

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 760**

51 Int. Cl.:

**G01N 21/21** (2006.01)

**G01N 21/78** (2006.01)

**G01N 21/84** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2007 E 07841088 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 2076757**

54 Título: **Dispositivo protector absorbente de vapores orgánicos con película indicadora y métodos para fabricar el dispositivo**

30 Prioridad:

**11.09.2006 US 530614**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**20.10.2015**

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY  
(100.0%)  
3M Center P.O. Box 33427  
St. Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**RAKOW, NEAL A.;  
MATHERS, JAMES P.;  
ZHANG, JUN-YING;  
PAOLUCCI, DORA M.;  
POIRIER, RICHARD J.;  
DAVID, MOSES M.;  
TREND, JOHN E. y  
WENDLAND, MICHAEL S.**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

**ES 2 548 760 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Dispositivo protector absorbente de vapores orgánicos con película indicadora y métodos para fabricar el dispositivo

5 Ésta invención se refiere a dispositivos protectores absorbentes de vapores orgánicos.

**Antecedentes**

10 Se han propuesto diferentes indicadores químicos, ópticos o electrónicos para advertir a los usuarios sobre respiradores personales desechables, respiradores purificadores de aire eléctricos, trajes NBQ y otros dispositivos protectores de la presencia de materiales indeseados. Por ejemplo, un indicador de fin de la vida útil (“ESLI” por sus siglas en inglés) puede advertir de que un elemento filtrante de dicho dispositivo está cerca de la saturación o puede ser ineficaz contra una sustancia en forma de partículas. Las patentes y solicitudes relacionadas con la protección personal o la protección respiratoria (y, en algunos casos con los sensores o indicadores en general y con los ESLI en particular) incluyen las patentes US-1.537.519 (Yablick), US-3.966.440 (Roberts), US-4.146.887 (Magnante), US-4.154.586 (Jones y col.), US-4.155.358 (McAllister y col.), US-4.326.514 (Eian), US-4.421.719 (Burleigh), US-4.530.706 (Jones), US-4.597.942 (Meathrel), US-4.684.380 (Leichnitz), US-4.847.594 (Stetter), US-5.297.544 (May y col.), US-5.323.774 (Fehlauer), US-5.376.554 (Vo-Dinh), US-5.512.882 (Stetter y col.), US-5.666.949 (Debe y col. '949), US-5.659.296 (Debe y col. '296), US-6.375.725 B1 (Bernard y col.), US-6.497.756 B1 (Curado y col.) y US-6.701.864 B2 (Watson, Jr. y col.); Las publicaciones de solicitud de patente estadounidense con núm. US-2004/0135684 A1 (Steinthal y col.), US-2004/0189982 A1 (Galarnreau y col.), US-2004/0223876 A1 (Kirolos y col.) y US-2005/0188749 A1 (Custer y col.); y la solicitud de patente publicada PCT n.º WO 2004/057314 A2.

**Sumario de la invención**

25 Otras patentes y solicitudes de patentes relacionadas con sensores o indicadores que no son ESLI incluyen US-5.611.998 (Aussenegg y col.), US-5.783.836 (Liu y col.), US-6.007.904 (Schwotzer y col.), US-6.130.748 (Krüger y col.) y US-6.248.539 (Ghadiri y col.); la publicación de solicitud de patente estadounidense US-2004/0184948 A1 (Rakow y col.); y el registro n.º H1470 de la US Statutory Invention Registration (Ewing y col.).

30 Algunos de los sensores o indicadores anteriormente mencionados tienen inconvenientes como la necesidad de instrumentación electrónica y suministro eléctrico, un diseño demasiado complejo o caro, insuficiente sensibilidad o sensibilidad solamente a una o unas pocas sustancias. También se han descrito algunos sensores o indicadores como útiles para detectar líquidos o vapores, pero no se han descrito como útiles para detectar la extensión de la sorción mediante un sólido.

35 La invención proporciona, en un aspecto, un dispositivo protector que comprende un cerramiento que incluye una entrada de gas, una salida de gas y un indicador multicapa en capa fina, en donde:

- 40 A) el cerramiento contiene medio sorbente que puede sorber un vapor de interés que fluye desde la entrada hacia la salida;
- B) el indicador multicapa en capa fina comprende:
- 45 i) una capa porosa detectora cuyo espesor óptico cambia en presencia del vapor, situada entre
- ii) una capa semirreflectante visible desde el exterior del cerramiento y no permeable al vapor, y
- 50 iii) una capa reflectante permeable al vapor; y
- C) la capa reflectante está lo suficientemente cerca del medio de forma tal que en estado de equilibrio a la concentración de vapor aplicada entre al menos una parte del medio y el vapor, el vapor puede atravesar la capa reflectante hacia la capa de detección y cambiar el espesor óptico de la capa de detección lo suficiente para producir un cambio discernible visiblemente en el aspecto del indicador tal como se observa a través de la capa semirreflectante.

60 La invención proporciona, en otro aspecto, un proceso para fabricar un dispositivo protector, comprendiendo dicho proceso:

- A) proporcionar un cerramiento que incluye:
- 65 i) un espacio para contener medio sorbente que sorba un vapor de interés fluyendo a través del cerramiento; y

ii) un indicador multicapa en capa fina que comprende:

a) una capa porosa detectora cuyo espesor óptico cambiará en presencia del vapor, situada entre

b) una capa semirreflectante visible desde el exterior del cerramiento y no permeable al vapor, y

c) una capa reflectante permeable al vapor;

B) colocar el medio en el cerramiento en proximidad suficiente a la capa reflectante de forma tal que en estado de equilibrio a la concentración de vapor aplicada entre al menos una parte del medio y el vapor, el vapor puede atravesar la capa reflectante hacia la capa de detección y cambiar el espesor óptico de la capa de detección lo suficiente para producir un cambio discernible visiblemente en el aspecto del indicador tal como se observa a través de la capa semirreflectante; y

C) precintar el cerramiento.

El indicador multicapa en capa fina descrito es permeable desde el lado de la capa reflectante y puede proporcionar un cambio colorimétrico discernible en el lado de la capa semirreflectante. Esto permite la detección de vapor disolvente mientras el indicador esté en contacto o cerca de medio sólido sorbente como un medio de carbono poroso frecuentemente utilizado en cartuchos desechables de respiradores personales. El indicador puede proporcionar un cambio intenso discernible fácilmente visible en el aspecto del indicador (p. ej., un cambio colorimétrico) cuando el medio alcanza el equilibrio con el vapor, y sin necesitar una fuente de luz eléctrica, detector óptico o analizador espectral. El indicador puede proporcionar ventajas incluidas de bajo coste, facilidad de uso, solidez y una amplia gama de sensibilidades con respecto a una variedad de vapores de interés.

Estos y otros aspectos de la invención serán evidentes a partir de la descripción detallada siguiente. Sin embargo, en ningún caso los sumarios anteriores se deben considerar como limitaciones del objeto reivindicado, dicho objeto solamente está definido en las reivindicaciones adjuntas, que se pueden enmendar durante el proceso de concesión.

#### Breve descripción de los dibujos

**La Fig. 1** es una vista en perspectiva de un respirador con cartuchos sorbentes sustituibles provistos de un indicador multicapa en capa fina de final de vida en servicio.

**La Fig. 2** es una vista lateral, parcialmente en sección, de un cartucho sustituible relleno de carbono para su uso en el respirador de **la Fig. 1**;

**La Fig. 3** es una vista en perspectiva, parcialmente en sección de un dispositivo respiratorio personal desechable provisto de un indicador multicapa en capa fina de final de vida en servicio;

**La Fig. 4** es una vista seccional esquemática de un indicador multicapa en capa fina;

**La Fig. 5a** y **la Fig. 5b** son vistas esquemáticas, lateral y superior, respectivamente, de un precursor de un indicador multicapa en capa fina revestido con un fotorresistor perforado.

**La Fig. 6a** y **la Fig. 6b** son vistas esquemáticas, lateral y superior, respectivamente, del precursor de **la Fig. 5a** y **Fig. 5b** una vez que capa reflectante de aluminio se ha perforado mediante mordedura y se ha retirado el fotorresistor.

De **la Fig. 7** a **la Fig. 9** son vistas esquemáticas en sección lateral del indicador multicapa en capa fina descrito montado cerca de varios medios sorbentes;

De **la Fig. 10** a **la Fig. 12** son representaciones gráficas que muestran la respuesta de varios indicadores multicapa en capa fina a un estímulo de tolueno;

**La Fig. 13** es una fotomicrografía de orificios pasantes practicados con láser en una capa reflectante de aluminio y una capa de detección polimérica;

De **la Fig. 14** a **la Fig. 17** son representaciones gráficas que muestran la respuesta de indicadores multicapa en capa fina adicionales a un estímulo de tolueno;

**La Fig. 18** y **la Fig. 19** son renderizaciones en blanco y negro de frentes de onda coloreados que se desplazan a través de indicadores multicapa en capa fina; y

La Fig. 20 es una representación que muestra la respuesta de un indicador multicapa en capa fina a desafíos producidos por varios vapores.

### Descripción detallada

- 5 Los términos indicados a continuación se definen de la siguiente forma:
- “Vapor de interés” significa un vapor orgánico o inorgánico cuya retirada del ambiente (p. ej., aire respiratorio) se desea.
- 10 “Analito” significa el vapor específico de interés u otro componente que se está detectando, p. ej., en un análisis químico o bioquímico.
- 15 “Ópticamente sensible” cuando se utiliza con respecto a un artículo o capa de detección significa que el artículo o capa de detección muestra una respuesta sensible a una propiedad óptica cuando está presente el analito, tal como una variación en el espesor óptico (viz., espesor físico o índice de refracción), reflectividad, desviación de fase, polarización, birrefringencia o transmisión de la luz.
- 20 “Cerramiento” significa un cartucho, cápsula, bolsa, contenedor, bastidor u otras estructuras en las que se pueden instalar medios sorbentes, precintados en caso de necesidad para almacenamiento o envío, posteriormente desprecintados en caso de necesidad para instalación y uso, y posteriormente utilizados para sorber un vapor de interés.
- “Reflectante” cuando se usa con respecto a una capa significa que la capa refleja luz visible.
- 25 “Capa semirreflectante” significa una primera capa reflectante, que en referencia a una segunda capa reflectante, tiene menor reflectividad y una mayor transmisión de la luz que la segunda capa reflectante y que puede, por ejemplo, utilizarse en una relación espacial con respecto a la segunda capa reflectante para proporcionar coloración por interferencia.
- 30 “Permeable a vapor”, cuando se usa con respecto a una capa reflectante uno de cuyos lados está en comunicación de fluidos con una capa de detección porosa significa que si el otro lado de la capa reflectante se expone a una corriente de aire que contiene 1000 ppm de vapor de monómero de estireno fluyendo a 20 litros/min durante 15 minutos pasará suficiente cantidad de monómero de estireno a través de la capa reflectante para que tenga lugar un cambio ópticamente sensible en la capa de detección.
- 35 “Poroso” cuando se usa con respecto a un material significa que el material contiene una red conectada de poros (que, por ejemplo, pueden ser aberturas, espacios intersticiales u otros canales) a través de su volumen.
- 40 “Tamaño” cuando se usa con respecto a un poro significa el diámetro de poro para un poro que tenga una sección transversal circular, o la longitud del mayor radio transversal que se pueda trazar a través de un poro que tenga una sección transversal no circular.
- 45 “Microporoso” cuando se usa con respecto a un material significa que el material es poroso con un tamaño de poro promedio de aproximadamente 0,3 a 100 nanómetros.
- “Continuo” cuando se usa con respecto a una capa de un material significa que la capa es no porosa y no permeable a vapores.
- 50 “Semicontinuo” cuando se usa con respecto a una capa de un material significa que la capa es porosa y permeable a vapores.
- “Discontinuo” cuando se usa con respecto a una capa de material significa que la capa tiene al menos dos islas separadas y diferenciadas de material en un plano dado, con un espacio vacío entre ambas, o al menos dos espacios vacíos separados y diferenciados (lagos) en un plano dado con el material entre ambos, y que esta capa es permeable a vapores.
- 55 Los dispositivos descritos se pueden usar para detectar una variedad de vapores de interés. Los vapores de interés representativos incluyen vapor de agua, gases, y compuestos orgánicos volátiles. Los compuestos químicos orgánicos representativos incluyen compuestos de carbono sustituidos o no sustituidos incluidos alcanos, cicloalcanos, compuestos aromáticos, alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, halocarbonos, aminas, ácidos orgánicos, cianatos, nitratos, y nitrilos, por ejemplo n-octano, ciclohexano, metilo etilo cetona, acetona, acetato de etilo, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, benceno, estireno, tolueno, xilenos, metil cloroformo, tetrahidrofurano, metanol, etanol, alcohol de isopropilo, alcohol de n-butilo, alcohol de t-butilo, 2-etoxietanol, ácido acético, 2-aminopiridina, éter monometílico de etilenglicol, tolueno-2,4-diisocianato, nitrometano, y acetonitrilo.
- 60 En referencia a la Fig. 1, un respirador personal 1 incluye una máscara facial 2 en la que se han instalado un par de cartuchos 3 del respirador purificador de aire. Cada uno de los cartuchos 3 sirve como cerramiento de un material sorbente (p. ej., carbón activado) no mostrado en la Fig. 1. La cubierta 4 frontal de cada cartucho 3 incluye una pluralidad de aberturas 5 que sirven como entradas de gas, permitiendo que el aire del ambiente exterior fluya al interior
- 65

del cartucho **3**, a través del material sorbente y por tanto a través de un paso (no marcado en **la Fig. 1**) que sirve como salida de gases del cartucho **3** y como entrada hacia la máscara facial **2**. La pared lateral **6** de cada cartucho **3** incluye una abertura **7** de visualización transparente a través del cual el portador de la máscara facial **2** puede ver el indicador **8** multicapa de película fina. Cada indicador **8** puede estar envuelto alrededor de una o más regiones curvadas del cartucho **3** para permitir una visibilidad mejorada desde una variedad de ángulos de visión y permitir que los cartuchos **3** se monten en cualquiera de los lados del respirador **1**. El indicador **8** es ópticamente sensible, experimentando un cambio colorimétrico visualmente discernible cuando el material sorbente llega a un estado de equilibrio con el vapor en las condiciones de exposición, ayudando de esta forma al portador a reconocer que ha llegado el momento de sustituir el cartucho o cartuchos **3**. El aire exhalado sale del respirador **1** a través de la válvula **9** de exhalación. El indicador se puede usar en una variedad de dispositivos de protección respiratoria. Por ejemplo, el indicador también se puede instalar en un cartucho respirador simple o en un respirador purificador de aire eléctrico.

**La Fig. 2** es una vista lateral, parcialmente en sección de un cartucho **3** de un respirador. Si se desea, las aberturas **5** se pueden precintarse hasta su uso usando por ejemplo una cubierta desmontable (no mostrada en **la Fig. 1** y **Fig. 2**) que se retiraría antes del uso. Un lecho de material sorbente **21** absorbe o adsorbe los vapores de interés que pasan por las aberturas **5** hacia la salida **23**. La válvula **25** de inhalación de una sola vía montada en el polo **27** evita que el aire exhalado se introduzca en el cartucho **3**. Un conector o conectores **29** roscados o preferiblemente en forma de bayoneta se puede(n) usar para acoplar de forma separable el cartucho **3** a la máscara **2**. La pared lateral **6** incluye una abertura **7** de visualización transparente sobre el indicador **8** multicapa de película fina. La abertura **7** permite que la luz ambiental pase al indicador **8** a través de una capa semirreflectante (no señalada en **la Fig. 2**) del indicador **8** situada adyacente a la abertura **7** de visualización. Si se desea, una pantalla extraíble o sustituible u otro tipo de cubierta (no mostrada en **la Fig. 2**) se puede usar opcionalmente para proteger la abertura **7** de la pulverización con pintura o espuma, polvo, u otro elemento de oscurecimiento. La abertura **7** para la luz ambiente entrante y el indicador **8** se vuelven, a través de la abertura **7** de visualización mediante una capa reflectante permeable a vapores (no señalada en **la Fig. 2**) en el indicador **8** situado adyacente al material sorbente **21**. Los cartuchos **3** se extraerán y se sustituirán por cartuchos **3** nuevos cuando un cambio visualmente discernible en el aspecto del indicador **8** (p. ej., un cambio de color como de verde a rojo, una aparición o desaparición de un color como de blanco o negro a coloreado o como de coloreado a blanco o negro, o un cambio de blanco a negro o de negro a blanco) indique que el material sorbente **21** bajo el indicador **8** ha alcanzado el equilibrio con el vapor en las condiciones de exposición. Al configurar el indicador **8** de forma que cubra la longitud completa del paso de flujo de vapor, un "frente" de cambio de aspecto (p. ej., un cambio de color) avanzaría con el flujo de vapor a través del material sorbente **21** y del indicador **8**. El frente de avance de cambio de aspecto indicaría la vida útil remanente del cartucho **3** (como un indicador de presión o un medidor de combustible) hasta el momento de finalizar la vida útil, especialmente si se diseña cuidadosamente el cartucho **3** para que la vida útil remanente sea directamente proporcional a la penetración espacial del frente de vapor que atraviesa el indicador **8**. De forma alternativa, el indicador **8** se podría situar hacia el final del paso de flujo solamente para advertir del porcentaje remanente deseado de vida útil. El indicador **8** o abertura **7** de visualización puede incluir si se desea un diseño o color de referencia para ayudar a discernir visualmente los cambios en el aspecto del indicador **8**. Como se ha indicado, los cambios de aspecto del indicador **8** se pueden controlar visiblemente bajo iluminación ambiental. De forma alternativa, el indicador **8** se podría iluminar usando una fuente de luz exterior como un diodo emisor de luz (LED) y evaluarse con un fotodetector montado en la periferia del cartucho **3** para proporcionar una señal optoelectrónica. Cuando se visualiza con luz ambiental o usando una fuente de luz exterior y un fotodetector, la amplitud de la detección química se puede aumentar, si se desea, de diferentes formas. Por ejemplo, se podría emplear una pequeña matriz de indicadores que atraviesan el paso de flujo de vapor. Cada indicador podría contener materiales diferentes de la capa de detección porosa (p. ej. una capa de detección de sílice, una capa de detección aplicada mediante deposición de vapor activada por plasma ("PCVD"), y una capa de detección realizada con polímeros que tengan una microporosidad intrínseca ("PIM") todos ellos descritos más adelante. También, una serie de indicadores podría contener el mismo material de capa de detección (p. ej., sílice) tratado con una serie de tratamientos químicos diferentes para proporcionar una gama de propiedades de sorción. La sílice porosa puede, por ejemplo, tratarse con varios alquilsilanos para transmitir un carácter más hidrófobo a los poros.

**La Fig. 3** muestra un respirador **30** personal desechable en sección transversal parcial. El dispositivo **30** puede ser por ejemplo una máscara desechable como la mostrada en la US-6.234.171 B1 (Springett y col.), modificada para incluir un ESLI en capa fina. El dispositivo **30** tiene por lo general una envoltura en forma de copa o cuerpo **31** del respirador fabricado de un material no tejido **32** de cubierta exterior, partículas **33** sorbentes y un material no tejido **34** de cubierta interior. Un borde soldado **35** sujeta estas capas entre sí y proporciona una región de junta facial para evitar los escapes a través del borde del dispositivo **30**. Los escapes se reducen adicionalmente mediante un material no tejido **36** nasal de metal blando ajustable de un metal tal como aluminio. El dispositivo **30** incluye una abertura **37** de visualización transparente y un indicador **38** multicapa de película fina adyacente a las partículas **33** sorbentes. El dispositivo **30** también incluye tiras **39** que se pueden ajustar a la cabeza y el cuello unidas al dispositivo **30** mediante las orejetas **40**, y una válvula **41** de exhalación. Otros detalles relativos a la construcción de este tipo de respirador serán conocidos del experto en la técnica.

**La Fig. 4** muestra una vista esquemática de un indicador **42** multicapa en capa fina adyacente a un sustrato **43** transparente y un medio **48** sorbente. El indicador **42** incluye la capa semirreflectante **44**, la capa **45** de detección porosa y la capa **46** reflectante permeable a vapores. Cuando se produce el equilibrio, o poco después, a la concentración de vapor aplicada entre al menos una parte del medio **48** y un vapor de interés, el vapor puede atravesar los poros **47** hacia la capa **45** de detección. La capa **45** de detección está hecha de un material adecuado

o hecha de una estructura adecuada de forma que el espesor óptico de la capa varía (p. ej., aumenta) tras su exposición al vapor de interés. EL cambio resultante en el espesor óptico consigue un cambio en el aspecto perceptible de forma visible en el indicador **42**. El cambio se puede observar mirando el indicador **42** desde el exterior, es decir, a través del sustrato **43**. Una parte de la luz ambiental representada por el rayo **49a** atraviesa el sustrato **43**, se refleja en la capa semirreflectante **44** como el rayo **49b** de luz, vuelve a atravesar el sustrato **43**, y después pasa al exterior del sustrato **43**. Otra parte del rayo **49a** de luz ambiental atraviesa el sustrato **43**, la capa semirreflectante **44** y la capa **45** de detección y se refleja en la capa reflectante **46** como el rayo **49c** de luz. El rayo **49c** de luz vuelve a atravesar la capa **45** de detección, la capa semirreflectante **44** y el sustrato **43**, y después pasa al exterior del sustrato **43**. Si se ha seleccionado un espesor inicial o cambiado apropiado para la capa **45** de detección, y siempre que las capas **44** y **46** sean lo suficientemente planas, se creará o destruirá una coloración de interferencia en el interior del indicador **42** y los rayos de luz como los rayos **49b** y **49c**, y se apreciará un cambio visiblemente discernible en el aspecto del indicador **42** cuando se observe a través de la capa semirreflectante **44**. Así, no sería necesario un equipo externo como una fuente de luz eléctrica, detector óptico o análisis espectral para evaluar el estado del indicador **42**, aunque dicho equipo externo se puede utilizar si se desea.

Los dispositivos descritos pueden utilizar una variedad de medios sorbentes. Los medios sorbentes podrán sorber vapores de interés que se espera estén presentes en las condiciones de uso previstas. Los medios sorbentes, de forma deseable, son lo suficientemente porosos para permitir que el aire o el resto de gases fluyan fácilmente a su través, y pueden tener forma de un sólido finamente dividido (p. ej., polvo, perlas, escamas, gránulos o aglomerados) o sólido poroso (p. ej., una espuma de celdilla abierta). Los medios materiales sorbentes preferidos incluyen carbón activado; alúmina y otros óxidos metálicos que puedan eliminar un vapor de interés mediante adsorción; arcilla y otros minerales tratados con soluciones ácidas como ácido acético o soluciones alcalinas como hidróxido sódico acuoso; tamices moleculares y otras zeolitas; otros sorbentes inorgánicos como sílice; y sorbentes orgánicos incluyendo sistemas hiperreticulados, como los polímeros estirénicos muy reticulados conocidos como "Styrosorbs" (como se describe por ejemplo en V. A. Davankov y P. Tsyurupa, *Pure and Appl. Chem.*, vol. 61, págs. 1881-89 (1989) y en L. D. Belyakova, T. I. Schevchenko, V. A. Davankov y M.P. Tsyurupa, *Adv. in Colloid and Interface Sci.* vol. 25, págs. 249-66, (1986)). El carbón activado y la alúmina son medios sorbentes especialmente preferidos. Se pueden emplear mezclas de medios sorbentes, p. ej., para absorber mezclas de vapores de interés. En forma finamente dividida, el tamaño de partículas del sorbente puede variar en gran medida, y usualmente se seleccionará basándose en parte en las condiciones de servicio previstas. Como regla general, las partículas de medio sorbente finamente dividido pueden variar en su tamaño de aproximadamente 4 a aproximadamente 3000 micrómetros de diámetro promedio, p. ej., de aproximadamente 30 a aproximadamente 1500 micrómetros de diámetro promedio. También se pueden utilizar mezclas de partículas de medios sorbentes que tengan diferentes gamas de tamaños (p. ej. en una mezcla de partículas de medio sorbente de tipo bimodal o en una disposición multicapa que utiliza partículas de sorbente grandes en una capa superior y partículas de sorbente más pequeñas en una capa inferior). También se pueden utilizar medios sorbentes combinados con un aglutinante adecuado (p. ej., carbono unido) o capturado sobre o en un soporte adecuado como se describe en las patentes US-3.971.373 (Braun y col.), US-4.208.194 (Nelson) y US-4.948.639 (Brooker y col.) y en la publicación de solicitud número US-2006/0096911 AI (Brey y col.).

El indicador puede ser rígido o flexible. Los indicadores flexibles son los que flexan lo suficiente sin fracturarse de forma que se pueden fabricar con una o más etapas de procesamiento mediante laminado, y si es preciso pueden flexar durante el uso p. ej., alrededor de la esquina de un cerramiento de medio sorbente como se muestra en **la Fig. 1**. El indicador puede estar unido a la caja de un filtro u otro soporte usando una variedad de técnicas, incluidos los adhesivos peliculares o voluminosos, inserciones mecánicas, consolidación por calor, soldadura ultrasónica y combinaciones de los mismos.

El sustrato es opcional, pero cuando está presente, se puede fabricar de una variedad de materiales que pueden proporcionar un soporte transparente adecuado al indicador de película fina. El sustrato puede ser rígido (p. ej., vidrio) o flexible (p. ej., un película plástica que se puede manejar en una o más etapas de procesamiento por laminación. Si está hecho de un material flexible como un plástico transparente adecuado, el sustrato tiene de forma deseable una permeabilidad a vapor lo suficientemente baja para que el vapor o vapores de interés no se transmitan al interior o salgan de la capa de detección a través de la capa semirreflectante. Si se omite el sustrato, entonces la capa semirreflectante deberá ser suficientemente impermeable para estorbar o impedir dicha transmisión de vapor. Si se desea, se puede colocar un sustrato poroso entre la capa reflectante y el medio sorbente. Por ejemplo, se puede permitir que los vapores de interés atraviesen el medio sorbente hacia el sustrato permeable y la capa reflectante y de este modo al interior de la capa de detección.

Cada una de las capas semirreflectante y reflectante puede estar hecha de una variedad de materiales que proporcionan una reflexión de la luz difusa o preferiblemente especular y que pueden actuar conjuntamente cuando están adecuadamente separadas entre sí para proporcionar un cambio en el aspecto del indicador fácilmente perceptible a simple vista. Los materiales adecuados para la capa semirreflectante y la capa reflectante incluyen metales tales como aluminio, cromo, oro, níquel, silicio, plata, paladio, platino, titanio y aleaciones que contengan dichos metales; óxidos metálicos como óxido de cromo, óxido de titanio y óxido de aluminio; y películas ópticas multicapa (incluidas las películas ópticas multicapa birrefringentes) descritas en las patentes US-5.699.188 (Gilbert y col.), US-5.882.774 (Jonza y col.) y US-6.049.419 (Wheatley y col.), y en la solicitud publicada PCT número WO 97/01778 (Ouderkerk y col.). Las capas semirreflectante y reflectante pueden ser iguales o diferentes. Los revestimientos de nanopartículas metálicas (p. ej., tintas de nanopartículas metálicas) también se pueden emplear para formar la capa reflectante, como se describe en la solicitud de patente US-11/530.619 de titularidad compartida titulada PERMEABLE NANOPARTICLE REFLECTOR.

La capa semirreflectante es menos reflectante que la capa reflectante y transmite parte de la luz incidente. La capa semirreflectante, por ejemplo, puede tener un espesor físico de aproximadamente 2% a aproximadamente 50 nm, transmisión de la luz a 500 nm de aproximadamente 20% a aproximadamente 80%, y reflectancia a 500 nm de aproximadamente 80% a aproximadamente 20%. La capa semirreflectante puede ser por sí misma impermeable a vapores (y si es así deseablemente es continuo) y opcionalmente está revestida sobre o bien es adyacente de cualquier otra forma a su sustrato adecuado. La capa semirreflectante también puede ser permeable a vapores, y si es así, por ejemplo, ser discontinua o semicontinua) y está revestida sobre o bien es adyacente a un sustrato impermeable a vapores adecuado. La cara de la capa semirreflectante adyacente a la capa de detección es deseablemente plana en aproximadamente  $\pm 10$  nm.

La capa reflectante puede tener, por ejemplo, un espesor físico de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 nm, transmisión de la luz a 500 nm de aproximadamente 0 a aproximadamente 80%, y reflectancia a 500 nm de aproximadamente 100% a aproximadamente 20%. La capa reflectante preferiblemente es porosa, provista de diseño, discontinua, semicontinua o bien de manera suficiente permeable de forma que el vapor pueda pasar del medio sorbente a través de la capa reflectante en dirección a la capa de detección. Los poros o discontinuidades deseadas se pueden conseguir mediante técnicas de deposición adecuadas o mediante un procesamiento adecuado posterior a la deposición tal como una mordedura selectiva, mordedura de iones reactivos, o ablación con láser según un diseño. La capa reflectante también se puede formar depositando una capa de nanopartículas metálicas permeable a vapores tal como se ha descrito en la solicitud de patente US-11/530.619 en trámite anteriormente mencionada para formar una capa permeable a vapores de nanopartículas empaquetadas, donde los poros se proporcionan mediante los intersticios creados entre las nanopartículas. Si se desea, se pueden formar las discontinuidades en la capa reflectante con el diseño de una forma, letra, símbolo o mensaje. Esto puede hacer que un modelo discernible surja o desaparezca tras su exposición a vapor(es) de interés, Un observador puede encontrar más fácil discernir el color contrastado de dicho modelo que discernir un cambio colorimétrico en la película indicadora total.

La mezcla de la capa de detección puede ser homogénea o heterogénea y puede, por ejemplo prepararse a partir de una mezcla de componentes inorgánicos, una mezcla de componentes orgánicos, o una mezcla de componentes orgánicos e inorgánicos. Las capas de detección fabricadas a partir de una mezcla de componentes pueden proporcionar una detección mejorada de grupos de analitos. La capa de detección tiene de forma deseable un intervalo de tamaños de poro o una superficie específica seleccionado para proporcionar propiedades de sorción de vapor similares a los del medio sorbente. La porosidad adecuada se puede obtener usando materiales porosos tales como las espumas fabricadas a partir de emulsiones de elevada fase interna como las descritas en US-6.573.305 B1 (Thunhorst y col.). La porosidad también se puede obtener mediante espumación con dióxido de carbono para crear un material microporoso (véase "Macromolecules", 2001, vol. 34, págs. 8792-8801), o mediante separación de nanofase de mezclas poliméricas (véase "Science", 1999, vol. 283, pág. 520). En general, los diámetros de poro preferiblemente son menores que la longitud de onda máxima de la coloración deseada del indicador. Los poros de tamaño nanométrico preferido, p. ej., con tamaños promedio de poro de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 nm, 0,5 a aproximadamente 10 nm, o 0,5 a aproximadamente 5 nm.

Los materiales inorgánicos representativos para las capas de detección incluyen sílice porosa, óxidos metálicos, nitruros metálicos, oxinitruros metálicos y otros materiales inorgánicos que se pueden conformar en capas transparentes y porosas de espesores adecuados para producir un cambio de color o colorimétrico mediante interferencia óptica. Por ejemplo, los materiales inorgánicos de la capa de detección puede ser óxidos de silicio, nitruros de silicio, oxinitruros de silicio, óxidos de aluminio, óxidos de titanio, nitruro de titanio, oxinitruro de titanio, óxidos de estaño, óxidos de circonio, zeolitas o combinaciones de los mismos. El sílice poroso es un material inorgánico especialmente deseable para la capa de detección debido a su solidez y compatibilidad con los tratamientos de mordedura por vía húmeda.

Los sílices porosos se pueden preparar, por ejemplo usando una ruta de procesamiento sol-gel y fabricación con o sin una plantilla orgánica. Las plantillas orgánicas ilustrativas incluyen tensioactivos, p. ej., tensioactivos aniónicos o no iónicos tales como las sales de alquiltrimetilamonio, copolímeros en bloque de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) y otros tensioactivos o polímeros que serán evidentes para los expertos en la técnica. La mezcla sol-gel se puede convertir en un silicato y la plantilla orgánica se puede retirar para dejar una red de microporos en el interior de la sílice. Los materiales de sílice porosos representativos se describen en Ogawa y col., *Chem. Commun.* págs. 1149-1150 (1996), en Kresge y col., *Nature*, Vol. 359, págs. 710-712 (1992), en Jia y col., *Chemistry Letters*, Vol. 33(2), págs. 202-203 (2004) y en la US-5.858.457 (Brinker y col.). Una variedad de moléculas orgánicas también se puede utilizar como plantillas orgánicas. Por ejemplo, los azúcares como la glucosa y la manosa se pueden usar como plantillas orgánicas para generar silicatos porosos, véase Wei et al, *Adv. Mater.* 1998, Vol. 10, pág. 313 (1998). Los siloxanos organosustituídos o los organo-bis-siloxanos se pueden incluir en la composición de sol-gel para volver los microporos más hidrófobos y limitar la sorción de vapor de agua. La deposición de vapor de plasma químico también se puede utilizar para generar materiales inorgánicos porosos para detección. Esta metodología implica por lo general la formación de una capa de detección de analito mediante la formación de un plasma a partir de precursores gaseosos, depositar el plasma sobre un sustrato para formar una capa amorfa en forma de red covalente, y a continuación calentar la capa amorfa en forma de red covalente para formar una capa amorfa en forma de red covalente aleatoria microporosa. Los ejemplos de dichos materiales se han descrito en US-6.312.793 (Grill y col.) y en la patente con número de serie US-11/275.277 presentada el 21 de diciembre de 2005 y titulada PLASMA DEPOSITED MICROPOROUS ANALYTE DETECTION LAYER.

Los materiales representativos orgánicos de la capa de detección incluyen polímeros, copolímeros (incluidos copolímeros en bloque) y mezclas de los mismos preparadas, o que se pueden preparar a partir de monómeros que incluyen acrilatos y metacrilatos hidrófobos, monómeros difuncionales, monómeros de vinilo, monómeros de hidrocarburo (olefinas), monómeros de silano, monómeros fluorados, monómeros hidroxilados, acrilamidas, anhídridos, monómeros funcionalizados con aldehído, amina, o sales de amina, monómeros funcionalizados con ácido, monómeros funcionalizados con epóxido y mezclas o combinaciones de los mismos. La publicación de solicitud de patente US-2004/0184948 A1 ya mencionada contiene una extensa lista de este tipo de monómeros y se hace referencia a la misma para obtener detalles adicionales. Los polímeros anteriormente mencionados que tienen microporosidad intrínseca (PIM) proporcionan capas de detección especialmente deseable. Los PIM son de forma típica polímeros no reticulares que forman sólidos microporosos. Dadas sus estructuras moleculares habitualmente de alta rigidez y tortuosas, los PIM no pueden rellenar el espacio de forma eficaz, proporcionando de esta forma la estructura microporosa descrita. Los PIM adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, los polímeros descritos en "Polymers of intrinsic microporosity (PIM): robust, solution-processable, organic microporous materials," Budd y col., *Chem. Commun.*, 2004, págs. 230-231. Otros PIM se describen en Budd y col., *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, págs. 1977-1986, en McKeown y col., *Chem. Eur. J.* 2005, 11, N.º 9, 2610-2620 y en la solicitud PCT publicada n.º WO 2005/012397 A2 (McKeown y col.).

Uno o más polímeros en el interior de una capa de detección orgánica puede estar reticulado al menos parcialmente. La reticulación puede ser deseable en algunas realizaciones porque puede aumentar la estabilidad mecánica y la sensibilidad para determinados analitos. La reticulación se puede lograr incorporando uno o más monómeros funcionalizados en la capa de detección, sometiendo la capa de detección a, p. ej., tratamiento mediante haz de electrones o rayos gamma, por adición o formación de compuestos de coordinación o compuesto iónicos en la capa de detección, o mediante formación de enlaces de hidrógeno en la capa de detección. En una realización ilustrativa, la reticulación se lleva a cabo en presencia de un porógeno que posteriormente se puede extraer del sistema reticulado para obtener una capa de detección porosa. Los porógenos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, moléculas orgánicas inertes, tales como alcanos normales (p. ej., decano) o aromáticos (p. ej., benceno o tolueno). Otros polímeros reticulados incluyen los polímeros estirénicos muy reticulados anteriormente mencionados.

Si se desea, el material de la capa de detección se puede tratar para modificar sus propiedades superficiales o sus características de adsorción. Se puede emplear una variedad de estos tratamientos, por ej. mediante exposición de los microporos de una capa de detección inorgánica a un compuesto de organosilano adecuado. La capa de detección también puede ser, o bien en su lugar, se puede tratar con un material adecuado promotor de la adhesión (p. ej., una capa de adhesivo de coextrusión hecha de titanio u otro material adecuado) para estimular la adhesión entre la capa semirreflectante o la capa reflectante y la capa de detección. Dichos tratamientos también se pueden aplicar a la capa semirreflectante o reflectante para estimular la adhesión a la capa de detección.

Para muchas aplicaciones, la capa de detección es hidrófoba, de forma deseable. Esto reducirá la posibilidad de que el vapor de agua (o agua líquida) cause un cambio en la detección del espesor óptico de la capa de detección e interfiera con la detección de un analito, por ejemplo, la detección de vapores de disolventes orgánicos.

La capa de detección puede estar hecha de una monocapa o de dos o más subcapas. Las subcapas pueden tener diferentes configuraciones. Por ejemplo, pueden estar apiladas o dispuestas una junto a otra. Las subcapas también pueden estar hechas de diferentes materiales seleccionados para absorber diferentes vapores de interés. Una capa o una serie de subcapas puede ser discontinua o tener un diseño. El diseño puede crear o eliminar una imagen coloreada, palabra o mensaje tras su exposición a un analito, proporcionando de esta forma una advertencia fácilmente identificable por el usuario. Los diseños de la capa o subcapas también pueden formarse proporcionando una o más porciones que son reactivas para un analito particular y una o más porciones que no sean reactivas para el mismo analito. También se puede depositar un diseño de material reactivo sobre una subcapa no reactiva, por ej. haciendo que la capa diseñada sea lo suficientemente fina para que no sea evidente ninguna diferencia en el espesor óptico hasta que se absorba el analito. El espesor de la capa de detección también puede tener un diseño, p. ej., como se describe en US-6.010.751 (Shaw y col.). Esto puede permitir un modelo para desaparecer (por ejemplo, cuando una porción más delgada se hincha hasta el mismo espesor que una parte más gruesa) o aparecer (por ejemplo, cuando una parte se encoge hasta un espesor inferior que el de una porción adyacente).

Los dispositivos descritos pueden incluir capas o elementos adicionales si se desea. Por ejemplo, una capa porosa de material compuesto cargado sobre sorbente (p. ej., un material no tejido de partículas de carbón activado incluidas en una matriz de PTFE fibrilado tal como se describe en la US-4.208.194 anteriormente mencionada) se puede colocar entre la capa reflectante y el medio sorbente, para homogeneizar vapores que permean al interior del indicador o bien moderan por otra parte la respuesta del indicador a las condiciones del medio sorbente.

Los dispositivos descritos se pueden usar para una variedad de aplicaciones incluidos los respiradores de vapores orgánicos, respiradores purificadores de aire (PAPR) eléctricos, trajes químicos, filtros de protección colectiva y otras aplicaciones con las que están familiarizados los expertos en la técnica.

La invención se ilustra adicionalmente en los siguientes ejemplos ilustrativos, en los que todas las piezas y porcentajes son en peso salvo que se indique lo contrario. Las abreviaturas mostradas a continuación en la Tabla 1 se emplearon en algunos de los ejemplos:

5 Tabla 1

ABREVIATURA	DESCRIPCIÓN
BC	bis-catecol; 5,5',6,6'-tetrahidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobisindiano
FA	areno fluorado; tetrafluorotereftalonitrilo
DMF	N,N-dimetilformamida
THF	Tetrahidrofurano

### Ejemplo 1

10 Se preparó de la siguiente forma un indicador de película multicapa que contiene una capa semirreflectante impermeable, una capa de detección de sílice poroso y una capa reflectante permeable a vapores. En primer lugar, portas de vidrio se revistieron mediante pulverización catódica usando un equipo de pulverización catódica Denton Vacuum Desk II provisto de una diana AuPd (relación 60:40 de Au/Pd en masa) para proporcionar una capa semirreflectante con un espesor de aproximadamente 5 nm. La potencia y la duración del revestimiento mediante pulverización catódica fueron de 15 35 miliamperios y 20 segundos, respectivamente, bajo un vacío de 13 Pa (100 militorr). Se depositó una película porosa de sílice sobre la capa semirreflectante mediante revestimiento por inmersión sol-gel. La solución de sílice se preparó usando un procedimiento de hidrólisis en dos etapas. En la etapa 1, 231,6 partes de tetraetoxisilano, 195,2 partes de etanol absoluto, 17,28 partes de agua desionizada y 0,715 partes de HCl 0,07 N se combinaron en un recipiente y se agitaron con calentamiento a 60 °C durante 90 min para formar un sol de sílice. En la etapa 2, 122,97 partes del sol de sílice de la 20 etapa 1, 17,50 partes de HCl 0,07 y 5,75 partes de agua desionizada se combinaron en un recipiente y se agitaron durante 15 min. sin calentamiento externo. La solución resultante sol-gel se agitó durante 15 min. más con calentamiento a 50 °C, y a continuación se diluyeron con 263,32 partes de etanol absoluto. Se preparó una solución de revestimiento que incorporaba etil celulosa combinando 25,25 partes de la solución sol-gel de la etapa 2, 25,00 partes de alcohol de isopropilo y 1,71 partes de etilcelulosa ETHOCEL™ Standard 20 Premium (de Dow Chemical Company) y se mantuvo en 25 agitación durante la noche (durante 16 horas) en un recipiente cubierto para disolver completamente la etilcelulosa.

El porta de vidrio revestido con AuPd se revistió por inmersión en la solución de revestimiento usando una velocidad de retirada de 10 cm/min, en un cerramiento mantenido a una humedad relativa de <30% para evitar la condensación de humedad durante el proceso de revestimiento. Esto aplicó el revestimiento sol-gel a ambos 30 lados del porta. Puesto que el revestimiento era transparente, se le dejó permanecer sobre ambos lados, usándose el revestimiento de un cara para preparar una capa de detección porosa, y el revestimiento del otro lado dejándolo para una eventual superficie de observación. La muestra recubierta se dejó secar en el cerramiento de humedad controlada durante 2 min. El porta revestido se calentó a continuación en un horno de campana a 400 °C usando un ciclo de calentamiento de 30 minutos que implica un periodo de calentamiento de 35 11 min, un periodo de mantenimiento de 8 min a 400 °C, y un periodo de enfriamiento de 11 min. Para garantizar la deshidratación e hidrólisis completa de las sustancias orgánicas, el porta se recalentó en una atmósfera de aire en el interior de un horno de caja usando un ciclo de calentamiento de 13 h que implica un periodo de calentamiento de 2 h a 400 °C, un periodo de mantenimiento de 1 h a 400 °C, y un periodo de enfriamiento de 10 h para volver a la temperatura ambiente. La capa de sílice en un lado del porta se recubrió a continuación con 40 una capa de adhesivo de coextrusión de 10 nm de espesor de Ti y una capa reflectora de 100 nm de espesor de aluminio usando un equipo de recubrimiento evaporativo CHA Industries Mark-50 que funcionaba a una presión base de  $1,3 \times 10^{-3}$  Pa ( $1 \times 10^{-5}$  torr) y gránulos n.° T-2003 con una pureza de 99,995% para deposición a vacío de 6 mm X 6 mm (de Cerac, Inc.) para la capa de titanio y gránulos n.° A-2049 con una pureza de 99,99% para deposición a vacío de 6 mm X 6 mm (también de Cerac, Inc.) para la capa de aluminio.

45 Se utilizó un proceso fotolitográfico de mordedura química por vía húmeda para preparar la capa reflectante de aluminio permeable a vapores. Un promotor de la adhesión de hexametildisilazano (de J. T. Baker) se recubrió por giro sobre la capa de aluminio a 2500 rpm, seguido por una capa recubierta por giro de PR 1813 fotorresistente positivo (de Shipley, LLC) aplicada a 4000 rpm para proporcionar una película de 1,3 micrometros de espesor. El material fotorresistente se 50 horneó a 96 °C durante 30 min. y después se expuso a luz UV durante 9 segundos, a una intensidad UV de  $14 \text{ Pm/cm}^2$ , a través de una fotomáscara sobre dos secciones del porta. La primera sección empleó una fotomáscara de bajo mordiente con una matriz reguladora de orificios de 3 micrometros de diámetro y separados con una inclinación de 10 micrómetros. La segunda sección empleó una fotomáscara de alto mordiente con una matriz reguladora de orificios de 3 micrometros de diámetro y separados con una inclinación de 5 micrómetros. Tras exposición a la luz, el porta se sumergió en un revelador MF319 (también de Shipley, LLC) durante 45 segundos, y a continuación se endureció por 55 horneado a 120 °C durante 30 min. El revelador eliminó el material fotorresistente positivo en las regiones de orificios irradiados para proporcionar un artículo 50 como el que se muestra en la Fig. 5a y la Fig. 5b, en donde 52 designa el posible indicador multicapa de película fina, 53 designa el sustrato de vidrio a través del que se observa el indicador 52,

**54** designa la capa semirreflectante de Au/Pd, **55** designa la capa de detección de sílice porosa, **56** designa la capa reflectante de aluminio, y **57** designa los orificios del material fotorresistente **58**.

La mordedura por vía húmeda de la capa **56** de aluminio se realizó durante 90 segundos a 32 °C usando una solución de mordedura ácida preparada combinando 500 mililitros de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrado, 19,4 mililitros de HNO<sub>3</sub> concentrado, 96,8 mililitros de ácido acético concentrado, 32,2 mililitros de H<sub>2</sub>O y 0,6 mililitros de etilenglicol. Después de la mordedura, la película se aclaró inmediatamente en agua desionizada. A continuación, la capa de Ti se sometió a mordedura usando una solución de mordedura básica preparada combinando 100 ml de EDTA 0,1 M, 8 mililitros de NH<sub>4</sub>OH concentrado y 20 mililitros de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%. Después de la mordedura la película se volvió a aclarar inmediatamente en agua desionizada. Finalmente, el resto de material fotorresistente **58** se despegó de la capa **56** de aluminio usando un despegador 1165 (también de Shipley, LLC) para proporcionar un indicador **60** multicapa de película fina como el que se muestra en **la Fig. 6a** y **la Fig. 6b.**, en la que **66** designa la capa reflectante permeable a vapores de aluminio y **67** designa los orificios de la capa **66** de aluminio.

## Ejemplo 2

El indicador **60** de película fina del Ejemplo 1 se evaluó usando tres caminos de vapor diferentes. El primer camino de vapor se muestra en **la Fig. 7**. Una corriente **72** de aire que contiene vapores orgánicos fluyó a través del indicador **60** por encima del sustrato **53** de vidrio. Un trocito de papel **74** de carbón tejido colocado contra la capa **66** de aluminio reflectante permeable a vapores permitió un camino de los vapores orgánicos de la corriente **72** de aire para alcanzar la capa **55** de detección de sílice porosa. Los rayos de luz incidente como el rayo **76** de la fuente de luz **77** fueron reflejados por la capa semirreflectante **54** como el primer rayo **78a** reflejado y mediante la capa **66** de aluminio como el segundo rayo **78b** reflejado. El segundo camino de vapor se muestra en **la Fig. 8**. **La Fig. 8** es parecida a **la Fig. 7** pero la corriente **72** de aire que contiene vapores orgánicos alcanzó la capa **55** de detección de sílice porosa a través de una pieza de lana de vidrio **84** colocada contra la capa **66** de aluminio reflectante permeable a vapores. El tercer camino de vapor se muestra en **la Fig. 9**. **La Fig. 9** es parecida a **la Fig. 7** y **la Fig. 8** pero la corriente **72** de aire que contiene vapores orgánicos alcanzó la capa **55** de detección de sílice porosa a través de una pieza de material no tejido **94** microporosa de material no tejido flexible cargada con carbono. el material no tejido **94** contenía aproximadamente 500 g/m<sup>2</sup> (correspondiente a una densidad eficaz de carbono de aproximadamente 0,22 g/cc) de gránulos de carbón activado de malla 40 X 140 derivada de cáscara de coco (de Pacific Activated Carbon Co.), completamente dispersado en un material no tejido elástica fibrosa fabricada con poliuretano termoplástico IROGRAN™ PS 440-200 (de Huntsman International LLC), preparada como se describe en la publicación de la solicitud US-2006/0096911 A1 (Brey y col.). Se controló el espectro de la muestra usando una fuente de luz blanca, una sonda de reflexión de fibra óptica y un espectrómetro. **La Fig. 10** muestra una representación del desplazamiento de la longitud de onda frente a las ppm de estímulo de tolueno para cada camino de vapor, donde las curvas A, B y C corresponden respectivamente a los caminos del vapor mostrados en **las Fig. 7, Fig. 8 y Fig. 9**. Tal como se muestra en **la Fig. 10**, los tres caminos del vapor tuvieron desplazamientos de onda similares para un nivel dado de estímulo de tolueno. La curva **C** también muestra que el indicador **60** mantuvo su comportamiento incluso cuando estaba en competición de sorción con un material no tejido microporosa cargada de carbón activo.

Si se desea, el indicador **60** de película fina se podría iluminar usando una fuente de luz externa usando un diodo emisor de luz (LED) y evaluarse con un fotodetector. **La Fig. 11** muestra un espectro adquirido de la muestra realizada midiendo la respuesta inicial (Curva **A**) del indicador **60** de película fina a vapor de tolueno a 50 ppm (Curva **B**) y 2000 ppm (Curva **C**) de tolueno en función de la longitud de onda. **La Fig. 12** muestra una simulación obtenida multiplicando el espectro de la muestra adquirido en **la Fig. 11** por una aproximación gaussiana del espectro del LED, y calculando el cambio en la intensidad de la luz (en unidades arbitrarias) medido usando un fotodetector adecuado. La señal que recibiría un detector (p. ej., un detector PN, PIN o fotodiodo de cascada con una respuesta espectral para emparejarse con la longitud de onda LED) se determinaría mediante integración del espectro LED/muestra. Como la señal inicial (Curva **A** de **la Fig. 11** y **Fig. 12**) está normalizada a 512 cuentas para un LED de color verde, la señal detectada para un LED azul se aumentaría en 21 unidades arbitrarias para una exposición a 50 ppm de tolueno (Curva **B** de **la Fig. 11** y **Fig. 12**), lo que indica que se obtendría una relación aproximadamente 5:1 de señal a ruido (S/N) usando componentes convencionales. La relación S/N se podría mejorar adicionalmente incorporando una capa de sílice más gruesa en el indicador para estrechar el espectro de la muestra inicial. También se pueden realizar cambios en el espesor global del indicador de película fina para optimizar el desplazamiento de la posición del máximo con respecto a la salida espectral del LED. La Curva **C** de **la Fig. 11** y **la Fig. 12** muestra la respuesta prevista para tolueno a 2000 ppm.

En los ejemplos siguientes, se utilizaron una fuente de luz y un espectrómetro para medir el cambio en las propiedades del sensor. Se apreciará, sin embargo, que los indicadores descritos se podrían visualizar fácilmente con iluminación ambiental.

## Ejemplo 3

Se preparó un indicador de película fina usando polímeros de microporosidad intrínseca (PIM) como la capa de detección, y un láser para practicar los orificios en las capas reflectantes y de detección.

Preparación del polímero PIM. El polímero PIM fue preparado a partir de monómeros BC y FA de forma general según el procedimiento notificado por Budd y col. en *Advanced Materials*, 2004, Vol. 16, n.º 5, págs. 456-459. 9,0 gramos de BC se combinaron con 5,28 g de FA, 18,0 g de carbonato de potasio, y 120 mililitros de DMF y la mezcla se hizo reaccionar a 70 °C durante 24 horas. El polímero resultante se disolvió en THF, se precipitó tres veces en metanol, y a continuación se secó al vacío a temperatura ambiente. Se obtuvo un producto sólido de color amarillo que tenía un peso molecular (Pm) de 61.800.

Muestras de PIM con orificios procesados mediante láser. Un porta de vidrio se revistió mediante pulverización catódica con una capa de 5 nm de espesor de Au/Pd usando un equipo de pulverización catódica Denton Vacuum Desk II provisto de una diana AuPd (relación 60:40 de Au/Pd en masa). La potencia y la duración del revestimiento mediante pulverización catódica fueron de 35 miliamperios y 20 segundos, respectivamente, bajo un vacío de 13 Pa (100 millitorr). El polímero PIM se revistió a continuación mediante giro sobre la capa de Au/Pd usando una solución de 4% del polímero PIM anteriormente descrito en clorobenceno revestido sobre la capa de Au/Pd a 3000 rpm. A continuación se depositó una capa de aluminio de 100 nm de espesor sobre el polímero PIM, usando un revestidor por evaporación Mark-50 de CHA Industries que funcionaba a una presión base de  $1,3 \times 10^3$  Pa ( $1 \times 10^5$  torr), y dianas metálicas formadas con microgránulos de 6 X 6 mm obtenidas de Cerac Inc. A continuación, la muestra se sometió a ablación mediante láser usando un proceso de mecanizado de femtosegundos para crear una matriz de orificios cónicos a través de las capas de aluminio y de polímero PIM. Los diámetros de los orificios cercanos a la capa de aluminio tenían aproximadamente 13 micrómetros, y se estrechaban hasta aproximadamente 5 micrómetros cerca de la capa de Au/Pd. Se muestra en **la Fig. 13** una fotomicrografía de los orificios practicados con láser (resaltados para que los datos medidos se vean más fácilmente).

Para evaluar la capacidad del indicador de película fina resultante para competir con carbono microporoso en la adsorción de vapores orgánicos, el indicador se colocó bajo un trocito de la banda microporosa cargada con carbono del Ejemplo 2, con la capa reflectante permeable a vapores de aluminio en contacto con la banda y su carbono microporoso. La banda de BMF cargado con carbono contenía gránulos de carbón activado de malla 40 X 140 derivados de cáscara de coco (de Pacific Activated Carbon Co.), completamente dispersado en una banda elástica fibrosa fabricada con poliuretano termoplástico IROGRAN™ PS 440-200 (de Huntsman International LLC), preparada como se describe en la publicación de la solicitud US-2006/0096911 AI (Brey y col.). La banda fibrosa tenía un diámetro de fibra eficaz de 17 micrómetros y un nivel de carga de carbono de  $500 \text{ g/m}^2$ , correspondiente a una densidad de carbono de aproximadamente  $0,22 \text{ g/cm}^3$ . Cuando alcanzó el equilibrio con 1000 ppm de ciclohexano fluyendo a 32 litros/min, el carbono de esta capa de material no tejido adsorbe aproximadamente 0,21 g de ciclohexano por g de carbono. El indicador se iluminó y se observó a través del sustrato de vidrio usando un espectómetro y una sonda de reflexión de fibra óptica mientras vapor de tolueno pasaba a través de la capa cargada con carbono y después del indicador. Como se muestra en **la Fig. 14**, donde la Curva **A** y la Curva **B** representan respectivamente la señal inicial y la señal a 50 ppm de tolueno, se observó un desplazamiento de la longitud de onda del máximo de aproximadamente 27 nm (de aproximadamente 606 nm a aproximadamente 633 nm). Esto indicó que la capa de detección de polímero PIM mantuvo su funcionalidad de sorción cuando se puso en competición termodinámica con carbono microporoso.

#### Ejemplo 4

Se preparó un indicador de película fina usando polímeros de microporosidad intrínseca (PIM) como la capa de detección, una capa semirreflectante de Au/Pd, y una capa reflectante de nanopartículas de plata. Usando el método del Ejemplo 3, portas de vidrio se revistieron mediante pulverización catódica con una capa de 5 nm de espesor de Au/Pd seguido por un revestimiento por giro (a 750 rpm) de una capa del polímero PIM sobre la capa de Au/Pd. A continuación, se prepararon dos indicadores diferentes usando una suspensión de nanopartículas de plata con la capa de polímero. El indicador **A** se preparó usando la suspensión de nanopartículas de plata NPS-J (60% en tetradecano) de Harima Corporation. El análisis mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las partículas reveló una distribución de tamaños de aproximadamente 2 a 10 nm de diámetro. Una cantidad de 0,08 g de la suspensión de nanopartículas tal como fue recibida se mezcló con 2 mililitros de heptano para proporcionar una suspensión diluida que contenía aproximadamente 3,3% de plata. La suspensión diluida se revistió mediante giro sobre la película de PIM a 500 rpm para proporcionar una capa reflectante permeable a vapores que tenga una reflectividad de aproximadamente 62% a 500 nm comparada con una capa de referencia de aluminio de 100 nm de espesor. El indicador **B** se preparó usando una suspensión de nanopartículas de plata SVE 102 (30% en etanol, 30 nm de diámetro de partícula medio) de Nippon Paint (America) Corporation. Una cantidad de 0,7 g de esta suspensión tal como fue recibida se mezcló con 2 mililitros de etanol para proporcionar una suspensión diluida que contenía aproximadamente 9,1% de plata. La suspensión diluida se revistió mediante giro sobre la película de PIM a 1000 rpm para proporcionar una capa reflectante permeable a vapores que tenga una reflectividad de aproximadamente 70% a 500 nm comparada con una capa de referencia de aluminio de 100 nm de espesor.

Los indicadores se evaluaron con el método del Ejemplo 3 para evaluar su capacidad para competir con el carbono microporoso para adsorción de vapores orgánicos. En **la Fig. 15**, la Curva **A** y la Curva **B** respectivamente representan la señal inicial y la señal a 50 ppm de tolueno para el indicador A. Análogamente, en **la Fig. 16**, la Curva **A** y la Curva **B** respectivamente representan la señal inicial y la señal a 50 ppm de tolueno para el indicador B. El indicador A presentó un desplazamiento de longitud de onda de la señal máxima de aproximadamente 20 nm (de aproximadamente 564 nm a aproximadamente 584 nm) cuando se estimuló con 50 ppm de tolueno. El indicador B presentó un desplazamiento de

longitud de onda de la señal máxima de aproximadamente 17 nm (de aproximadamente 544 nm a aproximadamente 561 nm) cuando se estimuló con 50 ppm de tolueno. Ambos indicadores **A** y **B** mantuvieron su funcionalidad de sorción cuando se pusieron en competición termodinámica con carbono microporoso.

## 5 Ejemplo 5

Usando el método del Ejemplo 3, se preparó el polímero PIM a partir de los monómeros BC y FA. Usando el método del Ejemplo 3, portas de vidrio de 1 mm de espesor se revistieron mediante pulverización catódica con una capa de 5 nm de espesor de Au/Pd seguido por un revestimiento por giro (a 1500 rpm) de una capa del polímero PIM sobre la capa de Au/Pd. Usando el método del Ejemplo 4 (Indicador B), una suspensión diluida de nanopartículas de plata SVE 102 se revistió mediante giro sobre la película de PIM para proporcionar una capa reflectante de nanopartículas permeable a vapores. El indicador de película fina resultante tenía un aspecto verdoso amarillento cuando se observó visualmente a través del porta de vidrio. Se utilizó el adhesivo de endurecimiento óptico mediante DYMAX™ n.º OP-4-20641A UV comercializado por Dymax Corporation para adherir el indicador a la pared lateral interior de un cartucho de filtración preparado a partir de resina de policarbonato transparente, con la capa reflectante de nanopartículas permeable a vapores orientada hacia el interior del cartucho. El cartucho se llenó con 45,7 g de sorbente de carbón activado. Se perforaron orificios pequeños en la cubierta del cartucho inmediatamente por encima y arriba del indicador para garantizar un flujo de vapor adecuado en la interfase del indicador/lecho sorbente. El cartucho se estimuló usando 50 ppm de tolueno en aire seco (<HR 3%) fluyendo a 64 litros/min. El indicador se controló a través del cuerpo del cartucho de policarbonato a una profundidad del lecho de 50-60% usando una sonda de reflexión de fibra óptica que tenía un diámetro de punto de iluminación de <1 mm y un espectrofotómetro Ocean Optics. Entre 6 y 16 horas después del inicio del estímulo de tolueno, el indicador mostró un desplazamiento gradual hacia el rojo que representó un total de 14 nm. Teniendo en cuenta la posición del indicador en el cartucho, el calendario y la magnitud de la respuesta del indicador fueron consistentes con los datos de concentración obtenidos por separado usando un detector de fotoionización MULTIRAE™ IR de RAE Systems Inc. colocado a la salida del cartucho. Los datos del indicador y los datos del detector de fotoionización IR se representan gráficamente en la Fig. 17.

Se montó un segundo cartucho de la misma forma que se estimuló con 500 ppm de estireno en aire seco (<HR 3%) fluyendo a 64 litros/min. Se ajustó angularmente un microscopio informatizado QX5™ de Digital Blue Corporation de forma que el indicador apareció inicialmente verde al observador, y se utilizó para registrar el aspecto del indicador ante un estímulo con vapor de estireno. A medida que progresa el estímulo, la coloración inicial verde del indicador cambió a naranja junto con un frente de cambio de color que se desplazó desde la entrada del cartucho hasta su salida. Un histograma RGB de la coloración verde inicial devolvió valores promedio de  $r=145$ ,  $g=191$ , y  $b=121$ . Una vez el indicador respondió al vapor de estireno cambiando de verde a naranja, los valores del histograma fueron  $r=208$ ,  $g=179$ , y  $b=127$ . La Fig. 18 muestra una renderización en blanco y negro de la coloración del indicador en una parte intermedia del experimento e ilustra la progresión y el aspecto del frente de onda de vapor. Las partes visibles de color verde y naranja se han identificado con las letras **G** y **O**, el frente de onda se ha identificado con la letra **W**, y la dirección del flujo de estireno se ha identificado con la letra **S**.

## 6 Ejemplo 6

Usando el método del Ejemplo 3, se preparó el polímero PIM a partir de los monómeros BC y FA. Usando un evaporador Mark-50 de CHA Industries que funcionaba a una presión base de  $1,3 \times 10^{-3}$  Pa ( $1 \times 10^{-5}$  torr) y gránulos n.º T-2003 de titanio (pureza de 99,995%, 6X6 mm, de Cerac Inc.), portas de vidrio limpios se metalizaron con una capa semirreflectante de 10 nm de espesor. Una solución al 4% del polímero PIM en clorobenceno se revistió mediante giro sobre la capa de Ti a 1000 rpm. Usando el método del Ejemplo 4 (Indicador B), una suspensión diluida de nanopartículas de plata SVE 102 se revistió mediante giro sobre la película de PIM para proporcionar una capa reflectante de permeable a vapores. Después de la deposición de la plata, la muestra de película se calentó a 150 °C en aire durante 1 hora. El indicador de película fina resultante tenía un aspecto verdoso cuando se observó visualmente a través del porta de vidrio. Se utilizó el adhesivo de endurecimiento óptico mediante DYMAX™ n.º OP-4-20641A UV para adherir el indicador a una capa de porta de vidrio adicional. La pila de portas de vidrio resultante se adhirió a la pared lateral interior de un cartucho de filtración fabricado en plástico de policarbonato transparente. A continuación, usando un método como el descrito en la US-4.153.661 (Ree y col.) y en el Ejemplo 1 de la US-4.208.194, se formó una masa combinando una dispersión acuosa de partículas de politetrafluoroetileno ("PTFE") con partículas de carbón activado finamente molidas. La masa se molidió y se secó, pero no se sometió a calandrado para proporcionar una banda de material compuesto de partículas de carbón activado incluidas en una matriz de PTFE en forma de fibrillas. Una capa de la banda de material compuesto de carbono se unió al borde superior de la pila de portas de vidrio y se plegó hacia abajo para cubrir la capa reflectante de nanopartículas nanoporosas. El volumen restante del cartucho de filtración se llenó a continuación con 45,8 g de sorbente de carbón activado. Se perforaron orificios pequeños en la cubierta del cartucho inmediatamente por encima y arriba del indicador para garantizar un flujo de vapor adecuado en la interfase del indicador/lecho sorbente. El cartucho se estimuló con 200 ppm de estireno en aire seco (<HR 3%) a un caudal de 32 litros/minuto. Usando iluminación ambiental, una cámara inalámbrica TRENDnet™ Modelo TV-IP201W (de TRENDnet Company) se ajustó angularmente de forma que el indicador apareciera de color verde a la observación, y se utilizó para registrar el aspecto del indicador cuando se estimuló con vapor de estireno. A medida que avanzó el experimento, el color del

indicador cambió del color verde inicial a rojo intenso, y el cambio de color apareció en primer lugar cerca de la entrada del cartucho de filtración y desplazándose en dirección a la salida del cartucho. Cuando se detuvo el flujo de vapor, el frente de onda se enturbió ligeramente pero no se acercó ni se alejó de la salida del cartucho. Un histograma RGB del color verde inicial devolvió valores promedio de  $r=30$ ,  $g=99$ , y  $b=51$ . Una vez el indicador respondió al vapor de estireno cambiando de verde a rojo, los valores del histograma fueron  $r=97$ ,  $g=56$ , y  $b=66$ . **La Fig. 19** muestra una renderización en blanco y negro de la coloración del indicador en una parte intermedia del experimento e ilustra la progresión y el aspecto del frente de onda de vapor. El sorbente de carbono se ha identificado con la letra **C**, las partes visibles del indicador de color verde y rojo se han identificado con las letras **G** y **R**, el frente de onda se ha identificado con la letra **W** y la dirección del flujo de estireno se ha identificado con la letra **S**. El frente de onda era notablemente más uniforme que el frente de onda de **la Fig. 18**, que implicó un cartucho de filtración que no incluía una banda de material compuesto de carbono entre el indicador y el medio sorbente.

### Ejemplo 7

Usando el método del Ejemplo 6, se revistió de forma evaporativa una capa semirreflectante de titanio de 10 nm de espesor sobre un porta de vidrio limpio. El porta de vidrio revestido con Ti se montó a continuación sobre un electrodo plano. A su vez, el electrodo se montó en una cámara de vacío de aluminio provista de una bomba turbomolecular en serie con una soplante Roots y una bomba mecánica seca. La cámara se cerró y se hizo el vacío mediante la bomba hasta una presión base de 4 N (0,0005 Ton). Una mezcla de tetrametilsilano, oxígeno y butadieno en estado gaseoso se introdujo en la cámara a los caudales respectivos de 100 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm), 100 sccm y 160 sccm. Se formó un plasma alimentando el electrodo plano con una fuente eléctrica de radiofrecuencia modelo RF50S (de RF Power Products) que funcionaba a través de una red de emparejamiento de impedancia Modelo AMN3000 de PlasmaTherm Inc.). Mientras el plasma estaba en funcionamiento, la potencia administrada se mantuvo a 75 w y la presión de la cámara se mantuvo a 4,9 Pa (37 mTorr). La deposición se llevó a cabo durante 14 minutos para obtener una película orgánica fina depositada en el plasma que tiene un espesor de 0,768 micrómetros. La película fina depositada en el plasma se recoció en un horno de vacío a una temperatura 450 °C durante 1 hora para proporcionar una capa de detección de película fina microporosa en la parte superior de la capa semirreflectante de titanio. Una cantidad de 0,0475 g de suspensión de nanopartículas de plata SILVER NANOINK™ en metanol (Lote S Ag 031027W, de Advanced Nano Products Co., Ltd, Corea) se diluyó con 2 mililitros más de metanol para proporcionar una suspensión diluida que se revistió por giro sobre la capa de detección de película fina a 1500 rpm. La capa de nanopartículas de plata revestida por giro resultante se dejó secar, proporcionando una capa reflectante de nanopartículas de plata de película fina permeable a vapores en la parte superior de la capa de detección de película fina.

Para evaluar la capacidad del indicador resultante para competir con el carbono microporoso por la adsorción de vapores orgánicos, el indicador se colocó bajo un trocito de la banda de material compuesto de carbono utilizada en el Ejemplo 6, con la capa reflectante permeable en contacto con la banda de material compuesto de carbono. Se observó el aspecto del indicador a través del sustrato de vidrio con un espectómetro y una sonda de reflexión de fibra óptica para evaluar la coloración del sensor. El sensor se expuso a corrientes de vapor de tolueno, metil etil cetona y etilbenceno que atraviesan la banda de material compuesto de carbono. Las corrientes de tolueno y metil etil cetona se mantuvieron a una humedad relativa menor de 5% y la corriente de etilbenceno se mantuvo a una humedad relativa de 82%. Los resultados se muestran en **la Fig. 20**, donde las Curvas **A**, **C** y **D** respectivamente muestran la concentración de vapor de metil etil cetona, tolueno y etilbenceno frente al desplazamiento de la longitud de onda observado, y donde la Curva B muestra la concentración de vapor de tolueno frente al desplazamiento de la longitud de onda cuando no se utilizó la banda de material compuesto de carbono. Los resultados de **la Fig. 20** muestran que el indicador descrito presentó desplazamientos de la longitud de onda de aproximadamente 6 a 16 nm a una concentración de vapor de 200 ppm, y desplazamientos de la longitud de onda de aproximadamente 12 a 21 nm a una concentración de vapor de 2000 ppm. Las Curvas **B** y **C** también muestran que la capa de detección porosa del indicador descrito mantuvo su capacidad de sorción aún cuando se puso en competición termodinámica con carbono microporoso.

### Ejemplo 8

Usando el método del Ejemplo 3, se preparó el polímero PIM a partir de los monómeros BC y FA. Usando un evaporador Mark-50 de CHA Industries que funcionaba a una presión base de  $1,3 \times 10^3$  Pa ( $1 \times 10^{-5}$  torr) y gránulos n.º T-2003 de titanio, portas de vidrio limpios se metalizaron con una capa semirreflectante de 10 nm de espesor. Una solución al 4% del polímero PIM en clorobenceno se revistió mediante giro sobre la capa de Ti a 2000 rpm. Usando el método del Ejemplo 4 (Indicador **B**), una suspensión diluida de nanopartículas de plata SVE 102 se revistió mediante giro sobre la película de PIM y se secó al vacío a temperatura ambiente durante 12 horas para proporcionar un indicador multicapa de película fina con una capa de detección PIM situada entre una capa semirreflectante de titanio y una capa reflectante de partículas permeable a vapores. El indicador tenía un aspecto verdoso cuando se observó visualmente a través del porta de vidrio y la capa semirreflectante.

Para evaluar la capacidad del indicador para competir con carbono microporoso por la adsorción de vapores orgánicos, el indicador se colocó bajo un trocito de la banda **94** de material no tejido cargada con carbono usada en el Ejemplo 2. En el equilibrio con 1000 ppm de ciclohexano fluyendo a 32 litros/min, el carbono de la capa adsorbe 0,21 g de ciclohexano por g de carbono. El aspecto del indicador se observó a través del sustrato de vidrio con un espectómetro y

una sonda de reflexión de fibra óptica, y se midió en aire seco (<3% HR) a una humedad relativa de 85%. El indicador presentó solamente un desplazamiento espectral de 3 nm a una humedad relativa de 85% comparado con los resultados en aire seco, demostrando de esta forma que el indicador fue por lo general insensible a condiciones con alto contenido en humedad. A continuación, manteniendo una atmósfera con una humedad relativa de 85%, la banda de material no tejido cargada con carbono se expuso a vapor de estireno a 20 ppm. El indicador presentó un desplazamiento espectral de 23 nm, demostrando que el indicador mantuvo su funcionalidad de sorción cuando se puso en competición termodinámica con carbono microporoso expuesto a una corriente de analito húmedo.

### Ejemplo 9

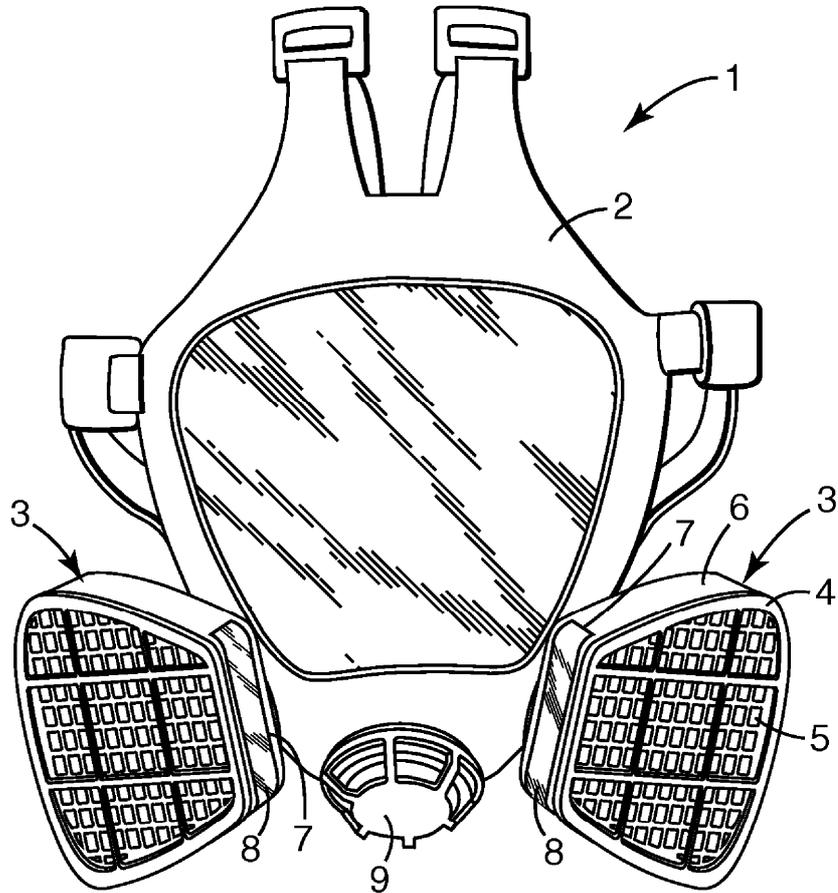
Usando el método del Ejemplo 6, se revistió de forma evaporativa una capa semirreflectante de titanio de 10 nm de espesor sobre dos portas de vidrio limpios. Se preparó un polímero PIM con un peso molecular promedio en peso (Pm) de 62.900 usando el método del Ejemplo 3 y los monómeros BC y FA. Una solución del polímero PIM al 3,2% en una mezcla 60/40 de clorobenceno/tetrahidropirano se revistió por giro sobre las capas de Ti sobre los portas de vidrio revestidos a 1000 rpm. Una cantidad de 1,0 g de nanopartículas de plata SILVERJET™ DGP 40LT-25C (43,25% en metanol, de Advanced Nano Products Co., Ltd., Corea) se añadió a 2 mililitros de metanol para obtener una suspensión diluida que contenía 16,8% de sólidos. La suspensión diluida se revistió por giro a 600 rpm sobre la capa de PIM de cada porta revestido. Un porta se secó a continuación al aire y se identificó como el indicador **A**. El otro porta se calentó a 150 °C durante 1 hora para sinterizar parcialmente las partículas de plata y se identificó como el indicador **B**. El indicador **B** mostró una reflectividad de aproximadamente 39% a 500 nm para una capa de referencia de aluminio de 100 nm de espesor.

Para evaluar las capacidades de ambos indicadores para competir con carbono microporoso por la adsorción de vapores orgánicos, la cara revestida de cada porta se colocó contra un trocito de la banda **94** cargada con carbono usada en el Ejemplo 2, con el reflector de nanopartículas permeable en contacto con la banda cargada de carbono. Los indicadores se observaron a través del sustrato de vidrio y la capa semirreflectante usando un espectrómetro y una sonda de reflexión de fibra óptica. Los indicadores se expusieron a una corriente de vapor de tolueno de 50 ppm que atravesaba la banda cargada con carbono. El máximo espectral del Indicador **A** se desplazó de 532 nm a 558 nm, y el mínimo espectral del Indicador **B** se desplazó de 609 nm a 629 nm, demostrando que, en cada caso, el indicador mantuvo la funcionalidad de sorción cuando se puso en competición termodinámica con carbono microporoso.

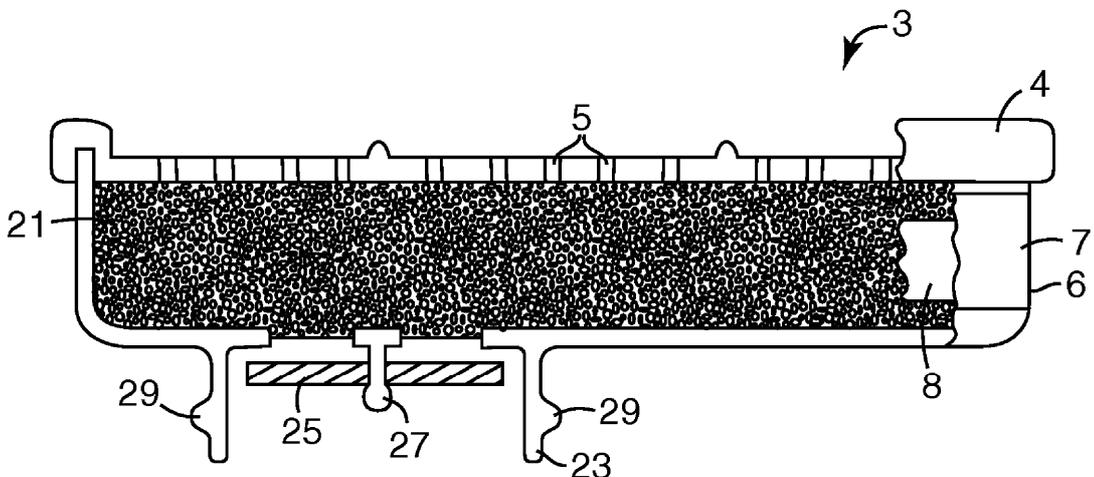
**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un dispositivo protector que comprende un cerramiento que incluye una entrada de gas, una salida de gas y un indicador multicapa en capa fina, en donde:
- A) el cerramiento contiene medio sorbente que puede sorber un vapor de interés que fluye desde la entrada hacia la salida;
- B) el indicador multicapa en capa fina comprende:
- 10           i) una capa porosa detectora cuyo espesor óptico cambia en la presencia del vapor, situada entre
- 15           ii) una capa semirreflectante que se puede ver desde el exterior del cerramiento y
- 20           iii) una capa reflectante permeable al vapor; y
- C) la capa reflectante está lo suficientemente cerca del medio de forma tal que en estado de equilibrio a la concentración de vapor aplicada entre al menos una parte del medio y el vapor, el vapor puede pasar del medio por la capa reflectante y hacia la capa de detección y cambiar el espesor óptico de la capa de detección lo suficiente para producir un cambio discernible visiblemente en el aspecto del indicador tal como se observa a través de la capa semireflectante.
- 25 2. Un dispositivo según la reivindicación 1, en donde la coloración de interferencia se crea o se destruye dentro del indicador cuando está en presencia del vapor.
- 30 3. Un dispositivo según la reivindicación 2, en donde el indicador proporciona un cambio colorimétrico en el aspecto sin necesitar una fuente de luz eléctrica, detector óptico o analizador espectral.
- 35 4. Un dispositivo según la reivindicación 1, en donde el indicador se ilumina usando una fuente de luz externa y se evalúa usando un fotodetector.
5. Un dispositivo según la reivindicación 1, en donde un frente de cambio de color avanza junto con el flujo de vapor a través del medio más allá del indicador.
- 40 6. Un proceso para fabricar un dispositivo de protección, comprendiendo dicho proceso:
- A) proporcionar un cerramiento que incluye:
- 45           i) un espacio para contener medio sorbente que sorba un vapor de interés fluyendo a través del cerramiento; y
- ii) un indicador multicapa en capa fina que comprende:
- a) una capa porosa detectora cuyo espesor óptico cambiará en la presencia del vapor, situada entre
- b) una capa semirreflectante que se puede ver desde el exterior del cerramiento y
- c) una capa reflectante permeable al vapor;
- 55           B) colocar el medio en el cerramiento en proximidad suficiente de la capa reflectante de tal forma que en saturación de al menos una parte del medio con el vapor, el vapor puede atravesar la capa reflectante hacia la capa de detección y cambiar el espesor óptico de la capa de detección lo suficiente para producir un cambio discernible visiblemente en el aspecto del indicador tal como se observa a través de la capa semireflectante. y
- 60           C) precintar el cerramiento.
7. Un proceso según la reivindicación 6, en donde el dispositivo comprende un cartucho del respirador purificador de aire.
- 65 8. Un proceso según la reivindicación 6, en donde el indicador es flexible y se puede doblar sin fracturarse.

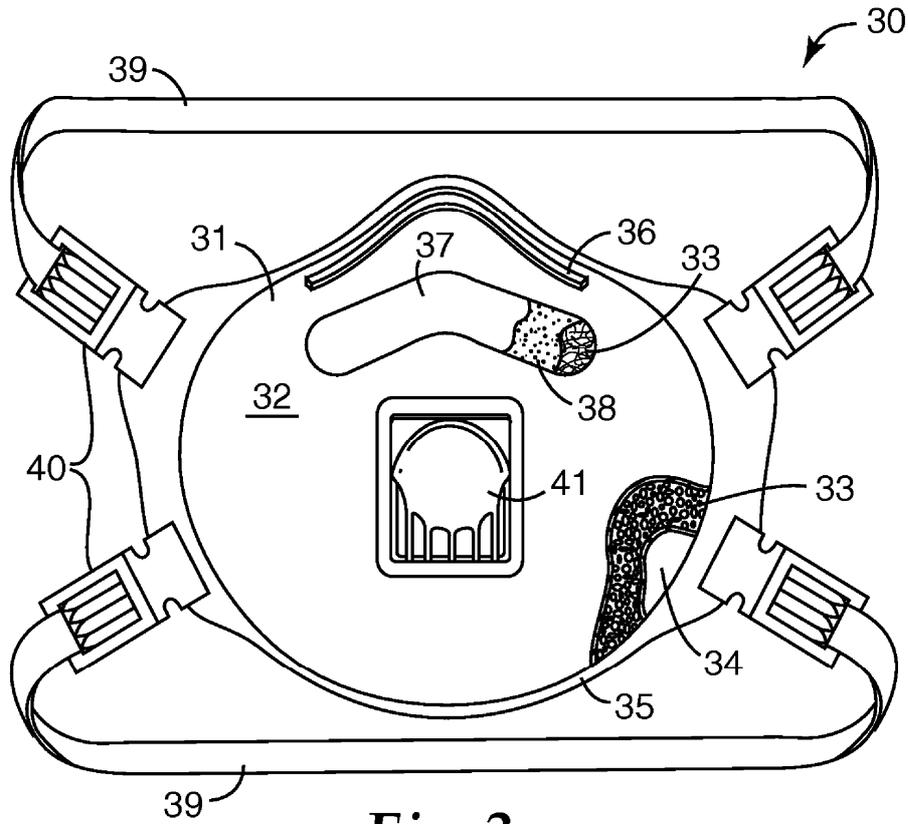
- 5
9. Un proceso según la reivindicación 6, en donde el cerramiento comprende una abertura de visualización transparente sobre el indicador.
  10. Un proceso según la reivindicación 6, en donde el medio comprende una sólido finamente dividido.
  11. Un dispositivo según la reivindicación 1 o un proceso según la reivindicación 6, en donde la capa reflectante contiene nanopartículas de metal.



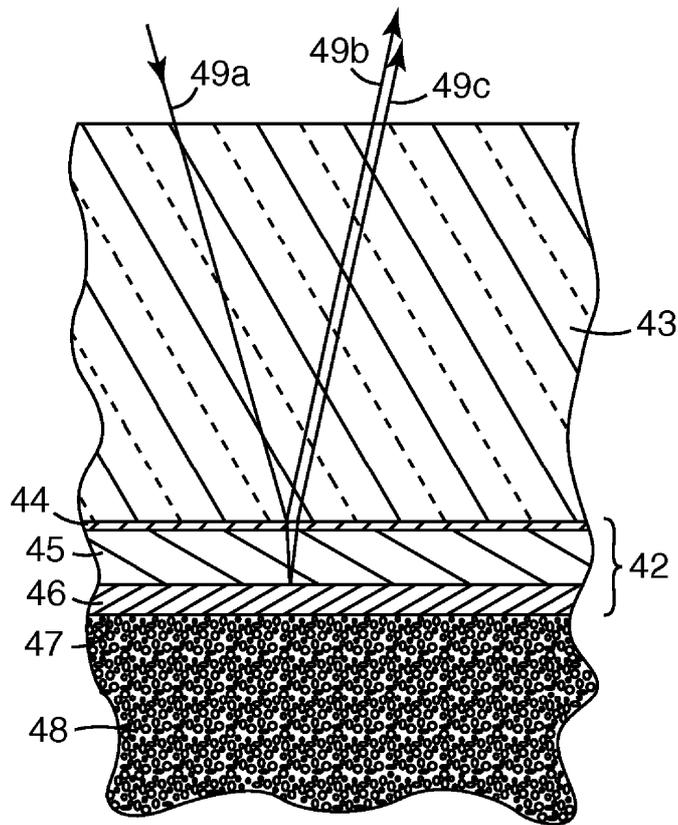
*Fig. 1*



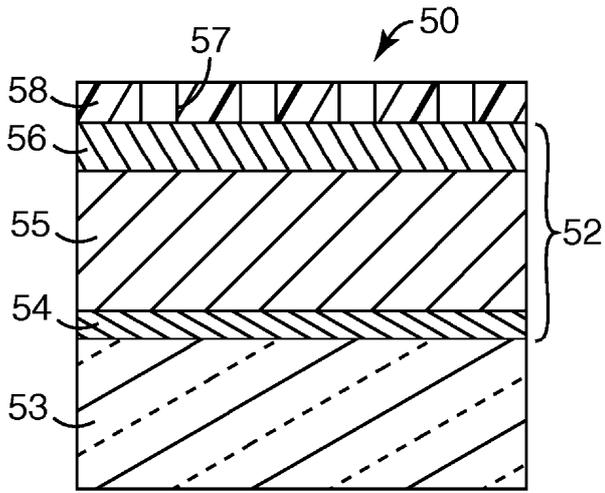
*Fig. 2*



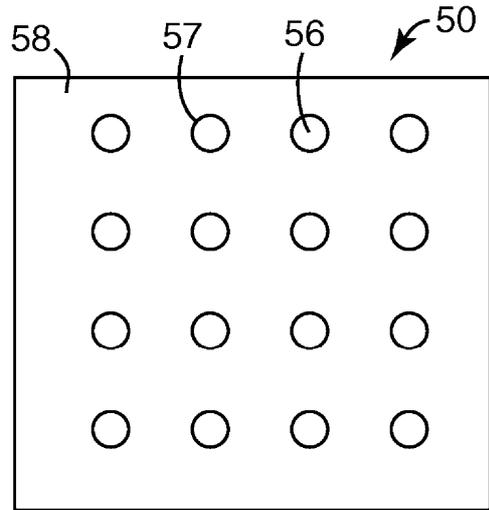
*Fig. 3*



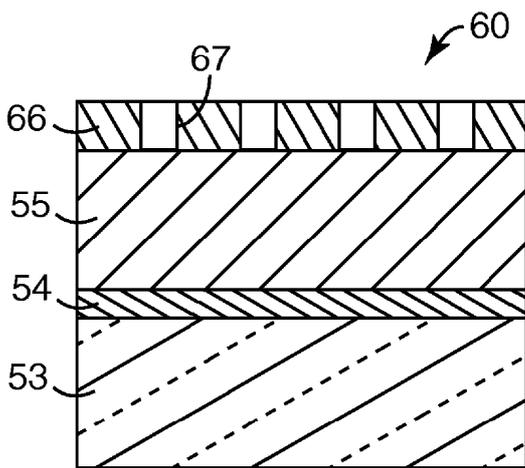
*Fig. 4*



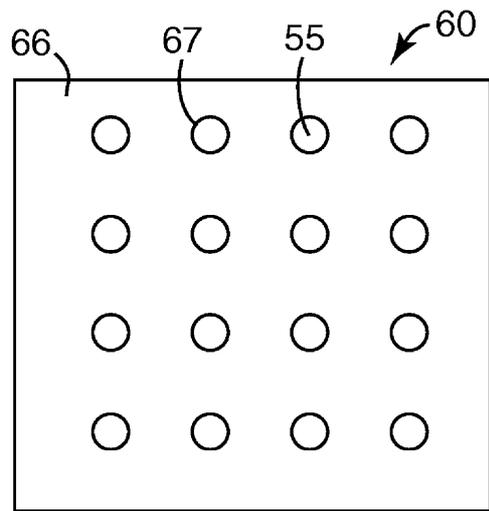
**Fig. 5a**



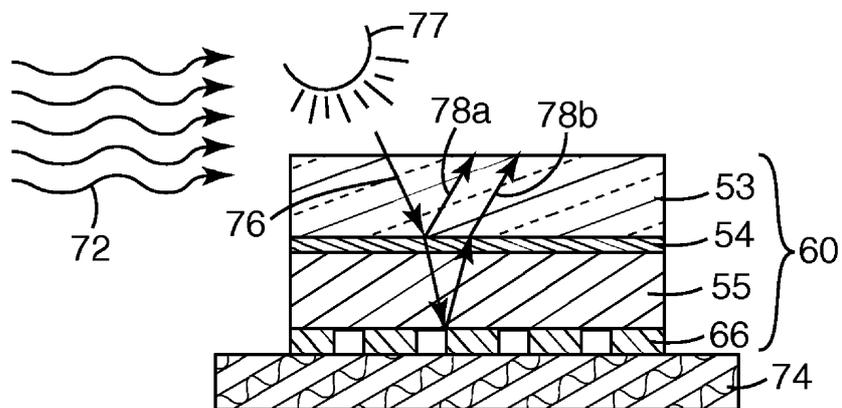
**Fig. 5b**



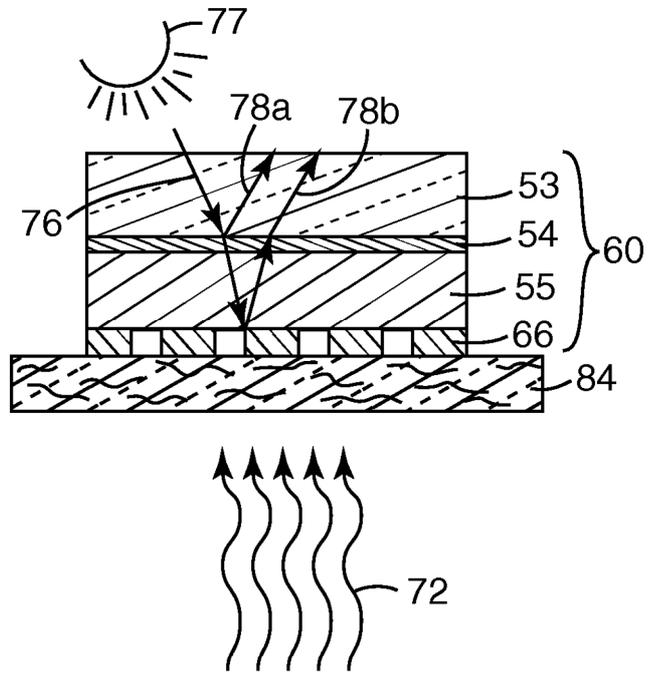
**Fig. 6a**



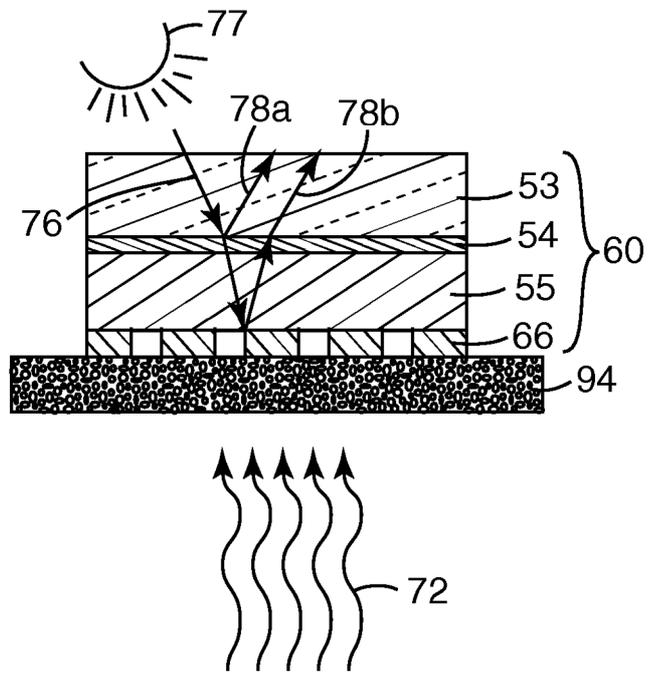
**Fig. 6b**



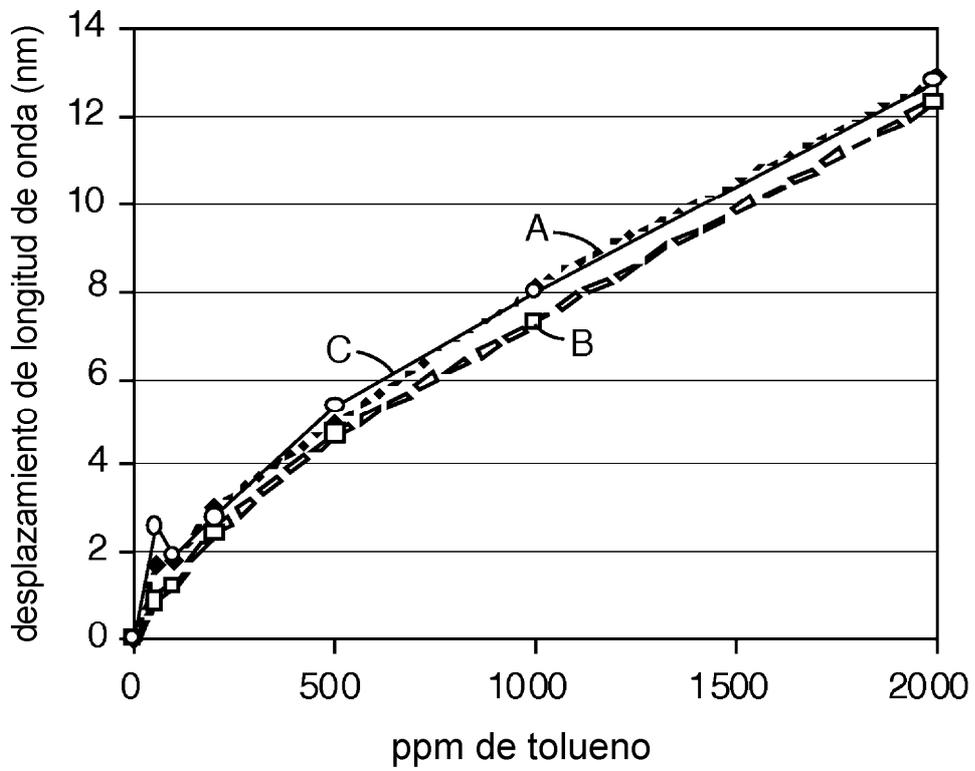
**Fig. 7**



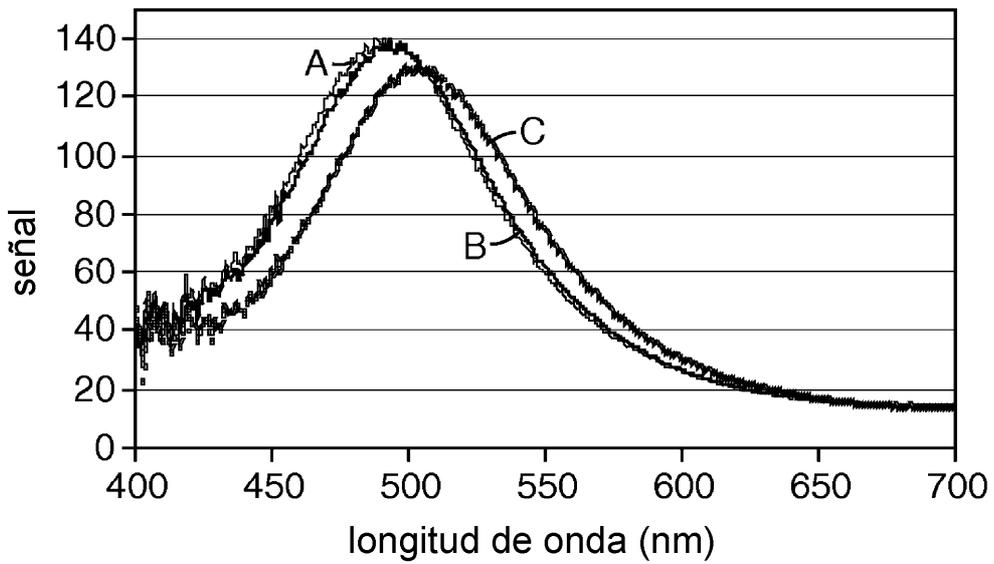
*Fig. 8*



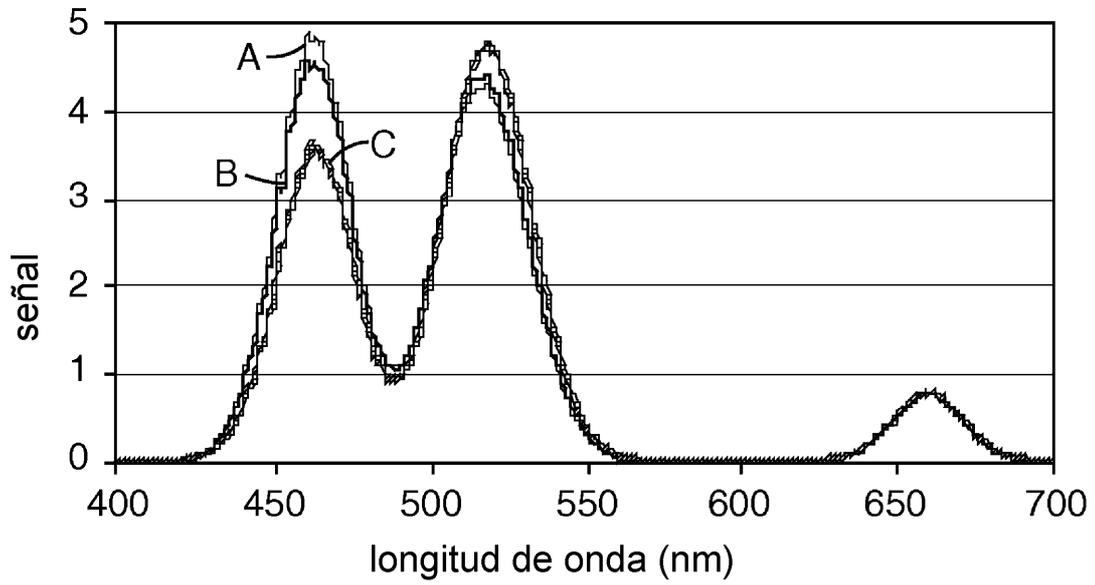
*Fig. 9*



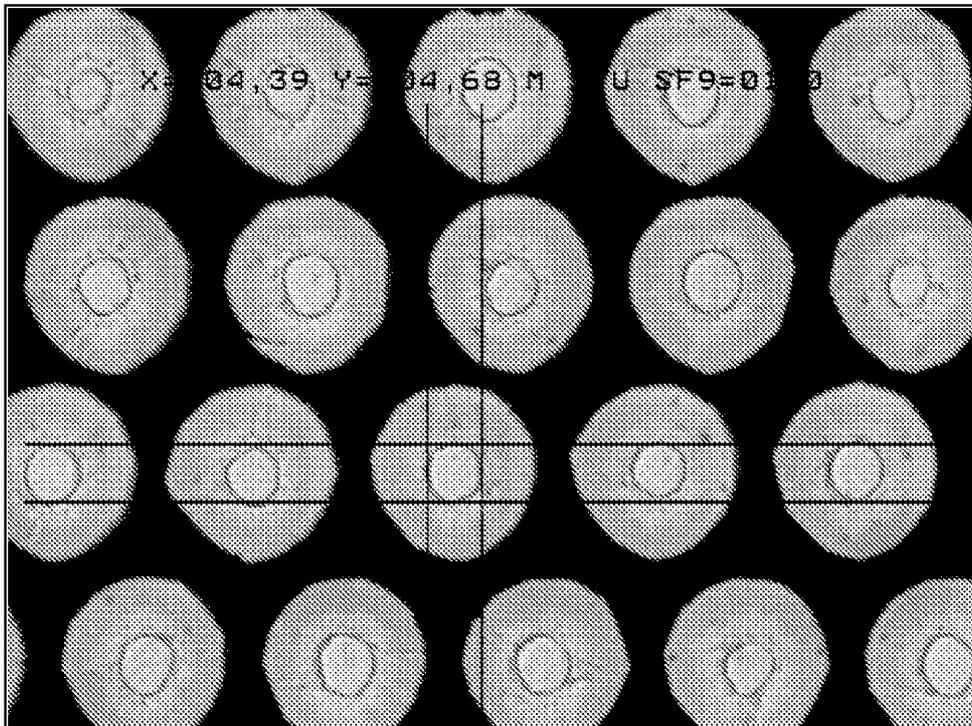
*Fig. 10*



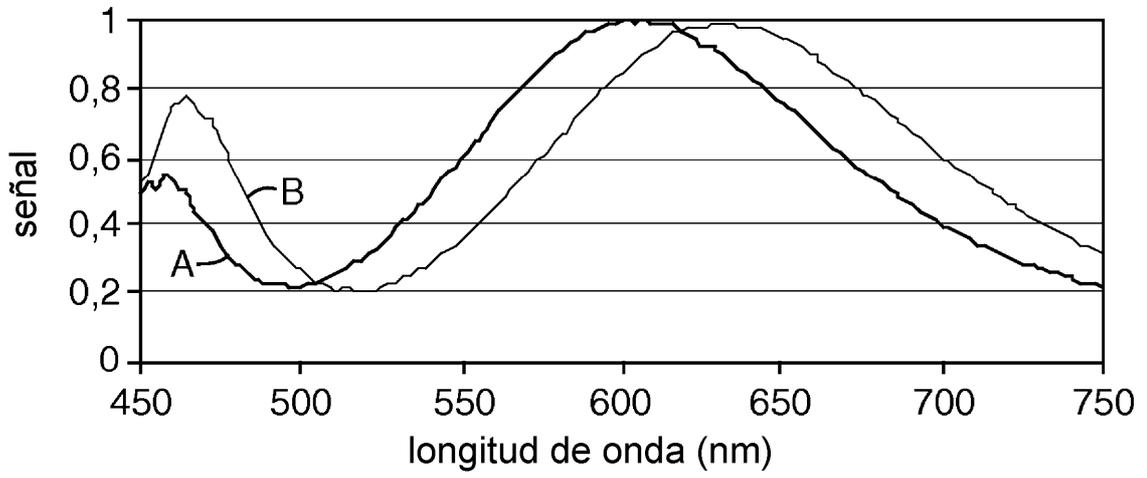
*Fig. 11*



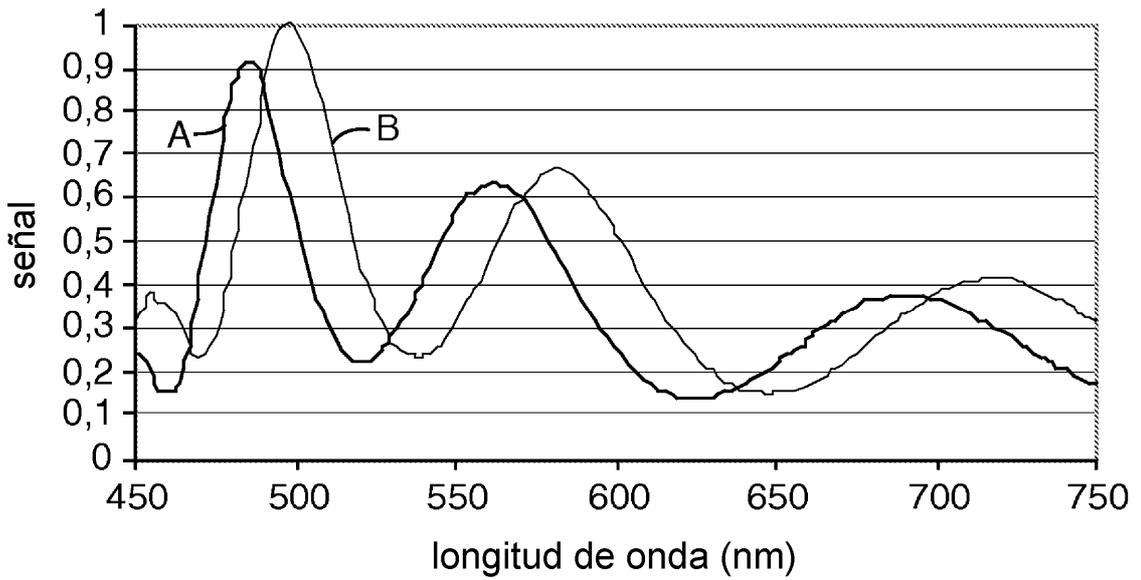
*Fig. 12*



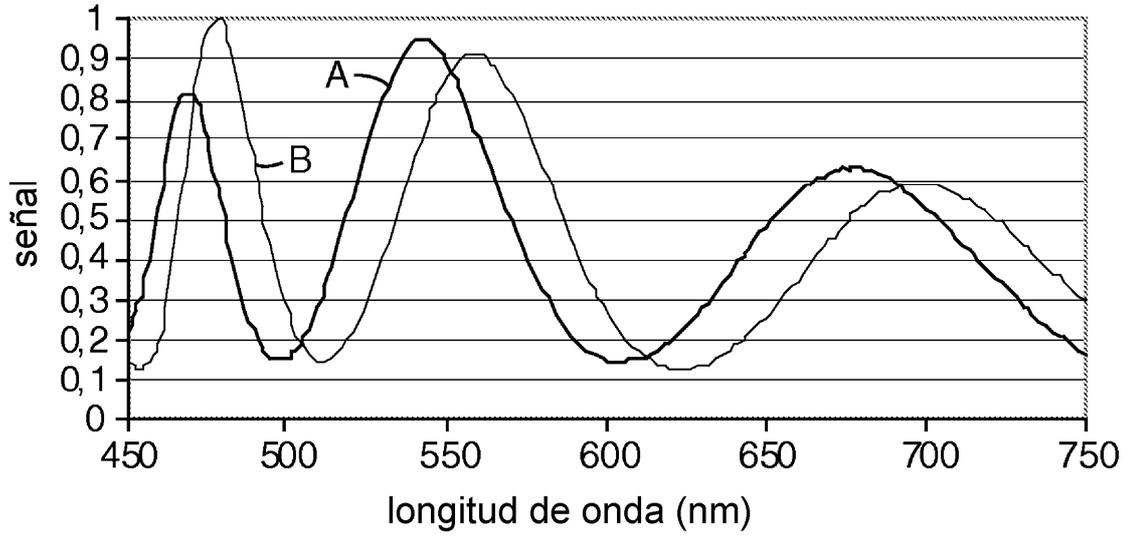
*Fig. 13*



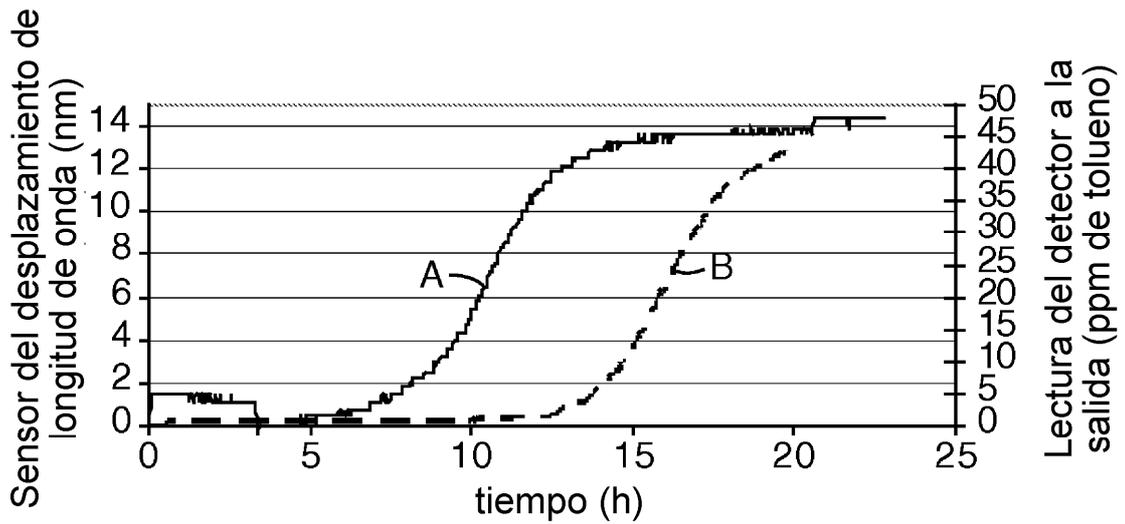
*Fig. 14*



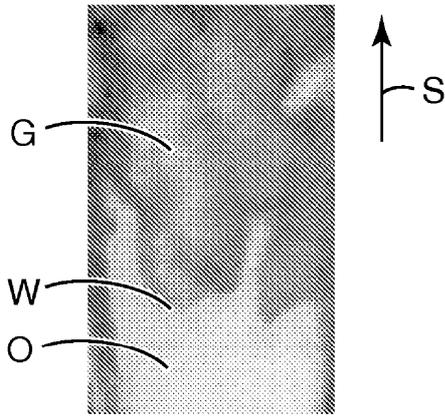
*Fig. 15*



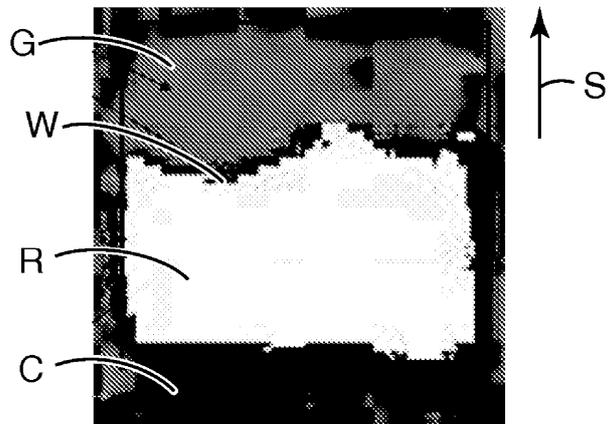
*Fig. 16*



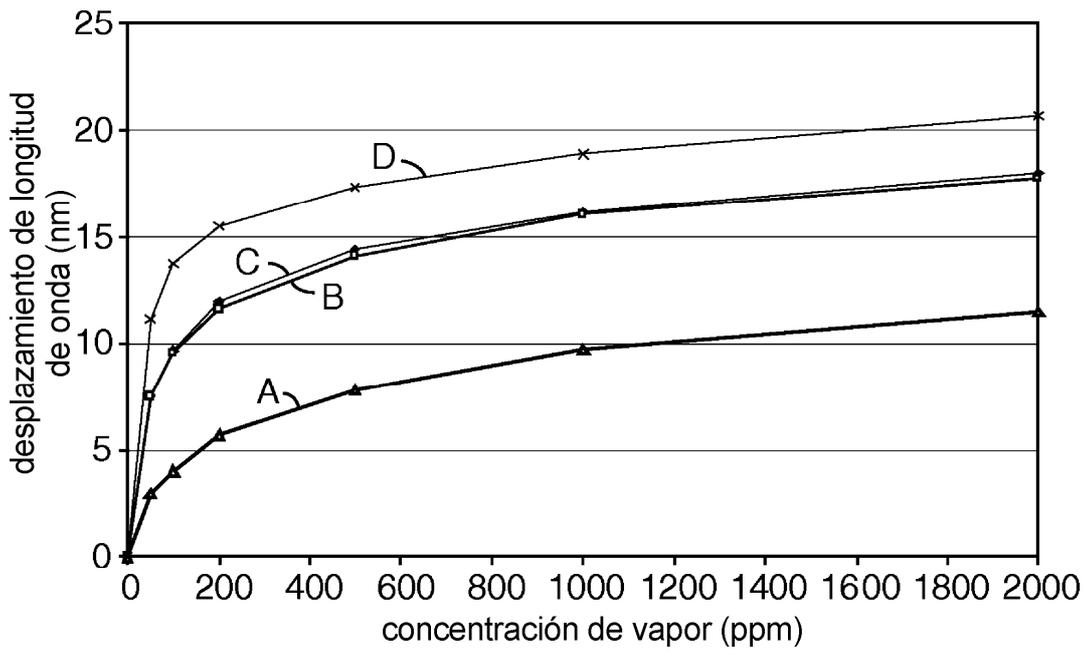
*Fig. 17*



*Fig. 18*



*Fig. 19*



*Fig. 20*