

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015 年 4 月 2 日 (02.04.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/043182 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 61/12 (2006.01) *C09K 9/02* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/076649
- (22) 国际申请日: 2014 年 4 月 30 日 (30.04.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310455207.3 2013 年 9 月 29 日 (29.09.2013) CN
- (71) 申请人: 京东方科技集团股份有限公司 (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区酒仙桥路 10 号, Beijing 100015 (CN)。
中国科学技术大学 (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) [CN/CN]; 中国安徽省合肥市金寨路 96 号, Anhui 230026 (CN)。
- (72) 发明人: 徐春叶 (XU, Chunye); 中国北京市北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。
陈晓明 (CHEN, Xiaoming); 中国北京市北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。
- (74) 代理人: 北京天昊联合知识产权代理有限公司 (TEE&HOWE INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 中国北京市东城区建国门内大街 28 号民生金融中心 D 座 10 层陈源, Beijing 100005 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA,

[见续页]

(54) Title: ELECTROCHROMIC MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND ASSEMBLY THEREOF

(54) 发明名称: 电致变色材料及其制备方法与组件

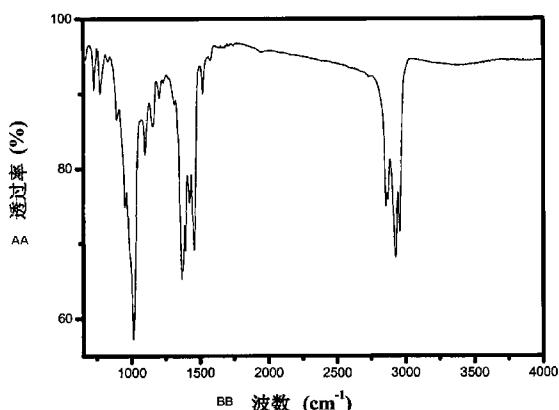
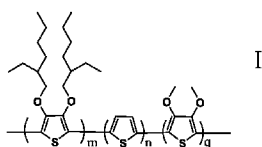


图 4 / Fig. 4

AA Transmittance (%) BB The number of waves (cm⁻¹)

(57) Abstract: The present invention relates to a thiophene type polymer electrochromic material. The material is a [3,4-di(2-ethyl-oxy)thiophene]-thiophene-[3,4-dimethoxy thiophene] copolymer represented by formula I, $0 < n \leq 0.5m$, $0 < q < m$. The color of a thin polymer film can be changed between red and transparency, the cycle life is more than 10000 times, the material has the characteristics: the driving voltage is low, the oxidation state is transparent, the transmittance is high, the response time is short, spraying operation can be implemented and the like, and the material can be used for devices such as an electrochromic window, an electrochromic display and the like and has broad application prospects.

(57) 摘要: 本发明涉及一种噻吩类聚合物电致变色材料, 其为如式 I 所示的[3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩]-噻吩-[3,4-二甲氧基噻吩]共聚物, 其中, $0 < n \leq 0.5m$, $0 < q < m$ 。所述共聚物薄膜颜色可以在红色和透明之间转变, 循环寿命大于 10000 次, 其具有驱动电压低、氧化态透明且透过率高、响应时间短、可喷涂操作等特点, 可用于电致变色窗、电致变色显示器等器件, 具有广阔的应用前景。





RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,

CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

电致变色材料及其制备方法与组件

技术领域

本发明涉及电致变色材料领域，特别涉及一种电致变色材料及其制备方法，以及包含该电致变色材料的组件。

背景技术

电致变色，即材料在交替的高低或正负外电场作用下通过注入或抽取电荷发生氧化还原反应，从而在低透过率的着色态和高透过率的消色态之间发生可逆变化的特殊现象，外观上表现为颜色及透明度的可逆变化，在电致变色窗、电致变色显示等领域有广阔的应用前景。电致变色材料分为无机电致变色材料和有机电致变色材料。无机电致变色材料的典型代表是三氧化钨 (WO_3)，目前，以 WO_3 为功能材料的电致变色器件已经产业化。而有机电致变色材料主要有聚噻吩类及其衍生物、紫罗精类、四硫富瓦烯、金属酞菁类化合物等。以紫罗精类为功能材料的电致变色材料已经得到实际应用。相对于以过渡金属氧化物为代表的无机电致变色材料，有机电致变色材料如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、紫罗精等具有色彩丰富、容易进行分子设计等优点，因而更加受到研究者的青睐。

由于聚合物主链的刚性使聚噻吩具有不溶的特性，这就为使用电致变色聚合物材料加工制作电致变色器件带来较大的困难。通常采用电化学聚合的办法使得到的聚合物直接沉积于电极表面形成聚合物薄膜。但现有的电化学聚合在制备大面积电致变色器件时难以胜任。有鉴于此，特提出本发明。

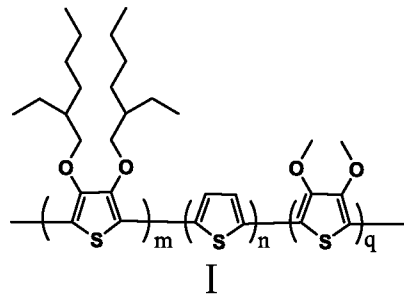
发明内容

本发明第一方面的目的在于提供一种新型的聚噻吩电致变色材料，所述材料的颜色可以在红色和透明之间转化，具有驱动电压低，氧化态透明

且透过率高、响应时间短、可喷涂操作等特点，可用于电致变色窗、变色显示器等器件。

为实现上述目的，本发明采用如下技术方案：

一种聚噻吩电致变色材料，其为如式 I 所示的[3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩]-噻吩-[3,4-二甲氧基噻吩]共聚物



其中， $0 < n \leq 0.5m$ ， $0 < q < m$ 。优选地， $0.4m < n \leq 0.5m$ ， $0.4m < q < 0.5m$ 。

更具体地，本发明所述聚合物数均分子量范围为 3.0×10^4 g/mol ~ 5.5×10^4 g/mol，进一步优选 3.6×10^4 g/mol- 4.5×10^4 g/mol。

本发明第二方面的目的在于提供一种上述聚合物的制备方法，所述制备方法简单易行且收率高，进一步提高了聚噻吩电致变色材料的可推广性。

为实现上述目的，本发明采用如下技术方案：

上述式 I 所示聚噻吩电致变色材料的制备方法，其包括：

步骤 1：将 3,4-二甲氧基噻吩与 2-乙基己醇在醚交换反应催化剂的催化作用下发生反应得到 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩；

步骤 2：使 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩、噻吩和 3,4-二甲氧基噻吩在氧化剂的作用下发生氧化聚合反应得到式 I 所示的[3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩]-噻吩-[3,4-二甲氧基噻吩]共聚物。

上述制备方法中，步骤 1 中的醚交换反应催化剂可以为对甲基苯磺酸、对氨基苯磺酸、苯磺酸或无水硫酸氢钠；优选地为对甲基苯磺酸。反应溶剂可以为有机溶剂，例如苯、甲苯或二甲苯；优选地为甲苯。

3,4-二甲氧基噻吩与 2-乙基己醇的投料摩尔比为 1:4~1:6，优选 3,4-二甲氧基噻吩与 2-乙基己醇的投料比为 1:5，催化剂与 3,4-二甲氧基噻吩的投料

摩尔比为 1:10~1:15。

步骤 1 的反应时间为 24~48 小时，反应温度为 110~130℃。优选地，反应时间为 32~40 小时，反应温度为 118~125℃。

具体地说，步骤 1 的实施过程可以为（例如）：将 3,4-二甲氧基噻吩、2-乙基己醇、对甲基苯磺酸（pTSA）和甲苯加入上方连接索氏提取器的烧瓶中，3,4-二甲氧基噻吩与 2-乙基己醇的投料摩尔比为 1:4~1:6，催化剂与 3,4-二甲氧基噻吩的投料摩尔比为 1:10~1:15，将混合物加热至 110~130℃并回流 24~48 小时，然后冷却至室温，水洗若干次，无水硫酸钠干燥，旋转蒸发除去溶剂，粗产物经柱层析得到油状液体，即为 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩。

上述制备方法中，步骤 2 中的氧化剂可以为三价铁氧化剂，例如 $(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3)$ 、 FeCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ；优选地为无水三氯化铁。反应溶剂选自乙酸乙酯、氯仿或硝基甲烷。

步骤 2 中 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩、噻吩和 3,4-二甲氧基噻吩的摩尔用量分别以 m 、 n 和 q 计，其具有如下配比关系： $0 < n \leq 0.5m$ ， $0 < q < m$ ；氧化剂无水三氯化铁的用量为 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩、噻吩和 3,4-二甲氧基噻吩三种单体物质的量之和的 5~6 倍。

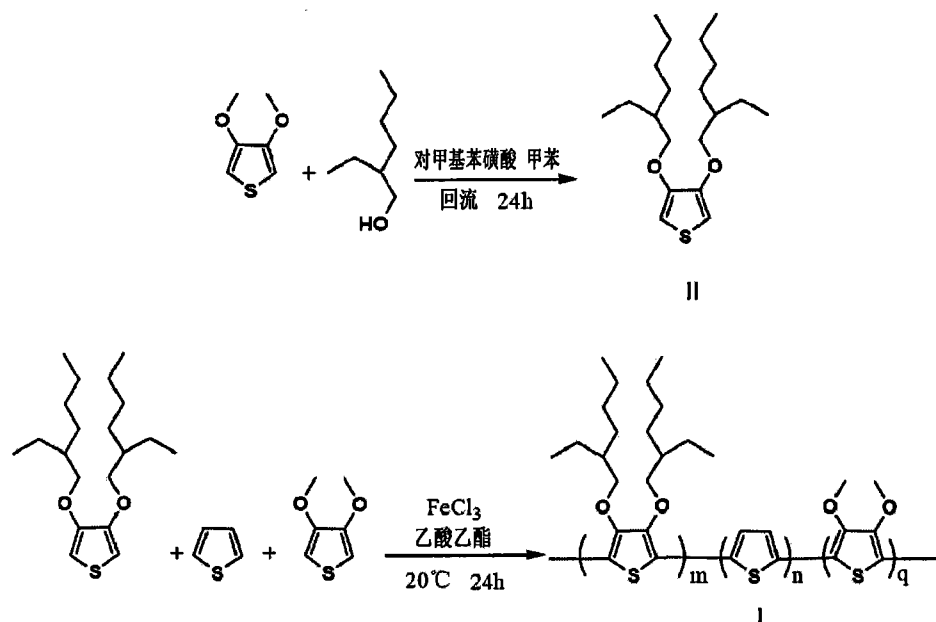
步骤 2 的反应时间为 24~72 小时，反应温度为 10~35℃。优选地，反应时间为 48~72 小时，反应温度为 20~25℃。

具体地说，步骤 2 的实施过程可以为（例如）：将无水 FeCl_3 溶解于 30mL 乙酸乙酯，加入烧瓶搅拌，将 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩、噻吩、3,4-二甲氧基噻吩合并溶解于乙酸乙酯并经恒压滴液漏斗缓慢滴入烧瓶。以 m 、 n 和 q 计，3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩、噻吩和 3,4-二甲氧基噻吩的摩尔用量配比范围为 $0 < n \leq 0.5m$ ， $0 < q < m$ 。氧化剂无水三氯化铁用量为三种噻吩类单体物质的量之和的 5~6 倍，滴加完毕后在 10~35℃搅拌 24~72 小时，将反应混合物滴入甲醇中沉淀，抽滤，用甲醇洗涤至滤液无色；收集滤饼溶于氯仿，搅拌，加入水合肼，溶液转变为深红色。旋干过量溶剂，剩余溶液滴

入甲醇沉淀，抽滤，滤饼溶于氯仿，滤去不溶物，剩余溶液滴入甲醇沉淀，抽滤，收集滤饼真空干燥得红色产物。

本领域技术人员可以根据各共聚单体的用量比来得到具有不同 m 、 n 和 q 的取值范围，本发明对此不再一一限定。

更优选地，本发明所述制备方法的具体合成路线如下：



本发明第三方面的目的在于提供所述聚噻吩电致变色材料在用于制造电致变色装置中的应用。其中，所述的电致变色装置包括但不限于智能窗、显示器等。

此外，本发明进一步提供包括上述聚噻吩电致变色材料（即[3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩]-噻吩-[3,4-二甲氧基噻吩]共聚物）的组件。

本发明所述的组件优选为电致变色薄膜，该电致变色薄膜具有颜色可以在红色和透明之间转化，驱动电压低，氧化态透明且透过率高、响应时间短、可喷涂操作的优点。该聚合物薄膜的氧化还原电位分别为 0.7V 和 0.4V；着色态最大吸收波长为 530nm，透过率 5.68%，透过率差 46.8%；消色态最大透过率为 61.8%；着色和褪色时间分别为 1.5 s 和 1.3 s。

本发明所述电致变色薄膜可以采用现有技术公开的任一种成膜方法制备得到，本发明优选的成膜方法如下：

配制所述聚合物的二氯甲烷溶液，使用喷涂装置（包括但不限于连接有空气压缩机的美工喷笔）喷涂聚合物溶液于氧化铟锡（ITO）玻璃或掺杂氟的 SnO_2 （FTO）玻璃的表面形成电致变色薄膜。其中，所述二氯甲烷溶液中聚合物的浓度为 2~5 mg/mL。

采用上述技术方案，本发明提供了一种新型电致变色聚合物材料及其制备方法。该聚合物材料可以溶液形式喷涂在 ITO 玻璃或 FTO 玻璃表面成膜；而且，在实际应用中发现该聚合物材料具有驱动电压低，响应时间较短，着色态和消色态的透过率差较大，循环寿命大于 10000 次等特点，非常适合应用于智能窗、电致变色显示器等器件。

附图说明

图 1 为化合物 II 的核磁氢谱图；

图 2 为化合物 II 的核磁碳谱图；

图 3 为根据本发明示例性共聚物的核磁氢谱图；

图 4 为根据本发明示例性共聚物的傅里叶变换红外谱图；

图 5 为根据本发明示例性共聚物所形成薄膜的循环伏安曲线图；

图 6 为根据本发明示例性共聚物所形成薄膜着色态和消色态的透过率示意图；

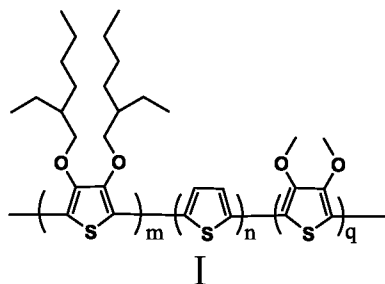
图 7 为根据本发明示例性共聚物所形成薄膜着色态和消色态的透过率差示意图；

图 8 为根据本发明示例性共聚物所形成薄膜的多电位间跃曲线图；

图 9、图 10 分别为根据本发明示例性共聚物所形成薄膜在消色和着色过程的即时电量曲线图。

具体实施方式

本发明提供一种聚噻吩电致变色材料，其为如式 I 所示的[3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩]-噻吩-[3,4-二甲氧基噻吩]共聚物



其中, $0 < n \leq 0.5m$, $0 < q < m$ 。优选地 $0.4m < n \leq 0.5m$, $0.4m < q < 0.5m$ 。

更具体地, 本发明所述聚合物的数均分子量范围为 3.0×10^4 g/mol ~ 5.5×10^4 g/mol, 进一步优选 3.6×10^4 g/mol- 4.5×10^4 g/mol。

m 、 n 、 q 在该比例范围内 (优选在所限定的数均分子量范围内), 能够确保所得聚合物具有驱动电压低, 氧化态透明且透过率高、响应时间短、可喷涂操作等优异性能。

本发明还提供了所述聚噻吩电致变色材料的制备方法, 其包括:

步骤 1: 将 3,4-二甲氧基噻吩与 2-乙基己醇在醚交换反应催化剂的催化作用下发生反应得到 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩;

步骤 2: 使 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩、噻吩和 3,4-二甲氧基噻吩在氧化剂的作用下发生氧化聚合反应得到式 I 所示的[3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩]-噻吩-[3,4-二甲氧基噻吩]共聚物。

优选地, 在上述制备方法的步骤 1 中醚交换反应催化剂为对甲基苯磺酸, 反应溶剂为甲苯。这种特定催化剂和溶剂的选择能够有效地催化醚交换反应。

步骤 1 中 3,4-二甲氧基噻吩与 2-乙基己醇的投料摩尔比为 1:4~1:6, 优选 3,4-二甲氧基噻吩与 2-乙基己醇的投料摩尔比为 1:5, 催化剂与 3,4-二甲氧基噻吩的投料摩尔比为 1:10~1:15。上述用量比是发明人在大量实验研究的基础上得到的, 在保证合成产率的情况下, 使物料的用量比尽可能得到优化控制。

步骤 1 中反应时间为 24~48 小时, 反应温度为 110~130℃。优选地, 反应时间为 32~40 小时, 反应温度为 118~125℃。该反应条件能够保证醚交换反应进行至较完全的程度。

具体地说，步骤 1 为：将 3,4-二甲氧基噻吩、2-乙基己醇、对甲基苯磺酸和甲苯加入上方连接索氏提取器的烧瓶中，3,4-二甲氧基噻吩与 2-乙基己醇的投料摩尔比为 1:4~1:6，催化剂与 3,4-二甲氧基噻吩的投料摩尔比为 1:10~1:15，将混合物加热至 110~130℃并保持回流 24~48 小时，然后冷却至室温，水洗若干次，无水硫酸钠干燥，旋转蒸发除去溶剂，粗产物经柱层析得到油状液体，即 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩。

优选地，步骤 2 中氧化剂为无水三氯化铁，反应溶剂选自乙酸乙酯、氯仿或硝基甲烷。无水三氯化铁具有氧化性，在上述特定反应溶剂中能够更好地促成单体的化学氧化聚合以及单体间的共聚。

步骤 2 中 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩、噻吩和 3,4-二甲氧基噻吩的摩尔用量分别以 m 、 n 和 q 计，具有如下配比关系： $0 < n \leq 0.5m$ ， $0 < q < m$ ，优选 $0.4m < q < 0.5m$ 。氧化剂无水三氯化铁用量为三种噻吩类单体物质的量之和的 5~6 倍。上述单体用量的摩尔配比能够确保所得聚合物具有驱动电压低，氧化态透明且透过率高、响应时间短、可喷涂操作等优越性能。

步骤 2 中反应时间为 24~72 小时，反应温度为 10~35℃。优选地，反应时间为 48~72 小时，反应温度为 20~25℃。该反应条件温和，能够保证聚合反应进行至较完全的程度。

具体地说，步骤 2 为：将无水 FeCl_3 溶解于 30mL 乙酸乙酯，加入烧瓶搅拌，将 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩、噻吩、3,4-二甲氧基噻吩合并溶解于乙酸乙酯并经恒压滴液漏斗缓慢滴入烧瓶。以 m 、 n 和 q 计，3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩、噻吩和 3,4-二甲氧基噻吩的摩尔用量配比范围为 $0 < n \leq 0.5m$ ， $0 < q < m$ 。氧化剂无水三氯化铁用量为三种噻吩类单体物质的量之和的 5~6 倍，滴加完毕后在 10~35℃搅拌 24~72 小时，将反应混合物滴入甲醇中沉淀，抽滤，用甲醇洗涤至滤液无色；收集滤饼溶于氯仿，搅拌，加入水合肼，溶液转变为深红色。旋干过量溶剂，剩余溶液滴入甲醇沉淀，抽滤，滤饼溶于氯仿，滤去不溶物，剩余溶液滴入甲醇沉淀，抽滤，收集滤饼真空干燥得红色产物，即为目标共聚物。

本发明所述含有上述聚噻吩电致变色材料（即[3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩]-噻吩-[3,4-二甲氧基噻吩]共聚物）的组件优选为电致变色薄膜，所述的电致变色薄膜可采用现有技术公开的常用技术手段制备而成，优选采用喷涂法。所述电致变色薄膜的颜色可以在红色和透明之间转化，并具有驱动电压低，氧化态透明且透过率高、响应时间短、可喷涂操作的优点。其氧化还原电位分别为 0.7 V 和 0.4 V；着色态最大吸收波长为 530nm，透过率为 5.68%，透过率差达 46.8%；消色态的最大透过率为 61.8%；着色和褪色时间分别为 1.5 s 和 1.3 s。

以下以具体实施例的形式对本发明的技术方案作进一步详细介绍：

实施例 1 聚噻吩电致变色材料

按照上述合成路线制备如式 I 所示的聚噻吩电致变色材料，其为 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩、噻吩与 3,4-二甲氧基噻吩的三元共聚物，其中， $n=0.5m$ ， $q=0.5m$ 。具体方法如下：

(1) 将 3,4-二甲氧基噻吩 (5g, 35mmol)、2-乙基己醇 (18.23g, 140mmol)、对甲基苯磺酸 (0.65g, 3.5mmol) 和 350ml 甲苯加入上方连接索氏提取器的烧瓶中，将混合物加热至 120℃并保持回流 48h，然后冷却至室温，水洗若干次，无水硫酸钠干燥，旋转蒸发除去溶剂，粗产物经柱层析得到油状液体，即 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩（化合物 II），产率 65%；

(2) 将无水 FeCl_3 (11.44g, 70.56mmol) 溶解于 25mL 乙酸乙酯，加入烧瓶搅拌，将 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩 (2g, 5.88mmol)、噻吩 (0.247g, 2.94mmol)、3,4-二甲氧基噻吩 (0.424g, 2.94mmol) 合并溶解于乙酸乙酯并经恒压滴液漏斗缓慢滴入烧瓶。滴加完毕后在 25℃下搅拌 48h，将反应混合物滴入甲醇中沉淀，抽滤，用甲醇洗涤至滤液无色；收集滤饼溶于氯仿，搅拌，加入 2mL 水合肼，溶液转变为深红色。旋干除去过量溶剂，剩余溶液滴入甲醇沉淀，抽滤，滤饼溶于氯仿，滤去不溶物，剩余溶液滴入甲醇沉淀，抽滤，收集滤饼真空干燥得红色产物（共聚物 I），产率 35%。

其中，化合物 II 的核磁氢谱图见图 1，图中纵坐标代表峰强度，横坐

标代表化学位移。 $\delta = 6.16$ 的峰对应噻吩环 2-、5-位氢原子， $\delta = 3.85$, 3.84, 1.75, 1.32, 0.90 的峰对应 2-乙基己基氢原子。化合物 II 的核磁碳谱图见图 2，图中纵坐标代表峰强度，横坐标代表化学位移。 $\delta = 148$ 的峰对应噻吩环 3-、4-位碳原子， $\delta = 97$ 的峰对应噻吩环 2-、5-位碳原子， $\delta = 11$, 14, 23, 24, 29, 31, 39, 73 的峰对应 2-乙基己基碳原子。图 1 和图 2 说明了化合物 II 结构的正确性。

上述所得式 I 所示的共聚物的核磁氢谱见图 3，图 3 中纵坐标代表峰强度，横坐标代表化学位移，其中 δ_{H} (400 MHz, CDCl_3): 7.00 (br, 1H)、3.90 (br, 5H)、3.00-0.50 (br, 35H)，三峰积分面积比为 1:5:35。按照投料比[3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩]: 噻吩 : [3,4-二甲氧基噻吩] = 1 : 0.5 : 0.5，三峰理论积分面积比应为 1:5:32。图 3 说明了所得共聚物结构的正确性。

所得共聚物的傅里叶变换红外谱图见图 4，图 4 中纵坐标为透过率，横坐标为波数。其中， 664 cm^{-1} 峰为噻吩 C-S 伸缩振动吸收， 727 、 772 cm^{-1} 峰为噻吩=C-H 面外弯曲振动吸收， 1014 cm^{-1} 峰为 C-C 伸缩振动吸收， 1366 cm^{-1} 峰为 C-O 伸缩振动吸收， 1456 cm^{-1} 峰为噻吩 C=C 骨架振动和- CH_2 -对称弯曲振动吸收， 1519 cm^{-1} 峰为噻吩 C=C 骨架振动吸收， 2858 、 2926 cm^{-1} 峰为烷基链 C-H 伸缩振动吸收， 2956 cm^{-1} 峰为噻吩环 C-H 伸缩振动吸收。图 4 说明终产物的结构没有设计之外的官能团。

本实施例所得共聚物的数均分子量为 $4.3 \times 10^4\text{ g/mol}$ 。所得共聚物的分子量通过凝胶渗透色谱法 (Gel Permeation Chromatography, 简称 GPC) 测定，使用的仪器是安捷伦 (Agilent) LC1200 液相色谱仪。具体测试条件为：使用高效液相色谱级四氢呋喃作为流动相，流速 1.0 mL/min ，样品浓度为 1 g/L ，注射体积为 20 微升，校正曲线由单分散聚苯乙烯生成 (下同)。

实施例 2 聚噻吩电致变色材料

与实施例 1 相比，区别仅在于：将上述制备共聚物过程中原料单体的摩尔用量配比改为 $n=0.4m$, $q=0.6m$, 或 $n=0.5m$, $q=0.8m$, 或 $n=0.3m$, $q=0.6m$,

或 $n=0.5m$, $q=0.45m$ 。所得共聚物的数均分子量依次为 3.6×10^4 g/mol, 5.2×10^4 g/mol, 4.1×10^4 g/mol, 4.5×10^4 g/mol。

实施例 3 聚噻吩电致变色材料

本实施例所述制备方法的具体合成步骤如下：

(1) 将 3,4-二甲氧基噻吩 (5g, 35mmol)、2-乙基己醇 (18.23g, 140mmol)、对甲基苯磺酸 (0.65g, 3.5mmol) 和 300mL 甲苯加入上方连接索氏提取器的烧瓶中, 将混合物加热至 120°C 并保持回流 24h, 然后冷却至室温, 水洗若干次, 无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发除去溶剂, 粗产物经柱层析得到油状液体, 得 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩 (化合物 II), 产率 60%;

(2) 将无水 FeCl_3 (11.44g, 70.56mmol) 溶解于 30mL 氯仿, 加入烧瓶搅拌, 将 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩 (2g, 5.88mmol)、噻吩 (0.247g, 2.94mmol)、3,4-二甲氧基噻吩 (0.424g, 2.94mmol) 合并溶解于氯仿并经恒压滴液漏斗缓慢滴入烧瓶。滴加完毕后在 20°C 下搅拌 24h, 将反应混合物滴入甲醇中沉淀, 抽滤, 用甲醇洗涤至滤液无色; 收集滤饼溶于氯仿, 搅拌, 加入 2~4mL 水合肼, 溶液转变为深红色。旋干除去过量溶剂, 剩余溶液滴入甲醇沉淀, 抽滤, 滤饼溶于氯仿, 滤去不溶物, 剩余溶液滴入甲醇沉淀, 抽滤, 收集滤饼真空干燥得红色产物 (共聚物 I), 产率 20%。

本实施例所得共聚物的数均分子量为 4.1×10^4 g/mol。

实施例 4 聚噻吩电致变色材料

本实施例所述制备方法的具体合成步骤如下：

(1) 将 3,4-二甲氧基噻吩 (5g, 35mmol)、2-乙基己醇 (18.23g, 140mmol)、对甲基苯磺酸 (0.65g, 3.5mmol) 和 250mL 甲苯加入上方连接索氏提取器的烧瓶中, 将混合物加热至 125°C 并保持回流 48h, 然后冷却至室温, 水洗若干次, 无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发除去溶剂, 粗产物经柱层析得到油状液体, 得 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩 (化合物 II), 产率 70%;

(2) 将无水 FeCl_3 (11.44g, 70.56mmol) 溶解于 20mL 乙酸乙酯, 加入烧瓶搅拌, 将 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩 (2g, 5.88mmol)、噻吩 (0.247g, 2.94mmol)、3,4-二甲氧基噻吩 (0.424g, 2.94mmol) 合并溶解于乙酸乙酯并经恒压滴液漏斗缓慢滴入烧瓶。滴加完毕后在 20℃ 下搅拌 48h, 将反应混合物滴入甲醇中沉淀, 抽滤, 用甲醇洗涤至滤液无色; 收集滤饼溶于氯仿, 搅拌, 加入 4mL 水合肼, 溶液转变为深红色。旋干除去过量溶剂, 剩余溶液滴入甲醇沉淀, 抽滤, 滤饼溶于氯仿, 滤去不溶物, 剩余溶液滴入甲醇沉淀, 抽滤, 收集滤饼真空干燥得红色产物 (共聚物 I), 产率 30%。

本实施例所得共聚物的数均分子量为 4.5×10^4 g/mol。

实施例 5 聚噻吩电致变色材料

本实施例所述制备方法的具体合成步骤如下:

(1) 将 3,4-二甲氧基噻吩 (5g, 35mmol)、2-乙基己醇 (18.23g, 140mmol)、对甲基苯磺酸 (0.65g, 3.5mmol) 和 350ml 甲苯加入上方连接索氏提取器的烧瓶中, 将混合物加热至 115℃ 并保持回流 48h, 然后冷却至室温, 水洗若干次, 无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发除去溶剂, 粗产物经柱层析得到油状液体, 得 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩 (化合物 II), 产率 75%;

(2) 将无水 FeCl_3 (11.44g, 70.56mmol) 溶解于 25mL 硝基甲烷, 加入烧瓶搅拌, 将 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩 (2g, 5.88mmol)、噻吩 (0.247g, 2.94mmol)、3,4-二甲氧基噻吩 (0.424g, 2.94mmol) 合并溶解于硝基甲烷并经恒压滴液漏斗缓慢滴入烧瓶。滴加完毕后在 15℃ 下搅拌 48h, 将反应混合物滴入甲醇中沉淀, 抽滤, 用甲醇洗涤至滤液无色; 收集滤饼溶于氯仿, 搅拌, 加入 2mL 水合肼, 溶液转变为深红色。旋干除去过量溶剂, 剩余溶液滴入甲醇沉淀, 抽滤, 滤饼溶于氯仿, 滤去不溶物, 剩余溶液滴入甲醇沉淀, 抽滤, 收集滤饼真空干燥得红色产物 (共聚物 I), 产率 25%。

本实施例所得共聚物的数均分子量为 4.7×10^4 g/mol。

实施例 6 聚噻吩电致变色材料

本实施例所述制备方法的具体合成步骤如下：

(1) 将 3,4-二甲氧基噻吩 (5g, 35mmol)、2-乙基己醇 (18.23g, 140mmol)、对甲基苯磺酸 (0.65g, 3.5mmol) 和 300ml 甲苯加入上方连接索氏提取器的烧瓶中，将混合物加热至 120℃ 并保持回流 48h，然后冷却至室温，水洗若干次，无水硫酸钠干燥，旋转蒸发除去溶剂，粗产物经柱层析得到油状液体，得 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩 (化合物 II)，产率 65%；

(2) 将无水 FeCl_3 (11.44g, 70.56mmol) 溶解于 35mL 乙酸乙酯，加入烧瓶搅拌，将 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩 (2g, 5.88mmol)、噻吩 (0.247g, 2.94mmol)、3,4-二甲氧基噻吩 (0.424g, 2.94mmol) 合并溶解于乙酸乙酯并经恒压滴液漏斗缓慢滴入烧瓶。滴加完毕后在 20℃ 下搅拌 72h，将反应混合物滴入甲醇中沉淀，抽滤，用甲醇洗涤至滤液无色；收集滤饼溶于氯仿，搅拌，加入 4mL 水合肼，溶液转变为深红色。旋干除去过量溶剂，剩余溶液滴入甲醇沉淀，抽滤，滤饼溶于氯仿，滤去不溶物，剩余溶液滴入甲醇沉淀，抽滤，收集滤饼真空干燥得红色产物 (共聚物 I)，产率 35%。

本实施例所得共聚物的数均分子量为 4.3×10^4 g/mol。

实施例 7 聚噻吩电致变色材料

本实施例所述制备方法的具体合成步骤如下：

(1) 将 3,4-二甲氧基噻吩 (5g, 35mmol)、2-乙基己醇 (18.23g, 140mmol)、对甲基苯磺酸 (0.65g, 3.5mmol) 和 250ml 甲苯加入上方连接索氏提取器的烧瓶中，将混合物加热至 120℃ 并保持回流 48h，然后冷却至室温，水洗若干次，无水硫酸钠干燥，旋转蒸发除去溶剂，粗产物经柱层析得到油状液体，得 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩 (化合物 II)，产率 60%；

(2) 将无水 FeCl_3 (11.44g, 70.56mmol) 溶解于 20mL 乙酸乙酯，加入烧瓶搅拌，将 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩 (2g, 5.88mmol)、噻吩 (0.247g, 2.94mmol)、3,4-二甲氧基噻吩 (0.424g, 2.94mmol) 合并溶解于乙酸乙酯

并经恒压滴液漏斗缓慢滴入烧瓶。滴加完毕后在 30℃下搅拌 48h，将反应混合物滴入甲醇中沉淀，抽滤，用甲醇洗涤至滤液无色；收集滤饼溶于氯仿，搅拌，加入 3mL 水合肼，溶液转变为深红色。旋干除去过量溶剂，剩余溶液滴入甲醇沉淀，抽滤，滤饼溶于氯仿，滤去不溶物，剩余溶液滴入甲醇沉淀，抽滤，收集滤饼真空干燥得红色产物（共聚物 I），产率 30%。

本实施例所得共聚物的数均分子量为 4.8×10^4 g/mol。

实施例 8 聚噻吩电致变色材料

本实施例所述制备方法的具体合成步骤如下：

（1）将 3,4-二甲氧基噻吩（5g，35mmol）、2-乙基己醇（22.79g，175mmol）、对甲基苯磺酸（0.65g，3.5mmol）和 350ml 甲苯加入上方连接索氏提取器的烧瓶中，将混合物加热至 110℃并保持回流 48h，然后冷却至室温，水洗若干次，无水硫酸钠干燥，旋转蒸发除去溶剂，粗产物经柱层析得到油状液体，得 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩（化合物 II），产率 55%；

（2）将无水 FeCl_3 （9.53g，70.56mmol）溶解于 25mL 硝基甲烷，加入烧瓶搅拌，将 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩（2g，5.88mmol）、噻吩（0.099g，1.18mmol）、3,4-二甲氧基噻吩（0.678g，4.70mmol）合并溶解于硝基甲烷并经恒压滴液漏斗缓慢滴入烧瓶。滴加完毕后在 10℃下搅拌 72h，将反应混合物滴入甲醇中沉淀，抽滤，用甲醇洗涤至滤液无色；收集滤饼溶于氯仿，搅拌，加入 2mL 水合肼，溶液转变为深红色。旋干除去过量溶剂，剩余溶液滴入甲醇沉淀，抽滤，滤饼溶于氯仿，滤去不溶物，剩余溶液滴入甲醇沉淀，抽滤，收集滤饼真空干燥得红色产物（共聚物 I），产率 25%。

本实施例所得共聚物的数均分子量为 4.0×10^4 g/mol。

实施例 9 聚噻吩电致变色材料

本实施例所述制备方法的具体合成步骤如下：

（1）将 3,4-二甲氧基噻吩（5g，35mmol）、2-乙基己醇（27.35g，

210mmol)、对甲基苯磺酸(0.52g, 2.9mmol)和 300ml 甲苯加入上方连接索氏提取器的烧瓶中, 将混合物加热至 130℃并保持回流 24h, 然后冷却至室温, 水洗若干次, 无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发除去溶剂, 粗产物经柱层析得到油状液体, 得 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩(化合物 I), 产率 50%;

(2) 将无水 FeCl_3 (10.23g, 70.56mmol) 溶解于 35mL 乙酸乙酯, 加入烧瓶搅拌, 将 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩(2g, 5.88mmol)、噻吩(0.247g, 2.94mmol)、3,4-二甲氧基噻吩(0.382g, 2.65mmol) 合并溶解于乙酸乙酯并经恒压滴液漏斗缓慢滴入烧瓶。滴加完毕后在 35℃下搅拌 24h, 将反应混合物滴入甲醇中沉淀, 抽滤, 用甲醇洗涤至滤液无色; 收集滤饼溶于氯仿, 搅拌, 加入 4mL 水合肼, 溶液转变为深红色。旋干除去过量溶剂, 剩余溶液滴入甲醇沉淀, 抽滤, 滤饼溶于氯仿, 滤去不溶物, 剩余溶液滴入甲醇沉淀, 抽滤, 收集滤饼真空干燥得红色产物(共聚物 I), 产率 30%。

本实施例所得共聚物的数均分子量为 4.4×10^4 g/mol。

实施例 10 聚噻吩电致变色材料

本实施例所述制备方法的具体合成步骤如下:

(1) 将 3,4-二甲氧基噻吩(5g, 35mmol)、2-乙基己醇(27.35g, 210mmol)、对甲基苯磺酸(0.43g, 2.3mmol)和 250ml 甲苯加入上方连接索氏提取器的烧瓶中, 将混合物加热至 118℃并保持回流 40h, 然后冷却至室温, 水洗若干次, 无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发除去溶剂, 粗产物经柱层析得到油状液体, 得 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩(化合物 II), 产率 50%;

(2) 将无水 FeCl_3 (10.87g, 70.56mmol) 溶解于 20mL 乙酸乙酯, 加入烧瓶搅拌, 将 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩(2g, 5.88mmol)、噻吩(0.197g, 2.35mmol)、3,4-二甲氧基噻吩(0.424g, 2.94mmol) 合并溶解于乙酸乙酯并经恒压滴液漏斗缓慢滴入烧瓶。滴加完毕后在 25℃下搅拌 48h, 将反应混合物滴入甲醇中沉淀, 抽滤, 用甲醇洗涤至滤液无色; 收集滤饼溶于氯仿, 搅拌, 加入 3mL 水合肼, 溶液转变为深红色。旋干除去过量溶剂, 剩

余溶液滴入甲醇沉淀，抽滤，滤饼溶于氯仿，滤去不溶物，剩余溶液滴入甲醇沉淀，抽滤，收集滤饼真空干燥得红色产物（共聚物 I），产率 30%。

本实施例所得共聚物的数均分子量为 4.9×10^4 g/mol。

实施例 11 含有聚噻吩电致变色材料的组件（电致变色薄膜）

配置实施例 1-9 所得共聚物的二氯甲烷溶液（5mg/mL），使用连接有空气压缩机（浙江永源机电制造有限公司，工作电压 220V，理论流量 89 L/min，排气压力 0.8MPa）的美工喷笔喷涂聚合物溶液于 ITO 玻璃的表面形成所述的电致变色薄膜。

实施例 12 含有聚噻吩电致变色材料的组件（电致变色薄膜）

配置实施例 1-9 所得共聚物的二氯甲烷溶液（2mg/mL），使用连接有空气压缩机（浙江永源机电制造有限公司，工作电压 220V，理论流量 89 L/min，排气压力 0.8MPa）的美工喷笔喷涂聚合物溶液于 ITO 玻璃的表面形成电致变色薄膜。

选择含有实施例 6 所得共聚物的电致变色薄膜进行性能测试，结果如下文所述。

使用 V-670 型紫外-可见-近红外分光光度计（Jasco 公司，东京，日本）测试所得共聚物薄膜透过率，波长扫描范围为 200-1000nm。本实施例所述聚合物薄膜着色态和消色态的透过率示意图见图 5，图 5 中纵坐标代表透过率，横坐标代表波长。红色点划线曲线代表聚合物薄膜在着色态的透过率情况：着色态的最大吸收波长为 530nm，透过率 5.68%，透过率差 46.8%；黑色实线曲线代表其在消色态的透过率情况：消色态的最大透过率在 610.5nm，透过率为 61.8%。

本实施例所述聚合物薄膜着色态和消色态的透过率差示意图见图 6，图中纵坐标代表透过率差，横坐标代表波长，此曲线由对同一波长光线聚合物薄膜消色态透过率减去着色态透过率得到。此图说明在 568nm 处，着色

态和消色态的透过率差达到最大, 为 49.8%, 对比度为 $57.88 : 8.1 = 7.15 : 1$ 。

使用 CHI-650D 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)测试所得共聚物薄膜的循环伏安曲线、多电位阶跃曲线、以及消色和着色过程的计时电量曲线。具体地, 循环伏安测试条件为: 扫描电压范围 -0.2 至 1V, 扫描速度 0.1V/s。多电位阶跃测试条件为: 阶跃电压 1 = 1V, 电压加载时间 = 2 s; 阶跃电压 2 = -0.2 V, 电压加载时间 = 2 s。消色过程计时电量曲线测试条件为: 加载电压 = 1 V, 脉冲宽度 = 2 s。着色过程计时电量曲线测试条件为: 加载电压 = -0.2 V, 脉冲宽度 = 2 s。

本实施例所述聚合物薄膜的循环伏安曲线见图 7, 图 7 中纵坐标代表电流, 横坐标代表电压。此图说明聚合物的氧化还原电位分别为 0.7 V 和 0.4 V。

本实施例所述聚合物薄膜的多电位阶跃曲线见图 8, 图 8 中纵坐标代表电流, 横坐标代表时间。以电流从最高到零所需时间的 95% 为响应时间, 着色和褪色时间分别为 1.5 s 和 1.3 s。

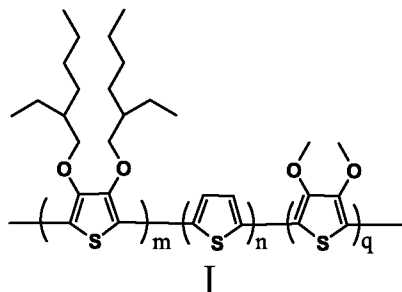
本实施例所述聚合物薄膜(面积 1.92 cm^2)消色和着色过程的即时电量曲线见图 9、图 10。图中的纵坐标表示电量, 横坐标表示时间。此图说明聚合物薄膜变色驱动所需的电荷密度消色为 0.00342 C/cm^2 , 着色为 0.0001713 C/cm^2 。

由此可见, 由所述共聚物材料制成的电致变色薄膜的颜色可以在红色和透明之间转化, 并具有驱动电压低, 氧化态透明且透过率高、响应时间短、可喷涂操作的优点。

上述实施例中的实施方案可以进一步组合或者替换, 且上述实施例仅是对本发明的优选实施例进行描述, 并非对本发明的构思和范围进行限定, 在不脱离本发明设计思想的前提下, 本领域中专业技术人员对本发明的技术方案作出的各种变化和改进, 均属于本发明的保护范围。

权利要求书

1、一种聚噻吩电致变色材料，其为如式 I 所示的[3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩]-噻吩-[3,4-二甲氧基噻吩]共聚物，



其中， $0 < n \leq 0.5m$ ， $0 < q < m$ 。

2、根据权利要求 1 所述的聚噻吩电致变色材料，其特征在于， $0.4m < n \leq 0.5m$ ， $0.4m < q < 0.5m$ 。

3、根据权利要求 1 所述的聚噻吩电致变色材料，其特征在于，所述聚合物的数均分子量范围为 $3.0 \times 10^4 \text{ g/mol} \sim 5.5 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 。

4、权利要求 1-3 任一项所述的聚噻吩电致变色材料的制备方法，其包括：
 步骤 1：将 3,4-二甲氧基噻吩与 2-乙基己醇在醚交换反应催化剂的催化作用下发生反应得到 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩；
 步骤 2：使 3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩、噻吩和 3,4-二甲氧基噻吩在氧化剂的作用下发生氧化聚合反应得到式 I 所示的[3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩]-噻吩-[3,4-二甲氧基噻吩]共聚物。

5、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于：所述步骤 1 中醚交换反应的催化剂为对甲基苯磺酸，反应溶剂为甲苯。

- 6、根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于：所述步骤1中3,4-二甲氧基噻吩与2-乙基己醇的投料摩尔比为1:4~1:6，催化剂与3,4-二甲氧基噻吩的投料摩尔比为1:10~1:15。
- 7、根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于：所述步骤1中反应时间为24~48小时，反应温度为110~130℃。
- 8、根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于：所述步骤2中氧化剂为无水三氯化铁，反应溶剂选自乙酸乙酯、氯仿或硝基甲烷。
- 9、根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于：所述步骤2中3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩、噻吩和3,4-二甲氧基噻吩的摩尔用量分别以m、n和q计，其具有如下配比关系： $0 < n \leq 0.5m$ ， $0 < q < m$ ，所述氧化剂为无水三氯化铁，并且其用量为3,4-二(2-乙基己氧基)噻吩、噻吩和3,4-二甲氧基噻吩三种单体物质的量之和的5~6倍。
- 10、根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于：所述步骤2中反应时间为24~72小时，反应温度为10~35℃。
- 11、权利要求1-3中任一项所述的聚噻吩电致变色材料在制造电致变色装置中的应用。
- 12、含有权利要求1-3中任一项所述的聚噻吩电致变色材料的组件。
- 13、根据权利要求12所述的组件，其特征在于所述的组件为电致变色薄膜。
- 14、根据权利要求13所述的组件，其特征在于所述电致变色薄膜的成膜方

法为：配置所述聚噻吩电致变色材料的二氯甲烷溶液，使用喷涂装置喷涂所述溶液于 ITO 玻璃或 FTO 玻璃的表面形成电致变色薄膜。

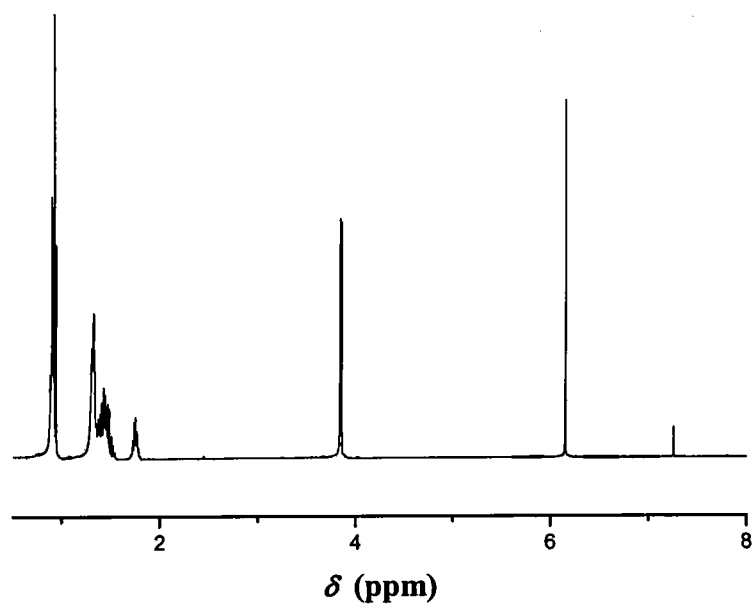


图 1

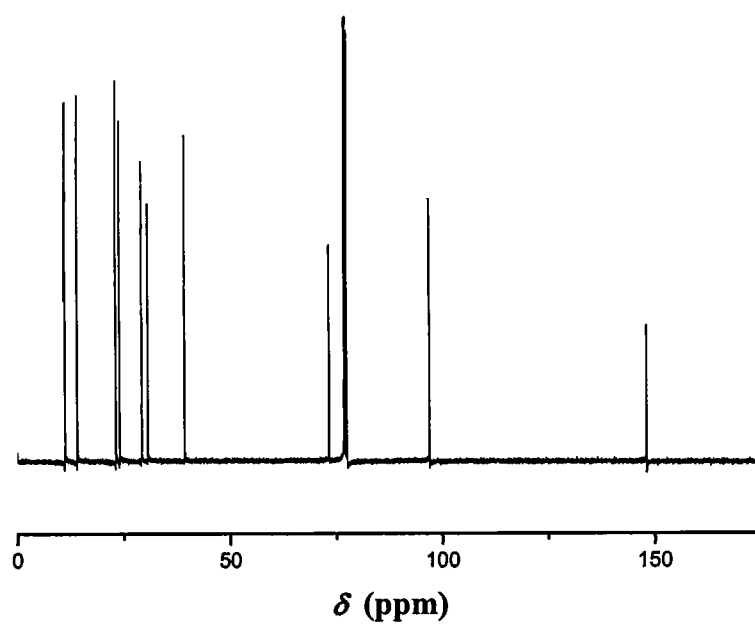


图 2

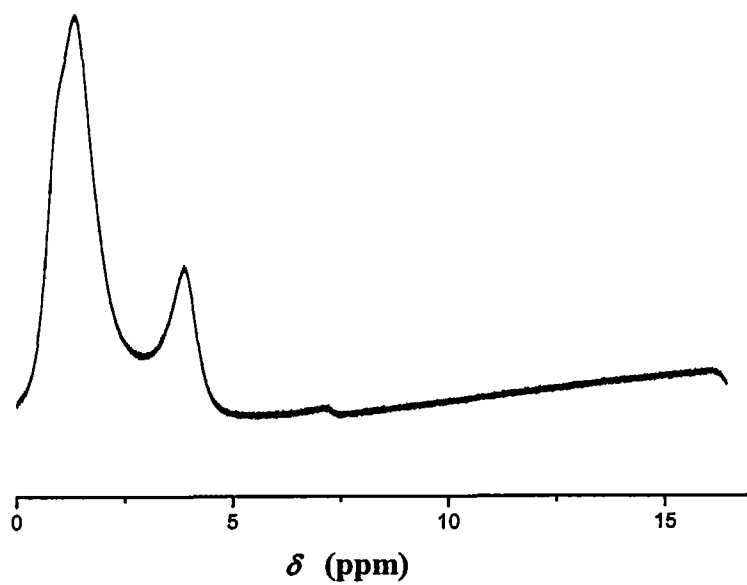


图 3

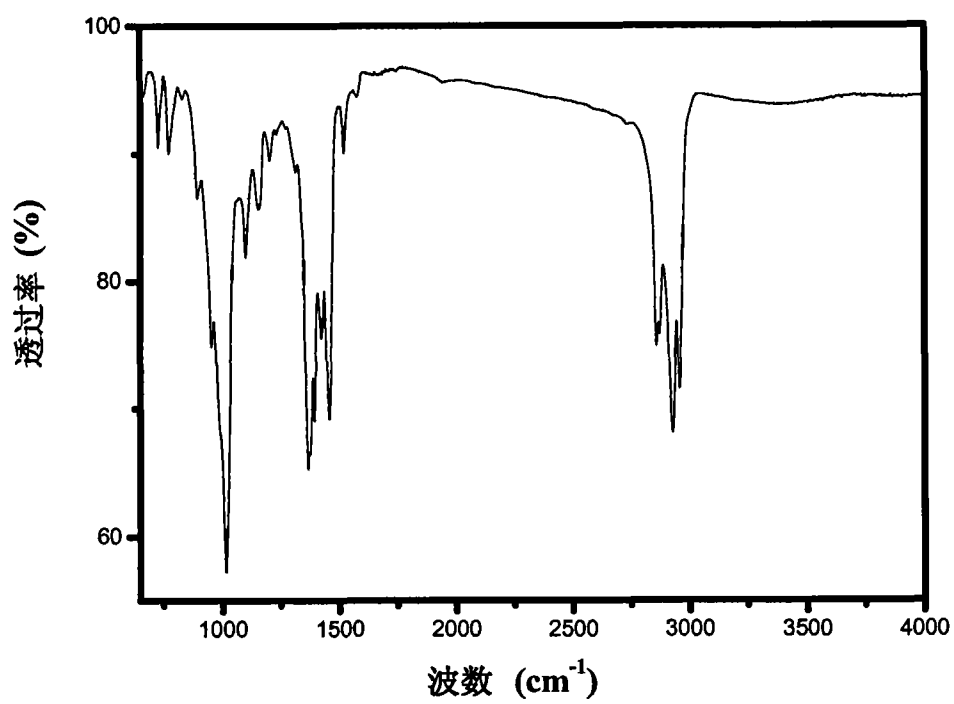


图 4

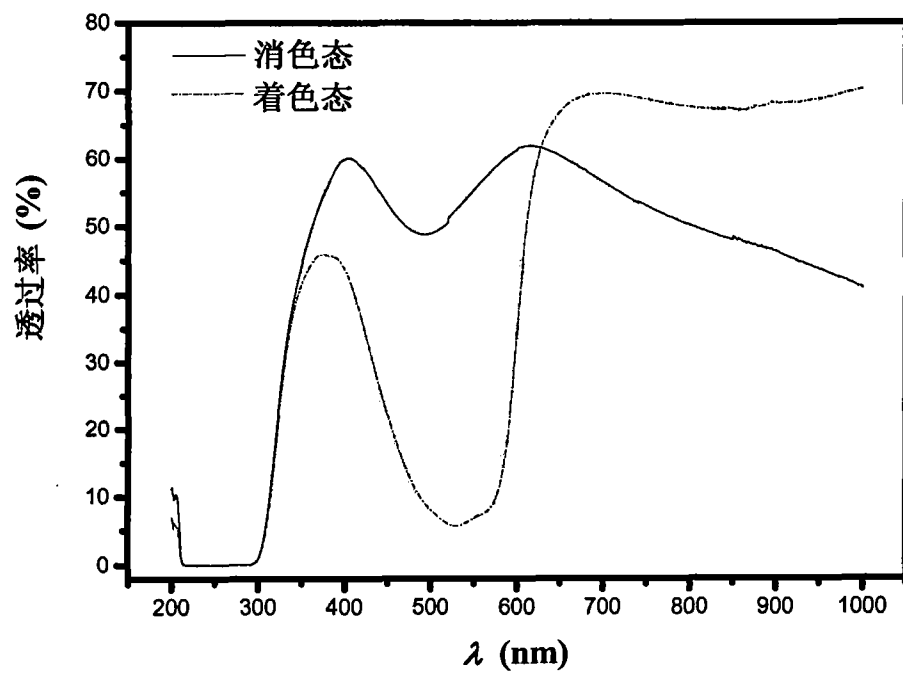


图 5

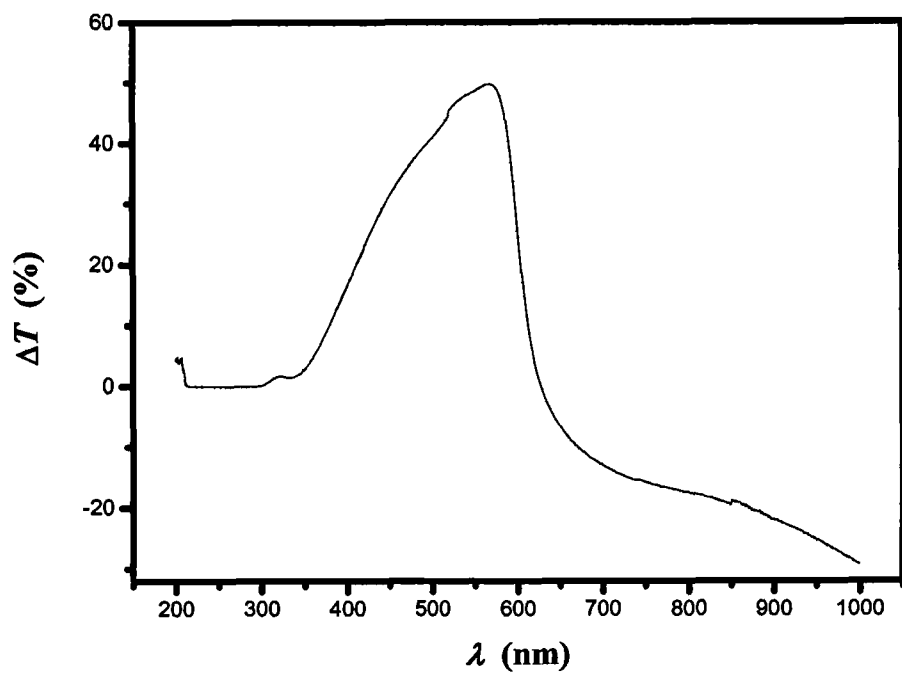


图 6

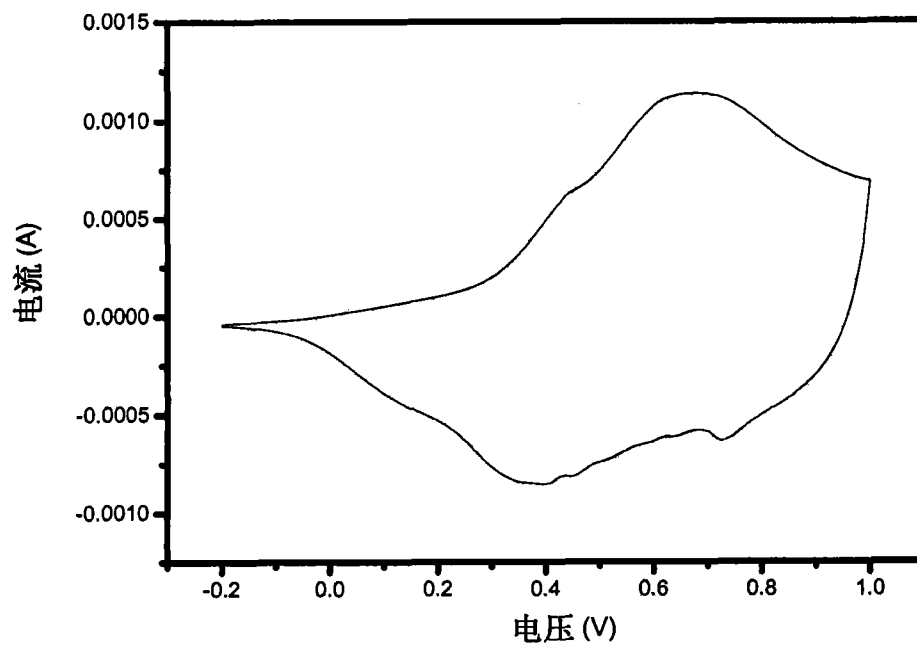


图 7

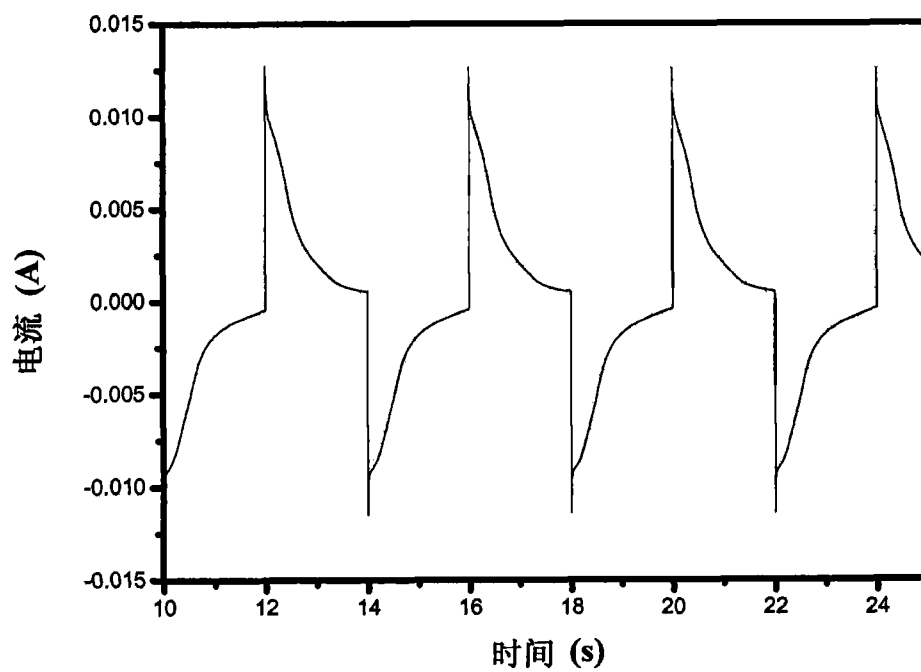


图 8

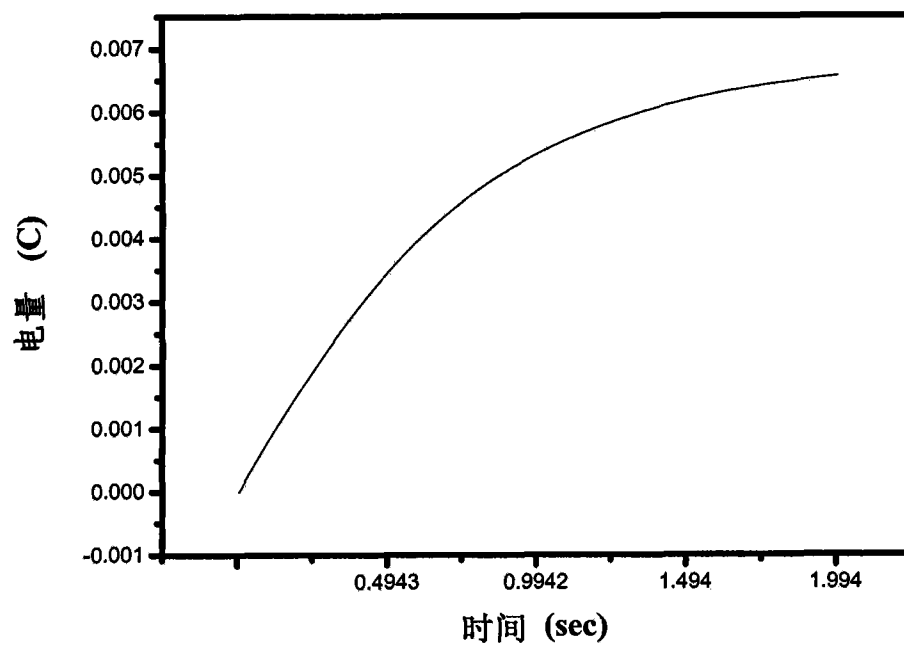


图 9

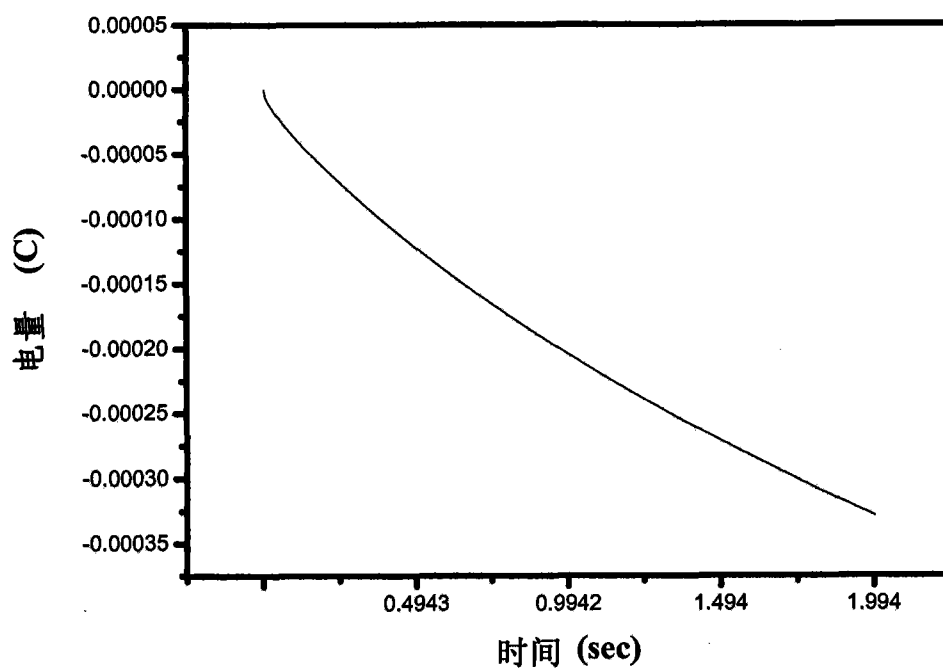


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/076649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/12 (2006.01) i; C08J 5/18 (2006.01) i; C09K 9/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 61/-; C08J 5/-; C09K 9/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI; CJFD; VEN; STN: electrochromi+, thiophene, ethylhexyl, ethylhexyloxy

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 103524718 A (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD. et al.), 22 January 2014 (22.01.2014), claims 1-14	1-14
A	LA, Ming et al., "Organic Thiophene Derivatives as Electrochromic Materials", PROGRESS IN CHEMISTRY, vol. 21, no. 06, 31 March 2009 (31.03.2009), pages 1268-1274	1-14
A	CHEN, Sheng et al., "Synthesis and Characterization of Electrochromic Poly(3, 4-dioctyloxythiophene)", no. 02, vol. 41, 30 June 2009 (30.06.2009), pages 135-140	1-14
A	CN 101983356 A (UNIVERSITY OF FLORIDA RESEARCH FOUNDATION INC. et al.), 02 March 2011 (02.03.2011), description, paragraphs 0120-0123	1-3, 11-14
A	US 5300575 A (BAYER AG), 05 April 1994 (05.04.1994), description, column 2, line 12 to column 4, line 37	1-14
A	CN 102443144 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 09 May 2012 (09.05.2012), the whole document	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 29 July 2014 (29.07.2014)	Date of mailing of the international search report 22 August 2014 (22.08.2014)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Dongtao Telephone No.: (86-10) 62084413

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/076649

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5151224 A (OSAKA GAS CO., LTD.), 29 September 1992 (29.09.1992), the whole document	1-14
A	CN 1688633 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY et al.), 26 October 2005 (26.10.2005), the whole document	1-14
A	US 2002196518 A1 (UNIV WASHINGTON), 26 December 2002 (26.12.2002), the whole document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2014/076649

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101983356 A	02 March 2011	US 2010265562 A1	21 October 2010
		JP 2011515718 A	19 May 2011
		KR 20100138865 A	31 December 2010
		US 8284473 B2	09 October 2012
		EP 2255245 A1	01 December 2010
		CN 101983356 B	22 May 2013
		WO 2009120658 A1	01 October 2009
		EP 2255245 A4	28 December 2011
US 5300575 A	05 April 1994	EP 0440957 A2	14 August 1991
		EP 0440957 A3	10 March 1993
		JP 2636968 B2	06 August 1997
		JPH 0790060 A	04 April 1995
		EP 0440957 B1	27 March 1996
CN 102443144 A	09 May 2012	TW 201215628 A	16 April 2012
		WO 2012045232 A1	12 April 2012
US 5151224 A	29 September 1992	JPH 03115323 A	16 May 1991
CN 1688633 A	26 October 2005	CN 100497439 C	10 June 2009
US 2002196518 A1	26 December 2002	JP 2004531770 A	14 October 2004
		WO 03001290 A1	03 January 2003
		US 7038828 B2	02 May 2006
		US 2005157369 A1	21 July 2005
		US 2004143091 A1	22 July 2004
		JP 2008197679 A	28 August 2008
		US 6747780 B2	08 June 2004
		EP 1412812 A1	28 April 2004
		WO 03001290 A8	20 February 2003
		EP 1412812 A4	22 July 2009
		CA 2451615 A1	03 January 2003
		US 7002722 B2	21 February 2006
CN 103524718 A	22 January 2014	None	

A. 主题的分类		
C08G 61/12(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C09K 9/02(2006.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
C08G61/-;C08J5/-;C09K9/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNKI;CJFD;VEN;STN;电致变色, 噻吩, 乙基己基, 乙己基, 乙基己氧基, 乙基氧基, electrochromi+, thiophene, ethylhexyl, ethylhexyloxy		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 103524718 A (京东方科技集团股份有限公司等) 2014年 1月 22日 (2014 - 01 - 22) 权利要求1-14	1-14
A	腊明 等. "有机噻吩类衍生物作为电致变色材料" 化学进展, 第21卷卷, 第06期期, 2009年 3月 31日 (2009 - 03 - 31), 第1268-1274页	1-14
A	陈胜 等. "聚3, 4- 二辛氧基噻吩的制备及电致变色性能研究" 四川大学学报, 第02期卷, 第41卷期, 2009年 6月 30日 (2009 - 06 - 30), 第135-140页	1-14
A	CN 101983356 A (佛罗里达大学研究基金公司等) 2011年 3月 02日 (2011 - 03 - 02) 说明书第0120-0123段	1-3, 11-14
A	US 5300575 A (BAYER AG) 1994年 4月 05日 (1994 - 04 - 05) 说明书第2栏第12行至第4栏第37行	1-14
A	CN 102443144 A (中国科学院化学研究所) 2012年 5月 09日 (2012 - 05 - 09) 全文	1-14
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2014年 7月 29日		2014年 8月 22日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国		王东涛
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62084413

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 5151224 A (OSAKA GAS CO LTD) 1992年 9月 29日 (1992 - 09 - 29) 全文	1—14
A	CN 1688633 A (E. I. 内穆尔杜邦公司等) 2005年 10月 26日 (2005 - 10 - 26) 全文	1-14
A	US 2002196518 A1 (UNIV WASHINGTON) 2002年 12月 26日 (2002 - 12 - 26) 全文	1-14

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/076649

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101983356	A	2011年 3月 02日	US	2010265562	A1	2010年 10月 21日
				JP	2011515718	A	2011年 5月 19日
				KR	20100138865	A	2010年 12月 31日
				US	8284473	B2	2012年 10月 09日
				EP	2255245	A1	2010年 12月 01日
				CN	101983356	B	2013年 5月 22日
				WO	2009120658	A1	2009年 10月 01日
				EP	2255245	A4	2011年 12月 28日
US	5300575	A	1994年 4月 05日	EP	0440957	A2	1991年 8月 14日
				EP	0440957	A3	1993年 3月 10日
				JP	2636968	B2	1997年 8月 06日
				JP	H0790060	A	1995年 4月 04日
				EP	0440957	B1	1996年 3月 27日
CN	102443144	A	2012年 5月 09日	TW	201215628	A	2012年 4月 16日
				WO	2012045232	A1	2012年 4月 12日
US	5151224	A	1992年 9月 29日	JP	H03115323	A	1991年 5月 16日
CN	1688633	A	2005年 10月 26日	CN	100497439	C	2009年 6月 10日
US	2002196518	A1	2002年 12月 26日	JP	2004531770	A	2004年 10月 14日
				WO	03001290	A1	2003年 1月 03日
				US	7038828	B2	2006年 5月 02日
				US	2005157369	A1	2005年 7月 21日
				US	2004143091	A1	2004年 7月 22日
				JP	2008197679	A	2008年 8月 28日
				US	6747780	B2	2004年 6月 08日
				EP	1412812	A1	2004年 4月 28日
				WO	03001290	A8	2003年 2月 20日
				EP	1412812	A4	2009年 7月 22日
				CA	2451615	A1	2003年 1月 03日
				US	7002722	B2	2006年 2月 21日
CN	103524718	A	2014年 1月 22日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)