



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104797959 B

(45)授权公告日 2018.12.28

(21)申请号 201380059413.0

(72)发明人 姜明灿 E·K·L·Y·哈吉梅

(22)申请日 2013.11.14

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104797959 A

11256

代理人 陈长会 徐一琨

(43)申请公布日 2015.07.22

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

61/726,251 2012.11.14 US

G01W 1/11(2006.01)

G01N 31/22(2006.01)

G01N 21/78(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.05.13

(56)对比文件

CN 102046699 A,2011.05.04,

US 2008/0163673 A1,2008.07.10,

CN 1576801 A,2005.02.09,

CN 101432617 A,2009.05.13,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/070061 2013.11.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/078512 EN 2014.05.22

审查员 刘倩

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

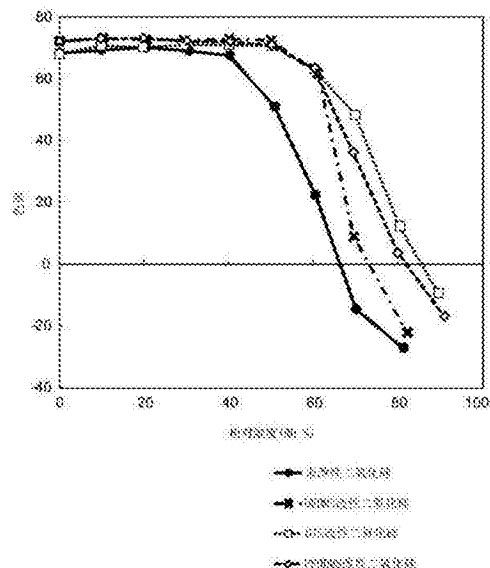
权利要求书3页 说明书20页 附图4页

(54)发明名称

可调节的比色湿气指示器

(57)摘要

本发明公开了一种组合物,该组合物包含:
1)具有表面羟基基团的固体金属氧化物载体;2)通过与表面羟基基团的硅烷醇键结合到固体金属氧化物载体的含甲硅烷基化合物;以及3)结合到固体金属氧化物载体的双(乙二醇)-过渡金属络合物。这些组合物可用于制造比色相对湿度指示传感器。还公开一种调整湿气指示组合物的比色响应的方法和一种检测湿气的方法。



1. 一种组合物, 包含:
具有表面羟基基团的固体金属氧化物载体;
通过与所述表面羟基基团的硅烷醇键结合到所述固体金属氧化物载体的含甲硅烷基化合物; 和
结合到所述固体金属氧化物载体的双(乙二肟)-过渡金属络合物,
其中所述组合物是可逆的比色湿气指示组合物。
2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述含甲硅烷基化合物具有式 (I)
$$R^1-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x$$

(I)
其中
 R^1 为烷基、氟代烷基、被氨基取代的烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团;
每个 R^2 独立地为羟基或可水解基团;
每个 R^3 独立地为不可水解基团; 并且
 x 为等于 0、1 或 2 的整数。
3. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述含甲硅烷基化合物具有式 (II)
$$(R^3)_x(R^2)_{3-x}Si-R^4-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x$$

(II)
其中
 R^4 为亚烷基、亚芳基或它们的组合;
每个 R^2 独立地为羟基或可水解基团;
每个 R^3 独立地为不可水解基团; 并且
 x 为等于 0、1 或 2 的整数。
4. 根据权利要求2或3中任一项所述的组合物, 其中所述可水解基团为烷氧基、芳氧基、酰氧基、卤素、 $-N(R^5)_2$ 或 $-NH-Si(R^5)_3$, 其中 R^5 为烷基。
5. 根据权利要求4所述的组合物, 其中所述不可水解基团为烷基、芳基、芳烷基或烷芳基。
6. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述含甲硅烷基化合物选自: 二乙氧基二甲基硅烷、六甲基二硅氮烷、正十八烷基三氯硅烷、1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基二甲基氯硅烷, 和 (3-氨基丙基) 三乙氧基硅烷。
7. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述载体的表面羟基基团中不超过约 50% 结合到所述含甲硅烷基化合物。
8. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述固体金属氧化物载体包括铝氧化物、硅氧化物或它们的组合。
9. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述双(乙二肟)-过渡金属络合物中的过渡金属包括铈、铈、铂、钯、金、镍、铜或它们的组合。
10. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述双(乙二肟)-过渡金属络合物包括双(二甲基乙二肟)-镍 (II)。
11. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述组合物在 25℃ 下在范围为约 50% 至约 90% 相对湿度的相对湿度下定量地改变光谱。

12. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物在25℃下在范围为约60%至约80%相对湿度的相对湿度下定量地改变光谱。

13. 一种比色相对湿度指示传感器,包含:

可逆的比色湿气指示组合物,所述湿气指示组合物包含

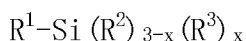
具有表面羟基基团的固体金属氧化物载体;

通过与所述表面羟基基团的硅烷醇键结合到所述固体金属氧化物载体的含甲硅烷基化合物;和

结合到所述固体金属氧化物载体的双(乙二肟)-过渡金属络合物;并且

其中所述传感器的光谱根据所述传感器置于其中的环境内的相对湿度定量地改变。

14. 根据权利要求13所述的传感器,其中所述含甲硅烷基化合物具有式(I)



(I)

其中

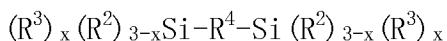
R^1 为烷基、氟代烷基、被氨基取代的烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团;

每个 R^2 独立地为羟基或可水解基团;

每个 R^3 独立地为不可水解基团;并且

x 为等于0、1或2的整数。

15. 根据权利要求13所述的传感器,其中所述含甲硅烷基化合物具有式(II)



(II)

其中

R^4 为亚烷基、亚芳基或它们的组合;

每个 R^2 独立地为羟基或可水解基团;

每个 R^3 独立地为不可水解基团;并且

x 为等于0、1或2的整数。

16. 根据权利要求14或15中任一项所述的传感器,其中所述可水解基团为烷氧基、芳氧基、酰氧基、卤素、 $-N(R^5)_2$ 或 $-NH-Si(R^5)_3$,其中 R^5 为烷基。

17. 根据权利要求16所述的传感器,其中所述不可水解基团为烷基、芳基、芳烷基或烷芳基。

18. 根据权利要求13所述的传感器,其中所述载体的表面羟基基团中不超过约50%结合到所述含甲硅烷基化合物。

19. 根据权利要求13所述的传感器,其中所述固体金属氧化物载体包括铝氧化物、硅氧化物或它们的组合。

20. 根据权利要求13所述的传感器,其中所述双(乙二肟)-过渡金属络合物包括双(二甲基乙二肟)-镍(II)。

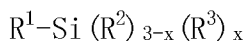
21. 根据权利要求13所述的传感器,其中所述传感器在25℃下在范围为约50%至约90%相对湿度的相对湿度下定量地改变光谱。

22. 根据权利要求13所述的传感器,其中所述传感器在25℃下在范围为约60%至约80%相对湿度的相对湿度下定量地改变光谱。

23. 一种调整湿气指示组合物的比色响应的方法,包括:

通过使固体金属氧化物载体的表面羟基基团与含甲硅烷基化合物反应以产生改性的固体金属氧化物载体来对具有表面羟基基团的固体金属氧化物载体的表面进行改性;并且使双(乙二醇)-过渡金属络合物结合到所述改性的固体金属氧化物载体以产生可逆的比色湿气指示组合物。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中所述含甲硅烷基化合物具有式(I)



(I)

其中

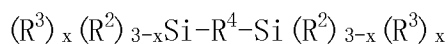
R^1 为烷基、氟代烷基、被氨基取代的烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团;

每个 R^2 独立地为羟基或可水解基团;

每个 R^3 独立地为不可水解基团;并且

x 为等于0、1或2的整数。

25. 根据权利要求23所述的方法,其中所述含甲硅烷基化合物具有式(II)



(II)

其中

R^4 为亚烷基、亚芳基或它们的组合;

每个 R^2 独立地为羟基或可水解基团;

每个 R^3 独立地为不可水解基团;并且

x 为等于0、1或2的整数。

26. 根据权利要求24或25中任一项所述的方法,其中所述可水解基团为烷氧基、芳氧基、酰氧基、卤素、 $-N(R^5)_2$ 或 $-NH-Si(R^5)_3$,其中 R^5 为烷基。

27. 根据权利要求26所述的方法,其中所述不可水解基团为烷基、芳基、芳烷基或烷芳基。

28. 根据权利要求23所述的方法,其中所述载体的表面羟基基团中不超过约50%结合到所述含甲硅烷基化合物。

29. 根据权利要求23所述的方法,其中所述固体金属氧化物载体包括铝氧化物、硅氧化物或它们的组合。

30. 根据权利要求23所述的方法,其中所述双(乙二醇)-过渡金属络合物包括双(二甲基乙二醇)-镍(II)。

31. 根据权利要求23所述的方法,其中所述湿气指示组合物在25℃下在范围为约50%至约90%相对湿度的相对湿度下定量地改变光谱。

32. 根据权利要求23所述的方法,其中所述湿气指示组合物在25℃下在范围为约60%至约80%相对湿度的相对湿度下定量地改变光谱。

可调节的比色湿气指示器

技术领域

[0001] 本公开涉及比色湿气指示器,比色湿气指示器包含结合到硅烷改性的固体金属氧化物载体的双(乙二肟)-过渡金属络合物。本公开还包括调整基于结合到固体金属氧化物载体的双(乙二肟)-过渡金属络合物的湿气指示器的比色响应的方法。

背景技术

[0002] 湿气指示器被用来例如测定指示器附近的湿气量或湿度。在暴露于湿气或湿度时,比色指示器改变颜色。当前的商用比色湿气指示器基于含钴的化合物(例如 CoCl_2)。由于钴潜在的不利环境影响和成本,当前正在寻求钴化合物的替代方案。诸如包含铁(II)、铁(III)或氯化铜盐的凝胶载体的其它组合物已经用作湿气指示器,但是这些指示器在可见电磁光谱中没有强吸收,并且湿气指示颜色变化通常难以检测。

[0003] 另外,许多比色湿气指示器仅在一个或两个特定湿气水平下表现出湿敏颜色变化,从而限制了每个指示器的应用。例如,一些比色湿气指示器在60%相对湿度下显出颜色变化。使用湿气指示的一些应用需要指示器对更高或更低的相对湿度水平敏感。另外,一些包含无机盐的组合物对与液态水接触固有地不稳定,因为盐会很容易被传输出系统。

发明内容

[0004] 存在不基于钴的经济的比色湿气指示器的需求。还存在对这样的比色湿气指示器的需求:它们在宽泛的湿度水平范围(具体地讲高于60%相对湿度的相对湿度水平)内具有高度可见的颜色变化,可随着湿度变化定性和/或定量地改变,并且不易受系统组分的液态水传输所影响。

[0005] 在本公开的一个方面,提供一种组合物,该组合物包含具有表面羟基基团的固体金属氧化物载体、通过与表面羟基基团的硅烷醇键结合到固体金属氧化物载体的含甲硅烷基化合物,和结合到固体金属氧化物载体的双(乙二肟)-过渡金属络合物。

[0006] 在本公开的另一方面,提供一种包含湿气指示组合物的比色相对湿度指示传感器,该湿气指示组合物包含具有表面羟基基团的固体金属氧化物载体、通过与表面羟基基团的硅烷醇键结合到固体金属氧化物载体的含甲硅烷基化合物,和结合到固体金属氧化物载体的双(乙二肟)-过渡金属络合物,并且其中传感器的光谱根据传感器置于其中的环境内的相对湿度而定量地改变。

[0007] 最后,在另一方面,提供一种调整湿气指示组合物的比色响应的方法,该方法包括通过使固体金属氧化物载体的表面羟基基团与含甲硅烷基化合物反应以产生硅烷改性的固体金属氧化物载体来对具有表面羟基基团的固体金属氧化物载体的表面进行改性;以及使双(乙二肟)-过渡金属络合物结合到硅烷改性的固体金属氧化物载体。

[0008] 本文的组合物、传感器和方法可在宽泛的湿度水平范围(具体地讲高于60%相对湿度的相对湿度水平)内提供高度可见的颜色变化,可提供对组合物和传感器附近的湿气量的定性和/或定量指示,并且不像其它湿气指示组合物一样易受系统组分的液态水传输

所影响。

[0009] 以上内容并非意图描述本发明每种实施方式的每一个公开实施例。本发明的一个和多个实施例的细节还在下面的描述中示出。本发明的其他特征、目标和优点根据描述和权利要求将显而易见。

附图说明

[0010] 图1A是对于预备实例P1,色调上的变化对时间的图。

[0011] 图1B是对于预备实例P1,百分比相对湿度对时间的图。

[0012] 图2是对于使用实例P1、1、2和3的组合物制备的各种指示条带(实例4、5、6和7),色调上的变化对百分比相对湿度的图。

[0013] 图3是对于使用实例P1、1、8和9的组合物制备的各种指示条带(实例4、5、10和11),色调上的变化对百分比相对湿度的图。

[0014] 图4是对于具有使用实例P1、1、3和8的组合物制备的各种指示条带的指示卡(实例13),色调上的变化对百分比相对湿度的图。

具体实施方式

[0015] 除非另外指明,否则本说明书和权利要求中使用的表示特征尺寸、数量和物理特性的所有数字均应该理解为在所有情况下均是由术语“约”来修饰的。因此,除非有相反的说明,否则上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均是近似值,根据本领域的技术人员利用本文所公开的教导内容寻求获得的所需特性,这些近似值可以变化。通过端值表示的数值范围包括该范围内的所有数字(如,1到5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)以及该范围内的任何范围。

[0016] 如本文所用:

[0017] “双(乙二肟)-过渡金属络合物”是指具有络合到过渡金属的两个乙二肟部分的络合物;如本文描述,乙二肟部分可具有烷基或在邻位取代氢的其它基团。

[0018] “乙二肟”是指具有取代的或未取代的邻酮的邻二肟。

[0019] “色调”范围在0至360(包括在其中的所有数字)的值内,并且指与描述为红、绿和蓝并可使用本文进一步描述的已知数学技术计算的色质相似或不同的色质程度。

[0020] “湿度”和“湿气”可互换地使用。

[0021] “可见光谱学反射颜色强度变化”是指在两种颜色状态之间观察到的差值,并且在一些实施例中可表示为色调差值。

[0022] “可见光谱学反射”是指通常在电磁光谱的近UV-可见区域——约350nm至约830nm中的反射测量;应理解,特定组合物的实际反射光谱可能受溶剂、溶剂化、薄表面涂层的干涉作用以及其他环境参数如温度的影响。

[0023] “光谱”是指在从对象反射的和/或通过对象透射的近可见和可见波长中的电磁辐射光谱。在一些情况下,光谱中的变化是可见的颜色变化。

[0024] “过渡金属”是指原子数为21-30、39-48、72-80和104-112的任何一种元素或多种元素。示例性过渡金属包括锆、钛、铪、铌、钽、钨、钼、金、镍、铜、以及它们的组合。

[0025] 除非另外指明,如本文所用,所有相对湿度值和临界相对湿度值分别是指如在室

温(介于22℃和28℃之间)下测量的相对湿度和临界相对湿度。

[0026] 目前可商购获得的湿度指示器依赖于诸如氯化钴(II)的无机盐,从而在暴露于不同水平的相对湿度时通过颜色强度变化来提供视觉指示。近来,由于对环境的关注,氯化钴(II)已经受到监管审查。使用钴盐进行湿度指示的另一问题在于,颜色强度变化(例如,对于氯化钴(II),从蓝色到粉色)可能难以弄清并因此难以确定湿度暴露水平。另外,一些包含无机盐的组合物对与液态水接触可能不稳定,因为盐有时会被传输出系统。

[0027] 一些比色湿气指示器可被定位成紧密靠近无机吸湿性盐,从而使指示器在其中改变颜色的相对湿度水平的适用范围发生偏移。然而,使用吸湿性盐通常使得颜色变化点偏移至更低的相对湿度值,诸如低于70%的相对湿度值。仍然需要这样的比色湿气指示器:它们在更高的相对湿度值,诸如高于60%、甚至高于70%相对湿度的相对湿度值下具有颜色变化点。

[0028] 包含固体金属氧化物载体和结合到载体的双(乙二肟)-过渡金属络合物的组合物可以是用于比色湿气或湿度确定的氯化钴(II)和其它基于无机盐的湿气指示器的有用替代方案。基于结合到固体金属氧化物载体的双(乙二肟)-过渡金属络合物的湿度传感器可根据组合物而被构造,其可定量确定传感器暴露于其中的气氛的湿度水平。这种湿度传感器可被构造以提供可逆或不可逆的湿度指示。然而,基于结合到固体金属氧化物载体的双(乙二肟)-过渡金属络合物的许多湿气指示器在约60%的相对湿度下显示出急剧颜色变化。为了扩展基于结合到固体金属氧化物载体的双(乙二肟)-过渡金属络合物的湿气指示器的应用,急剧颜色变化发生时所处的相对湿度必须在宽泛的湿度条件范围内是可调节的。

[0029] 本文提供基于结合到硅烷改性的固体金属氧化物载体的双(乙二肟)-过渡金属络合物的组合物和传感器。这些组合物和传感器可以提供在宽泛的相对湿度条件范围内的定性和定量湿气检测,诸如在25℃下范围为50%至90%的相对湿度。本文还提供调整基于双(乙二肟)-过渡金属络合物的湿气指示器的比色响应的方法,该方法是通过使用各种硅烷对金属氧化物载体进行改性。

[0030] 提供了包含固体金属氧化物载体的组合物。固体金属氧化物载体可以是相对无色的(例如,透光的、白色的等)并且能够吸附或键合发色物质。在一些实施例中,本发明提供的固体金属氧化物载体包括硅氧化物、铝氧化物、锆氧化物、钛氧化物或它们的组合。合适的金属氧化物的非限制性示例包括氧化硅、氧化铝、氧化锡、氧化锌、氧化钛、氧化锆、镧系元素(“稀土”)氧化物、以及它们的混合物。金属氧化物载体还可包括由反应性固体硅铝酸盐源诸如脱羟基化粘土与碱性硅酸盐溶液反应而形成的无机聚合物(地聚合物),诸如在MacKenzie等人,材料快报(Materials Letters),63,230-232(2009)中描述的那些。在一些实施例中,本发明提供的固体金属氧化物载体可包括氧化铝或二氧化硅凝胶、小珠或固体载体。其它示例性金属氧化物载体包括氧化锆球剂和氧化钛(IV)球剂。在一些实施例中,固体金属氧化物载体包括小珠、球剂、球、颗粒剂、挤出物、片剂、纳米颗粒、纤维、棒、针、机织物或非机织物。在一些实施例中,金属氧化物载体可以是膜形式的,诸如涂层和自立膜。

[0031] 本文提供包含硅烷改性的金属氧化物载体的组合物。具有羟基或可水解基团的含甲硅烷基化合物可与金属氧化物的表面羟基基团反应且置换含甲硅烷基化合物上的羟基或可水解基团以形成共价的-Si-O-M-键(M是金属或Si)。通过这种硅烷化作用,金属氧化物

的表面可被含甲硅烷基基团覆盖。改性的金属氧化物表面的特性至少部分地反映含甲硅烷基基团的特征。

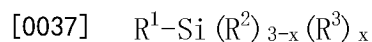
[0032] 固体金属氧化物载体的硅烷改性可采用多种已知的方式完成。在一些实施例中,可使固体金属氧化物载体与含甲硅烷基化合物接触,以形成硅烷改性的固体金属氧化物载体。在一些实施例中,金属氧化物载体的表面羟基基团中不超过约50%结合到含甲硅烷基化合物。在一些实施例中,金属氧化物载体的表面羟基基团中不超过40%、30%、20%或10%结合到含甲硅烷基化合物。

[0033] 在一些实施例中,使固体金属氧化物载体混合到包含含甲硅烷基化合物和酸的改性组合物之中或与之接触。基于改性组合物的总重量计,含甲硅烷基化合物在改性组合物中通常以按重量计在约0.01%至约10% (例如介于0.1%和10%之间、0.5%和5%之间或1%和3%之间) 范围内的量存在。酸可为有机酸或无机酸。示例性有机酸包括乙酸、柠檬酸和甲酸。示例性无机酸包括硫酸、盐酸和磷酸。基于改性组合物的总重量计,酸通常将以介于约0.005和10重量%之间 (例如介于0.01和10重量%之间或介于0.05和5重量%之间) 的量包含于改性组合物中。在一些实施例中,改性组合物另外包含水。在一些实施例中,基于改性组合物的总重量计,水的量在按重量计介于0.1%和99.9%之间 (例如0.5%至95%、0.5%至90%等)。

[0034] 在一些实施例中,使固体金属氧化物载体混合到包含含甲硅烷基化合物和溶剂的改性组合物之中或与之接触。基于改性组合物的重量计,含甲硅烷基化合物在改性组合物中通常以在约0.1%至约10% (例如介于0.05%和5%之间或1%和3%之间) 范围内的量存在。该溶剂通常是有机溶剂。示例性溶剂包括甲苯、醇类 (例如乙醇、异丙醇等)、四氢呋喃和烃类溶剂 (例如己烷等)。基于改性组合物的总重量计,溶剂通常将以按重量计介于约0.5%和99.9%之间 (例如介于1%和99.5%之间或介于90%和99%之间等) 的量包含于改性组合物中。

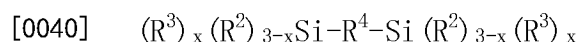
[0035] 在一些实施例中,固体金属氧化物载体和含甲硅烷基化合物可在升高的温度下的烘箱中反应。烘箱温度可在50℃至150℃ (例如50℃至90℃、100℃至130℃、110℃至120℃等) 的范围内。烘箱反应时间可在10小时至20小时 (例如12小时至18小时或14小时至16小时) 的范围内。在一些实施例中,固体金属氧化物载体和含甲硅烷基化合物可通过气相沉积进行反应。

[0036] 各种含甲硅烷基化合物可用于改性固体金属氧化物载体。在一些实施例中,含甲硅烷基化合物具有式 (I) :



[0038] (I)

[0039] 其中 R^1 为烷基、氟代烷基、被氨基取代的烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团;每个 R^2 独立地为羟基或可水解基团;每个 R^3 独立地为不可水解基团;并且 x 为等于0、1或2的整数。在一些实施例中,含甲硅烷基化合物具有式 (II)



[0041] (II)

[0042] 其中 R^4 为亚烷基、亚芳基或它们的组合;每个 R^2 独立地为羟基或可水解基团;每个 R^3 独立地为不可水解基团;并且 x 为等于0、1或2的整数。

[0043] 在一些实施例中,可水解基团可以包括烷氧基、芳氧基、酰氧基、卤素、 $-N(R^5)_2$ 或 $-NH-Si(R^5)_3$,其中 R^5 为烷基,并且不可水解基团可以包括烷基、芳基、芳烷基或烷芳基。在一些实施例中,不可水解基团为烷基、芳基、芳烷基或烷芳基。

[0044] “可水解基团”是指键合到甲硅烷基基团中的硅原子的一个或多个基团,其可在大气压的条件下与pH为1至10的水反应。可水解基团通常在其发生反应时转化成羟基基团。该羟基基团经常发生另外的反应,诸如与金属氧化物载体的表面上的羟基基团反应。示例性可水解基团包括但不限于烷氧基、酰氧基、卤素、 $-N(R^5)_2$ 或 $-NH-Si(R^5)_3$,其中 R^5 为烷基。

[0045] “不可水解基团”是指键合到甲硅烷基基团中的硅原子的一个或多个基团,其可在大气压的条件下与pH为1至10的水反应。这些基团通常不发生诸如与金属氧化物载体的表面上羟基基团反应的反应。示例性不可水解基团包括但不限于烷基、芳基、芳烷基或烷芳基。

[0046] “烷基”是指为烷烃的自由基的一价基团。烷基基团可具有1至40个碳原子。该烷基可为直链的、支链的、环状的或它们的组合。当烷基为直链的时,它可以具有1至40个碳原子、1至30个碳原子、1至20个碳原子或者1至10个碳原子。当烷基为支链的或环状的时,它可以具有3至40个碳原子、3至30个碳原子、3至20个碳原子或者3至10个碳原子。

[0047] “亚烷基”是指为烷烃的自由基的二价基团。亚烷基基团可具有1至40个碳原子。亚烷基可以是直链、支链、环状的或它们的组合。当亚烷基为直链的时,它可以具有1至40个碳原子、1至30个碳原子、1至20个碳原子或者1至10个碳原子。当亚烷基为支链的或环状的时,它可以具有3至40个碳原子、3至30个碳原子、3至20个碳原子或者3至10个碳原子。

[0048] “芳基”是指为芳族碳环化合物的自由基的一价基团。芳基基团具有至少一个芳族碳环并可具有1至5个连接或耦合到芳族碳环的任选的环。所述另外的环可以是芳族的、脂族的、或它们的组合。芳基基团常常具有5至20个碳原子。在一些实施例中,芳基基团为苯基。

[0049] “亚芳基”是指为芳族碳环化合物的自由基的二价基团。亚芳基基团具有至少一个芳族碳环并可具有1至5个连接或耦合到芳族碳环的任选的环。所述另外的环可以是芳族的、脂族的、或它们的组合。芳基基团常常具有5至20个碳原子。在一些实施例中,亚芳基是亚苯基。

[0050] “烷氧基”是指式 $-OR$ 的一价基团,其中 R 为如上所定义的烷基。在一些实施例中,烷氧基为甲氧基、乙氧基或丙氧基。

[0051] “氟代烷基”是指至少一个氢原子被氟取代的烷基。

[0052] “芳氧基”是指式 $-OAr$ 的一价基团,其中 Ar 为芳基基团。

[0053] “酰氧基”是指式 $-O(CO)-Ra$ 的一价基团,其中 Ra 是烷基、芳基、芳烷基或烷芳基。在一些实施例中,酰氧基为 $-O(CO)CH_3$ (乙酰氧基)。

[0054] “卤素”是指为卤素原子的自由基的一价基团。卤素可为氟、氯、溴或碘。在一些实施例中,卤素为氯。

[0055] “芳烷基”是指被至少一个芳基基团取代的烷基基团。芳烷基基团含有6至40个碳原子。芳烷基基团常常包含具有1至20个碳原子的烷基基团和具有5至20个碳原子的芳基基团。

[0056] “烷芳基”是指被至少一个烷基基团取代的芳基基团。烷芳基基团含有6至40个碳

原子。芳烷基基团常常包含具有5至20个碳原子的芳基基团和具有1至20个碳原子的烷基基团。

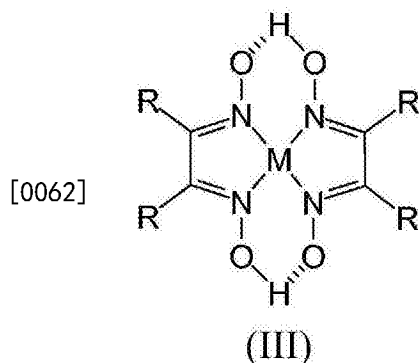
[0057] “氨基”是指式-N(R⁶)的一价基团,其中R⁶为氢或烷基。

[0058] 具体的含甲硅烷基化合物可以基于最终湿气指示组合物应发生急剧颜色变化时所处的期望相对湿度来选择。含甲硅烷基化合物的特征(疏水性、亲水性等)通常与最终湿气指示组合物显示显著颜色变化时所处的相对湿度相关联。一种含甲硅烷基化合物或两种或更多种含甲硅烷基化合物的混合物可用于改性固体金属氧化物载体且调整湿气指示组合物的颜色响应。在一些实施例中,含甲硅烷基化合物可以是疏水的。例如,式(I)的疏水性化合物包括其中基团R¹加上任何不可水解基团R³为疏水性的化合物。又如,式(II)的疏水性化合物包括其中基团R⁴加上任何不可水解基团R³为疏水性的化合物。

[0059] 可与固体金属氧化物载体结合的示例性的含甲硅烷基化合物包括但不限于:乙酰氧基三甲基硅烷、叔丁基二甲基氯硅烷、环己基甲基二氯硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、1,3-二-正丁基四甲基硅氮烷、二乙氧基二甲基硅烷、(二乙基氨基)三甲基硅烷、(二甲基氨基)三甲基硅烷、二异丙基二氯硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二甲基二氯硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二苯基二氯硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基甲基二氯硅烷、十二烷基三氯硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、乙基三氯硅烷、乙基三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、六甲基二硅氮烷(hexanethyldisilazane)、己基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、异辛基三乙氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、甲基三氯硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、正十八烷基二甲基氯硅烷、正十八烷基三氯硅烷、正十八烷基三甲氧基硅烷、正辛基三氯硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、苯乙基三甲氧基硅烷、苯基二甲基氯硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基二甲基氯硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正丙基三氯硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、三甲基氯硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基二甲基氯硅烷、(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷、双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷和1-(三乙氧基甲硅烷基)-2-(二乙氧基甲基甲硅烷基)-乙烷。

[0060] 本文提供包含结合到硅烷改性的金属氧化物载体的双(乙二肟)-过渡金属络合物的组合物。“结合”是指在双(乙二肟)-过渡金属络合物与固体金属氧化物载体之间存在相互吸引。相互吸引可包括共价键、离子键、配价键、金属键、氢键、范德华力、静电力、化学吸附、物理吸附或任何其他将双(乙二肟)-过渡金属络合物吸引到固体金属氧化物载体的相互作用。例如,当不溶于水或微溶于水的双(乙二肟)-过渡金属络合物结合到固体载体时,通常不能用水连续或持续冲洗来去除。在一些实施例中,吸引相互作用包括氢键。

[0061] 双(乙二肟)-过渡金属络合物包含两个与过渡金属形成络合物的乙二肟部分。双(乙二肟)-过渡金属络合物一般具有式(III)的结构:

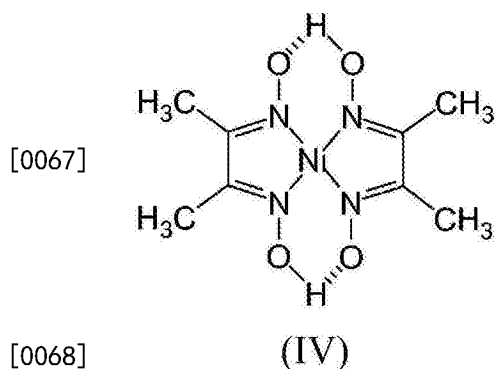


[0063] 其中：

[0064] M是过渡金属；并且

[0065] R独立地选自以下基团，所述基团包括烷基，诸如乙基和甲基；芳基，诸如苯基；硫代芳基，诸如苯硫基；以及杂环基团，诸如吡啶和吗啉。

[0066] 常见的乙二肟部分包括二烷基乙二肟如二甲基乙二肟和二乙基乙二肟。在本发明提供的组合物中还可能有用的常见乙二肟包括二苯基乙二肟和双(苯硫基)乙二肟。另外，吗啉和吡啶与反式-氯代乙二肟反应给出吗啉乙二肟和吡啶乙二肟。由于过渡金属离子与乙二肟物质的杂原子(例如，氮和氧)络合，故预期乙二肟分子上的其他取代基可能是有用的组成，如果它们不干扰两个乙二肟部分与过渡金属离子的络合能力的话。当络合了时，双(乙二肟)-过渡金属络合物通常具有正方平面构型。在一些实施例中，双(乙二肟)-过渡金属络合物可包含本领域普通技术人员熟知的铈、铕、铂、钯、金、镍或铜的离子，以与如二甲基乙二肟的乙二肟部分形成正方平面配位络合物。在湿气指示培养基中使用的示例性双(乙二肟)-过渡金属络合物是镍二甲基乙二肟。示例性镍双(二甲基乙二肟)络合物、双(二甲基乙二肟)镍(II)的结构在下面的式(IV)中示出：



[0068]

[0069] 本文描述的组合物的颜色可以用人眼视觉观察或借助诸如分光光度计或色度计的测量装置观察。比色湿气指示传感器所暴露于的湿气的量可以光谱学方式测量，例如通过反射来测量。由于本发明提供的比色湿气指示组合物为固体，所以颜色上的变化可通过使光反射离开固体表面并测量来自被表面吸收的波长的强度损耗来测量。在一些实施例中，在给定波长下的吸光度可用针对反射光谱学配置的光学光谱系统来测量。一种适用于该测量的示例性光学光谱系统为Jaz-EL350型，其可得自佛罗里达州达尼丁的海洋光学公司(Ocean Optics, Dunedin, FL)。通常，来自白色纸张或白色粉末的光谱可用作当测量反射强度时的参考光谱。

[0070] 在一些实施例中，在460nm至560nm的波长范围中的可见光谱反射强度和颜色可以

表示为色调。色调可以与组合物位于其中的环境中的湿气水平定量地相关,并且可使用如本文进一步描述的已知数学技术,通过将所测量的反射光谱转换为色调来测定。在一些实施例中,湿气指示组合物的颜色、色调、反射光谱或透射光谱与湿气指示组合物位于其中的环境中的湿气水平(湿度或相对湿度)定量地相关。“定量地”是指在460nm至560nm的波长范围中的反射强度,并且由颜色表示的色调数具有对于湿度或相对湿度量的一对一的相关性。湿气指示组合物位于其中的环境可以是围绕湿气指示组合物的区域或体积,包括例如与湿气指示组合物接触的区域、体积和/或气氛。在一些实施例中,湿气指示组合物的颜色、色调、反射光谱或透射光谱与环境中的湿气水平(湿度或相对湿度)直接相关。“直接相关”是指该特性给出关于湿气指示组合物位于其中的环境中的湿气水平的信息。该信息可近似或可以与湿气指示组合物位于其中的环境中的湿气水平定量地相关。在其中视觉观察颜色以确定湿气水平的一些实施例中,湿气指示组合物将随着变化的湿气条件表现出不同的颜色变化。例如,湿气指示组合物可在两个不同的相对湿度水平下表现两种不同的颜色,诸如在25℃下在30%的相对湿度下显现绿色,并且在70%的相对湿度下显现粉色。

[0071] 组合物可作为湿气指示组合物用于任何环境或空间中,包括封闭的空间或体积以及未封闭的空间或体积二者。示例性环境包括封闭的容器、包装、房间等。在一些实施例中,在环境内的温度和压力条件是均匀的。在一些实施例中,环境内的温度和压力条件是不均匀的。

[0072] 在一些实施例中,与基于结合到未硅烷化的固体金属氧化物载体的双(乙二胺)-过渡金属络合物的湿气指示组合物相比,本文所述的组合物可表现出被延伸的相对湿度响应范围。在一些实施例中,本文所述的组合物在25℃下,在范围为约50%至约90%的相对湿度下定量地改变颜色、色调、反射光谱或透射光谱。在一些实施例中,本文所述的组合物在25℃下,在范围为约60%至约80%的相对湿度下定量地改变颜色、反射光谱或透射光谱。在一些实施例中,组合物在25℃下,在约50%,60%,70%,80%,和90%的相对湿度下定量地改变颜色、反射光谱或透射光谱。

[0073] 在一些实施例中,比色湿气指示组合物可以是不可逆的。“不可逆的”是指当该组合物被暴露于一组湿度条件时,其具有与特定光谱(或色调、或颜色)相关的原始值。当该组湿度条件改变时,组合物改变颜色以赋予与特定光谱(或色调、或颜色)相关的不同的第二值。并且当组合物返回到初始组的湿度条件时,光谱(或色调、或颜色)不会返回到原始的光谱(或色调、或颜色)。

[0074] 在一些实施例中,比色湿气指示组合物可以是可逆的。“可逆”是指当组合物暴露于一组湿度条件时,其具有与特定光谱(或色调、或颜色)相关的原始值。当该组湿度条件改变时,组合物改变颜色以赋予与特定光谱(或色调、或颜色)相关的不同的第二值;并且最后,当组合物返回到初始组的湿度条件时,组合物再次改变,产生与特定光谱(或色调、或颜色)相关的第三值。所得的第三值近似返回原始值。在一些实施例中,湿气指示组合物将表现出完全可逆性。当重新暴露于初始组湿度条件时,此类可逆湿气指示组合物基本返回到特定光谱(或色调、或颜色)的原始值。因此,对于完全可逆的湿气指示组合物,特定光谱(或色调、或颜色)的第三值基本上等于特定光谱(或色调、或颜色)的原始值。在其它实施例中,湿气指示组合物将表现出部分可逆性,即当组合物返回到初始组的湿度条件时,特定光谱(或色调、或颜色)的所得第三值比起接近第二值而更接近原始值。例如,当固体金属氧化物

载体为氧化铝、氧化硅或它们的组合时,并且当双(乙二肟)-过渡金属络合物包含镍和两个二甲基乙二肟部分(式(II)中示出的络合物)时,可形成可逆的湿气指示组合物。

[0075] 在一些实施例中,颜色变化可易于用人眼检测。在这些实施例中,人眼可检测在颜色(或色调)的原始值和第二值之间的差值,以及在颜色(或色调)的第二值和第三值之间的差值。因此,在一些实施例中,在原始色调数和第二色调数之间的差值,或在第二色调数和第三色调数之间的差值为至少15,在一些实施例中为至少30,并且在一些实施例中为至少60。在一些颜色范围中,诸如在0和60的色调数之间或300和360的色调数之间,用人眼可检测色调上的更小差值。在其它颜色范围中,诸如在60和300的色调数之间,用人眼仅可检测色调数上更大的差值。没有必要的是,如果有的话,在颜色(或色调)原始值和第三值之间的差值可由人眼检测。

[0076] 使用上述组合物,可构造比色湿气指示传感器。湿气指示组合物可结合其它介质和/或约束装置制成多介质构造。示例性多介质构造可包括松散堆积的指示器结构(例如包含在小瓶中、堆积在导管或卷绕在柔性织物中的颗粒或纤维)、松散非堆积的指示器构造(例如在诸如颗粒加载网的纤维网中物理缠结的湿气指示介质)、多层构造(例如在可具有不同程度流体渗透性的额外材料层上或之间的指示器膜,或夹在约束层之间的指示器颗粒或纤维)、或部分嵌入或封装的构造(例如部分嵌入聚合物中的颗粒或纤维,诸如粘合剂涂覆膜或纤维;复合物,诸如铰接的块状、膜或纤维)。在一些实施例中,湿气指示介质颗粒或纤维也可被包含在多孔基体中。在一些实施例中,湿气指示组合物可分散或溶解在溶剂中。

[0077] 在一些实施例中,湿气指示组合物可附着到次级载体、沉积在次级载体上、物理缠结在,和/或嵌入次级载体中。次级载体可以是一维的(例如纤维)、二维的(例如,诸如纸张、玻璃或聚合物膜的平面基底),以及三维的(例如,纤维网、海绵结构)。湿气指示组合物可通过将混合物物理吸附到次级载体,或使用粘合剂(诸如压敏粘合剂)或粘结聚合物(诸如聚乙烯醇)而附着到次级载体。在一些实施例中,湿气指示组合物可沉积在背衬材料或载体材料上,从而根据本领域所知的常规方法创建卡片和条带形式的湿气指示传感器。示例性背衬材料和载体材料包括由纸张、牛皮纸、聚乙烯、聚丙烯、聚酯或任何这些材料的复合材料制成的材料。在一些实施例中,与沉积的湿气指示组合物相对的背衬材料和载体材料的侧面可以被诸如含氟化合物或硅氧烷的脱模剂涂覆。示例性条带可包含丙烯酸、聚氨基甲酸酯和硅氧烷聚合物。在一些实施例中,传感器被构造成使得湿气指示组合物与周围环境流体连通。

[0078] 在一些实施例中,组合物可在两个次级载体之间插入。在这种情况下,次级载体中的一个可以足够可见地透明,从而允许视觉观察指示器颜色变化。次级载体中的至少一个应允许到湿气指示组合物的湿度转移。在一些实施例中,两个次级载体都不渗透颗粒。

[0079] 在一些实施例中,组合物可被容纳在有盖子的透明或半透明的小瓶或容器内。盖子可任选地包括不渗透颗粒但允许横跨过滤器的湿度转移的过滤层。

[0080] 还提供了一种调整基于结合到固体金属氧化物载体的双(乙二肟)-过渡金属络合物的湿气指示器的比色响应的方法。该方法可包括以下步骤:通过使固体金属氧化物载体的表面羟基基团与含甲硅烷基化合物反应以产生改性的固体金属氧化物载体来对具有表面羟基基团的固体金属氧化物载体的表面进行改性;以及使双(乙二肟)-过渡金属络合物结合到改性的固体金属氧化物载体以产生湿气指示组合物。示例性的固体金属氧化物载

体、含甲硅烷基化合物和双(乙二肟)-过渡金属络合物包括本文所述的那些。用于通过使固体金属氧化物载体的表面羟基基团与含甲硅烷基化合物反应以产生改性的固体金属氧化物载体来对具有表面羟基基团的固体金属氧化物载体的表面进行改性的示例性方法包括本文所述的那些。

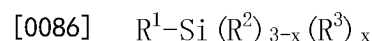
[0081] 在一些实施例中,与包含结合到相同、但未硅烷化的金属氧化物载体的相同的双(乙二肟)-过渡金属络合物的类似湿气指示组合物发生急剧颜色变化时的相对湿度相比,所述湿气指示组合物将在不同的相对湿度下表现出急剧颜色变化。颜色或光谱变化的偏移(相比于结合到相同、但未硅烷化的金属氧化物载体的相同的双(乙二肟)-过渡金属络合物所表现出的颜色或光谱变化)取决于所使用的含甲硅烷基化合物的类型。一般来讲,用含甲硅烷基化合物对金属氧化物载体的改性产生的组合物是这样的:与包含结合到相同、但未硅烷化的金属氧化物载体的相同的双(乙二肟)-过渡金属络合物的类似湿气指示组合物相比,在更高的相对湿度下表现出颜色或光谱变化。在一些实施例中,用含甲硅烷基化合物对金属氧化物载体的改性通常使得颜色变化点偏移至更高的相对湿度值,诸如高于60%的相对湿度值。

[0082] 本发明还提供一种检测湿气的方法。该方法包括提供包含硅烷改性的固体金属氧化物载体与结合到载体的双(乙二肟)-过渡金属络合物的组合物并然后使组合物暴露于潮湿的气氛。本发明提供的方法还包括在将组合物暴露于潮湿气氛之后观察该组合物的颜色和/或测量该组合物的可见光谱学反射光谱。

[0083] 下面为根据本发明的方面制得的双(乙二肟)-过渡金属络合物和湿气指示器的示例性实施例。

[0084] 实施例1为一种组合物,该组合物包含具有表面羟基基团的固体金属氧化物载体、通过与表面羟基基团的硅烷醇键结合到固体金属氧化物载体的含甲硅烷基化合物,和结合到固体金属氧化物载体的双(乙二肟)-过渡金属络合物。

[0085] 实施例2为根据实施例1所述的组合物,其中含甲硅烷基化合物具有式(I)



[0087] (I)

[0088] 其中

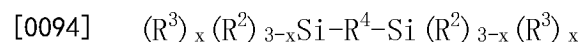
[0089] R^1 为烷基、氟代烷基、被氨基基团取代的烷基、芳基、芳烷基或烷芳基;

[0090] 每个 R^2 独立地为羟基或可水解基团;

[0091] 每个 R^3 独立地为不可水解基团;并且

[0092] x 为等于0、1或2的整数。

[0093] 实施例3为根据实施例1所述的组合物,其中含甲硅烷基化合物具有式(II)



[0095] (II)

[0096] 其中

[0097] R^4 为亚烷基、亚芳基或它们的组合;

[0098] 每个 R^2 独立地为羟基或可水解基团;

[0099] 每个 R^3 独立地为不可水解基团;并且

[0100] x 为等于0、1或2的整数。

[0101] 实施例4为根据实施例2-3中任一项所述的组合物,其中可水解基团为烷氧基、芳氧基、酰氧基、卤素、 $-N(R^5)_2$ 或 $-NH-Si(R^5)_3$,其中 R^5 为烷基。

[0102] 实施例5为根据实施例2-4中任一项所述的组合物,其中不可水解基团为烷基、芳基、芳烷基或烷芳基。

[0103] 实施例6为根据前述实施例中任一项所述的组合物,其中含甲硅烷基化合物选自:二乙氧基二甲基硅烷、六甲基二硅氮烷、正十八烷基三氯硅烷、1H,1H,2H,2H-全氟辛基二甲基氯硅烷,和(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷。

[0104] 实施例7为根据前述实施例中任一项所述的组合物,其中载体的表面羟基基团中不超过约50%结合到含甲硅烷基化合物。

[0105] 实施例8为根据前述实施例中任一项所述的组合物,其中固体金属氧化物载体包括铝氧化物、硅氧化物或它们的组合。

[0106] 实施例9为根据前述实施例中任一项所述的组合物,其中固体金属氧化物包括锆氧化物、钛氧化物或它们的组合。

[0107] 实施例10为根据前述实施例中任一项所述的组合物,其中双(乙二肟)-过渡金属络合物中的过渡金属包括铈、铈、铂、钯、金、镍、铜或它们的组合。

[0108] 实施例11为根据前述实施例中任一项所述的组合物,其中双(乙二肟)-过渡金属络合物包括双(二甲基乙二肟)-镍(II)。

[0109] 实施例12为根据前述实施例中任一项所述的组合物,其中组合物在25℃下,在范围为约50%至约90%相对湿度的相对湿度下定量地改变光谱。

[0110] 实施例13为根据前述实施例中任一项所述的组合物,其中组合物在25℃下,在范围为约60%至约80%相对湿度的相对湿度下定量地改变光谱。

[0111] 实施例14为一种包含湿气指示组合物的比色相对湿度指示传感器,该湿气指示组合物包含具有表面羟基基团的固体金属氧化物载体、通过与表面羟基基团的硅烷醇键结合到固体金属氧化物载体的含甲硅烷基化合物,和结合到固体金属氧化物载体的双(乙二肟)-过渡金属络合物;并且其中传感器的光谱根据传感器置于其中的环境内的相对湿度定量地改变。

[0112] 实施例15为根据实施例14所述的传感器,其中含甲硅烷基化合物具有式(I)

[0113] $R^1-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x$

[0114] (I)

[0115] 其中

[0116] R^1 为烷基、氟代烷基、被氨基取代的烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团;

[0117] 每个 R^2 独立地为羟基或可水解基团;

[0118] 每个 R^3 独立地为不可水解基团;并且

[0119] x 为等于0、1或2的整数。

[0120] 实施例16为根据实施例14所述的传感器,其中含甲硅烷基化合物具有式(II)

[0121] $(R^3)_x(R^2)_{3-x}Si-R^4-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x$

[0122] (II)

[0123] 其中

[0124] R^4 为亚烷基、亚芳基或它们的组合;

- [0125] 每个 R^2 独立地为羟基或可水解基团；
- [0126] 每个 R^3 独立地为不可水解基团；并且
- [0127] x 为等于0、1或2的整数。
- [0128] 实施例17为根据实施例15-16中任一项所述的传感器，其中可水解基团为烷氧基、芳氧基、酰氧基、卤素、 $-N(R^5)_2$ 或 $-NH-Si(R^5)_3$ ，其中 R^5 为烷基。
- [0129] 实施例18为根据实施例15-17中任一项所述的传感器，其中不可水解基团为烷基、芳基、芳烷基或烷芳基。
- [0130] 实施例19为根据实施例14-18中任一项所述的传感器，其中载体的表面羟基基团中不超过约50%结合到含甲硅烷基化合物。
- [0131] 实施例20为根据实施例14-19中任一项所述的传感器，其中固体金属氧化物载体包括铝氧化物、硅氧化物或它们的组合。
- [0132] 实施例21为根据实施例14-20中任一项所述的传感器，其中双(乙二醇)-过渡金属络合物包括双(二甲基乙二醇)-镍(II)。
- [0133] 实施例22为根据实施例14-21中任一项所述的传感器，其中传感器在25℃下，在范围为约50%至约90%相对湿度的相对湿度下定量地改变光谱。
- [0134] 实施例23为根据实施例14-22中任一项所述的传感器，其中传感器在25℃下，在范围为约60%至约80%相对湿度的相对湿度下定量地改变光谱。
- [0135] 实施例24为根据实施例14-23中任一项所述的传感器，其中湿气指示组合物沉积于背衬材料上。
- [0136] 实施例25为一种调整湿气指示组合物的比色响应的方法，该方法包括：
- [0137] 通过使固体金属氧化物载体的表面羟基基团与含甲硅烷基化合物反应以产生改性的固体金属氧化物载体来对具有表面羟基基团的固体金属氧化物载体的表面进行改性；以及
- [0138] 使双(乙二醇)-过渡金属络合物结合到改性的固体金属氧化物载体以产生湿气指示组合物。
- [0139] 实施例26为根据实施例25所述的方法，其中含甲硅烷基化合物具有式(I)
- [0140] $R^1-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x$
- [0141] (I)
- [0142] 其中
- [0143] R^1 为烷基、氟代烷基、被氨基取代的烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团；
- [0144] 每个 R^2 独立地为羟基或可水解基团；
- [0145] 每个 R^3 独立地为不可水解基团；并且
- [0146] x 为等于0、1或2的整数。
- [0147] 实施例27为根据实施例25所述的方法，其中含甲硅烷基化合物具有式(II)
- [0148] $(R^3)_x(R^2)_{3-x}Si-R^4-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x$
- [0149] (II)
- [0150] 其中
- [0151] R^4 为亚烷基、亚芳基或它们的组合；
- [0152] 每个 R^2 独立地为羟基或可水解基团；

- [0153] 每个 R^3 独立地为不可水解基团；并且
- [0154] x 为等于0、1或2的整数。
- [0155] 实施例28为根据实施例26-27中任一项所述的方法，其中可水解基团为烷氧基、芳氧基、酰氧基、卤素、 $-N(R^5)_2$ 或 $-NH-Si(R^5)_3$ ，其中 R^5 为烷基。
- [0156] 实施例29为根据实施例26-28中任一项所述的方法，其中不可水解基团为烷基、芳基、芳烷基或烷芳基。
- [0157] 实施例30为根据实施例25-29中任一项所述的方法，其中载体的表面羟基基团中不超过约50%结合到含甲硅烷基化合物。
- [0158] 实施例31为根据实施例25-30中任一项所述的方法，其中固体金属氧化物载体包括铝氧化物、硅氧化物或它们的组合。
- [0159] 实施例32为根据实施例25-31中任一项所述的方法，其中固体金属氧化物包括锆氧化物、钛氧化物或它们的组合。
- [0160] 实施例33为根据实施例25-32中任一项所述的方法，其中双(乙二肟)-过渡金属络合物包括双(二甲基乙二肟)-镍(II)。
- [0161] 实施例34为根据实施例25-33中任一项所述的方法，其中湿气指示组合物在25℃下，在范围为约50%至约90%相对湿度的相对湿度下定量地改变光谱。
- [0162] 实施例35为根据实施例25-34中任一项所述的方法，其中湿气指示组合物在25℃下，在范围为约60%至约80%相对湿度的相对湿度下定量地改变光谱。
- [0163] 实施例36为一种检测湿气的方法，该方法包括提供包含硅烷改性的固体金属氧化物载体和结合到载体的双(乙二肟)-过渡金属络合物的组合物；将该组合物暴露于潮湿气氛；以及测定潮湿气氛中湿气的水平。
- [0164] 实施例37为根据实施例36所述的方法，其中测定湿气的水平包括在将组合物暴露于潮湿气氛之后视觉观察该组合物的颜色。
- [0165] 实施例38为根据实施例36-37中任一项所述的方法，其中测定湿气的水平包括在将组合物暴露于潮湿气氛之后测量该组合物的可见光谱学反射光谱。
- [0166] 实施例39为一种比色湿气指示卡，该比色湿气指示卡包含根据实施例1-13中任一项所述的组合物。
- [0167] 本发明的目的和优点进一步通过以下实例来说明，但这些实例中列举的特定材料及其量，以及其他条件和细节不应解释为对本发明的不当限制。
- [0168] 实例
- [0169] 除非另外指明，所有百分比和比率均按重量计。
- [0170] 组合物在这些实例中显示为：过渡金属/(双)乙二肟/固体金属氧化物载体(例如 Ni^{2+} /二甲基乙二肟/ SiO_2 微珠)。当金属氧化物载体用含甲硅烷基基团改性时，改性剂被包含使得组合物显示为：过渡金属/(双)乙二肟/改性剂-固体金属氧化物载体(例如 Ni^{2+} /二甲基乙二肟/DEDMS-改性 SiO_2 微珠)。如本文所用，“氧化铝球”也可以被称作“氧化铝小珠”。术语“小珠”和“微珠”互换使用。
- [0171] 如在这些实例中使用，相对湿度水平中的每个变化指示在10%增量中的阶梯变化，除非另有规定。
- [0172] 测试方法和制备方法

[0173] 湿度受控空气

[0174] 测试组件用于加湿空气并且输送潮湿空气到混合室,其中潮湿空气与干燥空气混合以提供潮湿空气,其被控制以在实例中详述的百分比相对湿度(%RH)中的阶梯变化。将受控湿空气(%RH $\pm$ 1%)输送到其中湿气指示组合物被测试的测试室中。

[0175] 空气在被受控为35.5℃或29℃的500mL 3颈水夹套的圆底烧瓶中用加热/冷却循环器(来自VWR的型号1160S)加湿。烧瓶包含约250mL的蒸馏水。干燥空气通过管材从流量计流到烧瓶的入口颈中以蒸发水。中间的颈装有温度计。烧瓶的出口颈通过管材连接到用作混合室的3颈烧瓶的入口。干燥空气流入混合室中,并与湿空气混合到所需的相对湿度以供测试。潮湿空气然后流入测试室中。气体流量调节器(新泽西州Basking Ridge的Matheson公司(Matheson,Basking Ridge,NJ))用于控制在约7.5升/分钟通过设备的空气流的流量。商标名为TEFLON的管材在整个系统中使用。湿度和温度被监控并且用湿度计记录(i THX-M湿度计,康涅狄格州斯坦福市的欧米茄工程公司(Omega Engineering Inc.,Stamford,CT))。所测量的温度通常为约23 $\pm$ 0.7℃。

[0176] 测试室形成有由两个橡胶片(大约7.5cm $\times$ 10cm $\times$ 0.7cm)分隔的两块玻璃板(大约7.5cm $\times$ 10cm),橡胶片在中心处具有2.5cm $\times$ 7.5cm的用于形成腔室的切口。在腔室一端处顶玻璃板上的0.6cm开口用于输送受控湿空气到测试室,以及空气在腔室另一端上的第二0.6cm开口处流出到湿度计。

[0177] 制备指示条带用于测试

[0178] 对于光电测量以指示条带的形式测试组合物(例如Ni²⁺/二甲基乙二醇/SiO₂微珠,Ni²⁺/二甲基乙二醇/DEDMS-改性SiO₂微珠等)。通过将大约20mg湿气指示组合物放置在1cm $\times$ 1cm正方形#1Whatman滤纸片上来制备条带。湿气指示组合物被1cm $\times$ 3cm透光粘合带(SCOTCH Premium Transparent Film Tape 600Clear,明尼苏达州圣保罗市的3M公司(3M Company,St.Paul,MN))覆盖,并且纸张的外边缘被密封到条带,以封装湿气指示组合物从而形成指示器条带。条带的暴露的粘合剂部分用塑料膜覆盖以有助于抓握。将指示条带悬挂在顶橡胶片上的开口上,其中纸张侧面向腔室的内部而条带侧靠着顶玻璃板,以使得流入腔室的受控湿空气通过可透过滤纸接触湿气指示组合物。

[0179] 湿气指示组合物(小珠)的测试

[0180] 将湿气指示组合物(例如Ni²⁺/二甲基乙二醇/Al₂O₃小珠,Ni²⁺/二甲基乙二醇/HDMS-改性Al₂O₃小珠等)悬挂在测试室中的#1Whatman滤纸和顶玻璃板之间,而不使用透光粘合带。将滤纸切割成1cm乘4cm的纸条且使其保持住小珠,之后悬挂在测试室的顶橡胶片上的开口上。流入腔室中的受控湿空气通过可透过滤纸接触湿气指示组合物。

[0181] 光电测量方法

[0182] 使用光谱学系统观察湿气指示组合物的颜色变化。将反射光学探头(型号QR400-7-UV-VIS,可购自佛罗里达州达尼丁的海洋光学公司(Ocean Optics;Dunedin,FL)的一端部连接到光源(型号HL-2000-FHSA,海洋光学公司)并且将另一端部连接到光谱仪(Jaz-EL350,海洋光学公司)。将探头定位在测试室中湿气指示组合物上方以测量反射光谱。对于反射强度,取来自白色氧化铝微珠(AGTM7,100-200目微珠,BioRad实验室(BioRad Laboratories))的光谱用于参考光谱。光谱的波长范围为340.58nm至1031.1nm。对于每个%RH测试条件,生成反射强度(%)对波长的曲线图。

[0183] 如下将所获得的反射光谱转换成颜色,即RGB颜色空间。使用匹配CIE 1931²°标准观察者函数的颜色将所测量的反射光谱构建成国际照明委员会(或“CIE”)XYZ颜色空间。使用NTSC颜色空间色度坐标($x_R=0.67$ 、 $y_R=0.33$ 、 $x_G=0.21$ 、 $y_G=0.71$ 、 $x_B=0.14$ 、 $y_B=0.08$)将CIE XYZ颜色空间线性变换为国家电视系统委员会(NTSC)RGB空间。然后,由RGB值计算为颜色的主要性质之一的色调。色调,如以上所定义,为色质可描述为类似于或不同于描述为红、绿和蓝的色质的程度。可将颜色与在0度至360度之间的色轮中的位置(色调)关联。0度的颜色等于360度的颜色。当颜色从10度变化为350度时,350度被显示为-10度($=350-360$)从而显示连续的颜色变化。所有数学处理均由定制的LABVIEW程序(软件购自德克萨斯州奥斯汀的美国国家仪器公司(National Instruments, Austin, Texas))进行。从光谱到色调的转换通过测量来自具有已知色调的彩色印刷纸的光谱、由光谱计算色调并比较来自光谱的色调与彩色印刷纸的已知色调来确认。来自光谱的色调与彩色印刷纸的已知色调一致。

[0184] 每10秒同时获取23℃下的受控湿度水平以及对应的反射光谱。当来自反射光谱的色调在某一值下稳定,即不再发生变化时,逐步进行下一湿度水平的处理。

[0185] 材料

[0186] • 乙酸-是指乙酸的0.01M水性溶液,是通过稀释可购自BDH/VWR国际公司(宾夕法尼亚州西切斯特(West Chester, PA))的冰醋酸而制备的。

[0187] • 氧化铝微珠(Al_2O_3 微珠)-是指以商品名称AG7从BioRad实验室(加利福尼亚州伯克利(Berkeley, CA))商购获得的中性、非酸性氧化铝微珠(100-200目)。

[0188] • 氧化铝球(Al_2O_3 球或“tonerde kugeln”)-是指具有1.78mm的直径和207m²/g的表面积且可从Sasol Germany GmbH作为1.8/210球可商购获得的氧化铝球。

[0189] • APTS-是指可购自阿法埃莎(Alfa Aesar);(马萨诸塞州沃德希尔(Ward Hill, MA))的(氨基丙基)三乙氧基硅烷。

[0190] • 水性KOH-是指用可购自BDH/VWR国际公司(宾夕法尼亚州西切斯特)(BDH/VWR International(West Chester, PA))的氢氧化钾(KOH)制备的1M氢氧化钾溶液。

[0191] • 碱性二甲基乙二肟溶液-是指通过混合0.12g二甲基乙二肟、11.56g水性KOH和28.32g去离子水而制备的溶液。

[0192] • DEDMS-是指可购自阿法埃莎(马萨诸塞州沃德希尔)的二乙氧基二甲基硅烷。

[0193] • DI水-是指去离子水。

[0194] • 二甲基乙二肟可购自马林克罗特公司(纽约州纽约)。

[0195] • HMDS-是指可购自阿法埃莎(马萨诸塞州沃德希尔)的六甲基二硅氮烷。

[0196] • 乙酸镍溶液-是指乙酸镍溶解于去离子水中的5重量百分比(重量%)溶液。乙酸镍四水合物($Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$)可购自EM科学公司(新泽西州吉布斯顿)(EM Science(Gibbstown, NJ))。OTS-是指可购自阿法埃莎(马萨诸塞州沃德希尔)的正十八烷基三氯硅烷。

[0197] • PFODMS-是指可购自新罕布什尔州佩勒姆的兰开斯特公司(Lancaster(Pelham, NH))的1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基二甲基氯硅烷。

[0198] • 甲苯可购自EMD公司(新泽西州吉布斯顿)(EM Science(Gibbstown, NJ))。

[0199] • 二氧化硅微珠(SiO_2 微珠)-是指具有500-600m²/g表面积,以商品名称SILICA GEL 60从阿法埃莎(马萨诸塞州沃德希尔)商购获得的150-230目二氧化硅微珠。

[0200] 预备实例P1 (Ni²⁺/二甲基乙二肟/SiO₂微珠)

[0201] 将微珠 (3.57g) 添加至烧瓶中的乙酸镍溶液 (11.08g) 中且旋摇12分钟,以允许镍吸附/浸渍到二氧化硅基底的表面上。然后在125mm布氏漏斗中经#5Whatman滤纸真空过滤混合物且用去离子水洗涤两次。将微珠置于小瓶中并且添加碱性二甲基乙二肟溶液 (17.6g)。微珠的颜色快速从白色变为粉色,具有粉色上清液。固体用去离子水洗涤并滗出若干次,以除去镍二甲基乙二肟残留物。将溶液表面上形成的镍二甲基乙二肟的膜撇去。然后将经洗涤和过滤的微珠转移至玻璃培养皿中并且在空气中在110℃烘箱中干燥1-2小时。干燥的Ni²⁺/二甲基乙二肟/SiO₂微珠是绿-黄色的。

[0202] 对于Ni²⁺/二甲基乙二肟/SiO₂微珠,根据以上光电测试方法,以10%RH增量从0%至90%测量反射光谱。将微珠保持在每个相对湿度水平下,直到持续30分钟不再观察到色调上的进一步变化为止。将来自光谱的数据转变成色调对以分钟为单位的时间的图,如图1A所示,并且与相对湿度(%)对时间的图相关联,如图1B所示。

[0203] 实例1-Ni²⁺/二甲基乙二肟/DEDMS-改性SiO₂微珠

[0204] 将DEDMS (0.53g) 添加到乙酸溶液 (25.07g) 中以形成具有约2.07重量%DEDMS的乳液。将乳液涡旋混合且旋摇约3分钟,变成澄清的无色溶液。添加二氧化硅微珠 (2.52g) 且手动混合5分钟,接着用去离子水洗涤和滗出三次。将小珠在布氏漏斗中用#5Whatman滤纸真空过滤,且进一步在过滤器上洗涤若干次,之后置于玻璃培养皿上在110℃烘箱中干燥10分钟。

[0205] 使干燥的微珠冷却至室温并接着浸入5.08g乙酸镍溶液中持续10分钟。混合物的粘度增加,但仍能够手动混合。然后将小珠用去离子水洗涤和滗出三次以除去小珠表面上的过量溶液,在布氏漏斗上经#5Whatman滤纸真空过滤,并且在过滤器上用去离子水洗涤若干次。将湿的小珠转移到大的玻璃广口瓶中,并且快速添加10.15g碱性二甲基乙二肟溶液并允许混合60秒。然后用去离子水对小珠进行彻底洗涤和滗出若干次。将湿的小珠置于玻璃培养皿上在110℃下在空气中干燥2小时。所得到的经干燥Ni²⁺/二甲基乙二肟/DEDMS-改性SiO₂微珠是浅黄色的。

[0206] 实例2 (Ni²⁺/二甲基乙二肟/PFODMS-改性SiO₂微珠)

[0207] 将二氧化硅微珠 (1.9956g) 浸入4mL的PFODMS的1体积%甲苯溶液中并轻轻地摇动5分钟。然后将PFODMS-改性微珠用甲苯和去离子水冲洗且在布氏漏斗上经#1Whatman滤纸过滤。将小珠在110℃烘箱中干燥30分钟,并且将冷却后的微珠转移至小瓶中。

[0208] 将乙酸镍溶液 (10.10g) 添加到PFODMS改性的二氧化硅微珠 (~1.39g)。添加了溶液之后小珠即刻凝结并漂浮到溶液的表面且快速变成绿色的。手动旋摇混合物,小珠沉降到底部。将混合物旋摇和涡旋混合若干次,然后在室温下放置10分钟并接着滗出。将微珠用去离子水洗涤并滗出三次,并接着在漏斗上经#5Whatman滤纸真空过滤。再次于过滤器上洗涤微珠。将小珠小心地转移到小瓶中,并且添加5.58g碱性二甲基乙二肟溶液。固体沉降后,对混合物进行滗析并且将固体用去离子水洗涤并滗出三次以除去大部分残留物。微珠沉降到底部后,将纸巾插入小瓶中,以除去微珠上面漂浮在水中的剩余残留物。然后将微珠在布氏漏斗上经#5Whatman滤纸真空过滤,并接着在过滤器上用去离子水彻底洗涤。将过滤漏斗中洗涤水的表面上的任何残留物从表面上撇去。将亮粉色微珠转移到玻璃培养皿中并在110℃下在空气中干燥60分钟。所得到的经干燥Ni²⁺/二甲基乙二肟/PFODMS-改性

SiO₂微珠是绿-黄色的。

[0209] 实例3 (Ni²⁺/二甲基乙二肟/OTS-改性SiO₂微珠)

[0210] 二氧化硅微珠 (1.9983g) 浸入4mL的OTS的1体积%甲苯溶液中并混合5分钟,之后用甲苯和去离子水冲洗。将经处理的小珠在漏斗上经#1Whatman滤纸过滤且在110℃下干燥30分钟。将乙酸镍溶液 (5.09g) 添加到小瓶中的经干燥的OTS-改性二氧化硅微珠 (1.51g) 并且将混合物在室温下混合10分钟。在直接、快速添加碱性二甲基乙二肟溶液 (5.30g) 之前,将小珠用去离子水洗涤并滗出三次以除去小珠表面上的过量溶液。允许混合物混合60秒,之后对小珠进行洗涤/滗出若干次以除去残留物和粉色的溶液。然后经#5Whatman滤纸对混合物真空过滤。接着将小珠转移到玻璃培养皿中并在110℃下在空气中干燥60分钟。所得到的Ni²⁺/二甲基乙二肟/OTS-改性SiO₂微珠是绿-黄色的。

[0211] 比较例1和实例4-6 (指示条带)

[0212] 如上所述使用分别来自实例P1和实例1-3的湿气指示组合物制备比较例1和实例4-6中的指示条带并进行测试。

[0213] 如上在光电测试方法中所述测量比较例1和实例4-6的指示条带的反射光谱并转变成色调。图2示出了未改性二氧化硅微珠 (比较例1) 和改性二氧化硅微珠 (实例4-6; DEDMS-改性二氧化硅、OTS-改性二氧化硅和PFODMS-改性二氧化硅) 在各种湿度水平下的色调变化。相比于未改性二氧化硅,改性二氧化硅微珠的显示出显著颜色变化的湿度水平偏移到了更高的%RH水平。

[0214] 表1示出来自反射光谱的RGB表达颜色。表1中的数据显示了分别在60-70%、70-80%和80%的RH水平下发生的DEDMS-改性、PFODMS-改性和OTS-改性二氧化硅的显著颜色变化。表1说明由于二氧化硅表面上的疏水甲硅烷基基团所赋予的疏水性,改性二氧化硅的颜色变化可偏移 to 比来自比较例1的未改性二氧化硅微珠 (来自实例P1的小珠) 的颜色变化更高的%RH水平。

[0215] 表1

[0216]

实例	指示组合物	在不同的相对湿度下的颜色								
		0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%
比较例1	实例P1	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	黄色	橙-粉色	粉色	粉色
4	实例1	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	粉色	粉色
5	实例2	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	橙-粉色	粉色
6	实例3	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	黄色	粉色

[0217] 实例7 (Ni²⁺/二甲基乙二肟/APTS-改性SiO₂微珠)

[0218] 将乙酸溶液(24.61g)添加到玻璃小瓶中的APTS(0.75g),立即形成了浑浊溶液。涡旋混合1-2分钟后溶液变成不太浑浊的。将二氧化硅微珠(2.50g)添加到溶液中并手动涡旋混合5分钟。然后将小珠用40mL去离子水洗涤并滗出三次,并接着在布氏漏斗上经#5Whatman滤纸真空过滤。在过滤器上用水洗涤微珠,转移到玻璃培养皿中并允许其在空气中在110℃烘箱中干燥10分钟。在小瓶中收集经冷却的微珠。

[0219] 将乙酸镍溶液(~10g)添加到APTS-改性二氧化硅凝胶(~2.83g)。随着手动旋摇,小珠快速变成绿色的并沉降到小瓶底部。将混合物旋摇和涡旋混合若干次,并接着允许其在室温下静置10分钟。将小珠用去离子水洗涤并滗出三次,之后在漏斗上经#5Whatman滤纸真空过滤,接着在过滤器上用去离子水进行另外的洗涤。然后将小珠转移到小瓶中,并且添加10.76g碱性二甲基乙二肟溶液。小珠即刻变成红色的,同时在溶液中形成红色残留物。溶液看起来不是高度带色的。将微珠用去离子水洗涤并滗出三次以除去大部分残留物。微珠沉降后用插入到小瓶中的纸巾除去表面处的任何残留物。然后将固体在布氏漏斗上经#5Whatman滤纸真空过滤,并且在过滤器上用另外的去离子水彻底洗涤。在过滤期间从洗液的表面上撇去漂浮/悬浮的残留物。然后将小珠小心地转移到玻璃培养皿上,在110℃下干燥60分钟并收集在小瓶中。经干燥的 Ni^{2+} /二甲基乙二肟/APTS-改性 SiO_2 微珠是黄-绿色的。

[0220] 实例8(Ni^{2+} /二甲基乙二肟/APTS-DEDMS-改性 SiO_2 微珠)

[0221] 通过混合0.50g的DEDMS与0.76g的APTS制备澄清溶液。添加24.79g乙酸后立刻形成浑浊溶液。涡旋混合3-4分钟后溶液变成不太浑浊的。当用放大镜在4x放大率下观察时,所得到的浑浊溶液没有明显的乳状液滴。将二氧化硅微珠(2.50g)添加到溶液中并手动涡旋混合5分钟。然后将微珠用40mL去离子水洗涤并滗出三次并且然后再布氏漏斗上经#5Whatman滤纸真空过滤,接着在过滤器上用去离子水进行另外的洗涤。然后将小珠转移到玻璃培养皿上且在空气中在110℃烘箱中干燥10分钟。在小瓶中收集经冷却的小珠。

[0222] 将约10g乙酸镍溶液添加到DEDMS-APTS-改性二氧化硅微珠(~2.93g)。初始,小珠凝结并漂浮到溶液表面。涡旋混合后,凝块破裂并且小珠保持分开并沉降到小瓶底部。将混合物旋摇和涡旋混合若干次并接着允许其在室温下沉降10分钟。然后将小珠用去离子水洗涤并滗出三次,并且接着在布氏漏斗上经#5Whatman滤纸真空过滤,之后在过滤器上用去离子水进行另外的洗涤。将微珠小心地转移到小瓶中,并且添加10.76g碱性二甲基乙二肟溶液。微珠立刻变成红色的,同时在溶液中形成红色固体残留物。。溶液看起来不是高度带色的。将小珠用去离子水洗涤并滗出三次以除去大部分残留物。在微珠上方用插入到水中的纸巾除去溶液中的剩余残留物。然后将经洗涤的微珠转移到玻璃培养皿上,在110℃下干燥60分钟并且冷却后收集在小瓶中。经干燥的 Ni^{2+} /二甲基乙二肟/APTS-DEDMS-改性 SiO_2 微珠是黄-绿色的。

[0223] 实例9-10(指示条带)

[0224] 对于实例9和10,如上所述分别使用实例7和8的湿气指示组合物制备指示条带。如上所述测量比较例1和实例4、9和10的指示条带的反射光谱并转变成色调。图3示出比较例1和实例4、9和10在不同RH下的色调值的变化。色调值发生显著变化的RH值对应于湿气指示组合物发生显著颜色变化的范围。APTS-改性湿气指示组合物(实例9)发生显著颜色变化的RH偏移到了低于未改性湿气指示组合物(比较例1)的RH的RH值。由亲水和疏水硅烷(分别是APTS和DEDMS)组合改性的湿气指示组合物制备的指示条带(实例10)显示出在高湿度水平

下比DEDMS-改性湿气指示组合物(实例4)更少的变化。

[0225] 预备实例P2 (Ni²⁺/二甲基乙二肟/Al₂O₃小珠)

[0226] 将氧化铝球(20.08g)添加至玻璃广口瓶中的乙酸镍溶液(40.02g)中。将广口瓶在室温下滚动12分钟。然后对混合物进行滗析并接着在125mm布氏漏斗中经#5Whatman滤纸真空过滤。通过向滤纸上的小珠添加100mL去离子水来洗涤小珠两次。然后将小珠转移到大的玻璃培养皿上并且在110℃烘箱中干燥15分钟。

[0227] 从烘箱中移出的20秒内,将热球直接添加到碱性二甲基乙二肟溶液(40.00g)中。手动混合2分钟后,将混合物滗析到125mm布氏漏斗中的#5Whatman滤纸上。混合物的其余部分经滤纸真空过滤。两次添加另外的100mL去离子水以洗涤滤纸上的小珠。用薄纸撇去洗涤水的表面上的任何残留物。然后将暗粉色的均匀着色的小珠转移到玻璃培养皿中并且在空气中在110℃下干燥90分钟(一旦干燥60分钟就进行混合)。经干燥的Ni²⁺/二甲基乙二肟/Al₂O₃小珠(18.90g)是黄色到暗黄色的。

[0228] 实例11 (Ni²⁺/二甲基乙二肟/HMDS-改性Al₂O₃小珠)

[0229] 将氧化铝小珠(3.11g)在空气中在110℃烘箱中干燥1小时。将小珠放置在小的聚四氟乙烯(PTFE)内胆杯中,并且将更小的氧化铝杯放置在内胆杯中的球的顶部。将HMDS(0.38g)添加到该更小的杯并且在内胆杯上固定紧PTFE盖。将PTFE组件小心地置于不锈钢高压釜反应器(型号4749General Purpose Acid Digestion Vessel,23mL容量,Parr仪器公司(Parr Instruments))中,将反应器固定紧并置于保持在110℃的烘箱中持续16小时。然后使反应器在通风柜中冷却至室温,打开前持续若干小时。将小珠转移到玻璃培养皿上并且在空气中在110℃下加热5分钟。

[0230] 将HMDS改性小珠(3.26g)浸入8.16g乙酸镍溶液中持续约14分钟。然后将小珠利用去离子水洗涤/滗出循环进行彻底洗涤,以除去大部分的残留镍溶液。将碱性二甲基乙二肟溶液(5.10g)添加到湿的小珠,并且允许混合物混合60秒,之后利用去离子水彻底洗涤小珠并滗出若干次,以从小珠和溶液表面除去粉色/红色残留物。然后将经洗涤的小珠在空气中在110℃下干燥2.5小时。Ni²⁺/二甲基乙二肟/HMDS-改性Al₂O₃小珠是绿-黄色的。

[0231] 对于实例P2和实例11的湿气指示组合物,根据上述的“湿气指示组合物的测试”,测量反射光谱并转变成色调。图4示出在50-60%RH下发生的未改性氧化铝湿气指示小珠(实例P2)的显著色调变化。Ni²⁺/二甲基乙二肟/HMDS-改性Al₂O₃小珠显示在70%和80%RH之间的显著色调值变化。

[0232] 实例13(湿气指示卡)

[0233] 使用被选择用于在暴露于待监控的湿度水平时显示颜色变化的湿气指示组合物制备湿气指示卡。为了说明这个概念,使用如下的湿气指示组合物,如上所述制备指示条带:条带I-Ni²⁺/二甲基乙二肟/APTS-改性SiO₂微珠(实例7);条带II-Ni²⁺/二甲基乙二肟/SiO₂微珠(实例P1);条带III-Ni²⁺/二甲基乙二肟/DEDMS-改性SiO₂微珠(实例1);以及条带IV-Ni²⁺/二甲基乙二肟/OTS-改性SiO₂微珠(实例3)。将指示条带在测试室中按照从条带I到条带IV的顺序彼此相邻放置以形成阵列,使得这些条带同时地暴露于以10%增量从0%至90%的相同的%RH水平。首选使指示条带暴露于0%RH持续30分钟。当没有发生颜色变化时使用数码相机(佳能PowerShot SD960IS,近拍模式)获取数字图像,并且将%RH增大到下一水平。如果持续30分钟没有任何指示条带发生颜色变化,则获取数字图像并且增大%RH。如

果发生颜色变化,则将指示条带保持在那个%RH水平下,直到持续30分钟观察不到进一步的变化。暴露的持续时间是在30分钟至60分钟的范围内。将每个%RH水平下获取的数字图像合并产生阵列的图像,以显示各种%RH下的颜色变化。该阵列以比色方式指示了条带I-IV分别暴露于50%、60%、70%和80%RH的湿度,如表2所示。

[0234] 表2

[0235]

条带	在不同的相对湿度水平下的颜色									
	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
I	黄-绿色	黄-绿色	黄-绿色	黄-绿色	黄色	黄色	橙-粉色	橙-粉色	粉色	粉色
II	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	黄色	橙-粉色	粉色	粉色	粉色
III	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	黄色	粉色	粉色	粉色
IV	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	绿-黄色	黄色	粉色	粉色

[0236] 不偏离本发明的范围和实质的前提下,对本发明的各种改进和改变对于本领域技术人员将是显而易见的。应当理解,本发明不旨在用本文所述的示例性实施例和实例进行不当地限制,并且上述实施例和实例仅以举例的方式提出,本发明的范畴旨在仅由本文如下所述的权利要求限定。在本公开中引用的所有参考文献均以引用方式全文并入本文。

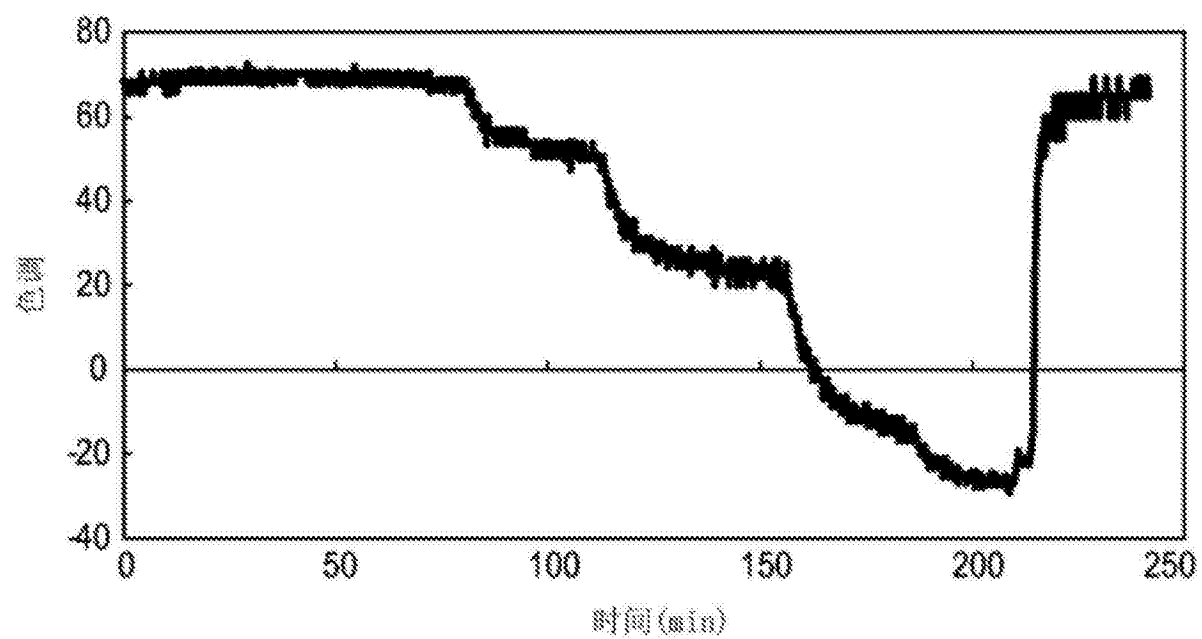


图1A

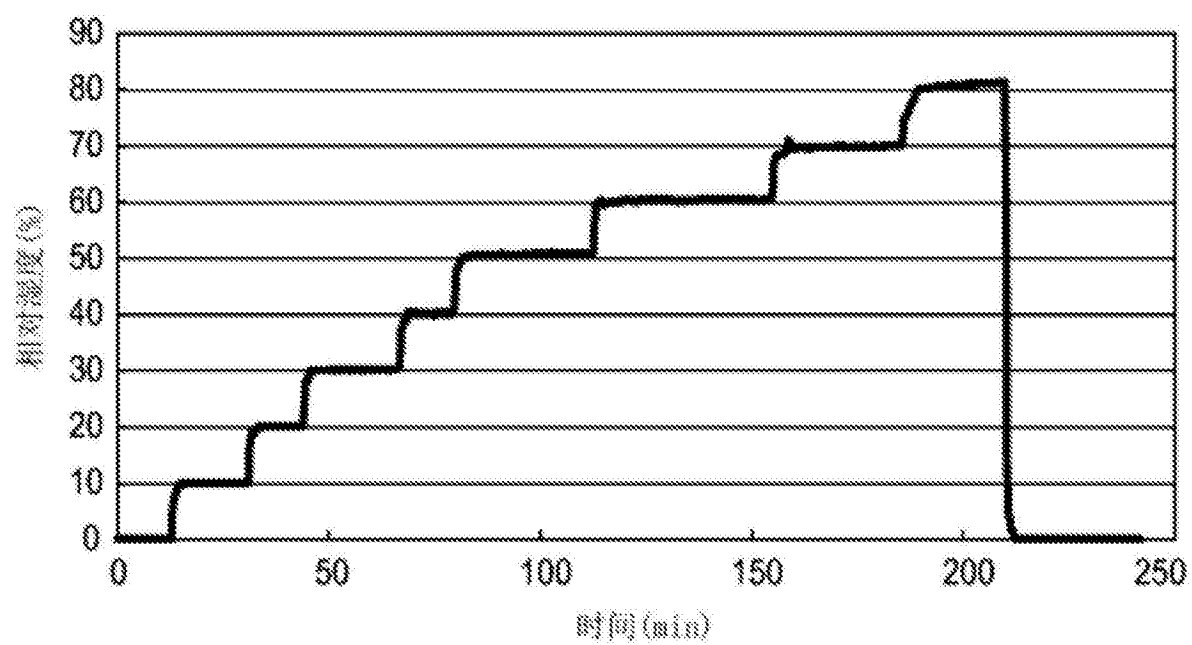


图1B

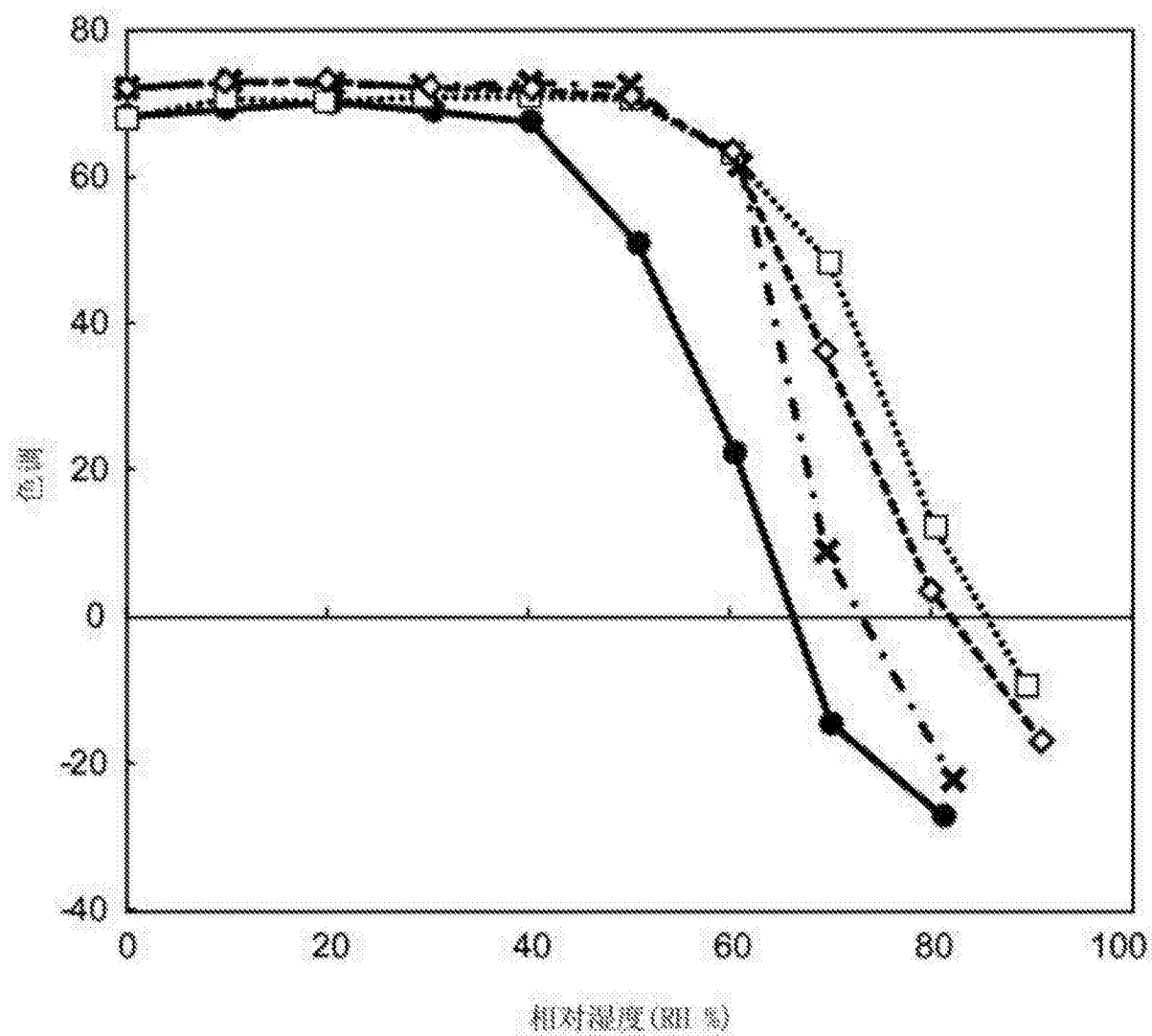


图2

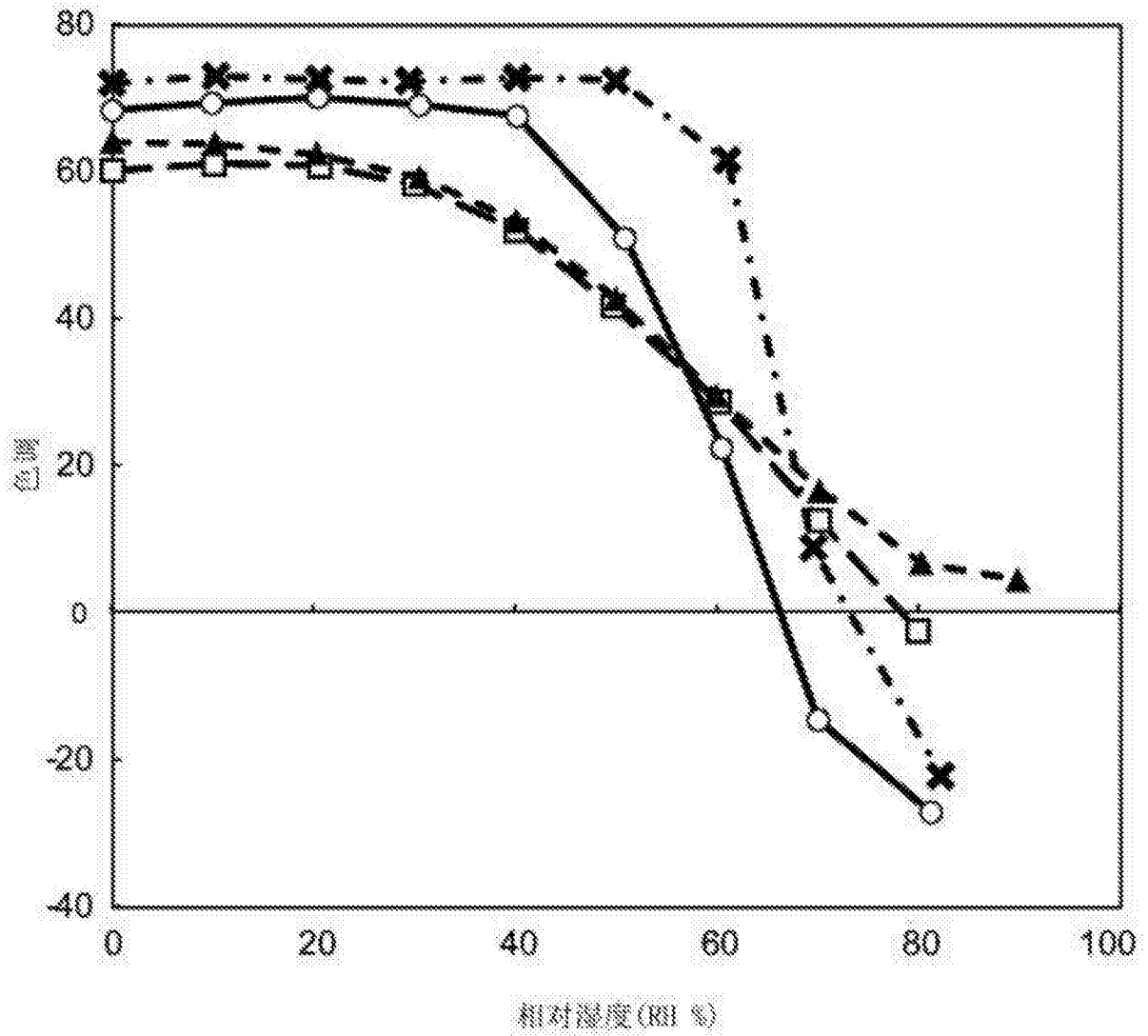


图3

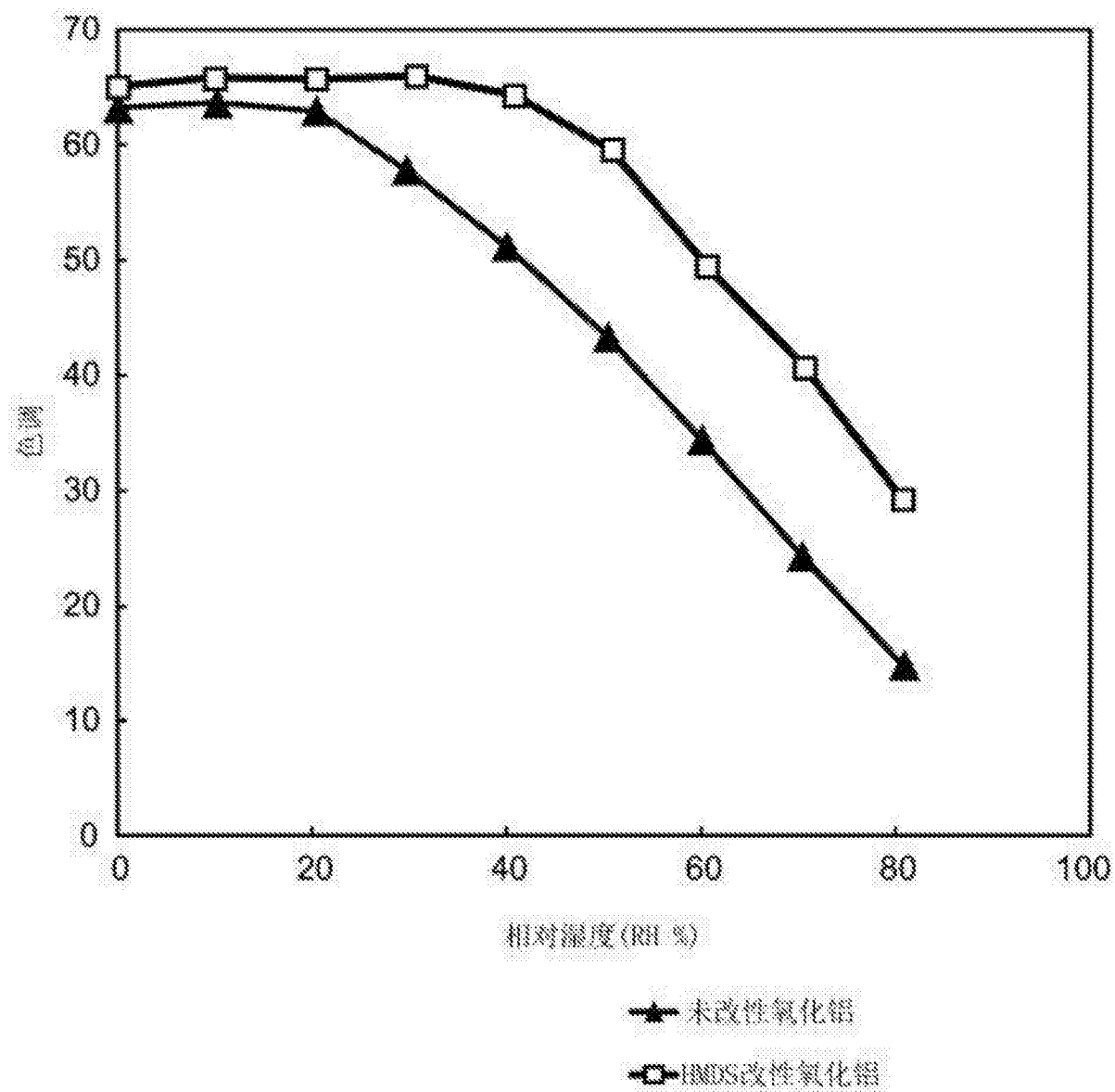


图4