[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
G01K 11/16

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02803579.8

[43] 公开日 2004 年 11 月 17 日

[11] 公开号 CN 1547662A

[22] 申请日 2002.1.10 [21] 申请号 02803579.8
[30] 优先权
[32] 2001. 1.10 [33] US [31] 09/758,075
[86] 国际申请 PCT/US2002/022079 2002.1.10
[87] 国际公布 WO2003/001168 英 2003.1.3
[85] 进入国家阶段日期 2003.7.10
[71] 申请人 罗得岛及普罗维登斯属地高等教育管理委员会
地址 美国罗得岛
[72] 发明人 B·L·卢赫特 W·B·尤勒 O·J·格雷格里

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 周承泽

权利要求书 6 页 说明书 8 页 附图 3 页

[54] 发明名称 用于温度快速视觉评估的热致变色聚合物

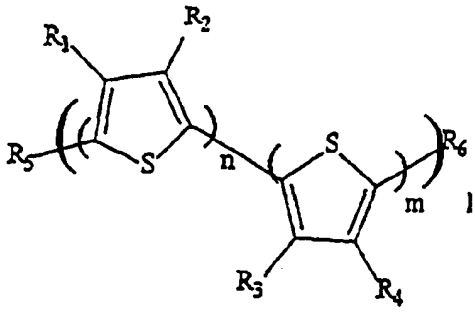
[57] 摘要

本发明涉及一种基于热致变色聚合物的温度指示剂组合物，该组合物包括聚噻吩以及载体介质。对化合物的结构进行设计，使得当化合物放置在能与制品进行热交换的位置时，若制品的温度达到或超过设计温度，组合物会显现颜色变化。

ISSN1008-4274

1. 一种检测制品何时达到或超过特定温度的方法，其特征在于，该方法包括：

使用含有一种化合物以及载体介质的组合物对制品至少部分进行处理，该化合物具有下列结构：



I

其中，R_1-R_6=氢、取代或未取代烷基、取代或未取代烷氧基、取代或未取代芳基、取代或未取代硫烷基、取代或未取代三烷基甲硅烷基、取代或未取代酰基、取代或未取代酯基、取代或未取代胺基、取代或未取代酰胺基、取代或未取代杂芳基或者取代或未取代芳基；n 在 1 与 1000 之间，m 在 0 与 1000 之间，l 在 1 与 1000 之间；

以组合物总重量计，该化合物在介质中的含量为 0.05 至 5.0 重量%，对该化合物的结构进行设计，使得当该组合物处于与该制品热交换关系时，若该制品的温度达到或超过特定温度时，该组合物会显现颜色变化；

并检测制品何时达到或超过特定的温度。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述处理包括刷涂。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述处理包括辊涂。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述处理包括喷涂。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述处理包括：

将组合物至少与制品的一部分掺合。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，处理包括至少涂布制品的一部分。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，处理包括至少涂布制品的一部分并将组合物至少与制品的一部分掺合。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，组合物的设计温度的范围在-40℃至 180℃之间。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于，组合物将在加上或减去 5-10℃的范围内显现颜色变化。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，组合物的设计温度是在所述温度范围内的任一选择的温度。

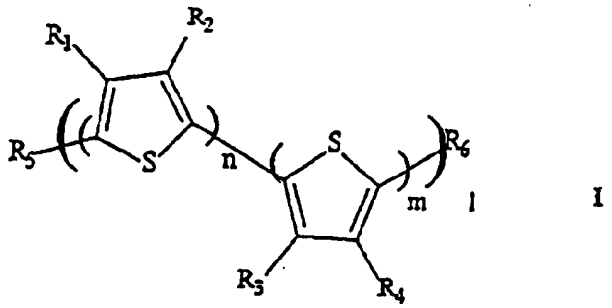
11. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述介质选自聚氨酯；包括聚硅氧烷或聚二烯的弹性体；聚丙烯酸酯、聚(对苯二甲酸乙二酯)(PET)、聚苯乙烯、包括聚乙烯(HDPE 以及 LDPE)和聚丙烯的聚烯烃、聚碳酸酯、聚丙烯酸类、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸类、聚乙烯醚、聚乙烯卤化物、聚(乙烯腈)聚乙烯酯、聚酯、聚砜、聚磺酰胺、聚酰胺、聚亚胺、聚酰亚胺、碳水化合物；包括四氢呋喃、氯仿、二氯甲烷、甲苯或 N-甲基吡咯烷酮的有机溶剂。

12. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，R_1 与 R_4 是-$(CH_2)_{17}CH_3$，R_2, R_3, R_5 与 R_6 是 H，n 等于 0.8，m 等于 0.2，l 在 40 与 80 之间，所述组合物的特征在于，在低温时组合物为红色，高温时为黄色，所述组合物在 60℃左右发生变色。

13. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，以组合物总重量计，介质中化合物的含量约为 0.5 重量%。

14. 一种基于热致变色聚合物的温度指示剂组合物，当它达到或超过特定温度时会显现颜色变化，这种组合物包含：

具有下列结构的化合物：



I

其中，R_1-R_6=氢、取代或未取代烷基、取代或未取代烷氧基、取代或未取代芳基、取代或未取代硫烷基、取代或未取代三烷基甲硅烷基、取代或未取代酰基、取代或未取代酯基、取代或未取代胺基、取代或未取代酰胺基、取代或未取代杂芳基或者取代或未取代芳基，n 在 1 与 1000 之间，m 在 0 与 1000 之间，l 在 1 与 1000 之间；

以及载体介质，以组合物总重量计，所述化合物在所述介质中的含量为 0.05 至 5.0 重量%，对化合物的结构进行设计，使得当组合物处于与制品热交换关系

时，若制品的温度达到或超过设计温度，组合物会显现颜色变化。

15.如权利要求 14 所述的组合物，其特征在于，所述设计温度的范围在-40℃至 180℃之间。

16.如权利要求 15 所述的组合物，其特征在于，所述组合物将在加上或减其5-10℃的范围内显现颜色变化。

17.如权利要求 16 所述的组合物，其特征在于，所述设计温度是在所述温度范围内的任一选择的温度。

18.如权利要求 14 所述的组合物，其特征在于，至少在所述制品的一部分表面上涂覆所述组合物。

19.如权利要求 14 所述的组合物，其特征在于，将所述组合物至少与所述制品的一部分掺混。

20.如权利要求 14 所述的组合物，其特征在于，将所述组合物至少在所述制品上的一部分涂布并至少与所述制品中的一部分掺混。

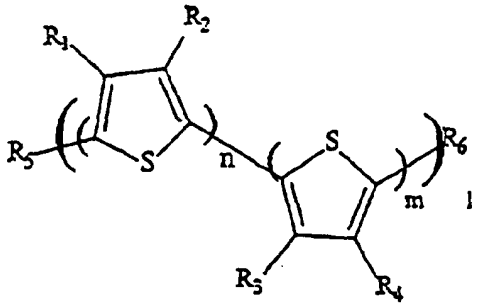
21.如权利要求 14 所述的组合物，其特征在于，所述介质选自聚氨酯；包括聚硅氧烷与聚二烯的弹性体；聚丙烯酸酯、聚(对苯二甲酸乙二酯)(PET)、聚苯乙烯、包括聚乙烯(HDPE 以及 LDPE)或聚丙烯的聚烯烃、聚碳酸酯、聚丙烯酸类、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸类、聚乙烯醚、聚乙烯卤化物、聚(乙烯腈)聚乙烯酯、聚酯、聚砜、聚磺酰胺、聚酰胺、聚亚胺、聚酰亚胺、碳水化合物；包括四氢呋喃、氯仿、二氯甲烷、甲苯或 N-甲基吡咯烷酮的有机溶剂。

22.如权利要求 14 所述的组合物，其特征在于，R_1 与 R_4 是 $-(CH_2)_{17}CH_3$，R_2，R_3，R_5 与 R_6 是 H，n 等于 0.8，m 等于 0.2，1 在 40 与 80 之间，所述组合物的特征在于，在低温时该组合物为红色，高温时为黄色，该组合物在 60℃左右发生变色。

23.如权利要求 14 所述的组合物，其特征在于，以组合物总重量计，介质中化合物的含量约为 0.5 重量%。

24.检测制品何时达到或超过特定温度的方法，包括：

使用含有一种化合物以及载体介质的组合物对制品的至少一部分进行处理，该化合物具有下列结构：



I

其中，R_1-R_6=氢、取代或未取代烷基、取代或未取代烷氧基、取代或未取代芳基、取代或未取代硫烷基、取代或未取代三烷基甲硅烷基、取代或未取代酰基、取代或未取代酯基、取代或未取代胺基、取代或未取代酰胺基、取代或未取代杂芳基或者取代或未取代芳基；n 在 1 与 1000 之间，m 在 0 与 1000 之间，1 在 1 与 1000 之间；

以组合物总重量计，化合物在载体中的含量约为 1.0 至 25 重量%，对化合物的结构进行设计，使得当化合物处于与制品热交换关系时，若制品的温度达到或超过特定温度，组合物会显现颜色变化；

检测制品是否达到或超过特定的温度。

25. 如权利要求 24 所述的方法，其特征在于，所述处理包括将组合物印刷在制品的至少一部分上。

26. 如权利要求 25 所述的方法，其特征在于，所述处理包括将组合物印刷在、涂覆在制品的至少一部分上并将组合物与制品的至少一部分掺混。

27. 如权利要求 24 所述的方法，其特征在于，组合物的设计温度的范围在-40℃至 180℃之间。

28. 如权利要求 27 所述的方法，其特征在于，组合物将在加上或减去 5-10℃的范围内显现颜色变化。

29. 如权利要求 28 所述的方法，其特征在于，组合物的设计温度是在范围内任一选择的温度。

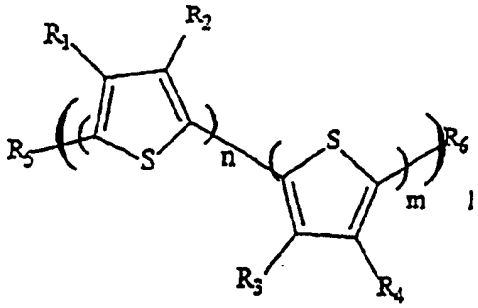
30. 如权利要求 24 所述的方法，其特征在于，所述介质是一种油墨配方。

31. 如权利要求 30 所述的方法，其特征在于，所述油墨配方包含油、树脂、颜料增量剂以及添加剂。

32. 如权利要求 24 所述的方法，其特征在于，R_1 与 R_4 是-$(CH_2)_{17}CH_3$，R_2, R_3, R_5 与 R_6 是 H，n 等于 0.8，m 等于 0.2，1 在 40 与 80 之间，组合物的特征在于，在低温时组合物为红色，高温时为黄色，组合物在 60℃左右发生变色。

33. 一种基于热致变色聚合物的温度指示剂组合物，当它达到或超过特定温度时会现颜色变化，这种组合物包含：

具有下列结构的化合物：



I

其中，R_1-R_6=氢、取代或未取代烷基、取代或未取代烷氧基、取代或未取代芳基、取代或未取代硫烷基、取代或未取代三烷基甲硅烷基、取代或未取代酰基、取代或未取代酯基、取代或未取代胺基、取代或未取代酰胺基、取代或未取代杂芳基或者取代或未取代芳基；n 在 1 与 1000 之间，m 在 0 与 1000 之间，l 在 1 与 1000 之间；

以及载体介质，以组合物总重量计，化合物在载体中的含量为 1.0 至 25 重量%，对化合物的结构进行设计，使得当组合物处于与制品热交换关系时，若制品的温度达到或超过设计温度，组合物会显现颜色变化。

34. 如权利要求 33 所述的组合物，其特征在于，设计温度的范围在-40℃至 180℃之间。

35. 如权利要求 34 所述的组合物，其特征在于，组合物将在加上或减去 5-10℃的范围内出现颜色变化。

36. 如权利要求 35 所述的组合物，其特征在于，设计温度是在范围内的任一选择的温度。

37. 如权利要求 33 所述的组合物，其特征在于，将组合物印刷在制品的至少一部分表面上。

38. 如权利要求 33 所述的组合物，其特征在于，将组合物印刷在，涂复在制品的至少一部分上面，并将组合物与制品的至少一部分掺混。

39. 如权利要求 33 所述的组合物，其特征在于，介质是油墨配方。

40. 如权利要求 39 所述的组合物，其特征在于，油墨配方包含油、树脂、颜料增量剂以及添加剂。

41. 如权利要求 33 所述的组合物，其特征在于，R_1 与 R_4 是-$(CH_2)_{17}CH_3$，R_2, R_3, R_5

与 R_6 是 H，n 等于 0.8，m 等于 0.2，1 在 40 与 80 之间，组合物的特征在于，在低温时组合物为红色，高温时为黄色，组合物在 60℃左右发生变色。

用于温度快速视觉评估的热致变色聚合物

发明领域

本发明涉及基于聚噻吩的温度指示剂。

背景技术

聚噻吩因其具有导电性而为人所知。研究聚噻吩的一种方法就是在聚噻吩温度变化时分析其相关的颜色变化。颜色变化能帮助深入的了解该聚合物的导电性质。有许多专利及文献引证说明了这种方法。

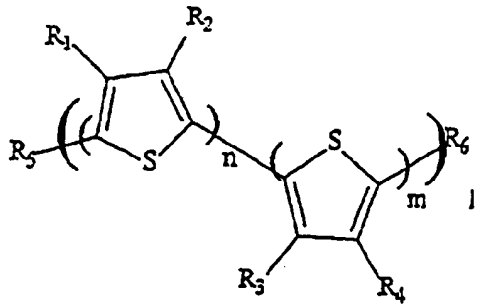
许多情况中，十分希望能仅仅通过观察物体，看到至少一部分该物体出现颜色变化就可以知道物体或制品已达到或超过某一特定温度。观察包括个人的视觉观察或者通过传感器检测颜色变化，该传感器可以输出使用任何合适方法可检测到的信号。

举例来说，食品服务行业中有用来贮藏以及/或者盛装食物的热托盘以及冷托盘。如果要求冷托盘温度维持在 38° 或者更低温度时，可以使用传感器系统发出信号提示温度超过 38°F。也可以选择使用温度计。然而，在食品服务行业中，界限要求不太精确，除非有特别的规定，一般不会使用传感系统。有一些场合中，要求制品上提供可见的颜色指示器。它会指示热饮料杯、炉顶等是否温度不安全，热板、冷藏柜等是否不能正常工作或者要知道烤箱等是否已达到所需要的温度。

发明概述

本发明在传感系统中利用了聚噻吩的变色特性，这种系统在特定的设计温度时会改变颜色。

聚噻吩的结构通常是：



I

其中，R_1-R_6 是氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的硫烷基、取代或未取代的三烷基甲硅烷基、取代或未取代的酰基、取代或未取代的酯基、取代或未取代的胺基、取代或未取代的酰胺基、取代或未取代的杂芳基或者取代或未取代的芳基。n 在 1 与 1000 之间，m 在 0 与 1000 之间，l 在 1 与 1000 之间。

将合成的聚噻吩与载体体系或液体介质混合。载体体系根据具体使用的聚噻吩可以是水性体系或者是有机体系。聚噻吩可以作为机械的分离体、胶体溶液或者分子溶液在载体体系中使用。如果有必要的话，也可以在载体体系中使用阴离子、阳离子或者非离子表面活性剂以确保聚噻吩在体系中均匀分散。

针对发明背景部分所说明的例子，合成了一种聚噻吩，在载体体系中使用时，该聚噻吩在 38°F 时会出现颜色变化，并且在较低温度时能维持这种颜色变化。将这种载体体系放在能与温度受到监控的托盘(制品)进行热交换的位置。相反的，如果要求热托盘的温度维持在 180°F 左右或更高的温度，那么合成的聚噻吩要在 180°F 左右变色。将聚噻吩与载体体系混合，通过至少将部分托盘涂层，可以使该载体体系处于进行热交换的关系上。

优选的实例中，将占体系总重量为 0.05 至 5.0 重量%，优选为 0.2 至 0.8 重量%的聚噻吩与一种有机溶剂混合。合适的溶剂包括四氢呋喃、氯仿、二氯甲烷、甲苯以及 N-甲基吡咯烷酮。

然而在另一个实例中，将占体系总重量为 1.0—25 重量%，优选为 7.0 至 14 重量%的聚噻吩分散在市场上有售的可印刷油墨配方，例如包括含油与树脂、颜料增量剂以及其它添加剂的配方中。这种体系可以使用传统的方法如喷墨以及压印等方法印刷。可以分散聚噻吩的油墨配方包括树脂（例如纤维素、硝化纤维素）与包括聚酰胺、聚酯酰胺、醇酸树脂、丙烯酸环氧、丙烯酸胺、聚氨酯以及聚乙烯基缩丁醛(UNI-REZ, UNI-JET, BECKOSOL, EPOTUF)在内的助粘合剂，合适的油包括环烷基石油以及植物油（如豆油），合适的颜料增量剂及添加剂包括有机酸与

有机酸如苹果酸的酯以及有机溶剂如 1,5-戊二醇，二甘醇与其他醇及相关化合物(VERTEC, SYLFAT, UNIKYD 以及 ICM, DY-SOLVE 添加剂组)的组合。

另一个油墨配方体系的实例中，将占体系总重量为 1.0 至 25 重量%，优选为 7.0 至 14 重量%的聚噻吩分散到油墨配方中。接着可以使用传统的印刷方法将油墨配方印刷在合适基材例如纸张、塑料或者陶瓷的食品/饮料罐的至少一部分、食品及货物的包装材料的一部分、标签、标签的一部分、张贴物上等。分散在体系中的聚噻吩可以具有颗粒的形状，其直径范围在 0.01 至 0.1 微米之间，因而体系能用于精细印刷。

本发明的另一个实例中，将体系作为涂层施涂到制品的一个区域或者整个制品上，在制品使用期间涂层是可见的。可以使用任何在本技术领域已知的工艺进行涂层，这些工艺有刷涂、辊涂、喷涂等。因此，涂层厚度一般为 0.1 至 1000 微米。载体体系也可以在表面被吸收或者在表面既被吸收又被吸附。

本发明的另一方面，体系中的聚噻吩在 40-180℃的范围中的一个规定温度处可以看到变色并且该变色是可逆的，同时聚噻吩在 200-300℃的高温范围内具有热稳定性。聚噻吩的变色温度，以后称热致色转变以及高低温的颜色可以通过对聚噻吩进行化学改性来设定。

针对特定的设计温度合成聚噻吩时，例如对于聚(3-烷基噻吩)系列，在 n-烷烃取代基的长度与区域无规的(R_1=烷基，R_4=烷基，n≈0.8，m≈0.2，l=40-80，R_2, R_3, R_5, R_6=H)以及区域规则的(R_1=烷基，n=40-80，m=0，R_2，R_5, R_6=H)聚(3-n-烷基噻吩)的热致色转变温度之间有一种粗略的反关联关系。对区域无规的聚合物而言，较长的取代基如 n-十六烷基(81℃)要比较短链的取代基如 n-辛基(130℃)具有更低的热致色转变温度。区域规则的聚合物的热致色转变温度要比区域无规的聚合物的高，但转变温度与链段长度之间同样观察到存在反关联关系。n-十六烷基以及 n-辛基的热致色转变温度在 125℃以及 175℃左右。只要聚合物中噻吩单元数超过 16 左右，热致色转变就与分子量无关。低聚噻吩(n+m+1<16)的热致色转变温度比聚噻吩(n+m+1>16)的低。

本发明的另一方面包含涂料、塑料或橡胶复合体，这些物质中包含聚噻吩，这种聚噻吩在热致色转变温度以下时是一种颜色，而在转变温度以上时则是另一种颜色。低温及高温的颜色以及色变温度都是取代基 R_1、R_2、R_3、R_4、R_5 与 R_6，重复单元(1)的数量以及重复单元 (n 与 m) 的区域规则性的函数。

本发明还包含能用作纯化合物或者可以掺入到包括聚氨酯、聚硅氧烷、聚丙

烯酸酯以及其它相关的聚合物基油漆及涂料在内的涂料中去的聚噻吩，这些涂料中含有约 0.5%的能保留热致变色行为的聚合物基的颜料。可以通过注射成型或者挤出成型将热致聚合物基的颜料掺入到许多市场上有售的重要塑料中，这些塑料包括聚(对苯二甲酸乙二酯)(PET)，聚苯乙烯，聚乙烯(HDPE 以及 LDPE)，其它聚烯烃，聚二烯烃，聚碳酸酯，聚丙烯酸类，聚丙烯酸，聚丙烯酰胺，聚甲基丙烯酸类，聚乙烯醚，聚乙烯卤化物，聚(乙烯腈)聚乙烯酯，聚酯，聚砜(polysofone)，聚磺酰胺，聚酰胺，聚亚胺，聚酰亚胺，碳水化合物类以及聚合物混合物与共聚物。当塑料中含有的聚合物基的颜料量约为 0.5%时，塑料保留有视觉上可检测的热致变色响应。这种传感器系统可以用作炉子、烘烤用具或锅子、暖气盖、冷却架、纸质/塑料咖啡杯及杯盖、婴儿瓶、烹饪用具、烹饪器具、消防、食物包装、仪器消毒、新鲜事物、食物的准备及处理装置、报警标志、包装膜、微波盘、冷冻食品包装、饮料瓶、电缆或电线护套、发动机以及引擎部件、断开系统、汽车或卡车轮胎、浴缸涂层、道路标识、冰柜、内墙涂料以及其它要求指示温度变化的基材以及/或者制品的安全特性或热传感器。

附图简单说明

图 1 是在冷玻璃与热玻璃上的本发明的聚噻吩薄膜的照片。

图 2 是本发明的聚噻吩薄膜以温度为函数的可见光谱图。

图 3 是以温度为函数，在强度为最大强度的一半时，聚噻吩吸收光谱带头的波长曲线图。

优选实例的说明

参考图 1，图 1 中描绘了两张薄膜的照片，一张是在室温下的照片，一张则是在热致色转变温度以上的照片。两张薄膜都含有聚噻吩，其中 R_1 与 R_4 为-$(CH_2)_{17}CH_3$，R_2, R_3, R_5 与 R_6 为 H，n 等于 0.8，m 等于 0.2，1 在 40 与 80 之间。薄膜在 60℃左右变色。

参考图 2，图 2 所示是以温度为函数，聚噻吩的可见光谱图，其中 $R_1=R_4=-(CH_2)_{17}CH_3$，$R_2=R_3=R_5=R_6=H$。该图显示在 500nm 处吸收明显不同，在低温下吸光度很高，在高温下吸光度则很低。这一光谱特征是聚噻吩出现视觉颜色变化的原因。

参考图 3，图 3 所示是以温度为函数，在强度为最大强度的一半时，聚噻吩吸收光谱带头的波长曲线图。对于 $R_1=R_4=-(CH_2)_{17}CH_3$，$R_2=R_3=R_5=R_6=H$ 的聚噻吩，

色转变的逆转点约为 62℃，而对于 $R_1=R_4=-(CH_2)_{15}CH_3$，$R_2=R_3=R_5=R_6=H$ 的聚噻吩，其色转变的逆转点为 81℃。这表明，热致色转变温度可以通过改变聚合物主链上的取代基而改变。

根据本发明揭示的内容，本领域的技术人员可以通过研究以聚噻吩或者低聚噻吩的结构为函数得到的热致色转变的系统趋势，设计出具有预定热致色转变的聚噻吩。通过增加烷基取代基 R_1 的长度或者通过制备低聚物可以降低转变温度。通过制备区域规则的聚(3-烷基噻吩)或者使用较短的烷基取代基(R_1)，可以提高热致色转变的温度。

本发明将通过下列没有限制的实施例得到进一步的说明。

聚(3-烷基噻吩)的制备

3-n-十八烷基噻吩

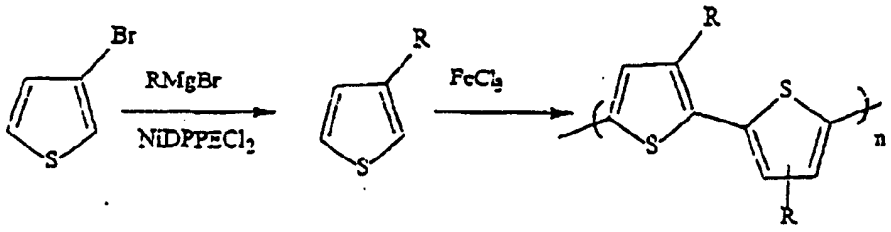
3-n-十八烷基噻吩根据 Kumda 等人的 *Bull. Chem Soc. Jpn.* 1976, 49, 1958-1969 以及 Tetrahedron 1982, 38, 3347-3354 中所说明的方法制备。在干燥的 1000ml 的两口烧瓶中在 N_2 气氛下加入镁带(3.34g, 137mmol)，接着再在 N_2 气氛下加入约 200ml 无水 Et_2O。将烧瓶在冰浴(0)中冷 却 。在一个单独的 500ml 烧瓶中，在 N_2 气氛下将 40g(120mmol) n-$C_{18}H_{37}Br$ 溶解在约 200ml 无水 Et_2O 中。将 n-$C_{18}H_{37}Br$ 的 Et_2O 溶液缓慢转移入含有镁带的烧瓶中，使用声波、搅拌以及加入 I_2 来引发格氏反应。n-$C_{18}H_{37}Br$ 完全加入到 Mg 中后，将反应混合物搅拌一整夜，以便充分形成格氏试剂(n-$C_{18}H_{37}MgBr$)。在干燥的 1000ml 三口烧瓶中在 N_2 气氛下加入 0.540g 1,3-双(二苯基膦)丙烷镍(II)氯化物，接着再加入约 100ml 无水 Et_2O 以及 11.25ml(120mmol) 3-溴代噻吩。接着将烧瓶在冰浴(0)中冷却 。将 n-$C_{18}H_{37}Br$ 的 Et_2O 溶液缓慢加入含有镍催化剂以及 3-溴代噻吩的烧瓶中，以便防止产生多余的热量以及在催化剂存在下得到的 n-$C_{18}H_{37}MgBr$ 浓度过高。将反应混合物搅拌一整夜形成两个层。上面的 Et_2O 层含有产品，第二个小而且较低的暗棕色油性层含有 Ni 催化剂及镁盐。反应主要的副产物是两个等当量 n-$C_{18}H_{37}Br$ 形成的耦合产物 $C_{36}H_{74}$，这种副产物很容易从产品中分离，因为它在 Et_2O 中的溶解性很低。先使用水溶液再通过过滤以及旋转蒸发除去 Et_2O 提纯产品，得到不纯的低熔点固体产品。再将该固体溶解在最少量的 Et_2O(约 30ml)中，再加入约 250ml MeOH，并将其放在低温冰箱(-80℃)中重结晶。反应的产率为 80-90%。

聚(3-n-十八烷基噻吩)

聚(3-n-十八烷基噻吩)根据 Leclerc 等人的 Makromol. Chem. 1989, 190, 3105-3116 中所说明的方法制备。在 N_2 气氛下，在干燥的 500ml 圆底烧瓶中加入 3-十八烷基噻吩，并将其溶解在 100ml $CHCl_3$ 中。在一个单独的 500ml 烧瓶中，在 N_2 气氛下加入 $FeCl_3$(24.3g, 90mmol)以及 100ml $CHCl_3$。将 3-十八烷基噻吩的 $CHCl_3$ 溶液缓慢转移到含有 $FeCl_3$ 的烧瓶中产生热。将烧瓶中的物质在室温下搅拌 24-36 小时。接着将反应混合物缓慢滴加到快速搅拌的 MeOH(1L)中析出聚合物。通过真空过滤收集沉淀物，用 MeOH(100mL)洗涤，再在声波的协助下将其溶解在约 150mL 的 $CHCl_3$ 中。使用肼的水溶液(2×100mL，0.5M)以及 HCL 水溶液(2×100mL，0.5M)洗涤/稀释溶液。将有机层缓慢滴入快速搅拌的 MeOH(1L)中使聚合物沉淀，再通过真空过滤收集沉淀的聚合物。

本领域的技术人员都会认可，其它已知的方法只能沉淀聚合物一次，还要再使用 MeOH 进行 Sohxlet 萃取将聚合物稀释/提纯。而且，本领域的技术人员都很清楚，如果能更经济或者更能被 EPA 认可的话，聚合反应可以在二氯甲烷而不是氯仿中进行。

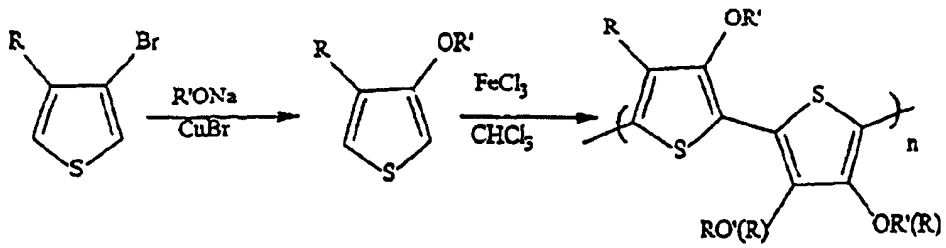
热致色变涂料的开发



方案 1

将通过方案 1 中的步骤制备的 50mg 聚(3-十八烷基噻吩)，其中 R=$C_{18}H_{37}$，溶解在 2.0ml 四氢呋喃中。将这种深色溶液加入 25ml Minwax 快干聚氨酯(透明半光)中。这样就得到了可以施涂到纸张、塑料以及涂漆金属表面的均匀的混合物。干燥过程中(20min)，将表面加热至 100℃维持 1 分钟，以便从涂层中除去残余溶剂，接着再冷却至室温。冷却至室温后，“涂层”表面是红色的。将红色表面加热超过 60－70℃时，表面的颜色从红色变成黄色。涂层表面颜色变化的同时还伴有视觉透明度的变化。红色涂层是不透明的，而黄色涂层则是半透明的。这一过程与对

纯的聚(3-十八烷基噻吩)所观察到的十分类似。涂层在纸塑料和涂漆金属表面上粘得很牢固。添加蓝色颜料如群青可以调节冷热颜色。冷的时候，可以将颜色调节成灰色/紫色，热的时候可以将颜色调节成嫩绿色。热致变色涂料可以使用涂刷、海绵施涂、辊涂以及喷枪等多种方式施涂。



方案 2

根据方案 2 合成了热致变色用非区域规则的 3-烷氧基-4-烷基取代的聚噻吩，其中 R=CH_3，R'= $C_{18}H_{37}$。这些聚合物可以用作可逆热传感器，它可以使用视觉或光学检测，检测温度的飘移。当温度低于热致色转变温度时聚合物膜是紫罗兰色的，当温度高于转变温度时则是橙色的。热致色转变温度可以通过改变主链烷基或烷氧基取代基进行调节。

这里所说明的所有聚噻吩基的颜料，特别是 3-烷基聚噻吩以及 3-烷氧基-4-烷基聚噻吩可以掺入到聚氨酯、聚硅氧烷或者塑料这些聚合物基涂料中并保留热致变色行为。塑料中掺入热致变色聚合物基的颜料后，材料已能通过 FDA 核准。

热致变色塑料的开发

称量 200g 聚丙烯加入到自封袋中。在聚丙烯中加入 1.0g 聚(3-十八烷基噻吩)。用力搅拌混合物直到聚(3-十八烷基噻吩)很好的分散在聚丙烯中。将混合物加入到 BOY 22-D 注射成型机的添加漏斗中得到聚丙烯薄片，该薄片中含有重量百分比为 0.5%的聚(3-十八烷基噻吩)。将红色聚丙烯薄片加热至 60-70℃以上，薄片变成黄色。将薄片从热源移走后，薄片又以与冷却速率相当的速率回到低温时的颜色。颜色的变化的同时还伴随着透明度的变化。薄片在高温时明显比在低温时更透明。

称量 200g 聚苯乙烯加入到自封袋中。在聚苯乙烯中加入 1.0g 聚(3-十八烷基噻吩)。用力搅拌混合物直到聚(3-十八烷基噻吩)很好的分散在聚苯乙烯中。将混合物加入到 BOY 22-D 注射成型机的添加漏斗中得到聚苯乙烯薄片，该薄片中含

有重量百分比为 0.5%的聚(3-十八烷基噻吩)。将红色聚苯乙烯薄片加热至 60-70℃以上，薄片变成黄色。将薄片从热源移走后，薄片以明显比冷却速率低的速率回到低温时的颜色。颜色的变化的同时还伴随着透明度的变化。薄片在高温时明显比在低温时更透明。

热致变色涂层的开发

将 12.5mg 聚(3-十八烷基噻吩)加入到 25mL 聚(偏二氟乙烯)(PVDF)的 THF 溶液中(50g/L PVDF)。将混合物用声波法搅拌 3 小时形成均匀的溶液。将溶液通过溶液浇铸的方法浇铸到硅晶片上，并在 50干燥 形成红色薄膜。加热到 60-70℃以上时，含有 1.0%的聚(3-十八烷基噻吩)的 PVDF 膜从红色变成黄色。将薄膜冷却至室温时，薄膜又变回红色。

前述说明是限制在本发明特定的实例中的。然而很显然只要能得到本发明的一些或所有优势，可以对本发明进行变动和修改。因此，附加的权利要求书的目的就是要函盖所有这些变动及修改，使其在本发明的概念和范围之内。

说明了本发明后，以下是权利要求书。

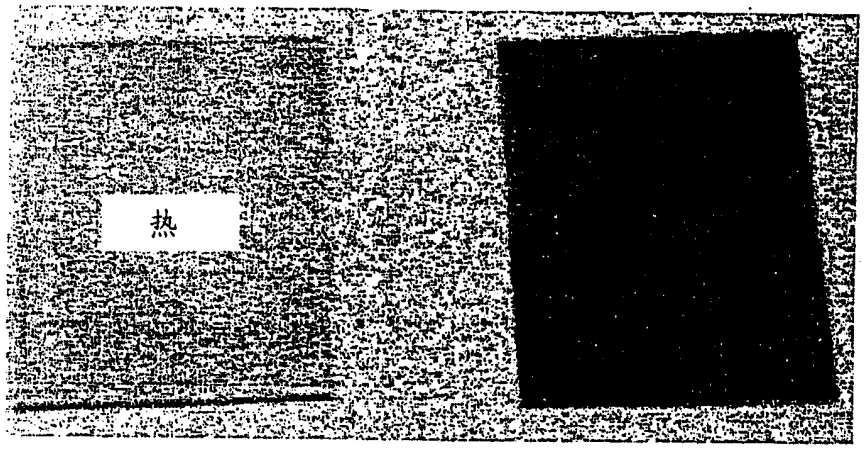


图 1

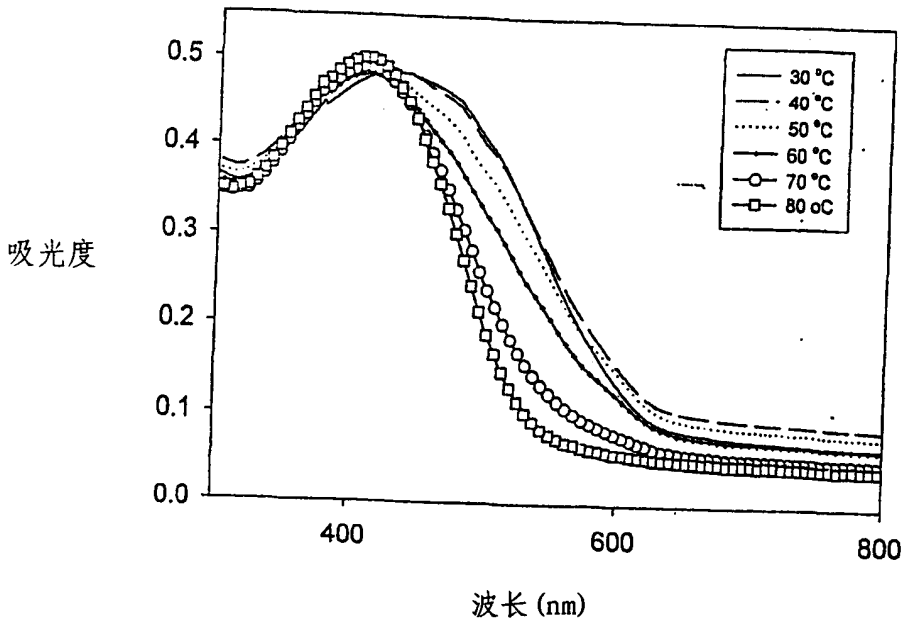


图 2

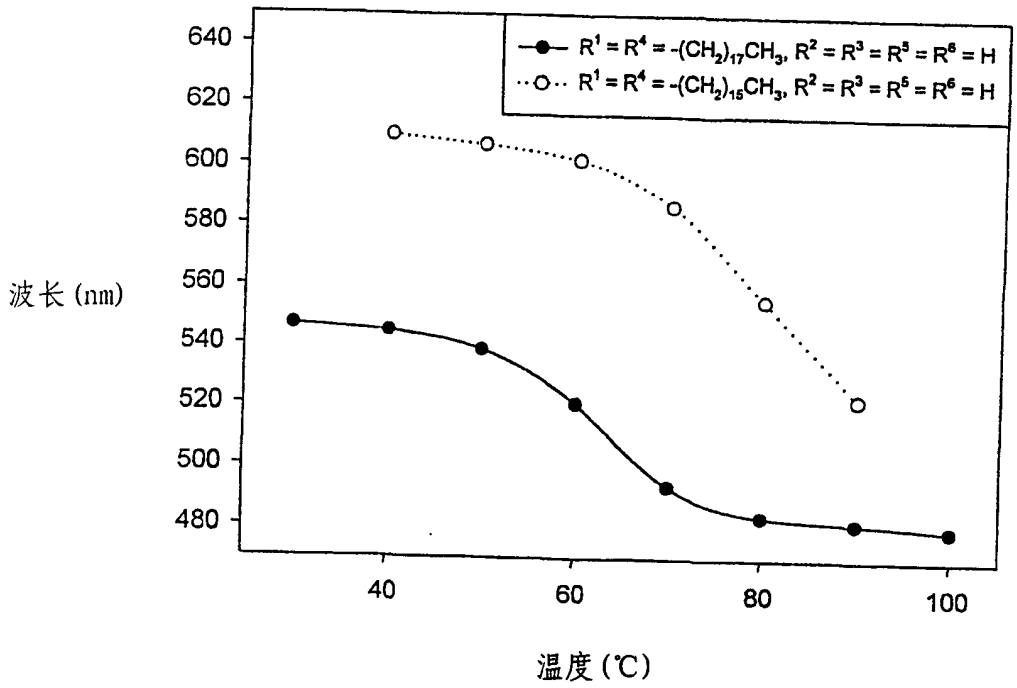

640
620
600
580
560
540
520
500
480
波长 (nm)
40
60
80
100
温度 (℃)
R¹ = R⁴ = -(CH₂)₁₇CH₃, R² = R³ = R⁵ = R⁶ = H
R¹ = R⁴ = -(CH₂)₁₅CH₃, R² = R³ = R⁵ = R⁶ = H

图 3