



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009106960/15**, **21.08.2007**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.08.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
11.09.2006 US 11/530,619

(43) Дата публикации заявки: **20.10.2010** Бюл. № 29

(45) Опубликовано: **27.03.2012** Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **EP 0677738 A1**, **18.10.1995**. **JP 2004335410 A**, **25.11.2004**. **WO 2005/111588 A1**, **24.11.2005**. **EP 0300990 A2**, **25.01.1989**. **SU 1822950 A1**, **23.06.1993**.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **13.04.2009**

(86) Заявка РСТ:
US 2007/076352 (21.08.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/127350 (23.10.2008)

Адрес для переписки:

**105215, Москва, Щелковское ш., 48, стр. 1,
а/я 26, Н.А. Рыбиной**

(72) Автор(ы):

**РАКОВ Нил А. (US),
ПАОЛЮЧЧИ Дора М. (US),
ДЭВИД Мозес М. (US),
ВЕНДЛЭНД Майкл С. (US),
ТРЕНД Джон Е. (US),
ПОЙРИЭР Ричард Дж. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**ЗМ ИННОВЕЙТИВ ПРОПЕРТИЗ
КОМПАНИ (US)**

(54) ПРОНИЦАЕМЫЙ ОТРАЖАТЕЛЬ ИЗ НАНОЧАСТИЦ

(57) Реферат:

Заявленная группа изобретений относится к оптически чувствительным детекторам и их получению. Способ формирования оптически чувствительного многослойного отражающего изделия включает этапы, на которых наносят слабый раствор или суспензию металлических наночастиц на оптически чувствительный пористый детектирующий слой и позволяют высохнуть раствору или суспензии для формирования проникаемого для жидкости или пара пористого светоотражающего слоя, выполненного из контактирующих друг с другом металлических наночастиц,

расположенных в виде структуры, приближенной к стопке пушечных ядер или шариков, которая позволяет анализируемой жидкости или пару проходить через светоотражающий слой в детектирующий слой, чтобы вызвать оптическое изменение в детектирующем слое в присутствии анализируемого вещества. При этом упомянутые наночастицы имеют средний диаметр от 1 до 100 нм, а размер пор в детектирующем слое составляет от 0,5 до 20 нм. Группа изобретений также относится к оптически чувствительному многослойному отражающему изделию, содержащему

вышеуказанные пористый детектирующий слой и пористый светоотражающий слой, а также к индикатору, содержащему указанное изделие и размещенные в непосредственной близости от него слой или массу сорбирующей среды. Группа изобретений обеспечивает упрощение способа формирования пористого

светоотражающего слоя, обеспечивающего прохождение через него анализируемой жидкости или пара в детектирующий слой, при уменьшении отрицательного влияния на оптическую чувствительность детектирующего слоя. 3 н. и 14 з.п. ф-лы, 12 ил., 1 табл., 6 пр.

RU 2 4 4 6 3 9 1 C 2

RU 2 4 4 6 3 9 1 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

G01N 21/25 (2006.01)*G01N 21/77* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009106960/15, 21.08.2007**(24) Effective date for property rights:
21.08.2007

Priority:

(30) Priority:
11.09.2006 US 11/530,619(43) Application published: **20.10.2010 Bull. 29**(45) Date of publication: **27.03.2012 Bull. 9**(85) Commencement of national phase: **13.04.2009**(86) PCT application:
US 2007/076352 (21.08.2007)(87) PCT publication:
WO 2008/127350 (23.10.2008)

Mail address:

**105215, Moskva, Shchelkovskoe sh., 48, str. 1,
a/ja 26, N.A. Rybinov**

(72) Inventor(s):

**RAKOV Nil A. (US),
PAOLJuChChI Dora M. (US),
DEhVID Mozes M. (US),
VENDLEhND Majkl S. (US),
TREND Dzhon E. (US),
POJRIEhR Richard Dzh. (US)**

(73) Proprietor(s):

3M INNOVEJTIV PROPERTIZ KOMPANI (US)**(54) PERMABLE REFLECTOR MADE FRON NANOPARTICLES**

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: method of making an optically sensitive multilayer reflecting article comprises steps for depositing a weak solution or suspension of metal nanoparticles on an optically sensitive porous detecting layer and allowing the solution or suspension to dry in order to form a liquid- or vapour-permeable porous light-reflecting layer made of metal nanoparticles in contact with each other and arranged in form of a structure a pile of cannonballs or beads, which enables the analysed liquid or vapour to pass through the light-reflecting layer in the detecting layer so as to cause optical change in the detecting layer in the presence of the analysed

substance. Said nanoparticles have average diameter from 1 to 100 nm, and the pore size in the detecting layer ranges from 0.5 to 20 nm. The group of inventions also relates to an optically sensitive multilayer reflecting article containing said porous detecting layer and porous light-reflecting layer, as well as an indicator containing said article and a layer or mass of sorbing medium placed in its immediate vicinity.

EFFECT: simple method of forming a porous light-reflecting layer which allows passage of analysed liquid or vapour into a detecting layer, while reducing the negative effect on optical sensitivity of the detecting layer.

17 cl, 12 dwg, 1 tbl, 6 ex

Данное изобретение относится к отражающим изделиям, которые включают в себя оптически чувствительные детектирующие слои.

Уровень техники

Для регистрации наличия газов, жидкостей и прочих определяемых при анализе веществ предложены различные химические, оптические или электронные детекторы. Например, обеспечены оптические детекторы, использующие детектирующий слой, который сделан из материала, модулирующего или иным образом изменяющего испущенный или отраженный свет в присутствии анализируемого вещества.

Отражающие слои помещены смежно с детектирующим слоем для направления света в детектирующий слой или из детектирующего слоя. При наличии анализируемого вещества детектирующий слой подвергается ответному изменению оптического свойства. Отражающие слои могут также обеспечивать индикацию присутствия анализируемого вещества (к примеру, за счет оптической интерференции). Например, в присутствии представляющих интерес паров может обеспечиваться колориметрическое изменение за счет использования тонкопленочного многослойного индикатора, имеющего пористый детектирующий слой, оптическая толщина которого изменяется в присутствии паров, расположенный между отражающими и полупрозражающими слоями, по меньшей мере один из которых проницаем для представляющих интерес паров. Один такой индикатор использует пористый детектирующий слой, расположенный между отражающим слоем и проницаемым для паров полупрозражающим слоем, и описан в заявках на патент США №№2004/0062682 (на имя Rakow et al. '682) и 2004/0184948 (на имя Rakow et al. '948).

Раскрытие изобретения

Другой такой индикатор использует пористый детектирующий слой, расположенный между полупрозражающим слоем и проницаемым для паров отражающим слоем вблизи сорбирующей среды, и описан в совместно поданной заявке на патент США №11/530614, озаглавленной Organic vapor sorbent protective device with thin-film indicator (Защитное устройство на сорбирующем органический пар веществе с тонкопленочным индикатором). Оба таких индикатора используют светоотражающую паропроницаемую поверхность, смежную с пористым оптически чувствительным детектирующим слоем. Светоотражающие поверхности в таких индикаторах могут быть изготовлены, например, путем начального нанесения плотного зеркала с помощью традиционных методов металлизации (к примеру, напыления, испарительного осаждения, гальванического покрытия или другого электромеханического осаждения) с последующим этапом перфорирования (к примеру, травления или лазерного выжигания) для обеспечения путей проникновения паров в поры детектирующего слоя. Этот подход, однако, требует нескольких сложных этапов и специализированного оборудования. Помимо того, процедуры осаждения или перфорирования могут отрицательно повлиять на оптическую чувствительность детектирующего слоя или могут отрицательно повлиять на другие слои в структуре индикатора.

Настоящее изобретение обеспечивает в одном объекте способ формирования оптически чувствительного многослойного отражающего изделия. Этот способ относительно прост в исполнении и может выполняться путем нанесения жидкого раствора или суспензии металлических наночастиц на оптически чувствительный детектирующий слой и оставления раствора или суспензии для высыхания, чтобы сформировался полунепрерывный проницаемый для жидкости или пара светоотражающий слой, который позволит жидкому или парообразному

анализируемому веществу проходить через этот светоотражающий слой, вызывая оптическое изменение в детектирующем слое в присутствии анализируемого вещества. Светоотражающий слой может иметь немного более низкую отражательную способность, чем обычное металлизированное зеркало, изготовленное с помощью традиционных методов осаждения. Однако описанный способ позволяет нанесение 5 проникаемого для жидкости или пара светоотражающего слоя без необходимости в специальном оборудовании для осаждения. Описанный способ особенно пригоден при формировании паропроницаемого светоотражающего слоя на пористом детектирующем слое.

Изобретение обеспечивает в другом объекте оптически чувствительное многослойное отражающее изделие, которое содержит оптически чувствительный детектирующий слой в жидкостной связи с полунепрерывным проникаемым для 15 жидкости или пара светоотражающим слоем из металлических наночастиц, который позволит анализируемой жидкости или пару проходить через светоотражающий слой и вызывать оптическое изменение в детектирующем слое в присутствии анализируемого вещества.

Эти и прочие объекты изобретения станут очевидны из нижеследующего 20 подробного описания. Однако вышеприведенное раскрытие сущности изобретения ни в коем случае не должно рассматриваться как ограничение заявленного изобретения, которое определено исключительно в прилагаемой формуле изобретения, которая может быть изменена в процессе рассмотрения.

Краткое описание чертежей

Фиг.1 является условным видом в разрезе тонкопленочного многослойного индикатора, который имеет полунепрерывный паропроницаемый полусветоотражающий 25 слой из металлических наночастиц в соответствии с настоящим изобретением;

Фиг.2 является условным видом в разрезе тонкопленочного многослойного индикатора, который имеет прерывистый паропроницаемый полусветоотражающий слой из 30 металлических наночастиц в соответствии с настоящим изобретением;

Фиг.3 является условным видом в разрезе тонкопленочного многослойного индикатора, который имеет паропроницаемый полусветоотражающий слой из металлических наночастиц в соответствии с настоящим изобретением;

Фиг.4 - Фиг.6 являются условными видами сбоку в разрезе тонкопленочных многослойных индикаторов, установленных вблизи от различных сорбирующих сред;

Фиг.7 - Фиг.9 являются графиками, показывающими реакцию различных тонкопленочных многослойных индикаторов на введение толуола;

Фиг.10 и Фиг.11 являются черно-белыми изображениями цветных волновых фронтов, проходящих по тонкопленочным многослойным индикаторам; и

Фиг.12 является графиком, показывающим реакцию тонкопленочного многослойного индикатора на присутствие нескольких паров.

Подробное описание

Изложенные ниже термины определяются следующим образом:

«Представляющие интерес жидкость или пар» означает органические или неорганические жидкость или пар, регистрация которых желательна, например, в 45 окружающем воздухе или в атмосфере процесса.

«Анализируемое вещество» означает конкретные представляющие интерес 50 жидкость или пар, которые детектируются, к примеру, в процессе химического или биохимического анализа.

«Оптически чувствительный» при использовании в отношении изделия или

детектирующего слоя означает, что изделие или детектирующий слой проявляет оперативное изменение детектируемого оптического свойства в ответ на присутствие анализируемого вещества, такое как изменение оптической толщины (т.е. физической толщины или коэффициента преломления), отражательной способности, фазового сдвига, поляризации, двойного лучепреломления или светопроводимости.

«Отражающий» при использовании по отношению к слою означает, что этот слой отражает видимый свет.

«Полуотражающий слой» означает первый отражающий слой, который по отношению ко второму отражающему слою имеет более низкую отражательную способность и большее светопропускание, чем второй отражающий слой, и который может, например, использоваться на разнесении от второго отражающего слоя, чтобы обеспечивать интерференционное окрашивание.

«Паропроницаемый» при использовании по отношению к отражающему слою, одна сторона которого находится в жидкостной связи с детектирующим слоем, означает, что если другая сторона отражающего слоя подвергается воздействию воздушного потока, содержащего 1000 ppm (частей на миллион) паров стиролового мономера, текущего со скоростью 20 л/мин в течение 15 минут, то через отражающий слой проходит количество стиролового мономера, достаточное для достижения оптического изменения в детектирующем слое.

«Проницаемый для жидкости» при использовании по отношению к отражающему слою, одна сторона которого находится в жидкостной связи с детектирующим слоем, означает, что если другая сторона отражающего слоя подвергается воздействию раствора, содержащего 10% по объему ацетона в воде, в течение 10 минут, то через отражающий слой проходит количество ацетона, достаточное для достижения оптического изменения в детектирующем слое.

«Пористый» при использовании в отношении материала означает, что этот материал содержит связную сеть пор (которые могут, например, быть отверстиями, поровыми пространствами или прочими каналами) по всему его объему.

«Размер» при использовании в отношении поры означает диаметр поры для поры, имеющей круговое поперечное сечение, или длину наиболее длинной в поперечном сечении хорды, которую можно провести через пору с некруговым поперечным сечением.

«Микропористый» при использовании в отношении материала означает, что этот материал является пористым со средним размером поры от примерно 0,3 до 100 нанометров.

«Непрерывный» при использовании в отношении слоя материала означает, что этот слой является непористым и непроницаемым для пара.

«Полунепрерывный» при использовании в отношении слоя материала означает, что этот слой является пористым и проницаемым для жидкости или пара.

Полупроницаемый слой может быть паропроницаемым, но непроницаемым для жидкости.

«Прерывистый» при использовании в отношении слоя материала означает, что этот слой имеет по меньшей мере два отдельных и обособленных островка материала в заданной плоскости с пустым пространством между ними или по меньшей мере два отдельных и обособленных пустых пространства («озера») в заданной плоскости с материалом между ними, и что этот слой паропроницаем.

«Наночастицы» означает частицы, имеющие средний диаметр частицы от примерно 1 до примерно 100 нм.

Описанные оптически чувствительные многослойные изделия могут использоваться для обнаружения множества представляющих интерес жидкостей или паров. Примеры представляющих интерес жидкостей включают в себя воду, телесные жидкости, масла, растворители и прочие органические жидкости. Примеры представляющих интерес паров включают в себя водяной пар, газы и летучие органические химические соединения. Примеры органических жидкостей и летучих органических химических соединений включают в себя замещенные или незамещенные соединения углерода, в том числе алканы, циклоалканы, ароматические соединения, спирты, эфиры, сложные эфиры, кетоны, галогенуглеводороды, амины, органические кислоты, цианаты, нитраты и нитрилы, например n-октан, циклогексан, метилэтилкетон, ацетон, этилацетат, дисульфид углерода, тетрахлорид углерода, бензол, стирол, толуол, ксилолы, метилхлороформ, тетрагидрофуран, метанол, этанол, изопропиловый спирт, n-бутиловый спирт, t-бутиловый спирт, 2-этоксиэтанол, уксусную кислоту, 2-аминопиридин, этиленгликолевый монометиловый эфир, толуол-2,4-диизоцианат, нитрометан и ацетонитрил.

На фиг.1 оптически чувствительное многослойное изделие 10 обеспечивает тонкопленочный многослойный индикатор, который может обнаруживать наличие множества анализируемых веществ. Изделие 10 содержит подложку 12, непрерывный отражающий слой 14, оптически чувствительный детектирующий слой 16 и полунепрерывный полупрозражающий слой 18. Слой 14 можно сформировать с помощью множества методов осаждения, в том числе напылением, испарительным осаждением, гальваническим покрытием или другим электромеханическим осаждением, ламинированием или нанесением подходящей толщины слоя металлического красителя. Слой 18 содержит металлические наночастицы 20, расположенные в виде структуры, приближенной к стопке пушечных ядер или шариков, через которую жидкость или пар могут проникать, достигая детектирующего слоя 16, и сформирован как подробнее описывается ниже. Анализируемое вещество в виде представляющих интерес жидкости или пара вблизи слоя 18 (к примеру, над ним) может проходить через поры 22 в детектирующий слой 16. Детектирующий слой 16 может формироваться множеством способов и изготавливается из подходящего материала или изготавливается со структурой, подходящей для того, чтобы оптическая толщина слоя изменялась (к примеру, увеличивалась) при воздействии анализируемого вещества. Изменение результирующей оптической толщины вызывает визуально заметное изменение внешнего вида изделия 10. Это изменение может быть замечено при взгляде на изделие 10 через полупрозражающий слой 18. Окружающее освещение, представленное лучом 24, проходящее через полупрозражающий слой 18 и детектирующий слой 16, отражается отражающим слоем 14 обратно через детектирующий слой 16 и полупрозражающий слой 18. Если для детектирующего слоя 16 выбрана подходящая начальная или измененная толщина, и при условии, что слои 14 и 18 достаточно плоские, интерференционное окрашивание будет появляться или исчезать в устройстве 10, и визуально заметное изменение внешнего вида устройства 10 будет очевидным при просматривании через полупрозражающий слой 18. Таким образом, внешнее оборудование, такое как запитываемый источник света, оптический детектор или спектральный анализ, не требуется для оценки состояния устройства 10, хотя такое внешнее оборудование может по желанию использоваться.

Фиг.2 показывает условный вид в разрезе оптически чувствительного многослойного изделия 26, подобного изделию 10 по Фиг.1, но в котором

металлические наночастицы 20 в слое 28 нанесены полосами или точками с промежутками 30 между островками наночастиц 20 или в виде слоя с промежутками или «озерами» 30 в перфорированном слое с островками наночастиц 20. Эти полосы, точки или островки наночастиц 20 являются по отдельности полунепрерывными и
 5 пронизываемыми для жидкости или пара. В целом, слой 28 является прерывистым и при заданной толщине слоя и диаметре наночастиц может иметь более высокую пронизываемость для жидкости или пара, чем слой 18 по Фиг.1, за счет наличия промежутков или «озер» 30.

Фиг.3 показывает условный вид в разрезе оптически чувствительного многослойного изделия 40. Изделие 40 включает в себя прозрачную подложку 42 и индикатор 44. Индикатор 44 содержит непрерывный полупрозражающий слой 46, пористый детектирующий слой 48 и полунепрерывный пронизываемый для жидкости или
 15 пара отражающий слой 50. Слой 50 содержит металлические наночастицы 20, расположенные в структуре достаточной толщины, чтобы слой 50 имел более высокую отражательную способность, чем у полупрозражающего слоя 46, сохраняя при этом пористость, достаточную для того, чтобы жидкость или пар могли проникать через слой 50, достигая детектирующего слоя 48. Часть окружающего освещения, представленная лучом 49а, проходит через подложку 42, отражается от
 20 полупрозражающего слоя 46 в виде луча 49b, проходит обратно через подложку 42, а затем выходит из подложки 42. Другая часть луча 49а окружающего освещения проходит через подложку 42, полупрозражающий слой 46 и детектирующий слой 48 и отражается от отражающего слоя 50 в виде луча 49с. Световой луч 49 с проходит
 25 обратно через детектирующий слой 48, полупрозражающий слой 46 и подложку 42, а затем выходит из подложки 42. Если для детектирующего слоя 48 выбрана подходящая начальная или измененная толщина и при условии, что слои 46 и 50 достаточно плоские, интерференционное окрашивание будет появляться или исчезать
 30 в индикаторе 44 и световых лучах, таких как лучи 49b и 49с, и визуально различимое изменение внешнего вида индикатора 44 будет наблюдаться при взгляде через полупрозражающий слой 46.

Описанное устройство может быть помещено вблизи от слоя или массы сорбирующей среды, или вблизи как слоя, так и массы сорбирующей среды. Фиг.4-6
 35 показывают условные виды сбоку в разрезе различных тонкопленочных многослойных индикаторов вблизи от различных слоев сорбирующей среды. На фиг.4 поток 72 воздуха, содержащего органический пар, течет через индикатор 60 над стеклянной подложкой 53. Небольшой кусочек тканной копировальной бумаги 74, размещенный на паропроницаемом, состоящем из металлических наночастиц
 40 отражающем слое 66, обеспечивает путь для органических паров в потоке 72 воздуха для достижения детектирующего слоя 55. Падающие световые лучи, такие как луч 76 от источника света 77, отражаются полупрозражающим слоем 54 в виде первого отраженного луча 78а и отражающим слоем 66, состоящим из металлических
 45 наночастиц, в виде второго отраженного луча 78b. Фиг.5 подобна Фиг.4, но содержащий органический пар воздушный поток 72 достигает детектирующего слоя 55 через кусочек стекловаты 84, размещенный на паропроницаемом состоящем из металлических наночастиц отражающем слое 66. Фиг.6 подобна Фиг.4 и Фиг.5, но
 50 содержащий органический пар воздушный поток 72 достигает детектирующего слоя 55 через кусочек гибкого микропористого наполненного углеродом волокнистого холста 94, размещенный на паропроницаемом состоящем из металлических наночастиц отражающем слое 66.

Множество металлических наночастиц могут использоваться в описанных оптически-чувствительных многослойных отражающих изделиях. Примерными металлами являются серебро, никель, золото, платина и палладий, а также сплавы, содержащие любые упомянутые металлы. Можно использовать металлы, подверженные окислению, когда они находятся в форме наночастиц (к примеру, алюминий), но желательно избегать их использования, предпочитая менее чувствительные к воздуху металлы. Металлические наночастицы могут быть монолитными или могут иметь слоистую структуру (к примеру, сердцевинно-оболочечную структуру, такую как структура Ag/Pd). Наночастицы могут, например, иметь средний диаметр частицы от примерно 1 до примерно 100, от примерно 3 до примерно 50 или от примерно 5 до примерно 30 нм. Общая толщина слоя металлических наночастиц может, например, быть менее примерно 200 нм или менее примерно 100 нм, а минимальная толщина слоя может, например, быть по меньшей мере примерно 5 нм, по меньшей мере примерно 10 нм или по меньшей мере примерно 20 нм. Хотя микрочастицы с большим диаметром могут быть нанесены в виде монослоя, слой наночастиц обычно имеет толщину в несколько наночастиц, например, по меньшей мере 2 или более, 3 или более, 4 или более, либо 5 или более наночастиц, с общей толщиной до 5, до 10, до 20 или до 50 наночастиц. Состоящий из металлических наночастиц отражающий слой может, например, иметь отражательную способность по меньшей мере примерно 20%, по меньшей мере примерно 40%, по меньшей мере примерно 50% или по меньшей мере примерно 60% при 500 нм.

Растворы и суспензии подходящих металлических наночастиц доступны от нескольких поставщиков, в том числе чернила Inkjet Silver Conductor AG-IJ-G-100-S1 (от Cabot Printable Electronics and Displays); чернила SILVERJET™ DGH 50 и DGP 50 (от Advanced Nano Products); чернила SVW001, SVW102, SVE001, SVE102, NP1001, NP1020, NP1021, NP1050 и NP 1051 от Nippon Paint (America); чернила METALON™ FS-066 и JS-011 от Novacentrix Corp., и паста из наночастиц серии NP от Harima Chemicals, Inc. Металлические наночастицы могут содержаться в различных носителях, в том числе в воде и органических растворителях. Также металлические наночастицы могут содержаться в полимеризуемом мономерном связующем, но желательно такое связующее удалять из нанесенного покрытия (с помощью, например, экстрагирования растворителем или спекания) для обеспечения проницаемого слоя из наночастиц.

Некоторые из упомянутых выше коммерческих продуктов, содержащих металлические наночастицы, использовались как проводящие краски или паяльные пасты для выполнения контактов и соединений на печатных платах. Обычно эти продукты наносятся в том виде, в котором они получены, на непористую подложку и формируют проводящий слой большой толщины, например 0,3 мкм или более. Иногда этот слой спекается. Хотя значения проницаемости обычно не указываются поставщиками, контакты или слои, формируемые при таком применении в качестве проводящей краски и паяльной пасты, обычно будут непрерывными и непроницаемыми для жидкостей и паров.

Описанные изделия могут быть сформированы путем нанесения слабого покрывающего раствора или суспензии металлических наночастиц на оптически-чувствительный детектирующий слой и оставления раствора или суспензии высыхать для формирования полунепрерывного проницаемого для жидкости или пара светоотражающего слоя. Степень разбавления может, например, быть такой, чтобы обеспечивать покрывающий раствор или суспензию, которые будут обеспечивать подходящий проницаемый для жидкости или пара слой металлических наночастиц,

например, с содержанием твердых частиц менее 30% по массе, менее 20% по массе, менее 10% по массе, менее 5% по массе или менее 4%. Путем разбавления поставляемого коммерческого продукта, содержащего металлические наночастицы, дополнительным количеством растворителя и нанесения и высушивания слабого раствора или суспензии может быть получен значительно более тонкий проницаемый для жидкости или пара слой. Для нанесения раствора или суспензии металлических наночастиц может быть использовано множество покрывающих методов, в том числе нанесение кистью, покрывание погружением, нанесение валиком, нанесение покрытия центрифугированием, напыление, нанесение штампом, нанесение с помощью струйного принтера, трафаретная печать (к примеру, ротационная трафаретная печать), глубокая печать, флексографическая печать и прочие методы, которые известны специалистам. Нанесение центрифугированием может обеспечивать более тонкое, более проницаемое покрытие, чем может быть получено с помощью других способов. Соответственно, некоторые суспензии серебряных наночастиц, доступные с низкими содержаниями твердых частиц (к примеру, 5% по массе SVW001 silver от Nippon Paint или 10% по массе SILVERJET DGH-50 или DGP-50 от Advanced Nano Products) могут использоваться в поставляемом виде без дополнительного разбавления в случае нанесения на подходящую подложку центрифугированием при достаточно высокой скорости и температуре. Слой металлических наночастиц может спекаться после нанесения (к примеру, путем нагрева при температуре от примерно 125 до примерно 250°C в течение от примерно 10 минут до примерно 1 часа), если спекание не вызывает потери адекватной проницаемости. Следует понимать, что получающийся отражающий слой может уже не содержать идентифицируемых наночастиц, но он может быть назван отражающим слоем из наночастиц для идентификации способа своего создания.

Хотя проницаемость для жидкости или пара может быть обеспечена за счет трещин, границ зерен или прочих разрывов в слое металлических наночастиц, желаемая проницаемость желательно обеспечивается путем формирования пористого или микропористого слоя. Средний размер поры может, например, составлять от примерно 0,01 до примерно 1 мкм, от примерно 0,1 до примерно 0,5 мкм или от примерно 0,3 мкм до примерно 100 нм. В целом, более крупные поры желательны для придания проницаемости для жидкости, а меньшие поры нужны для обеспечения паропроницаемости. На слой из наночастиц может также или вместо этого наноситься узор (к примеру, путем нанесения непроницаемых металлов), чтобы при воздействии анализируемого вещества создавался узор. Выбранные поверхности слоя из наночастиц могут также или вместо этого покрываться или блокироваться, чтобы анализируемое вещество проникало только в отдельные участки, опять же для создания узора при воздействии.

В описанных изделиях может быть использовано множество оптически чувствительных детектирующих слоев. Поверхность детектирующего слоя, на которой формируется слой из металлических наночастиц, может быть плоской, либо может содержать регулярные или нерегулярные выступы или впадины, например, такие признаки для управления светом, как линзы и прочие структуры, как будет понятно специалистам. Варианты осуществления, показанные на Фиг. 1-6, обеспечивают визуально различимое изменение внешнего вида изделия (к примеру, изменение цвета, такое как из зеленого в красный, появление и исчезновение цвета, например из белого или черного в цветной или из цветного в белый или черный, или изменение из белого в черный или из черного в белый), показывающее наличие желаемого анализируемого

вещества. Это представляет собой предпочтительный вариант осуществления, который может обеспечить значимую оптическую реакцию без необходимости использования внешней электроники, инструментальных измерений или прочих компонентов. Можно использовать множество детектирующих слоев, в том числе не только те, которые обеспечивают такое визуально различимое изменение внешнего вида, но также и те, которые могут требовать внешней электроники, инструментальных измерений или прочих компонентов, чтобы определить наличие желаемой оптической реакции. Подходящие оптические реакции включают в себя изменения оптической толщины, коэффициента отражения, фазового сдвига, поляризации, двулучепреломления, светопропускания и прочих оптических параметров, которые известны специалистам. Примеры детектирующих слоев раскрыты в патентах США №№4778987 (на имя Saaski et al. '987), 4945230 (на имя Saaski et al. '230), 5611998 (на имя Aussenegg et al.), 5783836 (на имя Liu et al.), 6007904 (на имя Schwotzer et al.), 6130748 (на имя Krueger et al.) и 6590665 (на имя Painchaud et al.); в опубликованной заявке РСТ №WO 2004/057314 (на имя Fiso Technologies Inc.); и в опубликованных заявках на патент США №№2004/0062682 (на имя Rakow et al. '682) и 2004/0184948 (на имя Rakow et al. '948) и в вышеупомянутой заявке на патент США №11/530614.

Детектирующий слой может быть гомогенным или гетерогенным и может быть, например, выполнен из смеси неорганических компонентов, смеси органических компонентов или смеси неорганических и органических компонентов. Детектирующие слои, выполненные из смеси компонентов, могут обеспечивать улучшенную регистрацию групп анализируемых веществ. Детектирующий слой может быть пористым или непористым. Детектирующий слой предпочтительно является пористым, особенно если он используется вблизи слоя или массы сорбентной среды. Пористость может быть достигнута с помощью пористых материалов, таких как пены, сделанные из высокодисперсных эмульсий, такие как описанные в патенте США №6573305 (на имя Thunhorst et al.). Пористость также может достигаться путем вспенивания двуокисью углерода для создания микропористого материала (см. "Macromolecules", 2001, vol.34, pp.8792-8801) или путем нанофазовой сепарации полимерных смесей (см. "Science", 1999, vol.283, p.520). Для детектирующих слоев, которые будут обеспечивать колориметрическое определение наличия анализируемого вещества, диаметры пор предпочтительно меньше пиковых длин волн желаемой окраски индикатора. Для детектирующих слоев, которые будут использоваться вблизи слоя или жидкости сорбирующей среды, поры имеют размер или площадь поверхности, выбранные для обеспечения характеристик жидкостной или паровой сорбции, подобных характеристикам сорбирующей среды. Наноразмерные поры предпочтительны для некоторых применений, например, со средним размером поры от примерно 0,5 до примерно 20 нм, от примерно 0,5 до примерно 10 нм или от примерно 0,5 до примерно 5 нм.

Примеры неорганических материалов детектирующего слоя включают в себя кремнезем, оксиды металлов, оксинитриды металлов и прочие неорганические материалы, из которых могут быть сформированы прозрачные (и, если желательно, пористые) слои подходящей толщины для получения подходящей оптической реакции, такой как колориметрическое изменение путем оптической интерференции. Например, неорганическими материалами детектирующего слоя могут быть оксиды кремния, нитриды кремния, оксинитриды кремния, оксиды алюминия, оксиды титана, нитрид титана, оксинитрид титана, оксиды олова, оксиды циркония, цеолиты или их

комбинации. Пористый кремнезем является особенно желательным неорганическим материалом детектирующего слоя из-за своей прочности.

Пористые кремнеземы могут быть приготовлены, например, с помощью золь-гель технологии и выполнены с органической матрицей или без нее. Примеры органических матриц включают в себя поверхностно-активные вещества, к примеру анионные или неанионные поверхностно-активные вещества, такие как соли алкилтриметиламмония, блочные сополимеры поли(этиленоксид-ко-пропилен оксида) и прочие поверхностно-активные вещества или полимеры, которые будут очевидны для специалистов. Золь-гель смесь может быть преобразована в силикат, а органическая матрица может быть удалена, оставляя сеть микропор в кремнеземе. Примеры пористых кремнеземных материалов описаны в статьях Ogawa et al., Chem. Commun. pp.1149-1150 (1996), Kresge et al., Nature, Vol.359, pp.710-712 (1992), Jia et al., Chemistry Letters, Vol.33(2), pp.202-203 (2004), и в патенте США №5858457 (на имя Brinker et al.). Множество органических молекул также могут быть использованы в качестве органических матриц. Например, такие сахара, как глюкоза и манноза могут использоваться в качестве органических матриц для получения пористых силикатов, см. статью Wei et al., Adv. Mater. 1998, Vol.10, p.313 (1998). Органо-замещенные силоксаны или органо-бис-силоксаны могут быть включены в золь-гель состав для придания микропорам большей гидрофобности и ограничения сорбции водяного пара. Плазменное химическое осаждение из паровой фазы также может использоваться для получения пористых неорганических детектирующих материалов. Эта методология обычно включает в себя формирование детектирующего анализируемого вещества слоя путем формирования плазмы из газообразных предшественников, осаждение плазмы на подложке для формирования аморфного случайного ковалентного сетевого слоя, а затем нагревания аморфного ковалентного сетевого слоя для формирования микропористого аморфного случайного ковалентного сетевого слоя. Примеры таких материалов описаны в патенте США №6312793 (на имя Grill et al.) и заявке на патент США №11/275277, поданной 21 декабря 2005 и озаглавленной Plasma deposited microporous analyte detection layer (Осажденный плазмой микропористый слой, детектирующий анализируемое вещество).

Примеры органических материалов детектирующего слоя включают в себя полимеры, сополимеры (в том числе блочные сополимеры) и их смеси, приготовленные илиготавливаемые из классов мономеров, включающих в себя гидрофобные акрилаты и метакрилаты, дифункциональные мономеры, виниловые мономеры, углеводородные мономеры (олефины), силановые мономеры, фторированные мономеры, гидроксильированные мономеры, акриламиды, ангидриды, альдегид-функционализированные мономеры, аминок- или аминок-солевые функционализированные мономеры, кислотн-функционализированные мономеры, эпокси-функционализированные мономеры и их смеси или комбинации. Вышеупомянутая заявка на патент США №2004/0184948 содержит большой список таких мономеров, и на нее делается ссылка для выяснения дополнительных подробностей. Полимеры с собственной микропористостью («ПСМ») обеспечивают особенно желательные детектирующие слои. ПСМ обычно являются несетевыми полимерами, которые формируют микропористые твердые вещества. Из-за своих обычно сильно жестких и искривленных молекулярных структур ПСМ не могут эффективно заполнять пространство, обеспечивая тем самым описанную микропористую структуру. Подходящие ПСМ включают в себя - но не ограничиваются ими - полимеры, раскрытые в статье "Polymers of intrinsic microporosity

(PIMs): robust, solution-processable, organic microporous materials", Budd et al., Chem. Commun., 2004, pp.230-231. Дополнительные ПСМ раскрыты в статье Budd et al., J. Mater. Chem., 2005, 15, pp.1977-1986, в статье McKeown et al., Chem. Eur. J. 2005,11, No. 9, 2610-2620, и в опубликованной заявке РСТ №WO 2005/012397 (на имя McKeown et al.).

Один или несколько полимеров в органическом детектирующем слое могут быть, по меньшей мере частично, поперечно-связанными. Поперечное связывание может быть желательным в некоторых вариантах осуществления, поскольку оно может увеличить механическую прочность и чувствительность к некоторым анализируемым веществам. Поперечное связывание может быть достигнуто путем внедрения одного или нескольких многофункциональных мономеров в детектирующий слой путем подвергания детектирующего слоя, например, обработке потоком электронов или гамма-излучением, путем добавления или формирования комплексных соединений или ионных соединений в детектирующем слое или путем формирования водородных связей в детектирующем слое. В одном примерном варианте осуществления поперечное связывание выполняется в присутствии порообразующего вещества, которое затем может быть удалено из поперечно-связанной системы, оставляя пористый детектирующий слой. Подходящие порообразующие вещества включают в себя - но не ограничиваются ими - инертные органические молекулы, такие как нормальные алканы (к примеру, декан) или ароматические вещества (к примеру, бензол или толуол). Прочие поперечно-связанные полимеры включают в себя вышеупомянутые сильно поперечно-связанные стироловые полимеры.

Если желательно, материал детектирующего слоя может обрабатываться для модификации его поверхностных свойств или адсорбционных характеристик. Можно использовать множество таких обработок, например, путем воздействия на микропоры неорганического детектирующего слоя подходящим органосилановым соединением. Вместо этого детектирующий слой может также быть обработан подходящим усиливающим адгезию материалом (к примеру, скрепляющий слой из титана или другого подходящего металла) для усиления адгезии между смежным слоем (к примеру, полупрозражающим или отражающим слоем) и детектирующим слоем.

Во многих применениях желательно, чтобы детектирующий слой был гидрофобным. Это уменьшит вероятность того, что водяной пар (или жидкая вода) вызовет изменение оптической реакции детектирующего слоя и мешает регистрации анализируемого вещества, например регистрации паров органического растворителя.

Детектирующий слой может быть выполнен из одного слоя или из двух или более подслоев. Подслои могут иметь множество конфигураций. Например, они могут располагаться друг над другом или бок о бок. Подслои могут также быть выполнены из различных материалов, выбранных для абсорбирования различных анализируемых веществ. Слой или один из множества подслоев может быть прерывистым или узорчатым. Узор может создавать или удалять цветное изображение, слово или сообщение при воздействии анализируемого вещества, тем самым обеспечивая легко идентифицируемое предупреждение для пользователя. Узоры слоя или подслоя могут также формироваться путем обеспечения одной или нескольких частей, которые реагируют на отдельное анализируемое вещество, и одной или нескольких частей, которые не реагируют на то же самое анализируемое вещество. Узор из реагирующего материала может быть также нанесен на больший нереагирующий подслой, к примеру, путем выполнения узорчатого слоя достаточно тонким, чтобы различие в оптической толщине не было заметно до тех пор, пока анализируемое вещество не абсорбировано. Толщина детектирующего слоя также может иметь рисунок,

например, как описано в патенте США №6010751 (на имя Shaw et al.). Это может позволить узору исчезать (к примеру, когда более тонкая часть разбухает до толщины более толстой части) или появляться (к примеру, когда часть сжимается до меньшей толщины, чем толщина смежной части).

Описанные устройства могут быть сконфигурированы по-разному по отношению к анализируемому веществу. Например, за счет конфигурирования такого устройства вблизи от подходящего сорбирующего материала так, чтобы оно покрывало всю длину потока жидкости или пара через материал, «фронт» изменения внешнего вида (к примеру, изменения цвета) может перемещаться с потоком жидкости или пара, проходящим через сорбирующий материал мимо устройства. Перемещающийся фронт изменения внешнего вида может, например, непрерывно указывать оставшийся срок годности сорбирующего материала (подобно измерителю или расходомеру горючего). Устройство также может быть сконфигурировано так, чтобы давать предупреждение только при желаемом проценте оставшегося срока годности. Устройство может по желанию содержать узор или эталонный цвет, помогающие визуальнo распознать изменения во внешнем виде устройства. Как упоминалось, изменения внешнего вида устройства могут отслеживаться визуальнo при окружающем освещении. Устройство может подсвечиваться с помощью внешнего источника света, такого как светодиод (СД) (LED), и оцениваться с помощью фотодетектора для обеспечения оптоэлектронного сигнала. Как при просмотре в окружающем освещении, так и при использовании внешнего источника света и фотодетектора, ширина регистрации анализируемого вещества может по желанию быть увеличена множеством способов. Например, может быть использован небольшой массив индикаторов поперек пути потока жидкости или пара. Каждый индикатор может содержать различные материалы детектирующего слоя (к примеру, кремниевый детектирующий слой, детектирующий слой, нанесенный путем активированного плазмой химического осаждения из паровой фазы (ПХОП), и детектирующий слой, выполненный из ПСМ. Кроме того, ряд индикаторов может содержать тот же материал детектирующего слоя (к примеру, кремнезем), обработанный с помощью серии различных химических воздействий для обеспечения диапазона сорбирующих свойств.

Описанные устройства можно, по желанию, использовать вблизи сорбирующих сред, способных сорбировать анализируемые вещества, наличие которых ожидается при намеченных условиях использования. Сорбирующие среды желательнo являются достаточно пористыми, чтобы пропускать через себя поток представляющих интерес жидкости или пара, и могут быть в виде измельченных твердых веществ (к примеру, порошок, бусинки, хлопья, гранулы или агломераты) или пористого твердого вещества (к примеру, пены с открытыми ячейками). К предпочтительным сорбирующим средам относятся активированный уголь; глинозем и прочие оксиды металлов, которые могут удалять представляющую интерес жидкость или пар путем абсорбции; глина и прочие минералы, обработанные растворами кислот, таких как уксусная кислота, или щелочными растворами, такими как водный гидроксид натрия; молекулярные сита и прочие цеолиты; прочие неорганические сорбенты, такие как кремнезем; и органические сорбенты, в том числе гиперпоперечно-связанные системы, такие как сильно поперечно-связанные стироловые полимеры, известные как «Стиросорбы» (как описано, например, в статье V.A.Davankov and P.Tsyurupa. Pure and Appl. Chem., vol.61, pp.1881-89 (1989) и в статье L.D.Belyakova, T.I.Shevchenko, V.A.Davankov and M.P.Tsyurupa, Adv. in Colloid and Interface Sci., vol.25, pp.249-66, (1986)). В частности, предпочтительными сорбирующими средами являются активированный

уголь и глинозем. Могут использоваться смеси сорбирующих сред, например, для абсорбции смесей представляющих интерес жидкостей или паров. В измельченной форме размер частицы сорбента может сильно варьироваться и обычно выбирается частично на основании намеченных условий эксплуатации. В качестве общего
 5 правила, частицы измельченной сорбирующей среды могут варьироваться по размеру со средним диаметром от примерно 4 до примерно 3000 мкм, например, со средним диаметром от примерно 30 до примерно 1500 мкм. Смеси частиц сорбирующих сред, имеющих различные диапазоны размеров, также могут использоваться (к примеру, в
 10 бимодальной смеси частиц сорбирующих сред или при многослойном расположении, использующем более крупные частицы сорбента в слое выше по потоку и меньшие частицы сорбента в слое ниже по потоку). Также могут использоваться сорбирующие среды, смешанные с подходящим связующим веществом (к примеру, связанный углерод) или захваченные на или в подходящем держателе, как, например, описано в
 15 патентах США №№3971373 (на имя Braun et al.), 4208194 (на имя Nelson) и 4948639 (на имя Brooker et al.), и в заявке на патент США №2006/0096911 (на имя Brey et al.).

Описанные устройства могут быть жесткими или гибкими. Гибкие устройства желательно являются достаточно сгибаемыми без разломов, чтобы их можно было
 20 изготавливать с помощью одного или нескольких этапов рулонной обработки и, при необходимости, сгибать при использовании, например, внутри картриджа или другого кожуха. Устройство может прикрепляться к держателю или иному компоненту с помощью множества методов, в том числе пленочных или объемных адгезивов, механических вставок, термического соединения, ультразвуковой сварки или их
 25 комбинаций.

Подложка является опциональной, но если она присутствует, то она может изготавливаться из множества материалов, способных обеспечивать подходящее прозрачное основание для описанного устройства. Подложка может быть жесткой (к
 30 примеру, стекло) или гибкой (к примеру, пластиковая пленка, которая может подвергаться одному или нескольким этапам рулонной обработки). Будучи выполненным из такого гибкого материала, как подходящий прозрачный пластик, подложка может желательно иметь достаточно низкую проницаемость для жидкости или пара, чтобы представляющие интерес жидкость(-и) или пар(ы) не проходили в
 35 описанное устройство и не выходили из него через подложку. Пористая подложка может, например, размещаться между описанным устройством и слоем или массой сорбирующей среды.

Некоторые из описанных устройств содержат как полупрозражающие, так и
 40 отражающие слои. Один или оба из полупрозражающего и отражающего слоев может изготавливаться с помощью раствора или суспензии металлических наночастиц. Каждый из полупрозражающих или отражающих слоев может быть выполнен из множества прочих материалов, обеспечивающих диффузное или, предпочтительно, зеркальное отражение света и, при необходимости, могут совместно действовать
 45 будучи разнесены на подходящее расстояние для обеспечения визуального воспринимаемого изменения внешнего вида индикатора. Подходящие материалы полупрозражающего и отражающего слоя включают в себя такие металлы как алюминий, хром, золото, никель, кремний, серебро, палладий, платина, титан и
 50 сплавы, содержащие такие металлы; оксиды металлов, такие как оксид хрома, оксид титана и оксид алюминия; и многослойные оптические пленки (в том числе двулучепреломляющие многослойные оптические пленки), описанные в патентах США №№5699188 (на имя Gilbert et al.), 5882774 (на имя Jonza et al.) и 6049419 (на

имя Wheatley et al.), и в опубликованной заявке РСТ №WO 97/01778 (на имя Ouderkirk et al.). Полуотражающий и отражающий слои могут быть одинаковыми или отличными. По желанию в одном или обоих из полуотражающего и отражающего слоев могут быть сформированы разрывы в виде фигуры, буквы, символа или сообщения. Это может вызвать появление или исчезновение рисунка при воздействии вызывающего интерес пара(-ов). Наблюдателю может оказаться проще различать контрастный цвет такого рисунка, чем различать цветовое изменение всего устройства. При использовании полуотражающий слой является менее отражающим, чем отражающий слой, и пропускает некоторое количество падающего света. Полуотражающий слой может, например, иметь физическую толщину от примерно 2 до примерно 50 нм, светопропускание при 500 нм от примерно 20 до примерно 80% и отражающую способность при 500 нм от примерно 80 до примерно 20%. Отражающий слой может, например, иметь физическую толщину от примерно 1 до примерно 500 нм, светопропускание при 500 нм от примерно 0 до примерно 80% и отражающую способность при 500 нм от примерно 100 до примерно 20%. Поверхности спаренных полуотражающих и отражающих слоев желательно являются плоскими с погрешностью приблизительно ± 10 нм.

Описанные устройства могут, при желании, содержать дополнительные слои или элементы. Например, пористый слой содержащего сорбент композитного материала (к примеру, сеть частиц активированного угля, заключенная в матрице волокнистого PTFE, как описано в вышеупомянутом патенте США №4208194) может располагаться между полуотражающим или отражающим слоем и слоем или массой сорбирующей среды для гомогенизации паров, проникающих в устройство, или для другого воздействия на оптическую реакцию на состояние сорбирующей среды.

Описанные устройства могут использоваться во множестве приложений, в том числе в химических или биологических датчиках, в респираторах органических паров, механизированных воздухоочищающих респираторах (МВОР), защитных костюмах, собирающих защитных фильтрах и прочих приложениях, знакомых специалистам.

Изобретение далее проиллюстрировано нижеследующими иллюстративными примерами, в которых все части и проценты являются массовыми, если не указано иное. В некоторых из этих примеров используются аббревиатуры, приведенные ниже в Таблице 1:

Аббревиатура	Описание
BC	Бис-катехол; 5,5',6,6'-тетрагидроксис-3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробизиндан
FA	Фторированный арен; тетрафтортерефталонитрил
DMF	N,N-диметилформамид
THF	Тетрагидрофуран

Пример 1

Тонкопленочный индикатор был приготовлен с помощью полимеров с собственной микропористостью (ПСМ) в качестве детектирующего слоя, полуотражающего слоя из Au/Pd и паропроницаемого отражающего слоя из серебряных наночастиц. ПСМ-полимер был приготовлен из мономеров BC и FA в целом в соответствии с процедурой, описанной в статье Budd et al. в Advanced Materials, 2004, Vol.16, No. 5, pp.456-459. 9,0 граммов BC комбинировались с 5,28 граммами FA, 18,0 г карбоната калия и 120 миллилитрами DMF, и смесь реагировала при 70°C в течение 24 часов. Полученный полимер был растворен в THF, трижды осажден из метанола, а затем высушен под вакуумом при комнатной температуре. Был получен

желтый твердый продукт с молекулярной массой (Мм) 61800.

Стеклопластинка была покрыта способом напыления в вакууме слоем Au/Pd толщиной 5 нм с помощью распылителя DENTON™ Vacuum Desk II компании Denton Vacuum, снабженного Au/Pd-мишенью с массовым соотношением Au:Pd 60:40. Сила тока вакуумного напыления и продолжительность покрывания составляли 35 миллиампер и 20 секунд, соответственно, при вакууме в 100 миллиторр. Затем ПСМ-полимер наносился центрифугированием на слой Au/Pd с помощью 4% раствора вышеупомянутого ПСМ-полимера в хлорбензоле, наносимого на слой Au/Pd при 750 об/мин. Затем были приготовлены два различных индикатора путем нанесения суспензии серебряных наночастиц на слой ПСМ-полимера. Индикатор А был приготовлен с помощью суспензии NPS-J серебряных наночастиц (60% в тетрадекане) от Narima Corporation. Трансмиссионный электронный микроскопический анализ частиц определил распределение размера приблизительно от 2 до 10 нм в диаметре. 0,08 г готовой суспензии наночастиц смешивалось с 2 миллилитрами гептана, давая слабую суспензию, содержащую примерно 3,3% серебра. Эта слабая суспензия наносилась центрифугированием на пленку ПСМ при 500 об/мин для обеспечения паропроницаемого отражающего слоя, имеющего коэффициент отражения приблизительно 62% при 500 нм по отношению к эталонному слою алюминия толщиной 100 нм. Индикатор В был приготовлен с помощью суспензии SVE 102 из серебряных наночастиц (30% в этаноле, средний размер частицы 30 нм), полученной от Nippon Paint (America) Corporation. 0,7 г этой готовой суспензии смешивались с 2 миллилитрами этанола, давая слабую суспензию, содержащую приблизительно 9,1% серебра. Эта слабая суспензия наносилась центрифугированием на пленку ПСМ при 1000 об/мин для обеспечения паропроницаемого отражающего слоя, имеющего коэффициент отражения приблизительно 70% при 500 нм по отношению к эталонному слою алюминия толщиной 100 нм.

Для оценки способности полученных тонкопленочных индикаторов конкурировать с микропористым углеродом при абсорбции органических паров эти индикаторы были помещены на небольшой кусочек наполненной углем выдутой микроволокнистой (ВМВ) нетканой сети, при этом паропроницаемый отражающий слой из микрочастиц находился в контакте с сетью и ее микропористым углеродом. Наполненная углеродом сеть ВМВ содержала 40×140 ячеек с гранулами активированного угля, полученного из кокосовой скорлупы (от Pacific Activated Carbon Co.), распределенных по всей эластичной волокнистой сети, сделанной из термопластичного полиуретана IROGRAN™ PS 440-200 (от Huntsman International LLC), приготовленной, как описано в заявке на патент США №2006/0096911 (на имя Brey et al.). Волокнистая сеть имела эффективный диаметр волокна 17 мкм и уровень наполнения углеродом 500 г/м², соответствующий плотности углерода приблизительно 0,22 г/см³. В равновесии при 1000 ppm циклогексана, текущего со скоростью 32 л/мин, углерод в этом нетканом сетевом слое адсорбировал приблизительно 0,21 г циклогексана на грамм углерода. Индикаторы освещались и рассматривались через стеклянную подложку с помощью спектрометра и волоконно-оптического отражательного зонда, в то время как пары толуола проходили через наполненный углеродом слой и мимо индикатора. На Фиг.7 кривая А и кривая В, соответственно, представляют начальный сигнал и сигнал при 50 ppm толуола для индикатора А. Подобным же образом, на Фиг.8 кривая А и кривая В соответственно представляют начальный сигнал и сигнал при 50 ppm толуола для индикатора В. Индикатор А проявил пиковый сдвиг длины волны сигнала приблизительно 20 нм (от

примерно 564 нм до примерно 584 нм) при воздействии 50 ppm толуола. Индикатор В проявил пиковый сдвиг длины волны сигнала приблизительно 17 нм (от примерно 544 нм до примерно 561 нм) при воздействии 50 ppm толуола. Оба индикатора А и В сохраняли свою сорбирующую функциональную способность при термодинамической конкуренции с микропористым углеродом.

Пример 2

С помощью способа по Примеру 1 стеклянные пластинки толщиной 1 мм покрывались с помощью вакуумного напыления слоем Au/Pd толщиной 5 нм, с последующим нанесением центрифугированием (при 1500 об/мин) слоя ПСМ-полимера на слой Au/Pd. С помощью способа по Примеру 1 (индикатор В) слабая суспензия SVE 102 из серебряных наночастиц наносилась центрифугированием на пленку ПСМ для обеспечения паропроницаемого отражающего слоя из наночастиц. Полученный тонкопленочный индикатор имел зелено-желтый цвет при визуальном рассмотрении через стеклянную пластину. Отверждаемый УФ оптический клей Dymax™ No OP-4-20641A от Dymax Corporation использовался для приклеивания индикатора к внутренней стенке фильтрующего картриджа, сделанного из прозрачной поликарбонатной смолы, при этом паропроницаемый отражающий слой из наночастиц был обращен вовнутрь картриджа. Картридж наполнялся 45,7 г активированного угля. Несколько небольших отверстий были просверлены в крышке картриджа непосредственно над и выше по ходу потока от индикатора, чтобы обеспечить адекватный поток пара на стыке индикатора/слоя сорбента. Картридж обрабатывался с помощью 50 ppm толуола в сухом воздухе (относительная влажность <3%), текущего со скоростью 64 л/мин. Индикатор наблюдался через корпус поликарбонатного картриджа на глубине 50-60% толщины слоя с помощью оптоволоконного отражательного зонда, имеющего световое пятно диаметром <1 мм, и спектрометра Ocean Optics. Между 6 и 16 часами от начала введения толуола индикатор проявлял постепенный сдвиг к красному цвету, равный в общем 14 нм. Принимая во внимание положение индикатора в картридже, время и степень реакции индикатора согласовывались с отдельно собранными данными о концентрации, полученными с помощью инфракрасного фото-ионизационного детектора MULTIRAE™ от RAE Systems Inc., размещенного у выхода картриджа. Данные индикатора и данные инфракрасного фото-ионизационного детектора построены на Фиг.9.

Второй картридж был собран таким же образом и обрабатывался 500 ppm стирола в сухом воздухе (относительная влажность <3%), текущего со скоростью 64 л/мин. Компьютерный микроскоп QX5™ от Digital Blue Corporation был настроен под таким углом, что индикатор изначально имел зеленую окраску при рассмотрении и использовался для записи внешнего вида индикатора при обработке парами стирола. В ходе обработки изначально зеленая окраска индикатора сменилась на оранжевую вдоль фронта изменения цвета, который продвигался от входа картриджа к его выходу. RGB-гистограмма начальной зеленой окраски дала средние значения R=145, G=191 и B=121. После того как индикатор прореагировал на пары стирола путем смены цвета с зеленого на оранжевый, значения гистограммы были R=208, G=179 и B=127. Фиг.10 показывает черно-белое воспроизведение окраски индикатора в один из моментов эксперимента и иллюстрирует продвижение и внешний вид фронта волны пара. Зеленая и оранжевая видимые части обозначены буквами G и O, фронт волны обозначен буквой W, а направление потока стирола обозначено буквой S.

Пример 3

С помощью способа по Примеру 1 ПСМ-полимер был приготовлен из мономеров ВС и FA. С помощью испарителя CHA Industries Mark-50, работающего при базовом давлении 1×10^{-5} Торр и титановых гранулах № Т-2003 (чистота 99,995%, 6×6 мм, от Cera Inc.), очищенные стеклянные пластинки металлизировались полупрозражающим слоем Ti толщиной 10 нм. 4%-ный раствор ПСМ-полимера в хлорбензоле наносился центрифугированием на титановый слой при 1000 об/мин. С помощью способа по Примеру 1 (индикатор В) слабая суспензия SVE 102 из серебряных наночастиц наносилась центрифугированием на ПСМ-пленку для обеспечения паропроницаемого отражающего слоя. После осаждения серебряных наночастиц образец пленки нагревался при 150°C в воздухе в течение 1 часа. Полученный тонкопленочный индикатор имел зеленую окраску при визуальном наблюдении через стеклянную пластину. Отверждаемый УФ оптический клей DYMAX™ No OP-4-20641A использовался для приклеивания индикатора к дополнительному слою стеклянной пластинки. Полученная комбинация стеклянных пластин приклеивалась к внутренней стенке фильтрующего картриджа, выполненного из прозрачного поликарбонатного пластика. Затем с помощью способа, подобного описанному в патенте США №4153661 (на имя Ree et al.) и в примере 1 патента США №4208194, формировалась густая масса путем смешивания водной дисперсии частиц политетрафторэтилена (ПТФЭ) с измельченными частицами активированного угля. Густая масса перемалывалась и высушивалась, но не каландрировалась, чтобы обеспечить композитный холст частиц активированного угля, заключенный в матрицу волокнистого ПТФЭ. Слой углеродного композитного холста прикреплялся к верхнему краю слоев стеклянных пластин и загибался вниз, покрывая пористый отражающий слой из наночастиц. Затем оставшийся объем фильтрующего картриджа наполнялся 45,8 г сорбента из активированного угля. Несколько небольших отверстий были просверлены в крышке картриджа непосредственно над и выше по ходу потока от индикатора, чтобы обеспечить адекватный поток пара на стыке индикатора/слоя сорбента. Картридж обрабатывался с помощью 200 ppm стирола в сухом воздухе (относительная влажность <3%), текущего со скоростью 32 л/мин. С помощью окружающего освещения беспроводная камера TRENDnet™ модели TV-IP201W (от TRENDnet™ Company) была отрегулирована под таким углом, чтобы индикатор изначально был зеленым при рассмотрении, и использовалась для записи внешнего вида индикатора при обработке парами стирола. В ходе эксперимента цвет индикатора изменялся от первоначального зеленого к глубокому красному, при этом изменение цвета сначала появлялось рядом со входом фильтрующего картриджа и двигалось в сторону выхода картриджа. Когда поток пара был остановлен, фронт изменения цвета слегка размылся, но не переместился ни ближе, ни дальше по отношению к выходу картриджа. RGB-гистограмма первоначальной зеленой окраски дала средние значения R=30, G=99 и B=51. После того как индикатор прореагировал на пары стирола путем смены цвета с зеленого на красный, значения гистограммы были R=97, G=56 и B=66. Фиг.11 показывает черно-белое воспроизведение окраски индикатора в один из моментов эксперимента и иллюстрирует продвижение и внешний вид фронта волны пара. Угольный сорбент обозначен буквой С, зеленая и красная видимые части обозначены буквами G и R, фронт волны обозначен буквой W, а направление потока стирола обозначено буквой S. Волновой фронт был значительно более однородным, чем волновой фронт на Фиг.10, при котором фильтрующий картридж не содержал углеродного композитного холста между индикатором и сорбирующей средой.

Пример 4

С помощью способа по Примеру 3 на очищенную стеклянную пластину был нанесен испарением полупрозражающий слой титана толщиной 10 нм. Затем покрытая титаном стеклянная пластина устанавливалась на плоском электроде. В свою очередь, этот электрод устанавливался в алюминиевой вакуумной камере, оборудованной турбомолекулярным насосом, последовательно соединенным с воздуходувкой Рутса и сухим механическим насосом. Камера закрывалась, и воздух откачивался до давления в 0,0005 Торр. Смесь газов тетраметилсилана, кислорода и бутадиена вводилась в камеру при соответственных скоростях 100 стандартных кубических сантиметров в минуту (ст. см³), 100 ст. см³ и 160 ст. см³. Плазма формировалась путем запитывания плоского электрода с помощью радиочастотного источника энергии Model RF50S (RF Power Products), работающего через согласующую импедансы сеть Model AMN3000 (от PlasmaTherm Inc.). Пока плазма была в действии, подаваемая мощность поддерживалась на уровне 75 Вт, а давление в камере поддерживалось на уровне 37 мТорр. Осаждение выполнялось в течение 14 минут, давая осажденную плазмой тонкую органическую пленку, имеющую толщину 0,768 мкм. Осажденная плазмой тонкая пленка прокаливалась в вакуумной печи при температуре 450°C в течение 1 часа для обеспечения микропористого тонкопленочного детектирующего слоя поверх титанового полупрозражающего слоя. 0,0475 г смеси SILVER NANOINK™ из серебряных наночастиц в метаноле (партия S Ag 031027W от Advanced Nano Products Co., Ltd, Корея) были разбавлены дополнительными 2 миллилитрами метанола для обеспечения слабой суспензии, которая наносилась центрифугированием на тонкопленочный детектирующий слой при 1500 об/мин. Полученный нанесенный центрифугированием слой серебряных наночастиц высушивался, давая паропроницаемый тонкопленочный отражающий слой из серебряных наночастиц поверх тонкопленочного детектирующего слоя.

Для оценки способности полученного индикатора конкурировать с микропористым углеродом при абсорбции органических паров индикатор был помещен на небольшой кусочек углеродного композитного холста, использованного в Примере 3, при этом проницаемый отражающий слой из наночастиц находился в контакте с углеродным композитным холстом. Внешний вид индикатора наблюдался через стеклянную подложку с помощью спектрометра и волоконно-оптического отражательного зонда для оценки окраски датчика. Датчик подвергался воздействию потоков паров толуола, метилэтилкетона и этилбензола, проходивших через углеродный композитный холст. Потоки толуола и метилэтилкетона поддерживались при относительной влажности менее 5%, а поток этилбензола поддерживался при относительной влажности 82%. Результаты показаны на Фиг.12, где кривые А, С и D соответственно показывают концентрацию паров метилэтилкетона, толуола и этилбензола по отношению к наблюдавшемуся сдвигу длины волны, а кривая В показывает концентрацию паров толуола по отношению к наблюдавшемуся сдвигу длины волны без использования углеродного композитного холста. Результаты по Фиг.12 показывают, что описанный индикатор проявил значительные сдвиги длины волны для всех паров. Кривые В и С показывают, что описанный индикатор проявил сдвиги длины волны приблизительно от 12 до 21 нм при концентрации пара 2000 ppm. Кривые В и С также показывают, что пористый детектирующий слой в описанном индикаторе поддерживал свою сорбирующую способность даже при термодинамической конкуренции с микропористым углеродом.

Пример 5

С помощью способа по Примеру 1 ПСМ-полимер был приготовлен из мономеров ВС и FA. С помощью испарителя CHA Industries Mark-50, работающего при базовом давлении 1×10^{-5} Торр, и титановых гранул № Т-2003 (чистота 99,995%, 6×6 мм, от Ceras Inc.), очищенные стеклянные пластинки металлизировались полупрозражающим слоем Ti толщиной 10 нм. 4%-ный раствор ПСМ-полимера в хлорбензоле наносился центрифугированием на титановый слой при 2000 об/мин. С помощью способа по Примеру 1 (индикатор В) слабая суспензия SVE 102 из серебряных наночастиц наносилась центрифугированием на ПСМ-пленку и высушивалась под вакуумом при комнатной температуре в течение 12 часов, обеспечивая многослойный тонкопленочный индикатор с детектирующим слоем из ПСМ, расположенным между титановым полупрозражающим слоем и паропроницаемым отражающим слоем из металлических наночастиц. Индикатор имел зеленый цвет при визуальном рассмотрении через стеклянную пластинку и полупрозражающий слой.

Для оценки способности индикатора конкурировать с микропористым углеродом при абсорбции органических паров индикатор был помещен на небольшой кусочек наполненного углеродом нетканого холста, содержащего примерно 500 г/м^2 (соответствующего эффективной плотности углерода примерно $0,22 \text{ г/см}^3$) 40×140 ячеек с гранулами активированного угля, полученного из кокосовой скорлупы (от Pacific Activated Carbon Co.), распределенных по эластичному волокнистому холсту, сделанному из термопластичного полиуретана IROGRAN™ PS 440-200 (от Huntsman International LLC), приготовленного как описано в заявке на патент США №2006/0096911 (на имя Brey et al.). В равновесии при 1000 ppm циклогексана, текущего со скоростью 32 л/мин, углерод в этом слое адсорбирует примерно 0,21 г циклогексана на грамм углерода. Внешний вид индикатора наблюдался через стеклянную подложку с помощью спектрометра и волоконно-оптического отражательного зонда и измерялся в сухом воздухе (относительная влажность <3%) и при относительной влажности 85%. Индикатор проявил спектральный сдвиг всего лишь в 3 нм при относительной влажности 85% по сравнению с результатами в сухом воздухе, что демонстрирует в целом нечувствительность индикатора к условиям высокой влажности. Затем, при поддержании атмосферы с относительной влажностью 85% наполненный углеродом нетканый холст обрабатывался парами стирола при 20 ppm. Индикатор показал спектральный сдвиг 23 нм, демонстрируя, что индикатор сохранял свою сорбирующую функциональную способность при термодинамической конкуренции с микропористым углеродом при воздействии влажного потока анализируемого вещества.

Пример 6

С помощью способа по Примеру 5 титановый полупрозражающий слой был нанесен испарением на две очищенные стеклянные пластинки. ПСМ-полимер со средней молекулярной массой (Мм) 62900 был приготовлен с помощью способа по Примеру 1 и мономеров ВС и FA. 3,2%-ный раствор ПСМ-полимера в смеси 60/40 хлорбензола/тетрагидрофурана был нанесен центрифугированием на титановые слои покрытых стеклянных пластинок при 1000 об/мин. 1,0 г серебряных наночастиц SILVERJET™ DGP 40LT-25C (43,25% в метаноле от Advanced Nano Products Co., Ltd., Корея) добавлялось в 2 миллилитра метанола, давая слабую суспензию, содержащую 16,8% твердого вещества. Эта слабая суспензия наносилась центрифугированием при 600 об/мин на слой ПСМ на каждой покрытой пластинке. Затем одна пластинка высушивалась воздухом и обозначалась как индикатор А. Другая пластинка нагревалась при 1500°C в течение 1 часа в воздухе, чтобы частично

спечь серебряные наночастицы, и обозначалась как индикатор В. Индикатор В имел отражательную способность приблизительно 39% при 500 нм по сравнению с эталонным алюминиевым слоем толщиной 100 нм.

Для оценки способности обоих индикаторов конкурировать с микропористым углеродом при абсорбции органических паров покрытая сторона каждой пластинки была помещена на небольшой кусок наполненного углеродом холста 94, использовавшегося в Примере 2, при этом проникаемый отражатель из наночастиц находился в контакте с наполненным углеродом холстом. Индикаторы наблюдались через стеклянную подложку и полупрозрачный слой с помощью спектрометра и оптоволоконного отражательного зонда. Индикаторы обрабатывались потоком 50 ppm паров толуола, проходящим через наполненный углеродом холст. Спектральный пик для индикатора А сместился от 532 нм к 558 нм, а спектральный минимум для индикатора В сместился от 609 нм к 629 нм, демонстрируя, что в каждом случае индикатор сохранял сорбирующую функциональную способность, находясь в термодинамической конкуренции с микропористым углеродом.

Все патенты и заявки на патент, процитированные выше, в том числе те, которые упомянуты в разделе «Уровень техники», включены посредством ссылки в данный документ. В случае наличия конфликта следует предпочитать данный документ.

Описаны несколько вариантов выполнения изобретения. Тем не менее, следует понимать, что различные модификации могут быть сделаны без отхода от изобретения. Соответственно, прочие варианты осуществления находятся в объеме нижеследующей формулы изобретения.

Формула изобретения

1. Способ формирования оптически чувствительного многослойного отражающего изделия, содержащий этапы, на которых наносят слабый раствор или суспензию металлических наночастиц на оптически чувствительный пористый детектирующий слой и позволяют высохнуть раствору или суспензии для формирования полунепрерывного или прерывистого проникаемого для жидкости или пара пористого светоотражающего слоя, который выполнен из контактирующих друг с другом металлических наночастиц, расположенных в виде структуры, приближенной к стопке пушечных ядер или шариков, которая позволяет анализируемой жидкости или пару проходить через светоотражающий слой в детектирующий слой, чтобы вызвать оптическое изменение в детектирующем слое в присутствии анализируемого вещества, при этом упомянутые металлические наночастицы характеризуются средним диаметром от 1 до 100 нм, а размер пор в упомянутом детектирующем слое составляет от 0,5 до 20 нм.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что упомянутые слабый раствор или суспензия характеризуются содержанием твердого вещества менее 30%.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что упомянутые слабый раствор или суспензия характеризуются содержанием твердого вещества менее 10%.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что упомянутые слабый раствор или суспензия характеризуются содержанием твердого вещества менее 5%.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что наночастицы содержат серебро или содержащий серебро сплав.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что наночастицы содержат никель, золото, платину, палладий или сплав, содержащий любой из названных металлов.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что наночастицы характеризуются средним

диаметром частицы от примерно 3 до примерно 50 нм.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что упомянутый светоотражающий слой имеет толщину менее примерно 200 нм.

5 9. Способ по п.1, отличающийся тем, что упомянутый светоотражающий слой имеет толщину менее примерно 100 нм.

10. Оптически чувствительное многослойное отражающее изделие, содержащее оптически чувствительный пористый детектирующий слой, находящийся в жидкостной связи с полунепрерывным или прерывистым проникаемым для жидкости или пара
10 пористым светоотражающим слоем из металлических наночастиц, который выполнен из контактирующих друг с другом металлических наночастиц, расположенных в виде структуры, приближенной к стопке пушечных ядер или шариков, которая позволяет анализируемой жидкости или пару проходить через светоотражающий слой в
15 детектирующий слой и вызывать оптическое изменение в детектирующем слое в присутствии анализируемого вещества, при этом упомянутые металлические наночастицы характеризуются средним диаметром от 1 до 100 нм, а размер пор в упомянутом детектирующем слое составляет от 0,5 до 20 нм.

11. Изделие по п.10, отличающееся тем, что наночастицы содержат серебро или
20 содержащий серебро сплав.

12. Изделие по п.10, отличающийся тем, что наночастицы содержат никель, золото, платину, палладий или сплав, содержащий любой из названных металлов.

13. Изделие по п.10, отличающийся тем, что наночастицы характеризуются средним
25 диаметром частицы от примерно 3 до примерно 50 нм.

14. Изделие по п.10, отличающийся тем, что упомянутый светоотражающий слой имеет толщину менее примерно 200 нм.

15. Изделие по п.10, отличающийся тем, что упомянутый светоотражающий слой имеет толщину менее примерно 100 нм.

30 16. Изделие по п.10, отличающийся тем, что упомянутый светоотражающий слой характеризуется коэффициентом отражения по меньшей мере 20% при 500 нм.

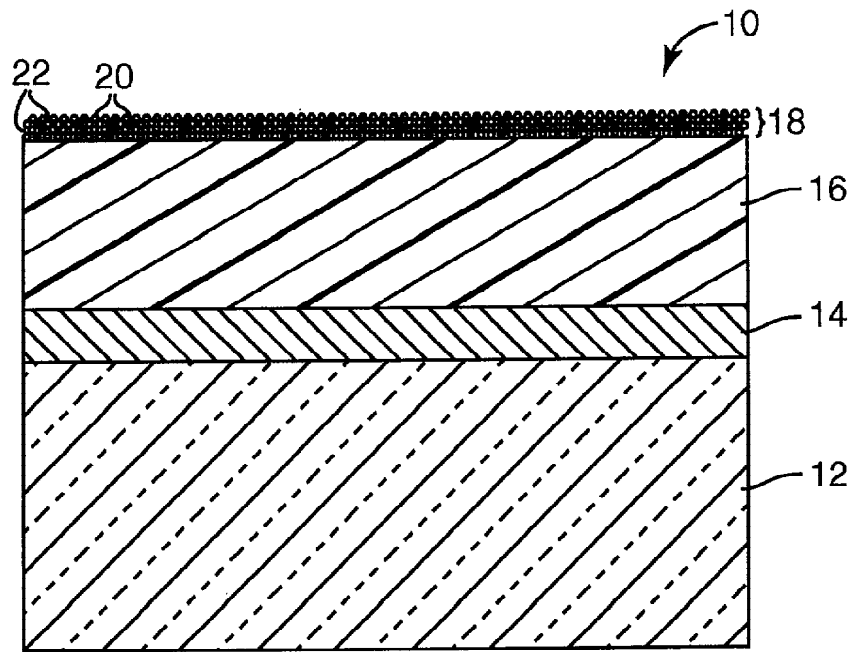
17. Индикатор, содержащий изделие по п.10 и слой или массу сорбирующей среды, при этом слой или масса сорбирующей среды размещены в непосредственной близости к изделию по п.10.

35

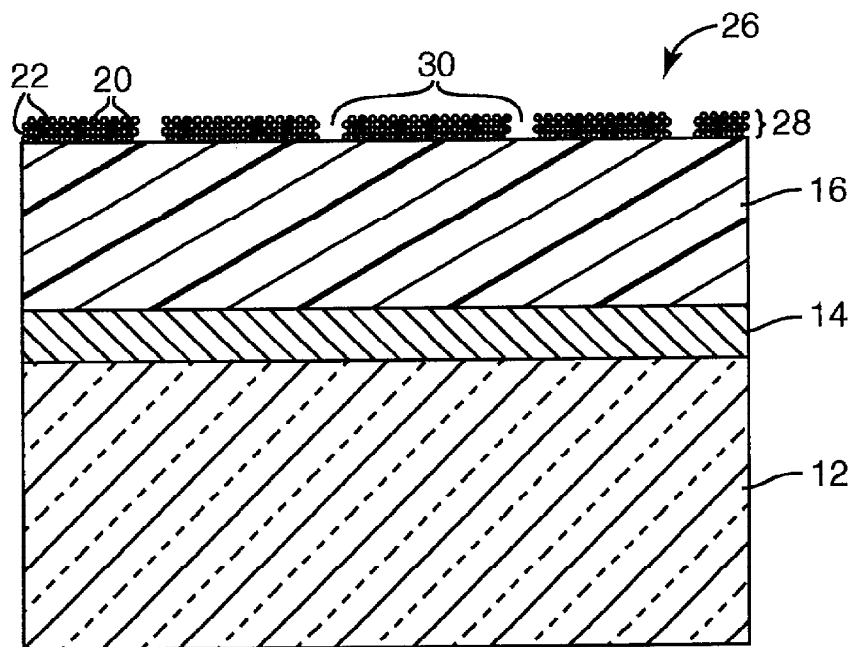
40

45

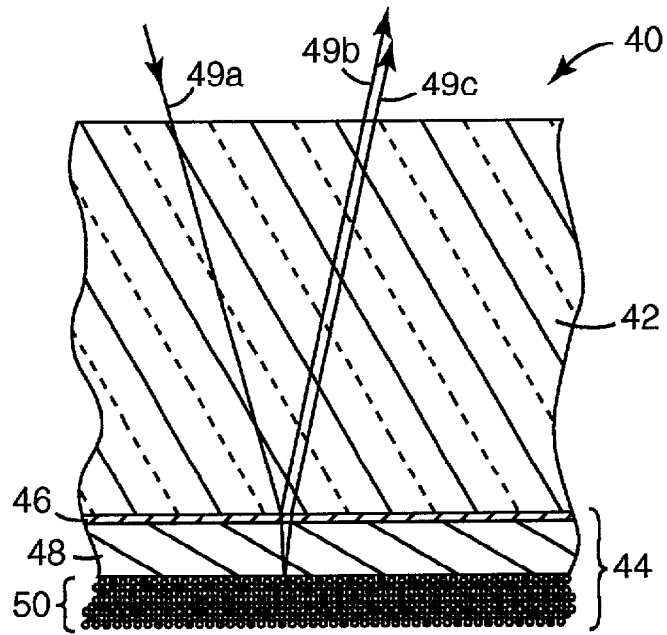
50



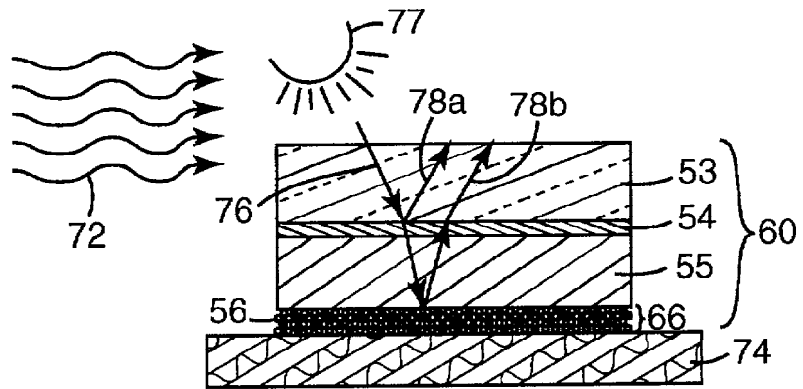
Фиг. 1



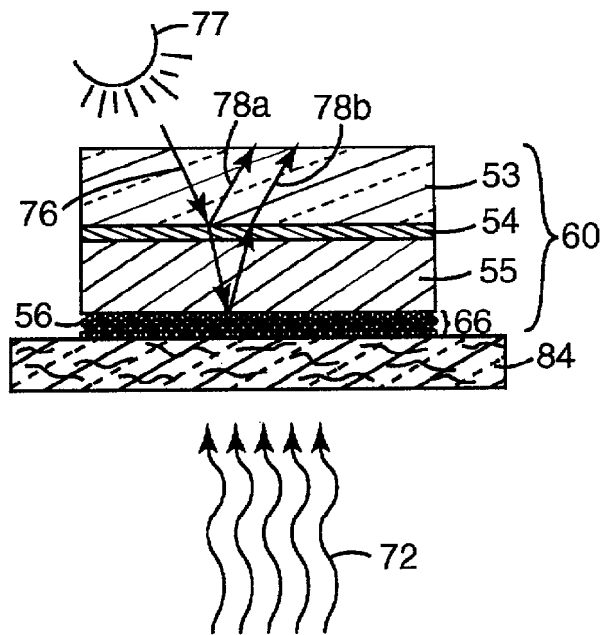
Фиг. 2



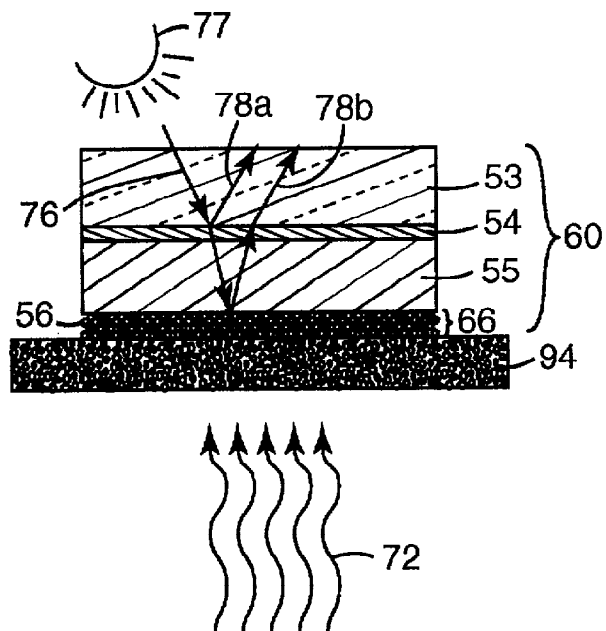
Фиг. 3



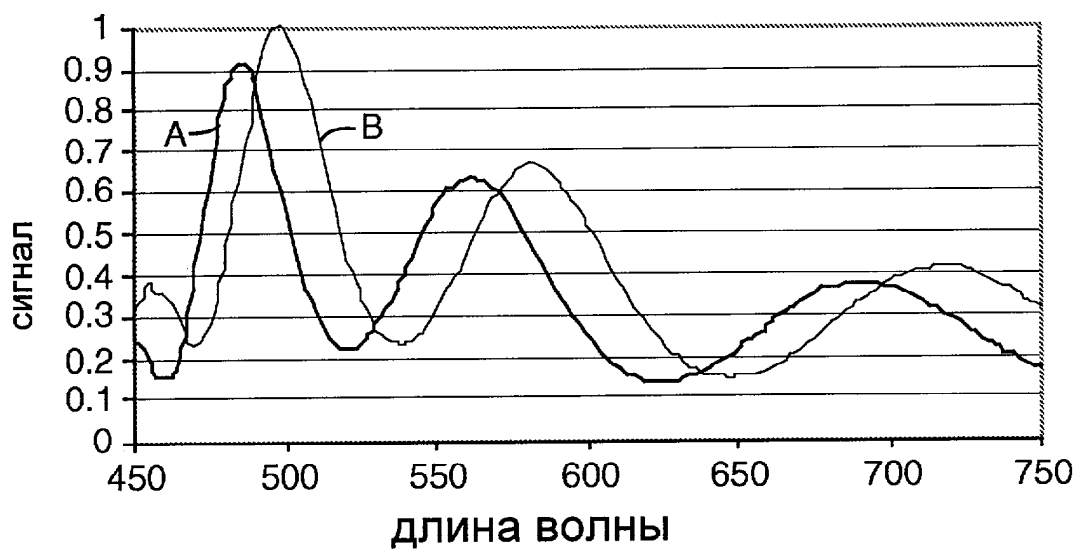
Фиг. 4



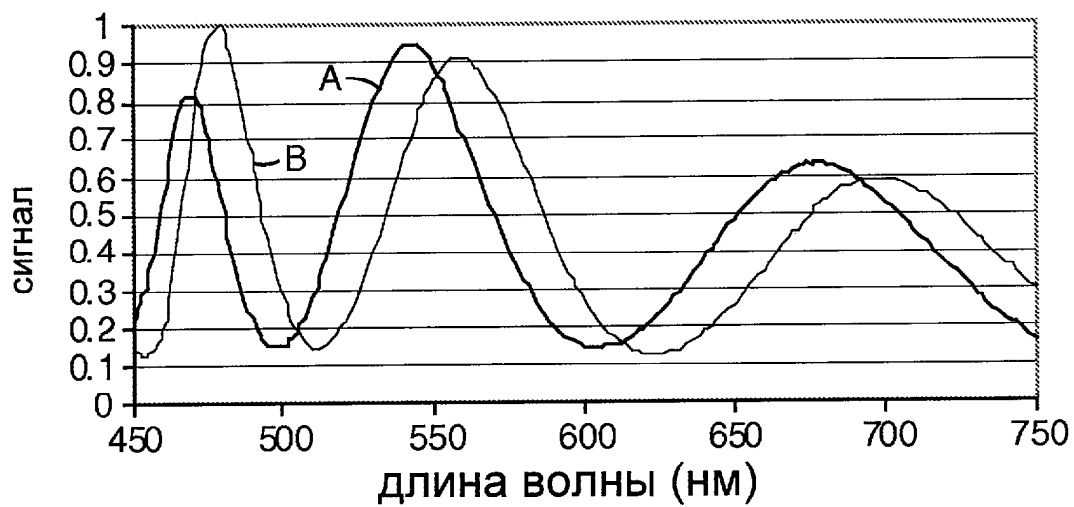
Фиг. 5



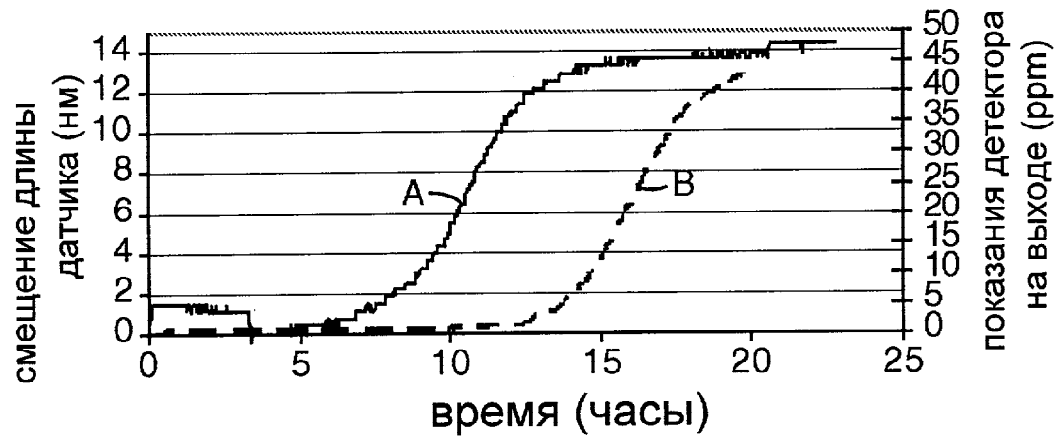
Фиг. 6



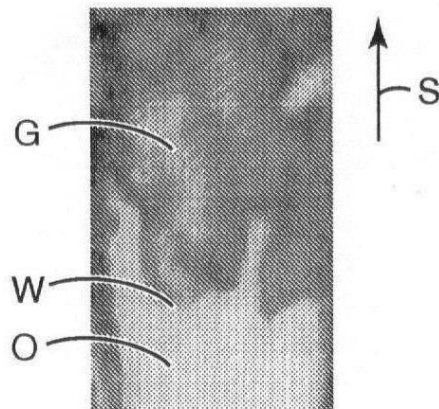
Фиг. 7



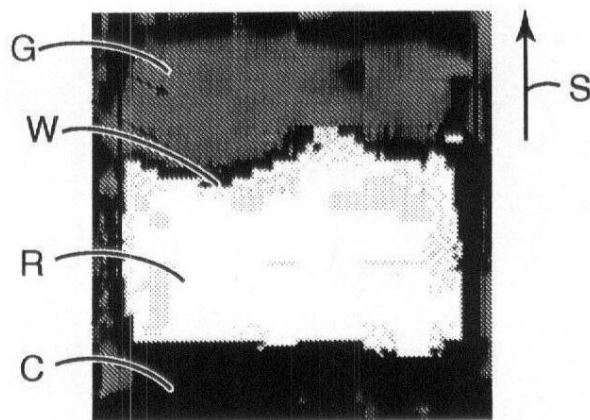
Фиг. 8



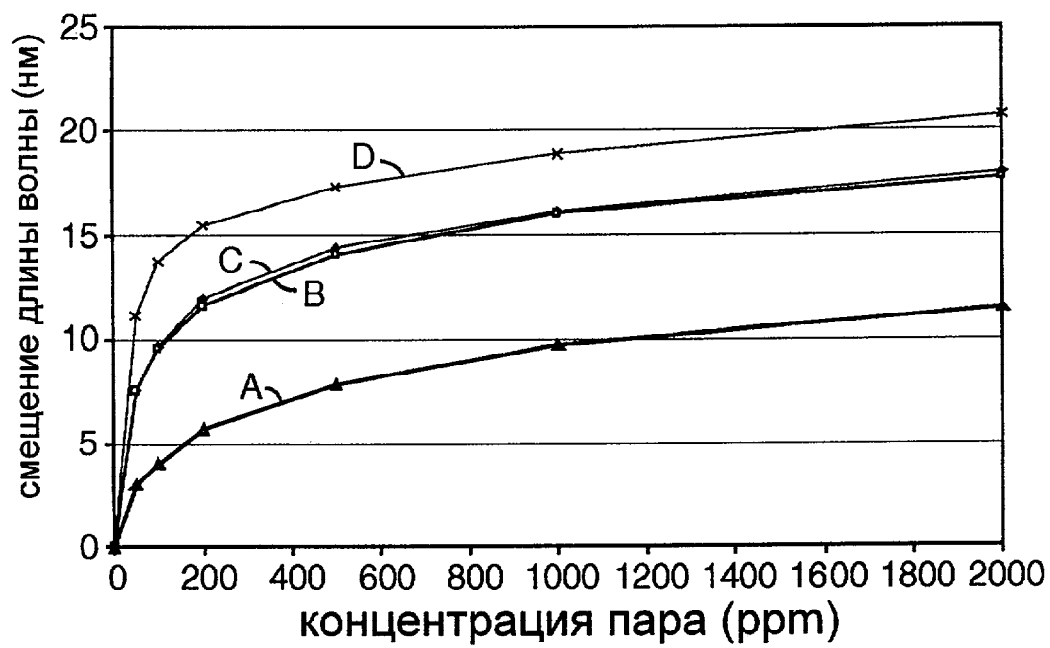
Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12