



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103194211 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 10

(21) 申请号 201310059481. 9

(22) 申请日 2013. 02. 26

(71) 申请人 北京盛世融宝国际艺术品投资有限
公司

地址 100063 北京市东城区广渠门内大街 2
号

(72) 发明人 高永建 张光晋 王东贤

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C08G 65/40 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

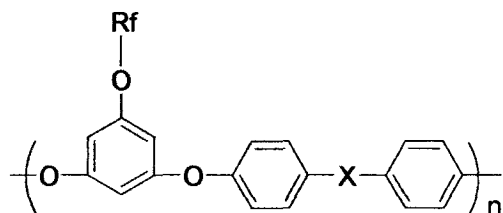
(54) 发明名称

一种可用于防伪技术的高分子紫外荧光材料

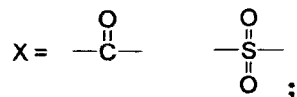
(57) 摘要

本发明属于聚合物功能材料技术领域, 涉及一种高分子化荧光材料及其制备方法。本发明提供了在稳定的聚芳醚类非共轭聚合物侧链引入结构明确的小分子有机发光基团的聚合物类发光材料及其制备方法, 该聚合物的发光波长来自接枝于聚合物主链的有机发光基团的发射, 不受其他基团的影响, 结合聚芳醚类聚合物的稳定性和良好加工性优点, 可极大扩展有机小分子发光材料的使用范围, 可在显示、防伪、传感等发光领域获得应用。

1. 一种高分子荧光发射材料,其特征在于,该聚合物具有如下结构通式:

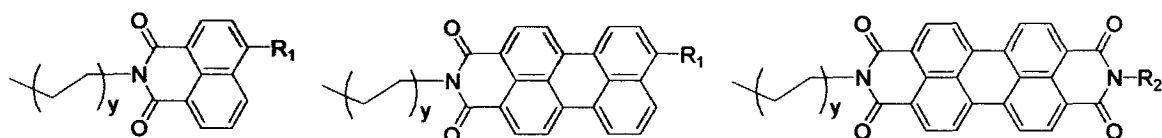


其中, n 为聚合度,选自大于 10 的正整数;



R_f 为柔性链连接的荧光基团,其特征在于,所述的荧光基团选自含有共轭结构并能够产生荧光的有机基团。

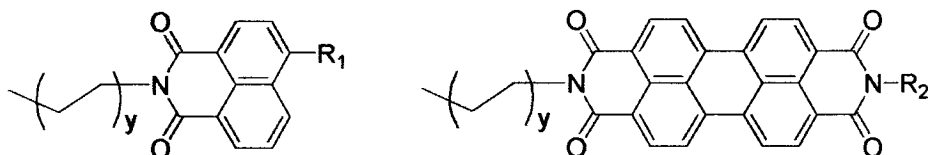
2. 如权利要求 1 所述的高分子荧光发射材料,其特征在于,所述的柔性链连接的荧光基团优选下述结构通式的基团:



其中, $y = 0-6$; R_1 和 R_2 为取代基团; R_1 选自烷基、烷氧基、芳基、N, N-二烷基胺基、N, N-二芳基胺基、羧酸或羧酸盐基团、磺酸或磺酸盐基团、磷酸或磷酸盐基团、或季胺盐基团; R_2 选自烷基、芳基。

3. 如权利要求 1 所述的高分子荧光发射材料,其特征在于所述的高分子荧光发射材料的聚合度 n 优选为 10-1000。

4. 如权利要求 2 所述的柔性链连接的荧光基团更优选下述结构通式的基团:



其中, $y = 2, 4$ 或 6 ; R_1 和 R_2 为取代基团; R_1 优选自 N, N-二烷基胺基、N, N-二芳基胺基、羧酸或羧酸盐基团、磺酸或磺酸盐基团。

一种可用于防伪技术的高分子紫外荧光材料

发明领域

[0001] 本发明涉及高分子荧光发射材料及其制备方法和应用,属于聚合物功能材料技术领域。

发明背景

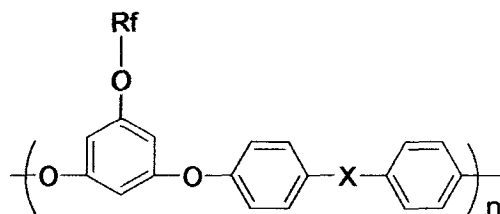
[0003] 相对于无机发光材料,有机发光小分子化合物易于通过分子结构的精细修饰,实现发光波长的精确调控,获得期望的发光颜色和特定的发射波段,能够应用于更为广泛的领域。然而小分子有机化合物易结晶导致分子聚集而使得荧光发射减弱或淬灭,因此实际应用时往往需要进行掺杂。另外,作为防伪材料使用时,小分子有机化合物的挥发性使得较长时间后荧光发生消失而失去鉴别能力。因而在防伪应用方面,无机材料应用更多,但因其加工困难,在特定领域难以使用。聚合物发光材料由于具有加工工艺简单、加工方法多样、成本低廉、可实现柔性显示等突出特点受到广泛关注,如中国专利 200810012430. X 提出了采用稀土配合物发光单元接枝于聚合物主链,利用稀土发光实现更广泛的应用,然而稀土离子的配位不完全和稀土配位化合物单元差的稳定性极易导致材料发光不稳定,更重要的是其发光波长由于依赖稀土离子的发射而不能调节,从而失去防伪的隐秘性。

[0004] 聚合物发光材料的研究内容目前主要集中在以主链结构为共轭体系方面,其同样存在共轭单元聚集导致发光波长红移且材料本身稳定性差的缺陷,因此结合小分子发光单元结构确定、发光波段可精细调节和聚合物易加工、应用范围更广的优势,选择已广泛应用且稳定性好的聚合物体系为载体,接枝小分子有机发光单元,可以保证材料稳定性的同时,利用柔性聚合物主链的缠绕,防止发光单元聚集淬灭,并由于发光单元组分确定,获得特定发射波段的聚合物荧光材料。本发明中,主链的聚芳醚结构可以采用简单的缩合方法制备,聚合快,易提纯,玻璃化转变温度高,具有良好的稳定性,侧链发光单元选择萘酰亚胺类结构,稳定且易修饰,具有可调节的发光波长,实现全波段发射。

发明内容

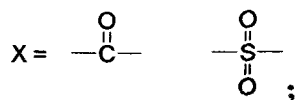
[0005] 本发明提出的是一种主链为非共轭聚合物、侧链接枝有机小分子荧光单元的的稳定聚合物荧光发射材料,其聚合物结构通式如下:

[0006]



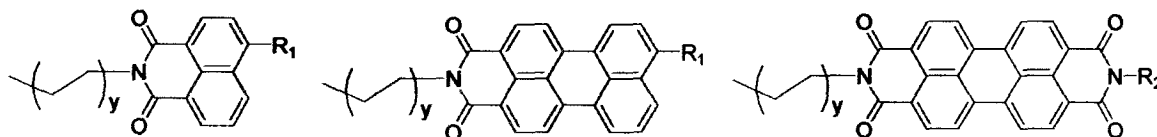
[0007] 其中, n 为聚合度,选自大于 10 的正整数;

[0008]



[0009] Rf 为柔性链连接的荧光基团,是含有共轭结构并能够产生荧光的有机基团,其结构如下:

[0010]

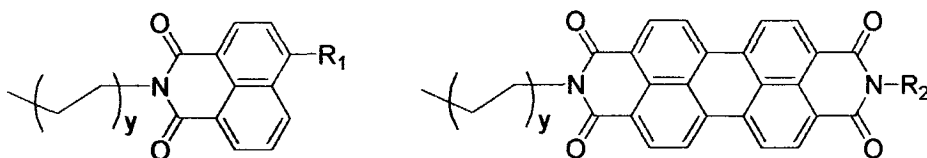


[0011] 其中, $y = 0-6$; R_1 和 R_2 为取代基团; R_1 选自烷基、烷氧基、芳基、N,N-二烷基胺基、N,N-二芳基胺基、羧酸或羧酸盐基团、磺酸或磺酸盐基团、磷酸或磷酸盐基团、或季胺盐基团; R_2 选自烷基、芳基;

[0012] 这类高分子荧光发射材料的聚合度 n 优选为 10-1000;

[0013] 柔性链连接的荧光基团更优选下述结构通式的基团:

[0014]



[0015] 其中, $y = 2, 4$ 或 6 ; R_1 和 R_2 为取代基团; R_1 优选自 N,N-二烷基胺基、N,N-二芳基胺基、羧酸或羧酸盐基团、磺酸或磺酸盐基团。

[0016] 这类高分子荧光发射材料的制备方法采用酚单体和相应的氟单体缩合反应,其中,荧光小分子有机基团接枝于酚结构单元。

[0017] 本发明结合了小分子有机化合物和聚合物的优点,具有强的荧光发射、良好的稳定性,可应用于发光领域的各个方面。

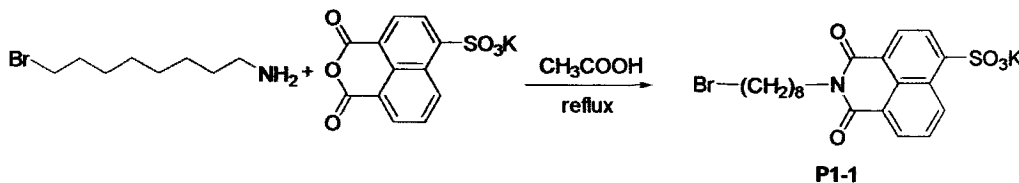
具体实施方式

[0018] 实施例 1

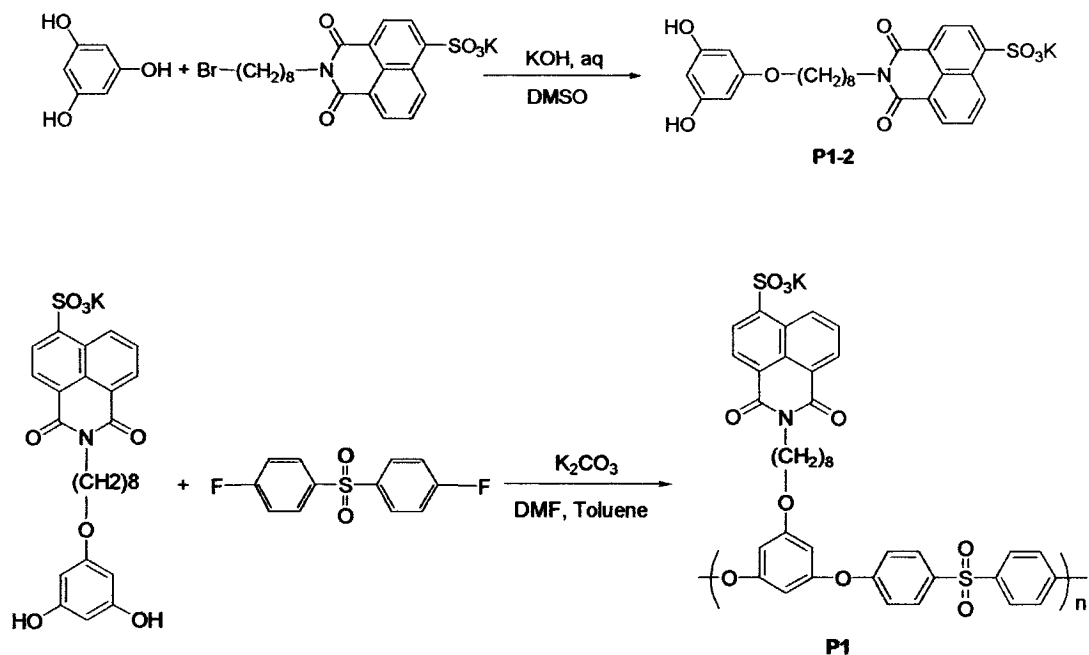
[0019] 聚合物 P1 的合成:

[0020] 合成路线如下:

[0021]



[0022]



[0023] 4-磺酸钾-1,8-萘醌 (0.64g, 2.0mmol)、8-溴辛胺 (0.42g, 2.0mmol) 和冰醋酸 (50mL) 混合均匀后, 搅拌下加热回流 24 小时, 冷却, 减压下除去溶剂, 得油状化合物 P1-1, 未经纯化, 直接用于下一步合成。

[0024] 化合物 P1-1 和均三苯酚 (0.25g, 2.0mmol) 溶于 DMSO (20mL) 中, 搅拌下滴加 KOH 溶液 (0.12g 溶于 5mL 水中), 加热 100℃ 反应 4 小时, 减压下除去部分溶剂, 加入乙醇 60mL 加热, 趁热过滤, 冷却, 得化合物 P1-2, 乙醇重结晶得 0.85g, 产率 : 77%。

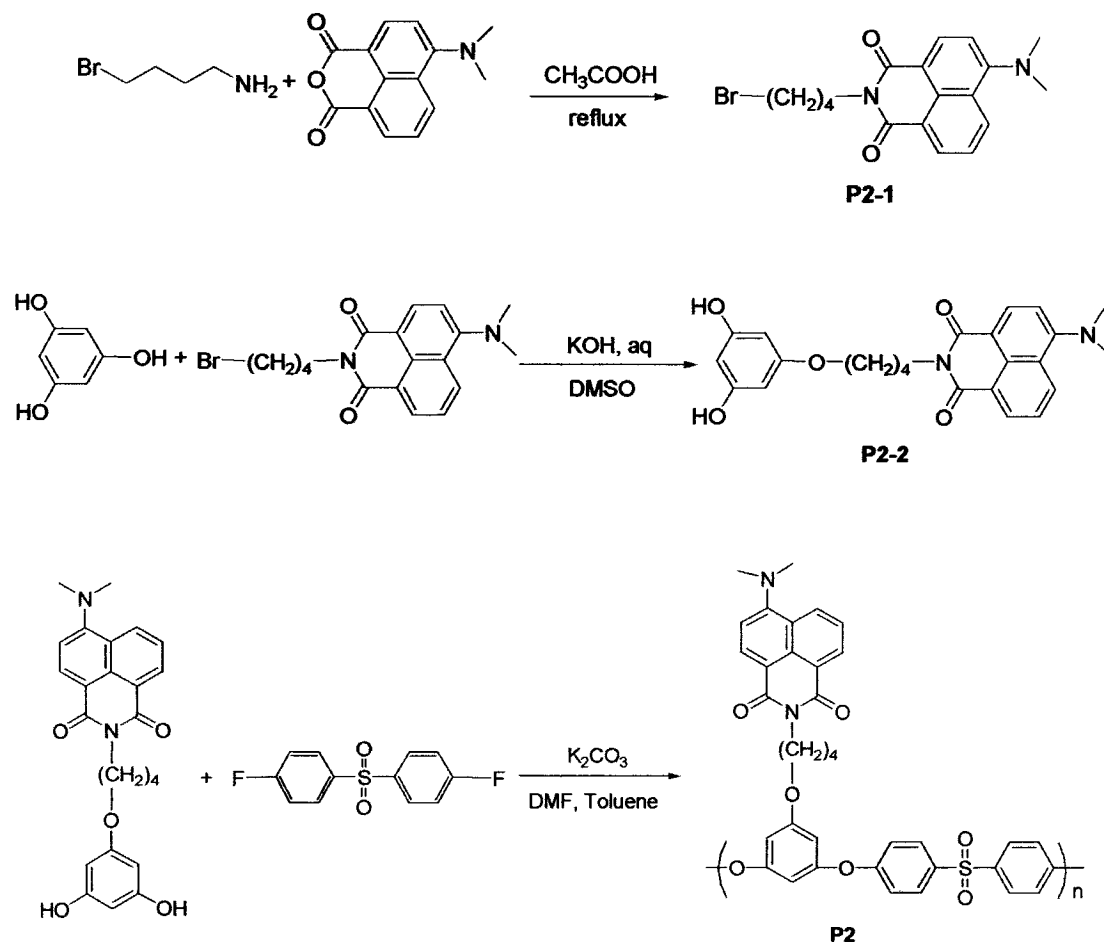
[0025] 化合物 P1-2、对氟二苯砜 (0.38g, 1.5mmol)、5mL 甲苯, 5mL DMF 和过量的 K_2CO_3 混和均匀, 搅拌下加热至 160℃ 反应 24 小时。减压下除去溶剂, 大量丙酮洗涤, 干燥得 0.62g 粉末状固体 P1, 产率 : 54%。数均分子量 : 16000 ; 重均分子量 : 38000 ; 荧光发射峰位 : 485nm。

[0026] 实施例 2

[0027] 聚合物 P2 的合成 :

[0028] 合成路线如下 :

[0029]



[0030] 4-二甲氨基-1,8-萘醌 (0.48g, 2.0mmol)、4-溴丁胺盐酸盐 (0.38g, 2.0mmol) 和冰醋酸 (50mL) 混合均匀后, 搅拌下加热回流 24 小时, 冷却, 倾入水中, 中和至 $\text{PH} = 7$, 二氯甲烷萃取, 干燥, 减压下除去溶剂, 得化合物 P2-1, 未经纯化, 直接用于下一步合成。

[0031] 化合物 P2-1 和均三苯酚 (0.25g, 2.0mmol) 溶于 DMSO (20mL) 中, 搅拌下滴加 KOH 溶液 (0.12g 溶于 5mL 水中), 加热 100°C 反应 4 小时, 减压下除去部分溶剂, 加入二氯甲烷萃取, 水洗, 干燥, 除去溶剂得化合物 P2-2, 硅胶柱分离得 0.72g, 产率: 86%。

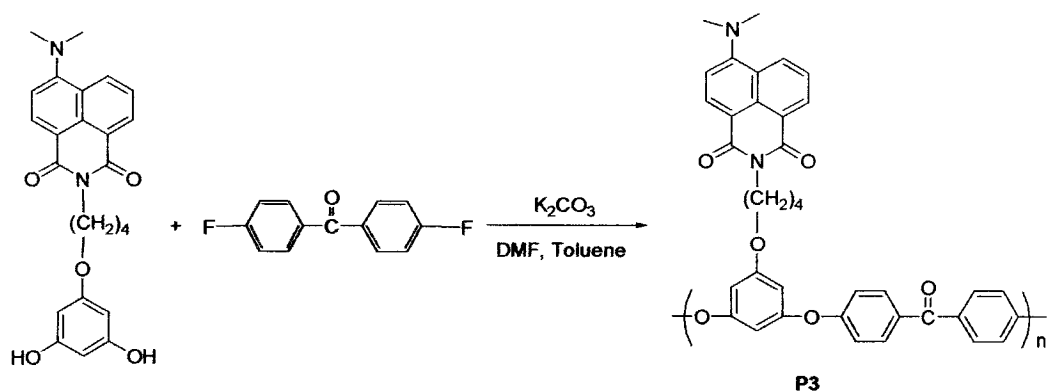
[0032] 化合物 P2-2、对氟二苯砜 (0.43g, 1.7mmol)、5mL 甲苯, 5mL DMF 和过量的 K_2CO_3 混合均匀, 搅拌下加热至 160°C 反应 24 小时。冷却后加入二氯甲烷, 水洗至中性, 干燥, 浓缩至约 5mL, 于甲醇中沉降, 得丝状聚合物 P2。聚合物经三次沉降提纯后, 真空干燥得 0.92g, 产率: 85%。数均分子量: 94000; 重均分子量: 196000; 荧光发射峰位: 482nm。

[0033] 实施例 3

[0034] 聚合物 P3 的合成:

[0035] 合成路线如下:

[0036]



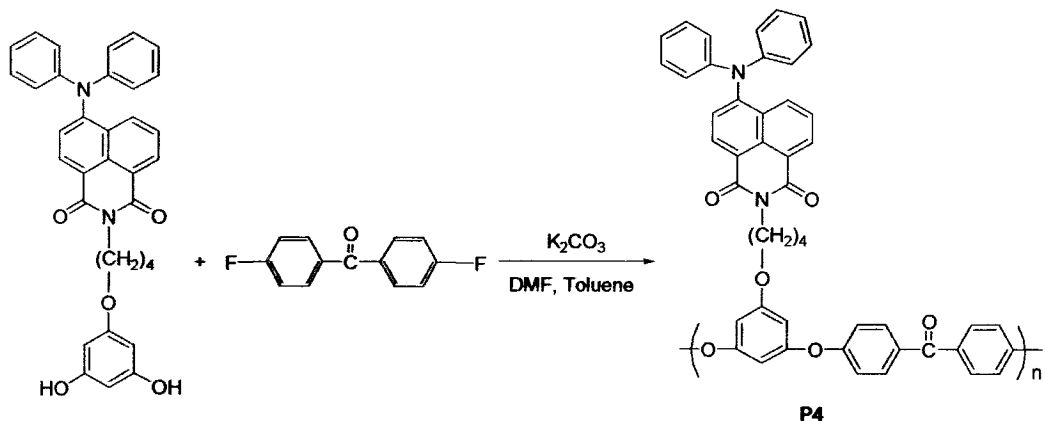
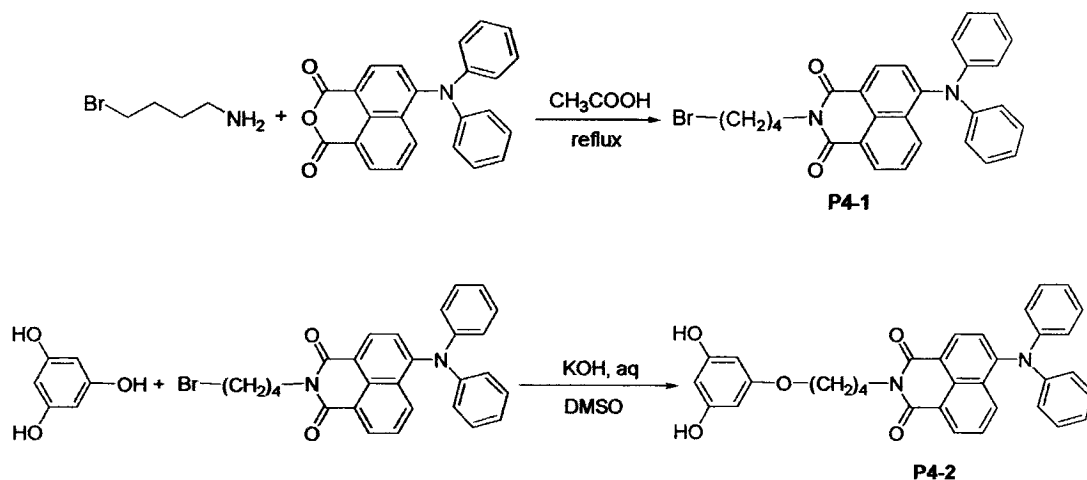
[0037] 化合物 P2-2 (0.75g, 1.8mmol)、对氟二苯甲酮 (0.39g, 1.8mmol)、5mL 甲苯, 5mL DMF 和过量的 K_2CO_3 混和均匀, 搅拌下加热至 $160^\circ C$ 反应 24 小时。冷却后加入二氯甲烷, 水洗至中性, 干燥, 浓缩至约 5ml, 于甲醇中沉降, 得丝状聚合物 P3。聚合物经三次沉降提纯后, 真空干燥得 0.89g, 产率: 82%。数均分子量: 89000; 重均分子量: 174000; 荧光发射峰位: 488nm。

[0038] 实施例 4

[0039] 聚合物 P4 的合成:

[0040] 合成路线如下:

[0041]



[0042] 4-二苯胺基-1,8-萘酐 (0.73g, 2.0mmol)、4-溴丁胺盐酸盐 (0.38g, 2.0mmol) 和

冰醋酸 (50mL) 混合均匀后, 搅拌下加热回流 24 小时, 冷却, 倾入水中, 中和至 $\text{PH} = 7$, 二氯甲烷萃取, 干燥, 减压下除去溶剂, 得化合物 P4-1, 未经纯化, 直接用于下一步合成。

[0043] 化合物 P4-1 和均三苯酚 (0.25g, 2.0mmol) 溶于 DMSO (20mL) 中, 搅拌下滴加 KOH 溶液 (0.12g 溶于 5mL 水中), 加热 100°C 反应 4 小时, 减压下除去部分溶剂, 加入二氯甲烷萃取, 水洗, 干燥, 除去溶剂得化合物 P4-2, 硅胶柱分离得 0.86g, 产率: 78%。

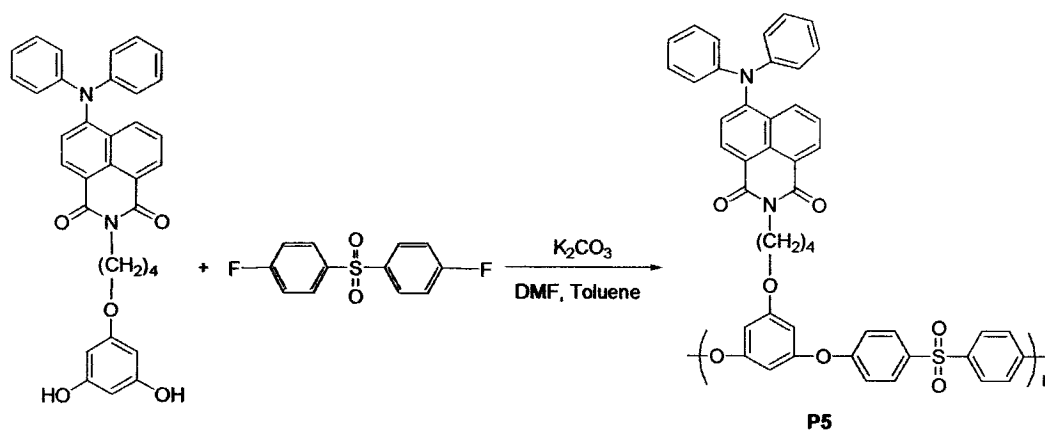
[0044] 化合物 P4-2、对氟二苯甲酮 (0.35g, 1.6mmol)、5mL 甲苯, 5mL DMF 和过量的 K_2CO_3 混和均匀, 搅拌下加热至 160°C 反应 24 小时。冷却后加入二氯甲烷, 水洗至中性, 干燥, 浓缩至约 5mL, 于甲醇中沉降, 得丝状聚合物 P4。聚合物经三次沉降提纯后, 真空干燥得 0.84g, 产率: 73%。数均分子量: 76000; 重均分子量: 182000; 荧光发射峰位: 518nm。

[0045] 实施例 5

[0046] 聚合物 P5 的合成:

[0047] 合成路线如下:

[0048]



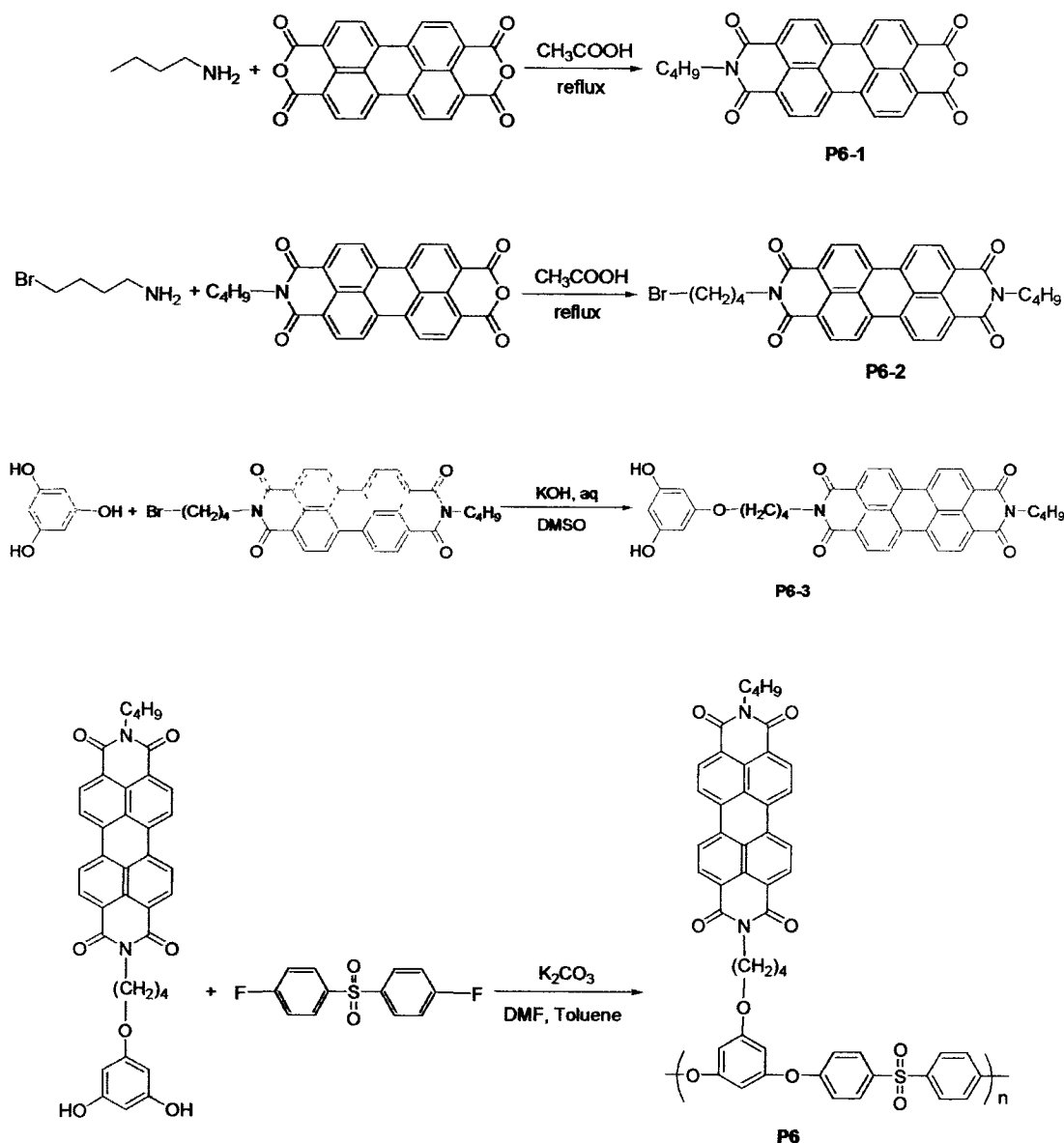
[0049] 化合物 P4-2 (0.80g, 1.5mmol)、对氟二苯砜 (0.38g, 1.5mmol)、5mL 甲苯, 5mL DMF 和过量的 K_2CO_3 混和均匀, 搅拌下加热至 160°C 反应 24 小时。冷却后加入二氯甲烷, 水洗至中性, 干燥, 浓缩至约 5mL, 于甲醇中沉降, 得丝状聚合物 P5。聚合物经三次沉降提纯后, 真空干燥得 0.89g, 产率: 78%。数均分子量: 91000; 重均分子量: 187000; 荧光发射峰位: 514nm。

[0050] 实施例 6

[0051] 聚合物 P6 的合成:

[0052] 合成路线如下:

[0053]



[0054] 3,4,9,10-花四甲酸二酐 (0.79g, 2.0mmol)、丁胺 (0.2mL, 2.0mmol) 和冰醋酸 (50mL) 混合均匀后, 搅拌下加热回流 48 小时, 冷却, 加入 4-溴丁胺盐酸盐 (0.39g, 2.0mmol), 继续回流 48 小时, 冷却, 倾入水中, 二氯甲烷萃取, 水洗, 干燥, 过滤浓缩后硅胶柱分离, 得化合物 P6-2 (1.00g, 86%)。

[0055] 化合物 P6-2 (1.00g, 1.7mmol) 和均三苯酚 (0.22g, 1.7mmol) 溶于 DMSO (20mL) 中, 搅拌下滴加 KOH 溶液 (0.09g 溶于 5mL 水中), 加热 100℃ 反应 3 小时, 减压下除去部分溶剂, 加入二氯甲烷萃取, 水洗, 干燥, 除去溶剂得化合物 P6-3, 二氯甲烷 / 石油醚重结晶得 0.88g, 产率: 83%。

[0056] 化合物 P6-3 (0.88g, 1.4mmol)、对氟二苯砜 (0.36g, 1.4mmol)、5mL 甲苯, 5mL DMF 和过量的 K_2CO_3 混和均匀, 搅拌下加热至 160℃ 反应 24 小时。冷却后加入氯仿, 水洗至中性, 干燥, 浓缩至约 5mL, 于甲醇中沉降, 得丝状聚合物 P6。聚合物经三次沉降提纯后, 真空干燥得 0.89g, 产率: 75%。数均分子量: 67000; 重均分子量: 158000; 荧光发射峰位: 552nm。

专利名称(译)	一种可用于防伪技术的高分子紫外荧光材料		
公开(公告)号	CN103194211A	公开(公告)日	2013-07-10
申请号	CN201310059481.9	申请日	2013-02-26
当前申请(专利权)人(译)	严梅		
[标]发明人	高永建 张光晋 王东贤		
发明人	高永建 张光晋 王东贤		
IPC分类号	C09K11/06 C08G65/40		
其他公开文献	CN103194211B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于聚合物功能材料技术领域，涉及一种高分子化荧光材料及其制备方法。本发明提供了在稳定的聚芳醚类非共轭聚合物侧链引入结构明确的小分子有机发光基团的聚合物类发光材料及其制备方法，该聚合物的发光波长来自接枝于聚合物主链的有机发光基团的发射，不受其他基团的影响，结合聚芳醚类聚合物的稳定性和良好加工性优点，可极大扩展有机小分子发光材料的使用范围，可在显示、防伪、传感等发光领域获得应用。

