚的 Ti 粘结层和 100nm 厚的铝制反射层涂覆在载玻片一个侧面上的硅层上。

[0076] 采用结合了润湿化学蚀刻的光刻法工艺,使该铝制反射层成为蒸汽可透过的。在 2500rpm 转速下将六甲基二硅氮烷增粘剂(来自 J. T. Baker)旋涂到铝层上,接着在 4000rpm 转速下旋涂 PR 1813 正性光致抗蚀剂(来自 Shipley, LLC)层,以形成 1.3 微米厚

的膜。将光致抗蚀剂在 96℃ 的条件下烘烤 30 分钟,然后通过载玻片两个部分上的光掩膜,将其暴露到强度为 $14\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外光下 9 秒钟。第一部分采用低蚀刻光掩膜,其具有直径为 3 微米、并以 10 微米间距隔开的孔的规则阵列。第二部分采用高蚀刻光掩膜,其具有直径为 3 微米、并以 5 微米间距隔开的孔的规则阵列。光照之后,将载玻片浸 MF319 显色剂(也来自 Shipley, LLC)45 秒,然后在 120℃ 的条件下烤硬 30 分钟。显色剂移除受照射孔区域中的正性光致抗蚀剂,以形成类似于图 5a 和图 5b 中所示的制品 50,其中 52 定为最终的薄膜多层指示器,53 定为玻璃基底,通过它可以观察指示器 52,54 定为 Au/Pd 半反射层,55 定为多孔硅检测层,56 定为铝制反射层,以及 57 定为光致抗蚀剂 58 中的孔。

[0077] 在 32℃ 的条件下对铝层 56 进行润湿蚀刻 90 秒,所使用的酸性蚀刻溶液由 500 毫升浓 H_3PO_4 、19.4 毫升浓 HNO_3 、96.8 毫升浓乙酸、32.2 毫升 H_2O 和 0.6 毫升乙烯乙二醇掺混而成。立即将经过蚀刻的膜在去离子水中漂洗。然后对 Ti 层进行蚀刻,所使用的碱性蚀刻溶液由 100 毫升 0.1M 的乙二胺四乙酸、8 毫升浓 NH_4OH 和 20 毫升 30% 的 H_2O_2 掺混而成。立即将经过蚀刻的膜再次在去离子水中漂洗。最后,使用 1165 脱膜剂(也来自 Shipley, LLC)将剩余的光致抗蚀剂 58 从铝层 56 上剥离,以形成类似于图 6a 和图 6b 中所示的完整的薄膜多层指示器 60,其中 66 定为蒸汽可透过的铝制反射层,而 67 定为铝层 66 中的孔。

[0078] 实例 2

[0079] 使用三种不同的蒸汽流程对实例 1 薄膜指示器 60 进行评价。图 7 示出了第一蒸汽流程。含有有机蒸汽的气流 72 在玻璃基底 53 之上在整个指示器 60 上流过。将一小块织造炭纸 74 紧贴蒸汽可透过的铝制反射层 66 放置,以形成使气流 72 中的有机蒸汽到达多孔硅检测层 55 的通道。入射光线(例如来自光源 77 的光线 76)被半反射层 54 反射为第一反射光线 78a,并且被铝层 66 反射为第二反射光线 78b。图 8 示出了第二蒸汽流程。图 8 与图 7 类似,但含有有机蒸汽的气流 72 是通过一块紧贴蒸汽可透过的铝制反射层 66 放置的玻璃棉 84 到达多孔硅检测层 55 的。图 9 示出了第三蒸汽流程。图 9 与图 7 和图 8 类似,但含有有机蒸汽的气流 72 是通过一块柔性的微孔载碳非织造幅材 94 到达多孔硅检测层 55 的。幅材 94 含有衍生自椰子外壳的约 $500\text{g}/\text{m}^2$ (相应于约 $0.22\text{g}/\text{cc}$ 的有效碳密度)的 40×140 的网孔活性炭颗粒(来自 Pacific Activated Carbon Co.),其分散在整个弹性纤维幅材中,该纤维幅材由 IROGRAN™ PS 440-200 热塑性聚氨酯(来自 Huntsman International LLC)制成,制备方法如美国专利申请公开 No. US 2006/0096911 A1(Brey 等人)所述。使用白色光源、光纤反射探针以及光谱仪来监测样品光谱。图 10 示出了每个蒸汽流程的波长偏移相对甲苯 ppm 激发变化的图线,其中曲线 A、B 和 C 分别与图 7、图 8 和图 9 中所示的蒸汽流程相对应。如图 10 所示,在给定甲苯激发含量的情况下,三个蒸汽流程均给出相似的波长偏移。曲线 C 还显示出即使在与微孔载碳幅材进行吸附竞争时指示器 60 仍可保持其性能。

[0080] 如果需要,可使用外部光源(例如发光二极管(LED))对薄膜指示器 60 进行照射,并使用光电检测器进行评价。图 11 示出了采集的样品光谱,该光谱是通过测量薄膜指示器 60 对于甲苯含量为 50ppm(曲线 B)和 2000ppm(曲线 C)的甲苯蒸汽随波长变化的初始响应(曲线 A)而获得的。图 12 示出了通过将图 11 的采集样品光谱与 LED 光谱的高斯近似值相乘,并计算使用适合的光电检测器所测量的光强度(采用任意单位)的变化而得到的模拟。由检测器(如 PN、PIN 或雪崩光电二极管,其具有与 LED 波长相匹配的选定光谱响应)接收的信号将通过 LED/样品光谱求积分来确定。在绿光 LED 的初始信号(图 11 和图 12 中的

曲线 A) 归一化为数值 512 的情况下, 蓝光 LED 的检测信号在暴露于 50ppm 甲苯 (图 11 和图 12 中的曲线 B) 时会降低 21 任意单位, 表明使用标准部件可得到大约 5 : 1 的信噪 (S/N) 比。通过在指示器中使用更厚的硅层使初始样品光谱变窄, 来进一步改善 S/N 比。也可对整个薄膜指示器的厚度进行更改, 以优化相对于 LED 光谱输出的峰移位置。图 11 和图 12 中的曲线 C 示出了 2000ppm 甲苯条件下的预测响应。

[0081] 在下面所示的实例中, 使用了光源和光谱仪来测量传感器特性的变化。然而应当认识到, 可方便地在环境照明条件下查看本发明所公开的指示器。

[0082] 实例 3

[0083] 使用固有微孔性聚合物 (PIM) 作为检测层, 并使用激光在反射层和检测层中烧蚀孔来制备薄膜指示器。

[0084] PIM 聚合物制备。PIM 聚合物通常根据 Budd 等人在 Advanced Materials, 2004, Vol. 16, No. 5, pp. 456-459 中报告的步骤, 由单体 BC 和 FA 制备而成。将 9.0 克 BC 与 5.28 克 FA、18.0 克碳酸钾以及 120 毫升 DMF 混合在一起, 并使混合物在 70°C 的条件下反应 24 小时。将所得聚合物溶解在 THF 中, 通过甲醇沉淀三次, 然后在室温条件下于真空中干燥。得到分子量 (Mw) 为 61,800 的黄色固态产物。

[0085] 带有激光加工孔的 PIM 样品。使用配有 AuPd 靶 (Au : Pd 质量比为 60 : 40) 的 DENTON™ Vacuum Desk II 溅镀涂布机 (来自 Denton Vacuum), 对载玻片进行 5nm 厚 Au/Pd 层的溅射镀膜。在 100 毫托的真空下, 溅射镀膜工作电流以及镀膜持续时间分别为 35 毫安和 20 秒。然后使用上述 PIM 聚合物在氯苯中含量为 4% 的溶液, 在 3,000rpm 的转速下将 PIM 聚合物旋涂到 Au/Pd 层上。接着使用基本运转压力为 1×10^{-5} 托的 Mark-50 蒸发涂布机 (来自 CHA Industries) 和 6×6mm 的粒状金属靶 (得自 Cerac Inc), 将 100nm 厚的铝层沉积到 PIM 聚合物上。然后使用飞秒加工法对样品进行激光烧蚀, 以穿过铝层和 PIM 聚合物层形成锥孔阵列。邻近铝层的孔直径大约为 13 微米, 并且邻近 Au/Pd 层的孔直径减小至约 5 微米。图 13 示出了激光烧蚀孔 (进行了加亮处理, 以使测量数据更加清晰可见) 的显微照片。

[0086] 为评估所得薄膜指示器在用于吸附有机蒸汽时与微孔碳竞争的能力, 将指示器放置在一小块实例 2 的微孔载碳幅材上, 使蒸汽可透过的铝制反射层与该幅材及其微孔碳相接触。载碳 BMF 幅材含有衍生自椰子外壳的 40×140 网孔活性炭颗粒 (来自 Pacific Activated Carbon Co.), 其分散在整个弹性纤维幅材中, 该纤维幅材由 IROGRAN™ PS 440-200 热塑性聚氨酯 (来自 Huntsman International LLC) 制成, 制备方法如美国专利申请公开 No. US 2006/0096911 A1 (Brey 等人) 所述。该纤维幅材具有 17 微米的有效纤维直径以及 500g/m² 的载碳量, 相应于约 0.22g/cm³ 的碳密度。在与流速为 32 升 / 分钟的 1000ppm 环己烷达到平衡时, 该非织造幅材层中的每克碳吸附约 0.21 克环己烷。在甲苯蒸汽穿过载碳层并经过指示器时, 使用光谱仪和光纤反射探针通过玻璃基底对指示器进行照射和观察。如图 14 所示, 其中曲线 A 和曲线 B 分别表示初始信号以及 50ppm 甲苯下的信号, 可观测到约 27nm (从约 606nm 至约 633nm) 的峰值信号波长偏移。这表明 PIM 聚合物型检测层在处于与微孔碳的热力学竞争中时, 仍然保持其吸附功能。

[0087] 实例 4

[0088] 使用固有微孔性聚合物 (PIM) 作为检测层, 并使用 Au/Pd 半反射层以及银纳米粒

子反射层来制备薄膜指示器。使用实例 3 的方法,对载玻片进行 5nm 厚的 Au/Pd 层溅射镀膜,接着在 Au/Pd 层上旋涂(750rpm 转速下)一层 PIM 聚合物。然后,通过在 PIM 聚合物层上施加银纳米粒子悬浮液来制备两种不同的指示器。使用来自 Harima Corporation 的 NPS-J 银纳米粒子悬浮液(在十四烷中占 60%)来制备指示器 A。粒子的透射电子显微镜(TEM)分析显示出直径上大约 2 至 10nm 的粒度分布。将 0.08 克数量的可直接使用的纳米粒子悬浮液与 2 毫升庚烷混合,以形成含有约 3.3% 银的稀释悬浮液。在 500rpm 转速下将该稀释悬浮液旋涂到 PIM 膜上,以形成蒸汽可透过的反射层,相对于 100nm 厚的铝参考层,其在 500nm 厚时具有约 62% 的反射率。使用来自 Nippon Paint(America)Corporation 的 SVE 102 银纳米粒子悬浮液(在乙醇中占 30%,平均粒径为 30nm)来制备指示器 B。将 0.7 克数量的该可直接使用的悬浮液与 2 毫升乙醇混合,以形成含有约 9.1% 银的稀释悬浮液。在 1000rpm 的转速下将该稀释悬浮液旋涂到 PIM 膜上,以形成蒸汽可透过的反射层,相对于 100nm 厚的铝参考层,其在 500nm 厚时具有约 70% 的反射率。

[0089] 使用实例 3 的方法评价指示器,以评估用于吸附有机蒸汽时其与微孔碳竞争的能力。在图 15 中,曲线 A 和曲线 B 分别表示指示器 A 的初始信号和在 50ppm 甲苯条件下的信号。同样,在图 16 中,曲线 A 和曲线 B 分别表示指示器 B 的初始信号和在 50ppm 甲苯条件下的信号。在使用 50ppm 甲苯激发时,指示器 A 呈现约 20nm(从约 564nm 至约 584nm)的峰值信号波长偏移。在使用 50ppm 甲苯激发时,指示器 B 呈现约 17nm(从约 544nm 至约 561nm)的峰值信号波长偏移。指示器 A 和 B 在处于与微孔碳的热力学竞争中时,均能保持其吸附功能。

[0090] 实例 5

[0091] 使用实例 3 的方法,由单体 BC 和 FA 制备 PIM 聚合物。使用实例 3 的方法,对 1mm 厚的载玻片进行 5nm 厚的 Au/Pd 层溅射镀膜,接着在 Au/Pd 层上旋涂(1500rpm 转速下)一层 PIM 聚合物。使用实例 4 的方法(指示器 B),将稀释的 SVE 102 银纳米粒子悬浮液旋涂到 PIM 膜上,以形成蒸汽可透过的纳米粒子反射层。透过滤筒视觉观察时,所得的薄膜指示器具有黄绿色的外观。使用来自 Dymax Corporation 的 DYMAX™ No. 0P-4-20641A 紫外线固化光学粘合剂将指示器粘附到过滤筒(其由透光的聚碳酸酯树脂制成)的内侧壁,使蒸汽可透过的纳米粒子反射层面向滤筒内部。该滤筒填充有 45.7g 的活性炭吸附剂。在指示器上方的滤筒盖上钻几个小孔,以确保在指示器/吸附剂层界面处有足够的蒸汽流。在流速为 64 升/分钟的干燥空气(< 3% RH)中,使用 50ppm 甲苯对滤筒进行激发。使用照明点直径小于 1mm 的光纤反射探针和 Ocean Optics 光谱仪,通过聚碳酸酯滤筒主体在 50-60% 层深处监测指示器。在开始甲苯激发后的 6 到 16 小时之间,指示器在着色上呈现总计 14nm 的逐步红移。基于指示器在滤筒中的位置,指示器响应的时间和量级与使用设置在滤筒出口位置处的来自 RAESystems Inc. 的 MULTIRAE™ IR 光离子检测器测得的单独收集的浓度数据相符合。图 17 中绘出了指示器数据和 IR 光离子检测器数据。

[0092] 以同样的方式装配第二个滤筒,并在流速为 64 升/分钟的干燥空气(< 3% RH)中使用 500ppm 苯乙烯进行激发。对来自 Digital BlueCorporation 的 QX5™ 数码显微镜进行角度调整,使得在观察时指示器初始显示绿色,并在使用苯乙烯蒸汽激发时用于记录指示器的外观。激发累进时,随着颜色变化的前沿向前的推进(从滤筒的入口向其出口移动),指示器的初始绿色着色更改为橙色。初始绿色着色的 RGB 柱状图返回的平均值为 $r =$

145、 $g = 191$ 以及 $b = 121$ 。在指示器通过将绿色更改为橙色响应苯乙烯蒸汽之后,柱状图的值为 $r = 208$ 、 $g = 179$ 以及 $b = 127$ 。图 18 示出了部分实验的指示器着色的黑白透视图,并显示了蒸汽波前累进和外观。可通过字母 G 和 O 识别绿色和橙色可见部分,波前可通过字母 W 识别,而苯乙烯流动方向可通过字母 S 识别。

[0093] 实例 6

[0094] 使用实例 3 的方法,由单体 BC 和 FA 制备 PIM 聚合物。使用基本压力为 1×10^{-5} 托的 CHA Industries Mark-50 蒸发器和 No. T-2003 钛颗粒 (99.995% 纯度, 6×6 mm, 来自 Cerac Inc.), 向洁净的载玻片涂布 10 nm 厚的半反射 Ti 层。在 1000 rpm 转速下,将 PIM 聚合物在氯苯中含量为 4% 的溶液旋涂到 Ti 层上。使用实例 4 的方法 (指示器 B), 将稀释的 SVE102 银纳米粒子悬浮液旋涂到 PIM 薄膜上,以形成蒸汽可透过的反射层。在银沉积后,在空气中将膜样品以 150°C 的温度加热 1 小时。透过载玻片视觉观察时,所得的薄膜指示器具有绿色的外观。使用 Dymax™ No. OP-4-20641A 紫外线固化光学粘合剂将指示器粘附到附加载玻片层。将所得载玻片层叠件粘附到过滤筒的内侧壁,该过滤筒由透光的聚碳酸酯塑料制成。接着,使用类似美国专利 No. 4, 153, 661 (Ree 等人) 和美国专利 No. 4, 208, 194 实例 1 中所述的方法,通过将水性聚四氟乙烯 (“PTFE”) 粒子分散体与精细研磨的活性炭粒子混合而形成生面团。对生面团进行研磨并干燥,但不进行压延,以形成由置于有原纤维的 PTFE 基质中的活性炭粒子构成的复合纤维幅材。将一层碳复合纤维幅材附接到载玻片层叠件的顶部边缘,并向下折叠以覆盖多孔纳米粒子反射层。然后使用 45.8 g 的活性炭吸附剂填充剩余的过滤筒空间。在指示器上方的滤筒盖上钻几个小孔,以确保在指示器 / 吸附剂层界面处有足够的蒸汽流。在流速为 32 升 / 分钟的干燥空气 ($< 3\% \text{ RH}$) 中,使用 200 ppm 苯乙烯对滤筒进行激发。使用环境光,对 TRENDnet™ Model TV-IP201W 无线相机 (来自 TRENDnet Company) 进行角度调整,使得在观察时指示器初始显示绿色,并在使用苯乙烯蒸汽激发时用于记录指示器的外观。随着实验累进,指示器颜色从初始的绿色变为深红色,颜色变化首先在过滤筒入口附近出现,并向滤筒出口处移动。蒸汽流动停止后,波前会稍有模糊,但是不会离滤筒出口更近或更远。初始绿色的 RGB 柱状图返回的平均值为 $r = 30$ 、 $g = 99$ 以及 $b = 51$ 。在指示器通过将绿色更改为红色响应苯乙烯蒸汽之后,柱状图的值为 $r = 97$ 、 $g = 56$ 以及 $b = 66$ 。图 19 示出了部分实验的指示器着色的黑白透视图,并显示了蒸汽波前累进和外观。碳吸附剂可通过字母 C 识别,绿色和红色可见指示器部分可通过字母 G 和 R 识别,波前可通过字母 W 识别,而苯乙烯流动方向可通过字母 S 识别。与图 18 中的波前相比,图 19 中的波前明显更为均匀 (图 18 中的过滤筒在指示器和吸附介质之间不具有碳复合纤维幅材)。

[0095] 实例 7

[0096] 使用实例 6 的方法,将 10 nm 厚的钛半反射层蒸发涂布到洁净的载玻片上。接着将涂布有 Ti 的载玻片安装在平面电极上。继而将该电极安装在铝制真空室中,该真空室配备有与罗茨鼓风机和干式机械泵串联的涡轮分子泵。将真空室关闭,然后抽吸至 0.0005 托的基本压力。将四甲基硅烷、氧气和丁二烯气体的混合物注入真空室,其注入速度分别为 100 标准立方厘米 / 分钟 (sccm)、100 sccm 和 160 sccm。使用型号为 RF50S 的射频电源 (来自 RF Power Products) 将平面电极通电形成等离子,该射频电源是通过型号为 AMN3000 的阻抗匹配网络 (来自 PlasmaTherm Inc.) 运行的。等离子运行时,所提供的电源保持在 75 瓦

特,并且室压保持在 37 毫托。进行 14 分钟的沉积,可获得厚度为 0.768 微米的等离子沉积有机薄膜。使该等离子沉积薄膜在真空炉中以 450℃ 的温度退火 1 个小时,以在钛半反射层上形成微孔薄膜检测层。使用另外的 2 毫升甲醇稀释在甲醇中数量为 0.0475 克的 SILVER NANOINK™ 银纳米粒子浆液 (Lot S Ag 031027W, 来自 Advanced Nano Products Co., Ltd, Korea), 以形成稀释的悬浮液,然后将该悬浮液以 1500rpm 的转速旋涂到薄膜检测层上。可对所得旋涂的银纳米粒子层进行干燥,以在薄膜检测层上获得蒸汽可透过的薄膜银纳米粒子反射层。

[0097] 为评估所得指示器在用于吸附有机蒸汽时与微孔碳竞争的能力,将指示器放置在一小块实例 6 所采用的碳复合纤维幅材上,使蒸汽可透过的反射层与碳复合纤维幅材相接触。使用光谱仪和光纤反射探针通过玻璃基底观察指示器外观,以评价传感器着色。将传感器暴露于流经碳复合纤维幅材的甲苯、甲基乙基酮以及乙苯蒸汽流中。使甲苯和甲基乙基酮流注的相对湿度保持低于 5%,并使乙苯流注的相对湿度保持在 82%。结果显示在图 20 中,其中曲线 A、C 和 D 分别表示甲基乙基酮、甲苯以及乙苯蒸汽浓度所对应的观察到的波长偏移,并且曲线 B 表示未使用碳复合纤维幅材时的甲苯蒸汽浓度所对应的观察到的波长偏移。图 20 中的结果示出本发明所公开的指示器在 200ppm 蒸汽浓度下呈现约 6 至 16nm 的波长偏移,并且在 2000ppm 蒸汽浓度下,其呈现约 12 至 21nm 的波长偏移。曲线 B 和 C 还示出了本发明所公开的指示器中的多孔检测层即使处于与微孔碳的热力学竞争中时,仍能保持其吸附能力。

[0098] 实例 8

[0099] 使用实例 3 的方法,由单体 BC 和 FA 制备 PIM 聚合物。使用基本压力为 1×10^{-5} 托的 CHA Industries Mark-50 蒸发器和 No. T-2003 钛颗粒,向洁净的载玻片涂布 10nm 厚的半反射 Ti 层。在 2000rpm 转速下,将 PIM 聚合物在氯苯中含量为 4% 的溶液旋涂到 Ti 层上。使用实例 4 的方法 (指示器 B),将稀释的 SVE 102 银纳米粒子悬浮液旋涂到 PIM 膜上,并以室温于真空中干燥 12 小时以形成多层薄膜指示器,该多层薄膜指示器具有位于钛半反射层和蒸汽可透过的金属纳米粒子反射层之间的 PIM 检测层。透过滤载玻片和半反射层视觉观察时,指示器具有绿色的外观。

[0100] 为评估指示器在用于吸附有机蒸汽时与微孔碳竞争的能力,将指示器放置在一小块实例 2 中所用的载碳非织造幅材 94 上。在与流速为 32 升 / 分钟的 1000ppm 环己烷达到平衡时,该层中的每克碳吸收约 0.21 克环己烷。使用光谱仪和光纤反射探针通过玻璃基底观察指示器外观,并在干燥空气 ($< 3\% \text{ RH}$) 中和 85% 的相对湿度下进行测量。与干燥空气中的结果相比,在 85% 的相对湿度下指示器仅呈现 3nm 的光谱偏移,从而表明指示器通常对于高湿度条件不敏感。接着,在保持 85% 相对湿度环境条件的同时,将载碳非织造幅材暴露于 20ppm 的苯乙烯蒸汽中。指示器呈现 23nm 的光谱偏移,这表明当处于与暴露于湿的被分析物流注中的微孔碳的热力学竞争中时,指示器仍然保持其吸附功能。

[0101] 实例 9

[0102] 使用实例 6 的方法,将 10nm 厚的钛半反射层蒸发涂布到两片洁净的载玻片上。使用实例 3 的方法以及单体 BC 和 FA 来制备重均分子量 (Mw) 为 62,900 的 PIM 聚合物。将 PIM 聚合物在 60/40 的氯苯 / 四氢吡喃混合物中含量为 3.2% 的溶液以 1000rpm 的转速旋涂到带涂层载玻片的 Ti 层上。将数量为 1.0 克的 SILVERJET™ DGP 40LT-25C 银纳米粒子

(在甲醇中占 43.25%，来自 Advanced Nano Products Co., Ltd., Korea) 加入到 2 毫升甲醇中，以得到含有 16.8% 固体的稀释悬浮液。在 600rpm 转速下，将稀释悬浮液旋涂到每个带涂层载玻片上的 PIM 层上。然后将其中一个载玻片风干并标识为指示器 A。将另一个载玻片在空气中以 150℃ 的温度加热 1 小时，以部分烧结银粒子，并将该载玻片标识为指示器 B。相对于 100nm 厚的铝参考层，500nm 的指示器 B 的反射率为约 39%。

[0103] 为评估两个指示器在用于吸附有机蒸汽时与微孔碳竞争的能力，将每个载玻片带涂层的一面均紧贴一小块实例 2 所用的载碳幅材 94 放置，使可渗透的纳米粒子反射器与载碳幅材相接触。使用光谱仪和光纤反射探针通过玻璃基底和半反射层观察指示器。将指示器暴露于流经载碳幅材的 50ppm 甲苯蒸汽流中。指示器 A 的光谱峰值从 532nm 变至 558nm，而指示器 B 的光谱最小值从 609nm 变至 629nm，这表明在处于与微孔碳的热力学竞争中时，在每个实例中指示器均能保持其吸附功能。

[0104] 以上引用的所有专利和专利申请，包括在背景技术部分中的那些，其全文均以引用的方式并入本文。如果存在达到冲突的程度，则以本文为准。

[0105] 已描述了本发明的多个实施例。然而，应当理解，在不脱离本发明的情况下可作出各种修改。因此，其他实施例也包括在以下权利要求书的范围之内。

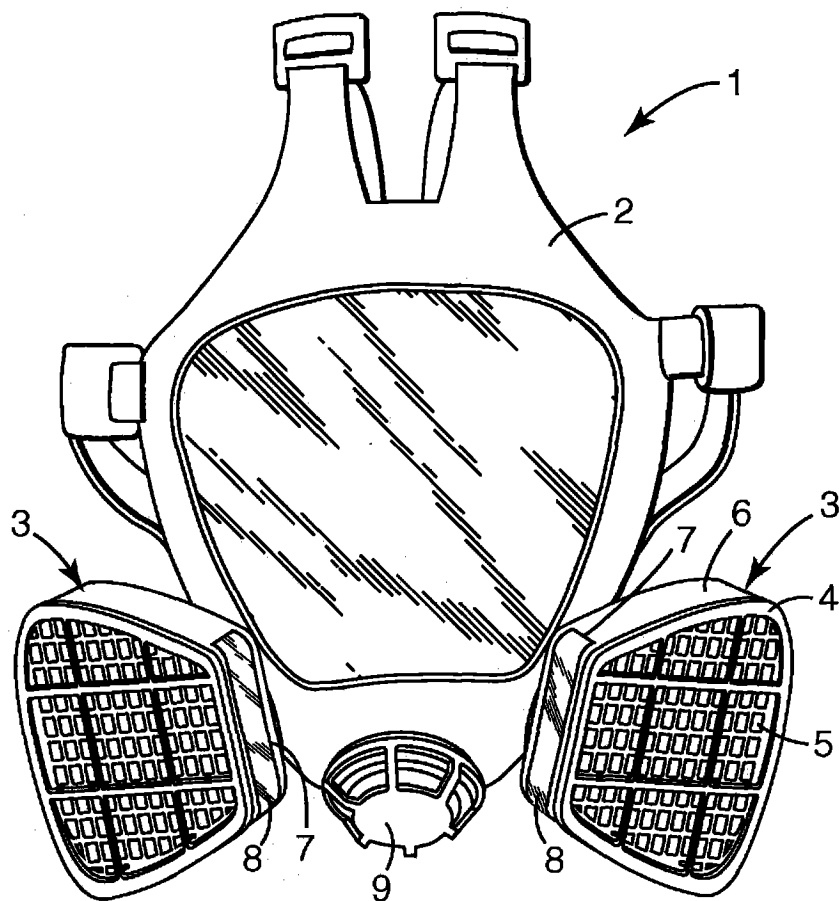


图 1

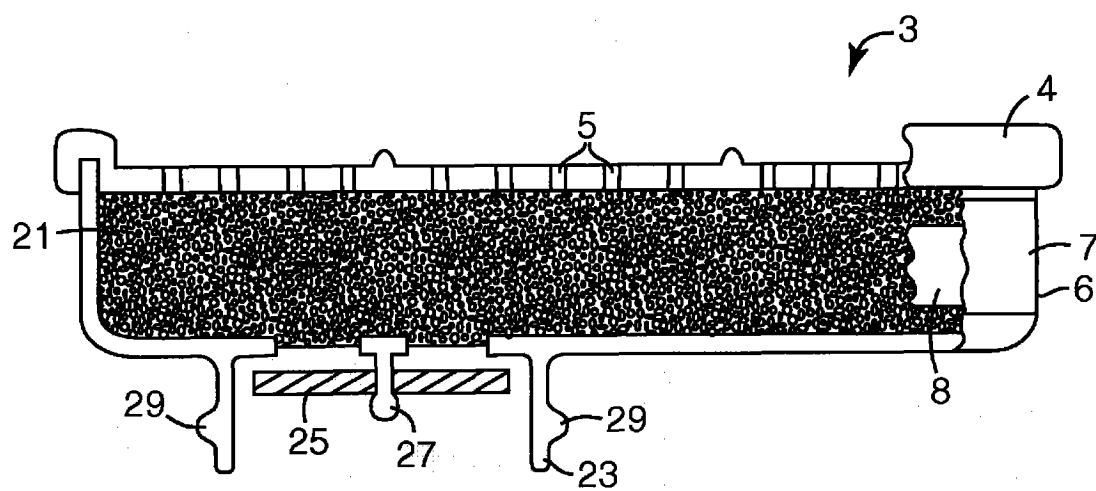


图 2

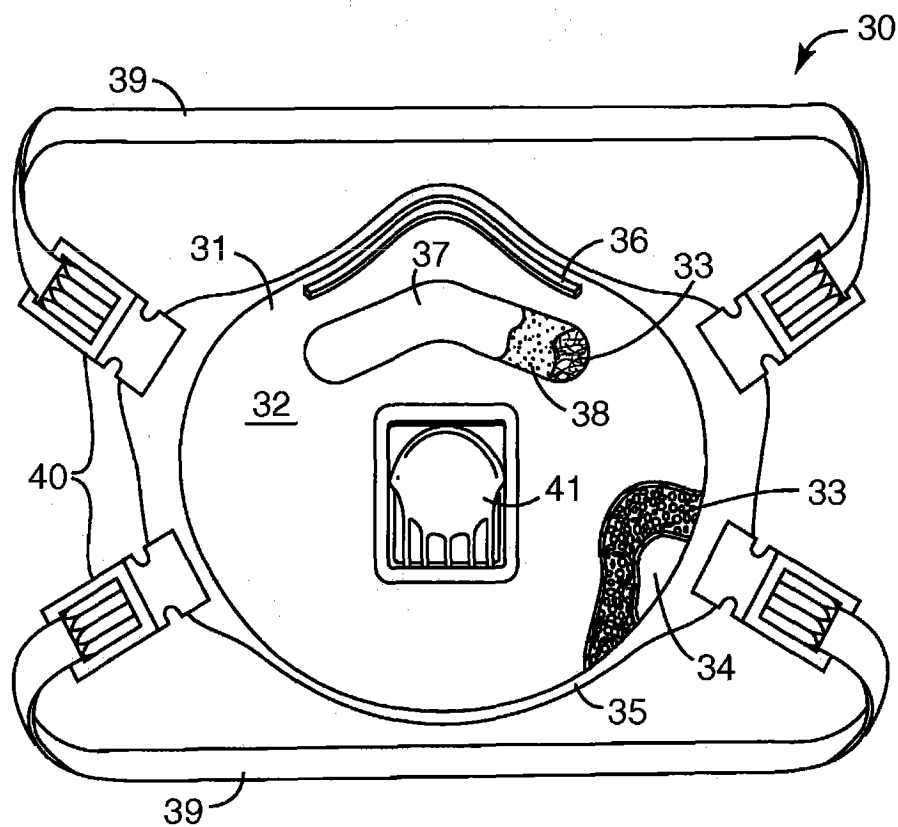


图 3

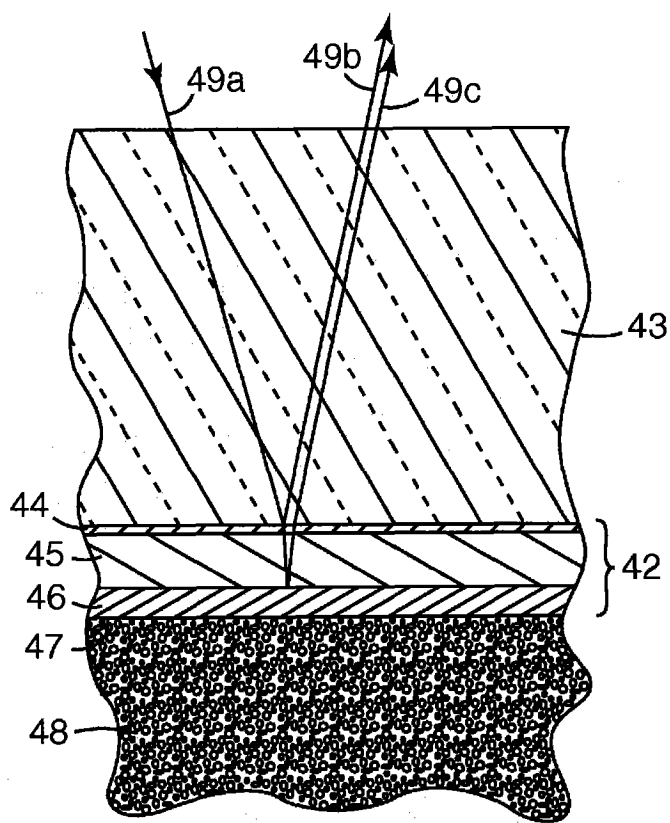


图 4

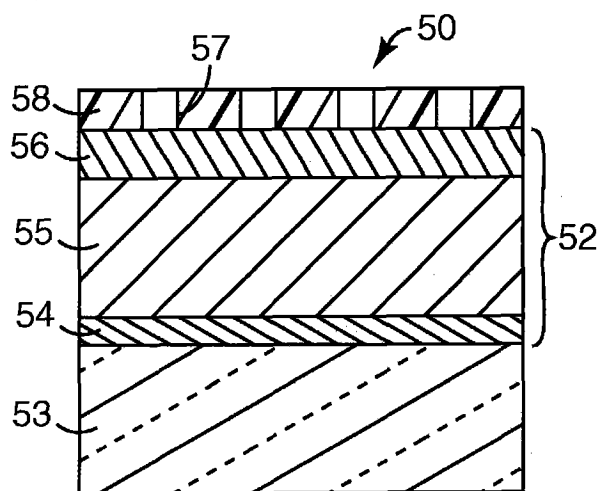


图 5a

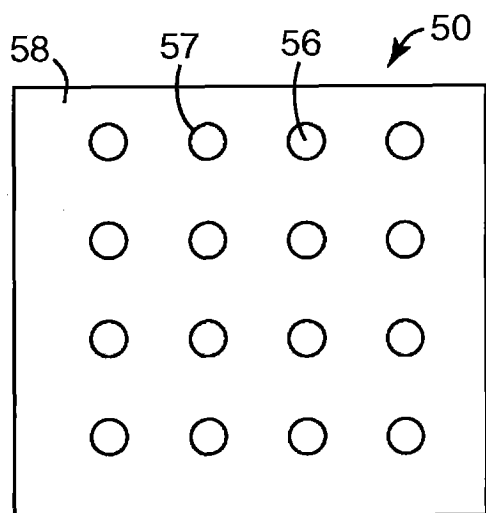


图 5b

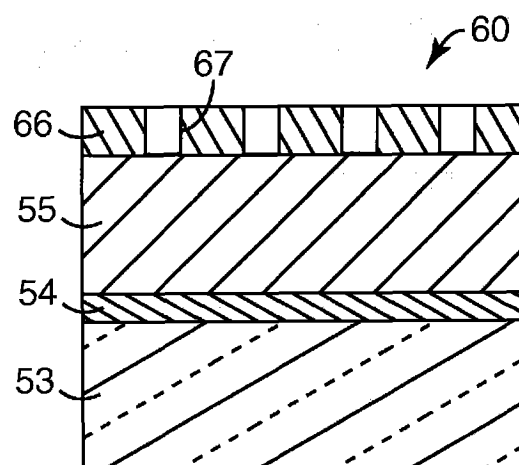


图 6a

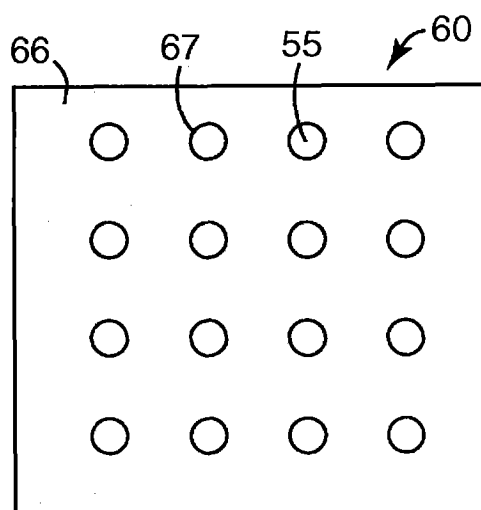


图 6b

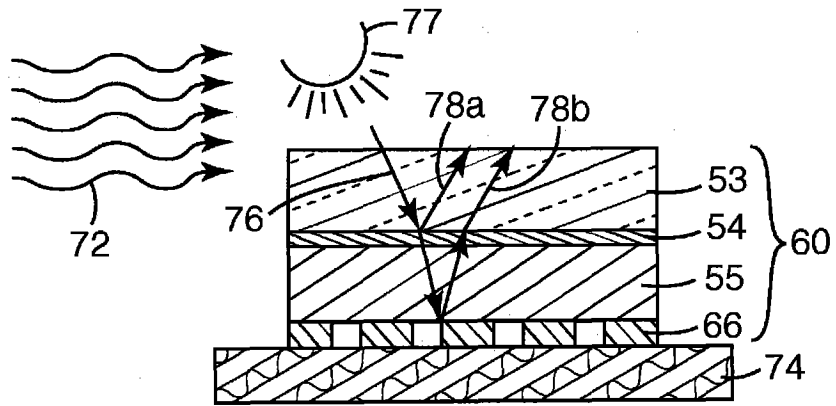


图 7

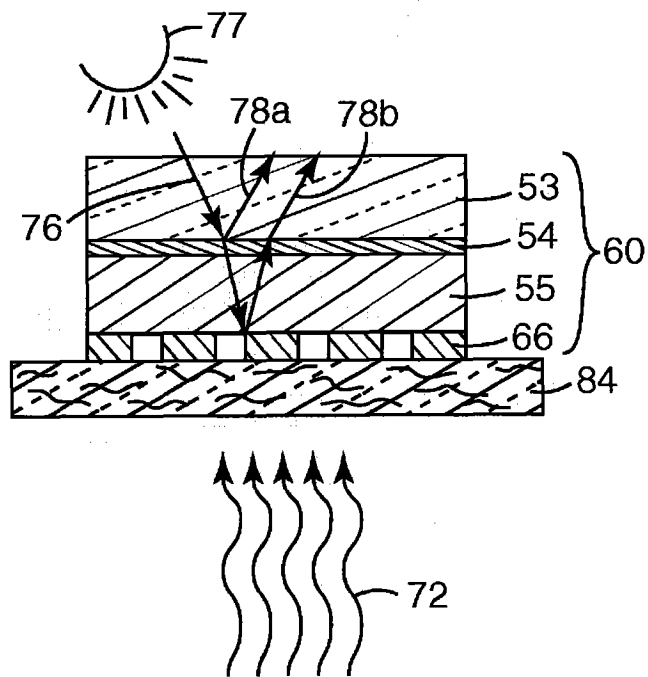


图 8

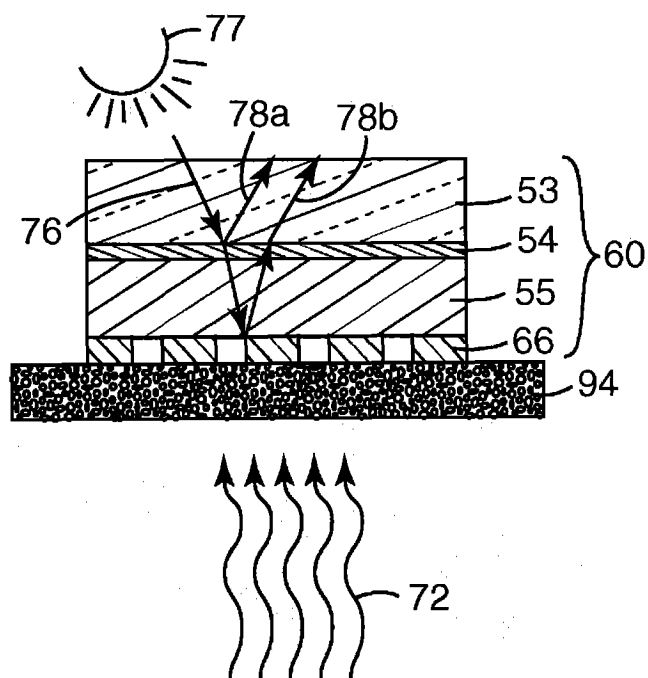


图 9

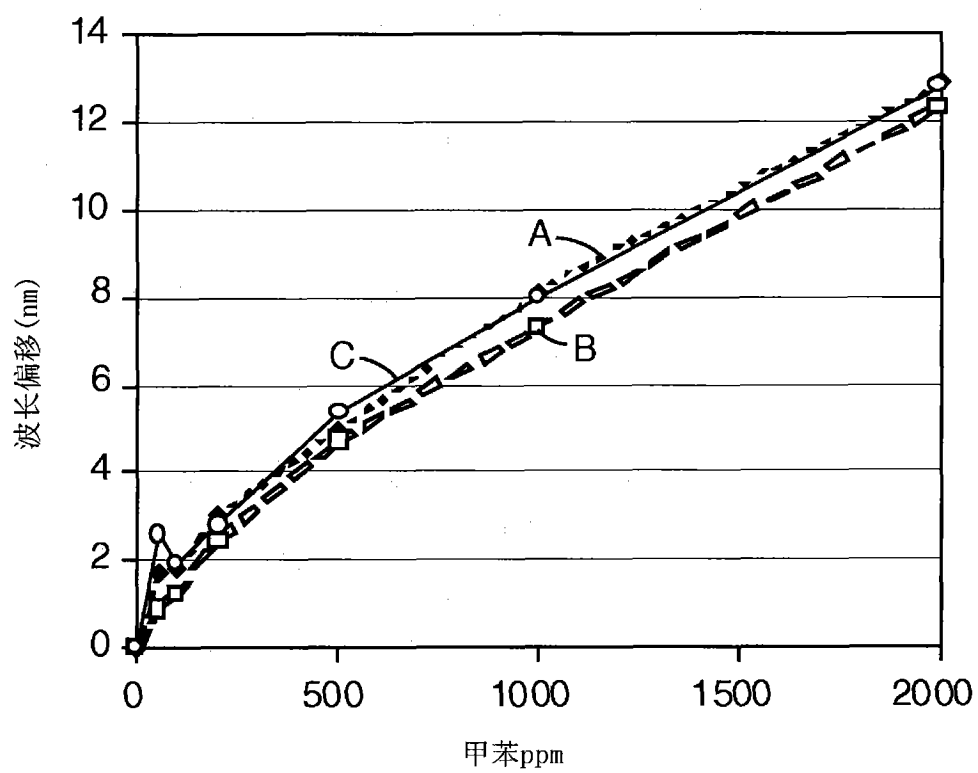


图 10

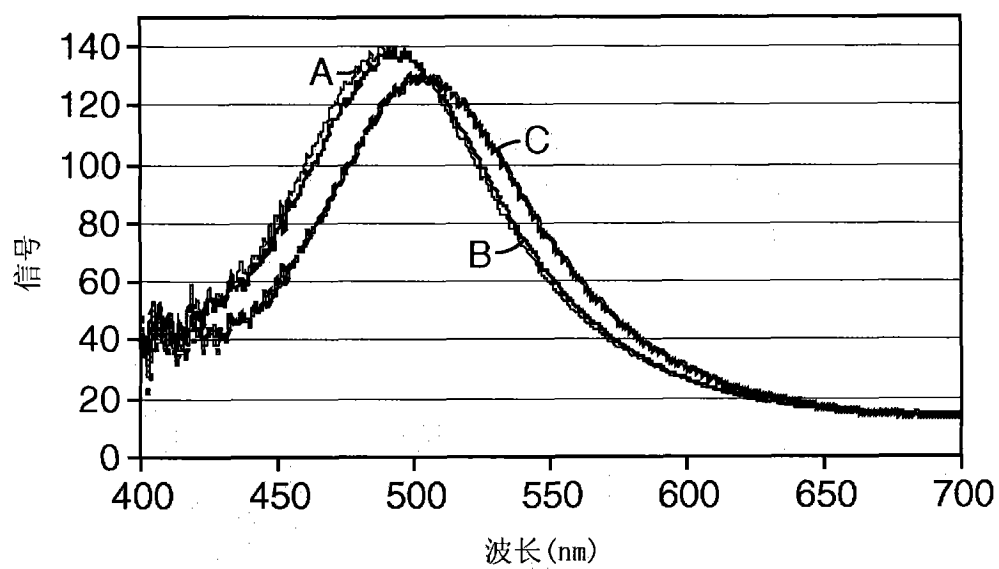


图 11

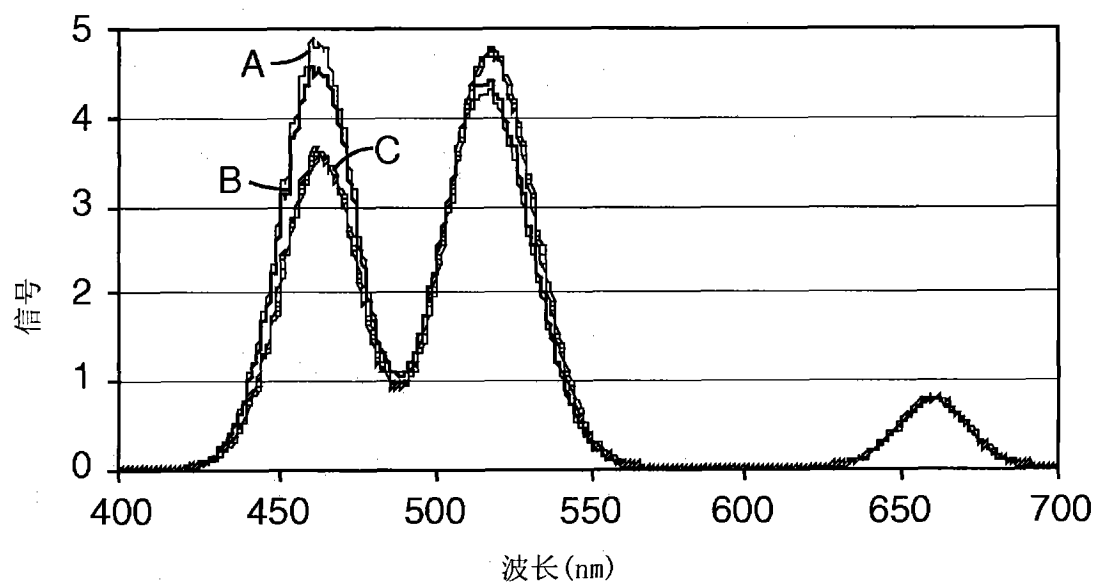


图 12

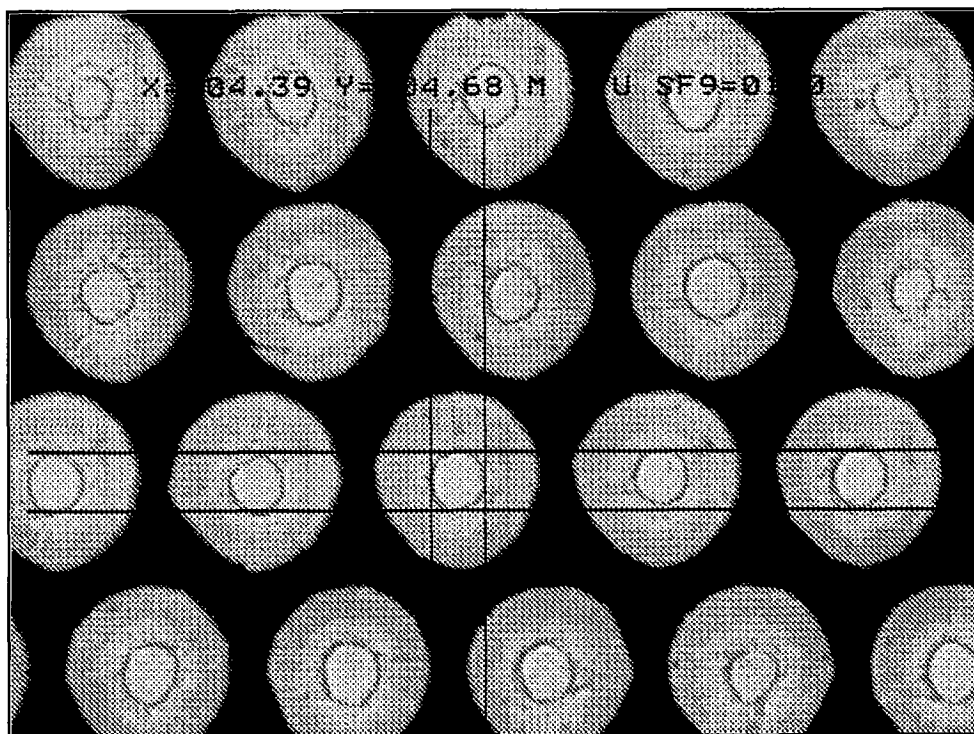


图 13

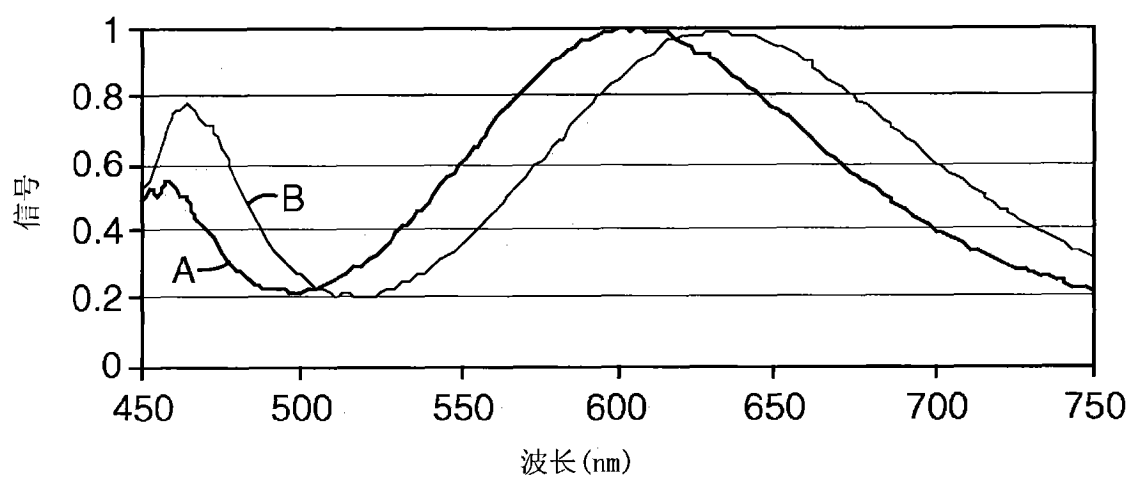


图 14

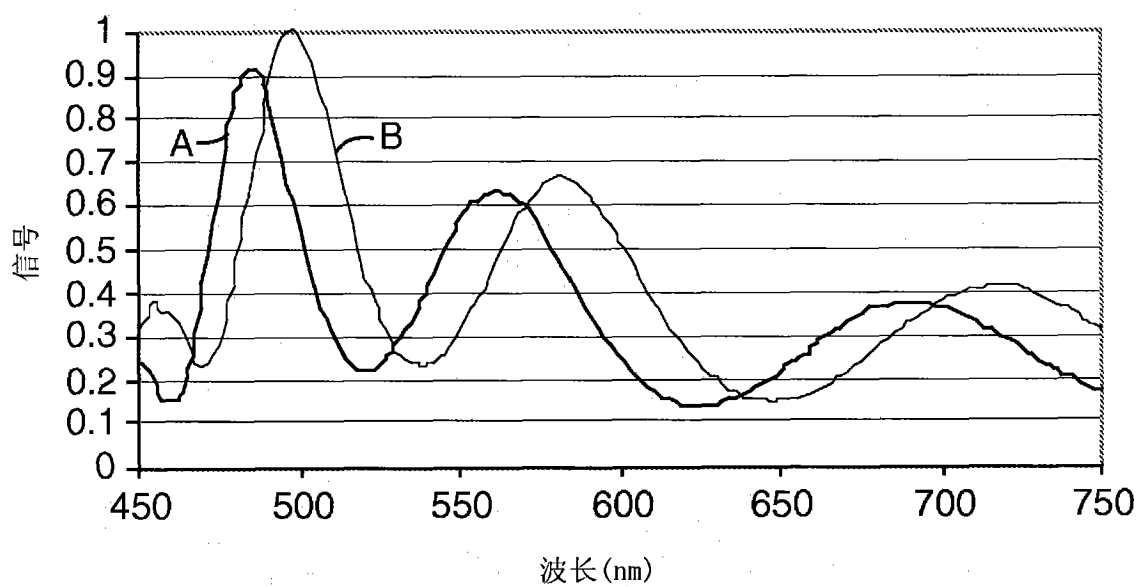


图 15

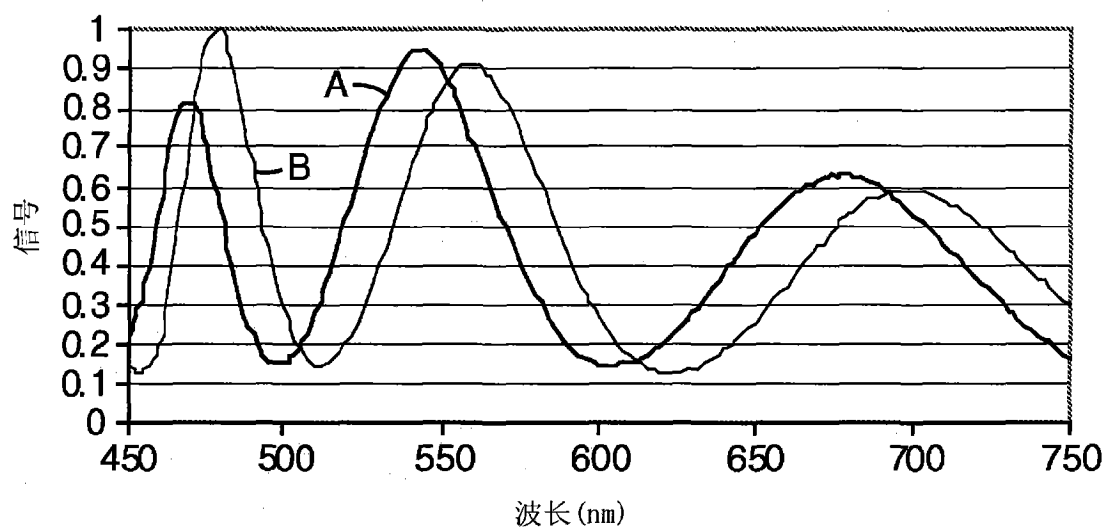


图 16

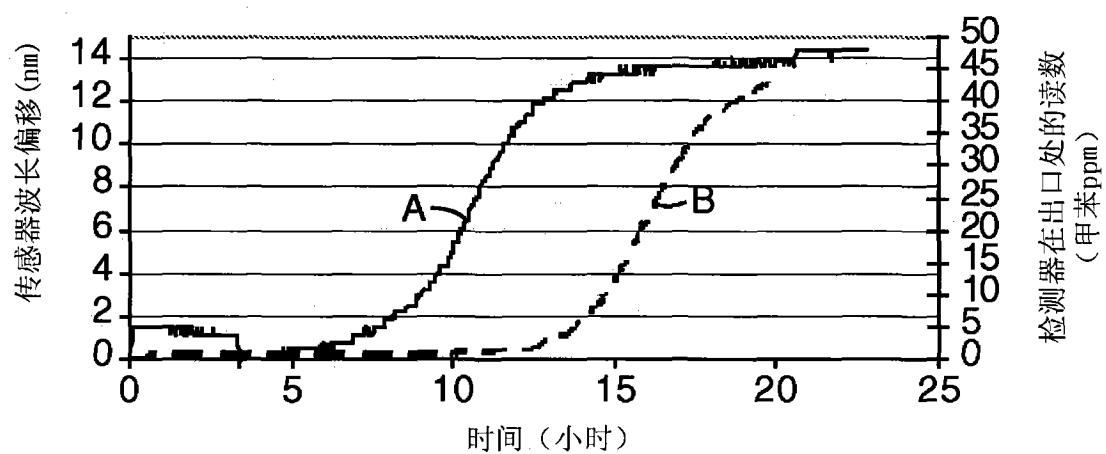


图 17

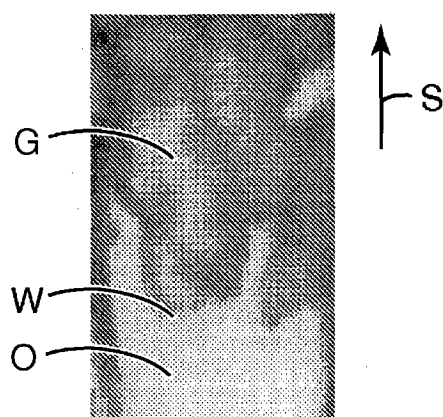


图 18

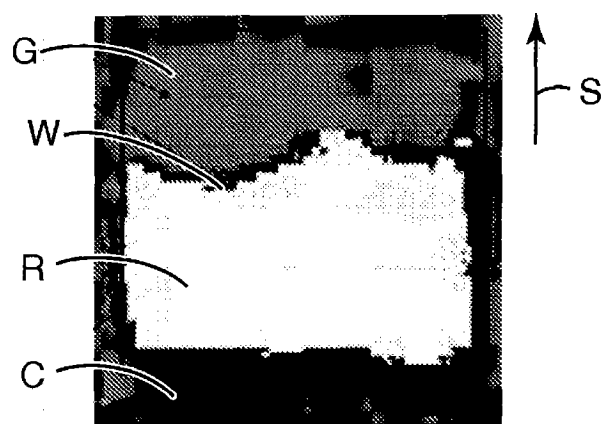


图 19

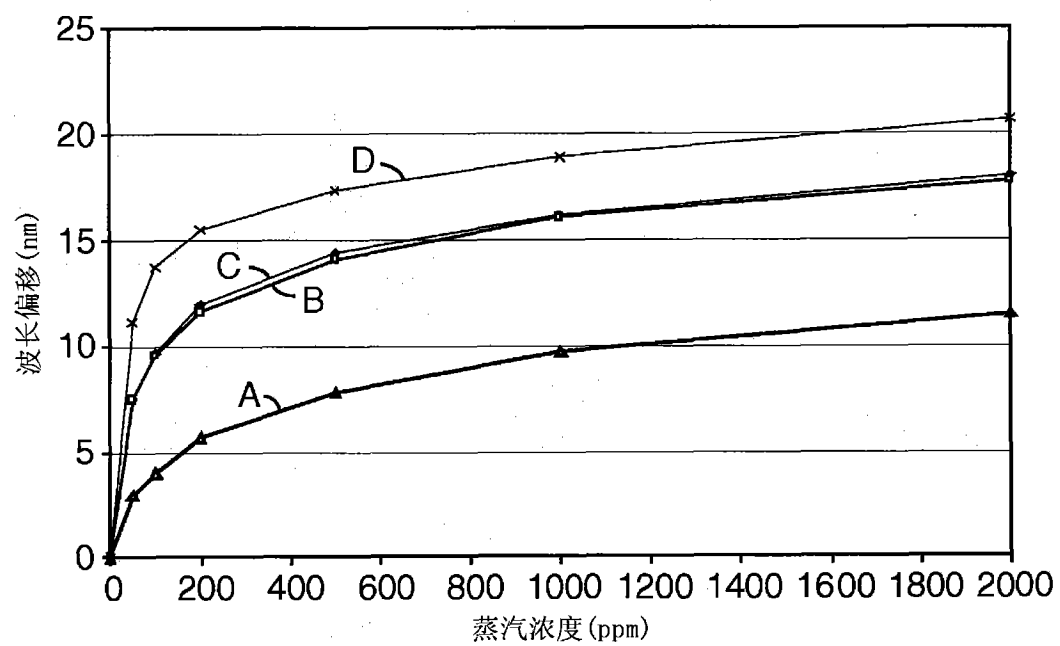


图 20