(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
2019 年 5 月 23 日 (23.05.2019)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2019/095116 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 18/38 (2006.01) *C08G 18/66* (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) *C08G 18/12* (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01) *C07D 513/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/110950

(22) 国际申请日: 2017 年 11 月 14 日 (14.11.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 中国科学院深圳先进技术研究院 (**SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES**) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号 唐晓玲, Guangdong 518000 (CN)。

(72) 发明人: 阮长顺 (**RUAN, Changshun**); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518000 (CN)。 刘娟 (**LIU, Juan**); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518000 (CN)。 马宇飞 (**MA, Yufei**); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518000 (CN)。

(74) 代理人: 深圳国新南方知识产权代理有限公司 (**SHENZHEN CHINA INNOVATION SOUTH INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.**); 中国广东省深圳市福田区深南大道 1006 号深圳国际创新中心 C 座 22 层 陈艳欢, Guangdong 518000 (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, RW, SD, SL, ST, 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))。

(54) **Title:** INDUCED LIGHT-EMITTING POLYURETHANE AND PREPARATION METHOD THEREFOF

(54) **发明名称**: 可诱导发光的聚氨酯及其制备方法

(57) **Abstract:** The invention relates to the technical field of polyurethane polymeric materials, and particularly to induced light-emitting polyurethane and a preparation method of the induced light-emitting polyurethane. The polyurethane takes a hydroxy-terminated, carboxyl-terminated or amino-terminated polymer, polyisocyanate and a thiazole pyridine bicyclic chain extender as structural units. The preparation method enables the hydroxy-terminated, carboxyl-terminated or amino-terminated polymer, the polyisocyanate and the chain extender shown in formula (II) to react to prepare the induced light-emitting polyurethane. The induced light-emitting polyurethane provided by the invention comprises a thiazole pyridine bicyclic repetitive unit, is capable of realizing induced light-emitting, meanwhile, the thiazole pyridine bicyclic repetitive unit has good biocompatibility and can be metabolized by a body.

(57) **摘要**: 本发明涉及聚氨酯聚合材料技术领域，具体涉及一种可诱导发光的聚氨酯以及一种上述可诱导发光的聚氨酯的制备方法，该聚氨酯将羟基、羧基或氨基封端的聚合物、多异氰酸酯和噻唑吡啶二环扩链剂作为结构单元。该制备方法使羟基、羧基或氨基封端的聚合物、多异氰酸酯和式(II)所示的扩链剂反应制备可诱导发光的聚氨酯。本发明的可诱导发光的聚氨酯包括噻唑吡啶二环重复单元，可诱导发光，同时，上述噻唑吡啶二环重复单元具有良好的生物相容性，可被机体代谢。

WO 2019/095116 A1

可诱导发光的聚氨酯及其制备方法

技术领域

本发明涉及聚氨酯聚合材料技术领域，具体涉及一种可诱导发光的聚氨酯以及一种上述可诱导发光的聚氨酯的制备方法。

背景技术

聚氨酯（Polyurethane，PU）是一类富含氨基甲酸酯键（－NHCOO－），由软化温度较低的软段和软化温度较高的硬段组成的多嵌段的聚合物。因此其分子结构具有良好的可设计性，选择不同结构的软段、硬段和不同比例的软、硬段，可以设计合成不同性能的聚氨酯材料，从而具有良好的可加工性，被广泛的应用于化工、电子、建筑、汽车、航空、纺织、医疗等各个领域。当软段区域为可生物降解的聚乳酸（PLA）、聚己内酯（PCL）等可生物降解材料时，可合成可生物降解聚氨酯。同时，因为聚氨酯中软、硬段区域的微相分离和氨基甲酸酯键的存在，从而具有良好的生物相容性。因此，生物可降解聚氨酯被广泛的应用于人工心脏及辅助器、人工皮肤、人工血管、骨修复材料等。近年来，可视化因其高灵敏度和快速响应迅速引起国内外学者的广泛关注，荧光生物材料被广泛的应用于细胞成像、生物传感、免疫学、药物控释和组织工程等，而材料本体可视化却鲜有研究，因此聚氨酯材料本体的可视化研究迫在眉睫。

最早出现的荧光可视化物质是有机染料，然而有机染料由于其所含芳香环结构潜在的细胞毒性使其只被应用于体外的荧光标记物，而不能用于活的机体内。量子点也是一种很好的荧光可视化材料，但量子点大多数是重金属化合物，除了存在潜在的纳米毒性外，还存在一定的重金属毒性。荧光蛋白是机体自己表达的一种发光蛋白，不存在细胞毒性，但是会存在荧光蛋白过度表达、蛋白聚集的问题。生物可降解荧光成像聚合物（BPLP）是2009年出现的新的荧光可视化物质，其分子量约为1400Da，随后被引入到聚乳酸等材料上，但是由于BPLP结构的不确定性，不易引入到生物可降解聚氨酯结构中。

鉴于此，克服以上现有技术中的缺陷，提供一种新的本体可诱导发光的聚

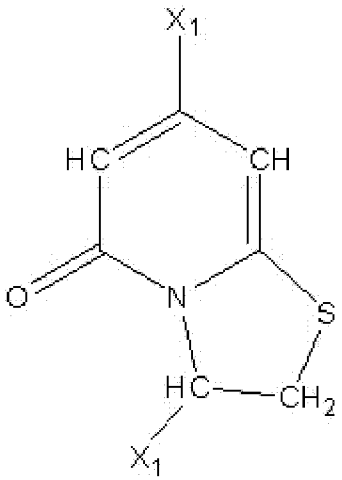
氨酯成为本领域亟待解决的技术问题。

发明内容

本发明的目的在于针对现有技术的上述缺陷，提供一种可诱导发光的聚氨酯以及一种上述可诱导发光的聚氨酯的制备方法。

本发明的目的可通过以下的技术措施来实现：

本发明提供了可诱导发光的聚氨酯，该聚氨酯将羟基、羧基或氨基封端的聚合物、多异氰酸酯和式（II）所示扩链剂作为结构单元，



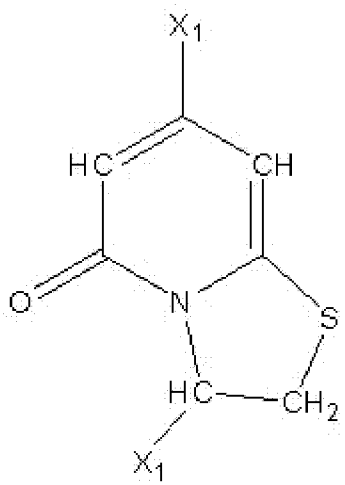
（II）

式（II）中，X_1 表示羟基、羧基或氨基。

优选地，该聚氨酯通过式（I）所示的第一聚合物、多异氰酸酯物质和式（II）所示的扩链剂反应而得到，

$X_1—Y—X_1$ （I）

式（I）中，X_1 表示羟基、羧基或氨基，Y 表示聚酯或聚醚成分；



（II）

式（II）中，X_1表示羟基、羧基或氨基。

优选地，所述第一聚合物包括羟基封端聚乳酸，羟基封端聚已内酯，羟基封端聚乙交酯，羟基封端的乳酸和ε-己内酯共聚物，羟基封端的乳酸和羟基乙酸共聚物，羟基封端的ε-己内酯和羟基乙酸共聚物，羟基封端的乳酸、ε-己内酯和羟基乙酸共聚物，羧基封端的聚乳酸，羧基封端的聚乙交酯，羧基封端的乳酸和ε-己内酯共聚物，聚四氢呋喃，聚乙二醇、氨基封端的聚乙二醇或其多元醇、多元胺、多元酸中的一种或多种。

优选地，所述多异氰酸酯物质包括1,6-六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4-二环已基甲烷二异氰酸酯、4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、三苯甲烷三异氰酸酯、L-赖氨酸三异氰酸酯中的一种或多种。

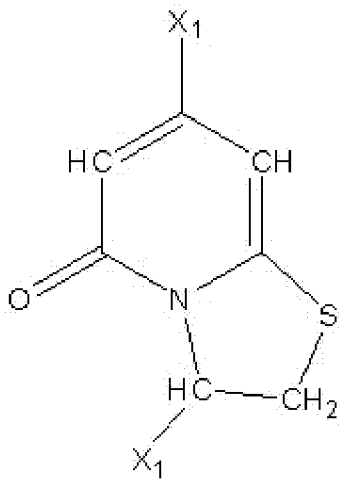
优选地，羟基、羧基或氨基封端的聚合物的摩尔数与多异氰酸酯的的摩尔数的比值为 1.0：（1.0～2.0）；扩链剂的摩尔数与羟基、羧基或氨基封端的聚合物的摩尔数的比值为（0.0～1.0）：1.0；羟基、羧基或氨基封端的聚合物的摩尔数和扩链剂的摩尔数的合计值与多异氰酸酯的摩尔数相等。

本发明还提供了一种本体可诱导发光的聚氨酯的制备方法，其特征在于，该方法包括如下步骤：

使羟基、羧基或氨基封端的聚合物与多异氰酸酯反应制备异氰酸酯基封端预聚物；和

使所述异氰酸酯基封端预聚物与式（II）所示的扩链剂反应制备可诱导发光的聚氨酯；

其中，



（II）

式（II）中，X_1表示羟基、羧基或氨基。

优选地，多异氰酸酯的用量是羟基、羧基或氨基封端的聚合物的摩尔数的1.0～2.0倍；扩链剂的用量是羟基、羧基或氨基封端的聚合物的摩尔数的0.0～1.0倍；羟基、羧基或氨基封端的聚合物的摩尔数和扩链剂的摩尔数的合计值与多异氰酸酯的摩尔数相等。

优选地，在异氰酸酯基封端预聚物的制备步骤中，以辛酸亚锡为催化剂，辛酸亚锡的用量是羟基、羧基或氨基封端的聚合物的摩尔数的0.001～0.01倍。

优选地，在异氰酸酯基封端预聚物或异氰酸酯封端的硬段预聚物的制备步骤中的制备步骤中，聚合温度为60℃～80℃。

优选地，在异氰酸酯基封端预聚物与扩链剂反应制备可诱导发光的聚氨酯的步骤中，聚合温度为0℃～50℃；在异氰酸酯封端的硬段预聚物与羟基、羧基或氨基聚合物反应制备可诱导发光的聚氨酯步骤中，聚合温度为60℃～90℃。

本发明的本体可诱导发光的聚氨酯包括噻唑吡啶二环重复单元，可诱导发光，同时，上述噻唑吡啶二环重复单元具有良好的生物相容性，可被机体代谢。

附图说明

图1是本发明实施例的可诱导发光的聚氨酯的制备原理图。

图2是本发明实施例1的可诱导发光的聚氨酯的FT-IR图。

图3是本发明实施例1的可诱导发光的聚氨酯的^{1}H-NMR图。

图4是本发明实施例1的可诱导发光的聚氨酯溶液的光成像图。

图 5 是本发明实施例 1 的可诱导发光的聚氨酯膜的光成像图。

图 6 是噻唑吡啶二酸与实施例 1 的可诱导发光的聚氨酯的激发光谱和发射光谱图。

图 7 是本发明实施例 4 的可诱导发光的聚氨酯的 ^{1}H NMR 图。

图 8 是本发明实施例 4 的可诱导发光的聚氨酯膜的光成像图。

具体实施方式

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

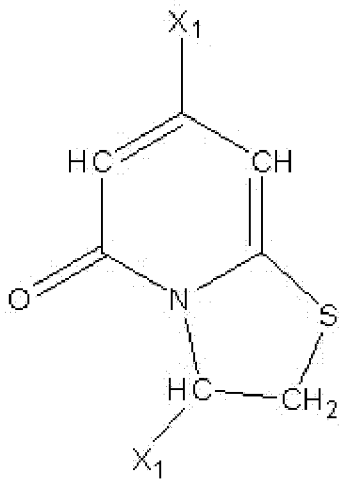
为了使本揭示内容的叙述更加详尽与完备，下文针对本发明的实施方式与具体实施例提出了说明性的描述；但这并非实施或运用本发明具体实施例的唯一形式。实施方式中涵盖了多个具体实施例的特征以及用以建构与操作这些具体实施例的方法步骤与其顺序。然而，亦可利用其它具体实施例来达成相同或均等的功能与步骤顺序。

本发明说明书中所述的多元醇、多元胺以及多元酸，为羟基、氨基或羧基数量大于等于三的物质。

本发明的可诱导发光的聚氨酯将羟基、羧基或氨基封端的聚合物材料、多异氰酸酯和扩链剂作为结构单元。也就是说，该聚氨酯通过羟基、羧基或氨基封端的聚合物、多异氰酸酯物质和扩链剂反应而得到，即：该聚氨酯通过式（I）所示的第一聚合物、多异氰酸酯物质和式（II）所示的扩链剂反应而得到，

$X_1—Y—X_1$ （I）

式（I）中，X_1 表示羟基、羧基或氨基，Y 表示聚合物；



（II）

式（II）中，X_1表示羟基、羧基或氨基。

本发明的羟基、羧基或氨基封端的聚合物材料为数均分子量为 500～20000 的二醇、二酯或二胺。为了保证聚氨酯的伸长率，本发明的羟基、羧基或氨基封端的聚合物材料的分子量为 500 以上；优选地，为 700 以上；更优选地，为 1000 以上。为了保证聚氨酯的拉伸强度，本发明的羟基、羧基或氨基封端的聚合物材料的分子量为 20000 以下；优选地，为 1000 以下。

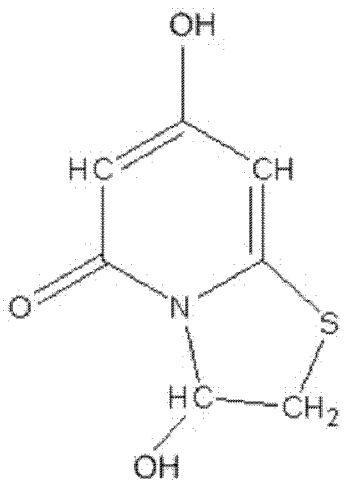
作为羟基、羧基或氨基封端的聚合物材料，例如可以列举出聚氧化烯二醇、聚氧化烯二酯、聚氧化烯二胺、聚酯二醇、聚酯二酯、聚酯二胺、聚醚二醇、聚醚二酯、聚醚二胺、聚丁二烯二醇、聚丁二烯二酯、聚丁二烯二胺、其他多元醇、多元胺、多元酸和它们的两种以上的混合物等。

进一步地，作为羟基、羧基或氨基封端的聚合物材料，可以包括羟基封端聚乳酸（HO-PLA-OH），羟基封端聚已内酯（HO-PCL-OH），羟基封端聚乙交酯（HO-PGA-OH），羟基封端的乳酸和ε-己内酯共聚物，羟基封端的乳酸和羟基乙酸共聚物，羟基封端的ε-己内酯和羟基乙酸共聚物，羟基封端的乳酸、ε-己内酯和羟基乙酸共聚物，羧基封端的聚乳酸（HOOC-PLA-COOH），羧基封端的聚乙交酯（HOOC-PGA-COOH），羧基封端的乳酸和ε-己内酯共聚物，聚四氢呋喃（PTMG），聚乙二醇（PEG）、氨基封端的聚乙二醇（NH_2-PEG-NH_2）、其他多元醇、多元胺或多元酸中的一种或多种。

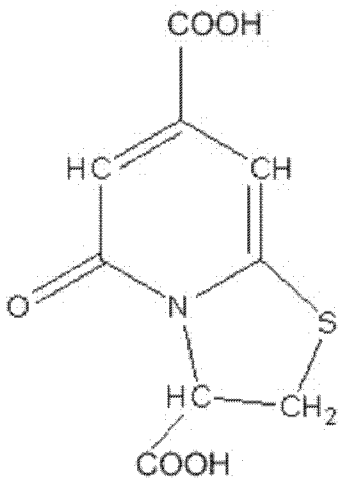
本发明的扩链剂为噻唑吡啶二环类物质，具有一个噻唑环和一个吡啶环，

二者并列连接，上述的噻唑吡啶二环结构为可诱导发光的结构，以其作为扩链剂，将其引入至聚氨酯主链以得到可诱导发光的聚氨酯，实现聚氨酯的可视化。

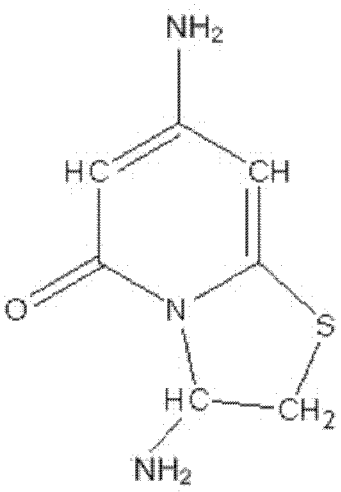
作为扩链剂可以列举出 5-氧代-2,3-二氢-5*H*-[1,3]噻唑并[3,2-a]吡啶-3,7-二羧酸（5-oxo-2,3-dihydro-5*H*-[1,3]thiazolo[3,2-a]pyridine-3,7-dicarboxylic acid，TPA，式 IIa 所示）、5-氧代-2,3-二氢-5*H*-[1,3]噻唑并[3,2-a]吡啶-3,7-二醇（式 IIb 所示）、5-氧代-2,3-二氢-5*H*-[1,3]噻唑并[3,2-a]吡啶-3,7-二胺（式 IIc 所示）。上述噻唑吡啶二环结构的扩链剂可以由柠檬酸和半胱氨酸合成，具有良好的生物相容性，且可被机体代谢。



（IIa）



（IIb）



（IIc）。

扩链剂可以单独以单独的使用一种，也可以将两种以上混合使用。

本发明的多异氰酸酯与羟基、羧基或氨基封端的聚合物材料发生反应，也可以与扩链剂发生反应。进一步地，多异氰酸酯可以单独的使用一种，也可以将两种以上混合使用。

多异氰酸酯为脂肪族异氰酸酯、芳香族异氰酸酯或酯环族异氰酸酯。其中，作为脂肪族异氰酸酯可以列举出 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、及 4,4-二环已基甲烷二异氰酸酯等，作为芳香族异氰酸酯可以列举出 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯及三苯甲烷三异氰酸酯等。

本发明的可诱导发光的聚氨酯的制备方法如下：使羟基、羧基或氨基封端的聚合物、多异氰酸酯和式（II）所示的扩链剂反应制备可诱导发光的聚氨酯。

具体地，请参阅图 1 所示，在第一种优选实施方式中，首先，使式（I）所示的第一聚合物与多异氰酸酯物质反应制备异氰酸酯基封端预聚物；然后，使所述异氰酸酯基封端预聚物与式（II）所示的扩链剂反应制备可诱导发光的聚氨酯。在第二种优选实施方式中，首先，使多异氰酸酯与式（II）所示的扩链剂反应制备异氰酸酯封端的硬段预聚物；然后，使所述异氰酸酯封端的硬段预聚物与羟基、羧基或氨基封端的聚合物反应制备可诱导发光的聚氨酯。在上述制备方法中，羟基、羧基或氨基封端的聚合物材料为数均分子量为 500～10000 的二醇、二酯、二胺、多元醇、多元酸或多元胺。多异氰酸酯的异氰酸酯基摩尔数

是羟基、羧基或氨基封端的聚合物的羟基、羧基或氨基摩尔数的 1.0～2.0 倍；扩链剂的羟基、羧基或氨基摩尔数是羟基、羧基或氨基封端的聚合物的羟基、羧基或氨基摩尔数的 0.0～1.0 倍；羟基、羧基或氨基封端的聚合物的羟基、羧基或氨基摩尔数和扩链剂的羟基、羧基或氨基摩尔数的合计值与多异氰酸酯的异氰酸酯基摩尔数相等。

进一步地，在第一种优选实施方式中，在异氰酸酯基封端预聚物的制备步骤中，以辛酸亚锡为催化剂，辛酸亚锡的用量是羟基、羧基或氨基封端的聚合物的摩尔数的 0.001～0.01 倍，聚合温度为 60℃～80℃；在可诱导发光的聚氨酯的制备步骤中，聚合温度为 0℃～50℃。

进一步地，在第一种优选实施方式中，在异氰酸酯封端的硬段预聚物制备步骤中，以辛酸亚锡为催化剂，辛酸亚锡的用量是羟基、羧基或氨基封端的聚合物的摩尔数的 0.001～0.01 倍，聚合温度为 60℃～80℃；在可诱导发光的聚氨酯的制备步骤中，聚合温度为 60℃～90℃。

进一步地，在上述制备方法中，可以在任意步骤中使用有机溶剂，其中，有机溶剂没有特别的限定，例如为碳原子数为 3～10 的酮类溶剂（例如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮）、碳原子数为 2～10 的酯系溶剂（例如乙酸乙酯、乙酸丁酯和γ-丁内酯）、碳原子数为 4～10 的醚系溶剂（例如四氢呋喃和二乙二醇二甲基醚）、碳原子数为 3～10 的酰胺系溶剂（例如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺（以下简称为 DMAC）、N-甲基-2-吡咯烷酮和 N-甲基己内酰胺）、碳原子数为 2～10 的亚砜系溶剂（例如二甲基亚砜）、碳原子数为 1～8 的醇系溶剂（例如甲醇、乙醇、异丙醇和辛醇）和碳原子数为 4～10 的烃系溶剂（例如正丁烷、环己烷、甲苯和二甲苯）等。

在上述列举的溶剂之中，从所得聚氨酯的溶解性的方面出发，优选碳原子数为 3～10 的酰胺系溶剂和碳原子数为 2～10 的亚砜系溶剂等，更优选碳原子数为 3～10 的酰胺系溶剂等。具体地，优选为 N,N-二甲基甲酰胺或 DMAC。

在使用有机溶剂的情况下，其用量使所制造的聚氨酯树脂的浓度优选为 10 重量%～90 重量%、进一步优选为 20 重量%～80 重量%。

具体地，请参阅图 1 所示，下面以羟基封端的聚乳酸（HO-PLA-OH）（分子量为 500~20000 g/mol）作为软段， 1,6-六亚甲基二异氰酸酯（HDI）和噻唑吡啶二酸（TPA）作为硬段进行具体说明。

第一步，反应物的摩尔比为 HO-PLA-OH：HDI=1.0:1.0～1.0:2.0，以辛酸亚锡为催化剂，辛酸亚锡与端羟基 D,L-聚乳酸预聚体的摩尔量之比为 0.001:1～0.01:1，聚合温度为 60～80℃，聚合时间为 2～6 小时；第二步，加入活泼双官能团的小分子扩链剂噻唑吡啶二酸，反应物的摩尔比为 HO-PLA-OH：TPA=1.0:0.0～1.0:1.0，聚合温度为 0～50℃，聚合时间为 1～4 小时。通过调节三种原料的比例，同时保证三者的摩尔比关系为 mol（HO-PLA-OH）+ mol（TPA）= mol（HDI），获得一类可诱导发光的聚氨酯材料。通过光诱导，激发波长为 200nm～760nm，使聚氨酯本体可诱导发光，实现聚氨酯材料的高灵敏度和快速响应的可视化检测。

上述的可诱导发光的聚氨酯材料，选用的噻唑吡啶二环类物质由柠檬酸和半胱氨酸合成，具有良好的生物相容性，且可被机体代谢，选用生物相容性较好的软段，可设计合成具有良好生物相容性的材料。该类聚氨酯材料是一类本体可诱导发光的高分子材料，不仅具有高分子材料的支撑等功能，而且能实现了聚氨酯材料本体的高灵敏度和快速响应的可视化检测。

实施例 1

采用分子量为 8000 g/mol 的 HO-PLA-OH 为软段，HDI 和 TPA 为硬段，辛酸亚锡为催化剂，合成聚氨酯材料。第一步，反应物的摩尔比为 HO-PLA-OH：HDI=1.0:1.2，以辛酸亚锡为催化剂，辛酸亚锡与 HO-PLA-OH 的摩尔量之比为 0.005:1，聚合温度为 80℃，聚合时间为 2～6 小时；第二步，加入活泼双官能团的小分子扩链剂噻唑吡啶二酸，反应物的摩尔比为 HO-PLA-OH：TPA=1.0:0.1，聚合温度为 50℃，聚合时间为 1～4 小时。

实施例 2

采用分子量为 8000 g/mol 的 HO-PLA-OH 为软段，HDI 和 TPA 为硬段，辛酸亚锡为催化剂，合成聚氨酯材料。第一步，反应物的摩尔比为 HO-PLA-OH：

HDI=1.0:1.4，以辛酸亚锡为催化剂，辛酸亚锡与 HO-PLA-OH 的摩尔量之比为 0.003:1，聚合温度为 75℃，聚合时间为 2～6 小时；第二步，加入活泼双官能团的小分子扩链剂噻唑吡啶二酸，反应物的摩尔比为 HO-PLA-OH：TPA=1.0:0.4，聚合温度为 40℃，聚合时间为 1～4 小时。

实施例 3

采用分子量为 8000 g/mol 的 HO-PLA-OH 为软段，HDI 和 TPA 为硬段，辛酸亚锡为催化剂，合成聚氨酯材料。第一步，反应物的摩尔比为 HO-PLA-OH：HDI=1.0:1.7，以辛酸亚锡为催化剂，辛酸亚锡与 HO-PLA-OH 的摩尔量之比为 0.01:1，聚合温度为 70℃，聚合时间为 2～6 小时；第二步，加入活泼双官能团的小分子扩链剂噻唑吡啶二酸，反应物的摩尔比为 HO-PLA-OH：TPA=1.0:0.7，聚合温度为 30℃，聚合时间为 1～4 小时。

实施例 4

采用分子量为 2000 g/mol 的聚四氢呋喃（PTMG）为软段，HDI 和 TPA 为硬段，辛酸亚锡为催化剂，合成聚氨酯材料。第一步，反应物的摩尔比为 PTMG：HDI=1.0:1.2，以辛酸亚锡为催化剂，辛酸亚锡与 PTMG 的摩尔量之比为 0.001:1，聚合温度为 70℃，聚合时间为 2～6 小时；第二步，加入活泼双官能团的小分子扩链剂噻唑吡啶二酸，反应物的摩尔比为 PTMG：TPA=1.0:0.2，聚合温度为 40℃，聚合时间为 1～4 小时。

实施例 5

采用分子量为 2000 g/mol 的聚四氢呋喃（PTMG）为软段，HDI 和 TPA 为硬段，辛酸亚锡为催化剂，合成聚氨酯材料。第一步，反应物的摩尔比为 PTMG：HDI=1.0:1.5，以辛酸亚锡为催化剂，辛酸亚锡与 PTMG 的摩尔量之比为 0.008:1，聚合温度为 65℃，聚合时间为 2～6 小时；第二步，加入活泼双官能团的小分子扩链剂噻唑吡啶二酸，反应物的摩尔比为 PTMG：TPA=1.0:0.5，聚合温度为 20℃，聚合时间为 1～4 小时。

实施例 6

采用分子量为 2000 g/mol 的聚四氢呋喃（PTMG）为软段，HDI 和 TPA 为

硬段，辛酸亚锡为催化剂，合成聚氨酯材料。第一步，反应物的摩尔比为 PTMG：HDI=1.0:1.8，以辛酸亚锡为催化剂，辛酸亚锡与 PTMG 的摩尔量之比为 0.004:1，聚合温度为 60℃，聚合时间为 2～6 小时；第二步，加入活泼双官能团的小分子扩链剂噻唑吡啶二酸，反应物的摩尔比为 PTMG：TPA=1.0:0.8，聚合温度为 5℃，聚合时间为 1～4 小时。

可视化聚氨酯检测实验

实施例 1 所得聚氨酯材料检测：

通过 ^{1}H NMR 和 FT-IR 检测实施例 1 的聚氨酯材料被成功的合成，如图 2、3 所示，在图 2 中，TPA 为可诱导发光的噻唑吡啶二酸，doil 为分子量为 8000Da 的羟基封端聚乳酸（HO-PLA-OH），TPA-PU 为合成的可诱导发光的聚氨酯，FT-IR 图中，和 doil 相比，TPA-PU 中 3417 cm^{-1}、1620 cm^{-1}、1530 cm^{-1} 和 519cm^{-1} 处出现了酰胺的特征吸收峰；在图 3 中，TPA 为可诱导发光的噻唑吡啶二酸，doil 为分子量为 8000Da 的羟基封端聚乳酸（HO-PLA-OH），TPA-PU 为合成的可诱导发光的聚氨酯，^{1}H NMR 图中，和 doil 相比，TPA-PU 中 1.05ppm 处和 3.0ppm 处出现了 HDI 中 CH_2 的特征吸收峰。通过紫外激发，观察到合成的聚氨酯（TPA-PU）具有可诱导发光的功能，如图 4-6 所示，在图 4 中，TPA 为可诱导发光的噻唑吡啶二酸，doil 为分子量为 8000Da 的羟基封端聚乳酸（HO-PLA-OH），TPA-PU 为合成的可诱导发光聚氨酯，采用紫外光激发，TPA-PU 可以发射蓝色光。

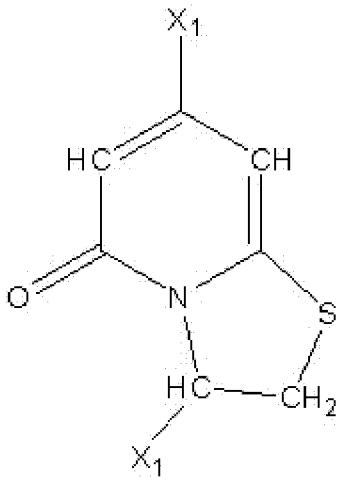
实施例 4 所得聚氨酯材料检测：

通过 ^{1}H NMR 检测实施例 4 聚氨酯材料被成功的合成，如图 7 所示，其中，软段为分子量为 2000Da 的羟基封端的聚四氢呋喃（PTMG），PTMG-TPA-PU 为合成的可诱导发光的聚氨酯，^{1}H NMR 图中，和 PTMG 相比，PTMG-TPA-PU 中 0.8ppm 处和 3.1ppm 处出现了 HDI 中 CH_2 的特征吸收峰。通过不同波长的光激发，观察到合成的聚氨酯（PTMG-TPA-PU）具有可诱导发光的功能，如图 8 所示，其中 A：紫外光激发下发蓝光，B：蓝光激发下发绿光，C：绿光激发下发红光。

以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种可诱导发光的聚氨酯，其特征在于，该聚氨酯将羟基、羧基或氨基封端的聚合物、多异氰酸酯和式（II）所示扩链剂作为结构单元，



（II）

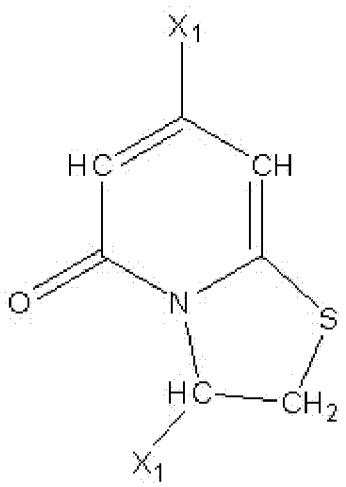
式（II）中，X_1 表示羟基、羧基或氨基。

2. 根据权利要求 1 所述的可诱导发光的聚氨酯，其特征在于，羟基、羧基或氨基封端的聚合物包括聚氧化烯二醇、聚氧化烯二酯、聚氧化烯二胺、聚酯二醇、聚酯二酯、聚酯二胺、聚醚二醇、聚醚二酯、聚醚二胺、聚丁二烯二醇、聚丁二烯二酯、聚丁二烯二胺、多元醇、多元胺或多元酸中的一种或多种。

3. 根据权利要求 1 所述的可诱导发光的聚氨酯，其特征在于，该聚氨酯通过式（I）所示的第一聚合物、多异氰酸酯物质和式（II）所示的扩链剂反应而得到，

$X_1—Y—X_1$ （I）

式（I）中，X_1 表示羟基、羧基或氨基，Y 表示聚酯或聚醚成分；



（II）

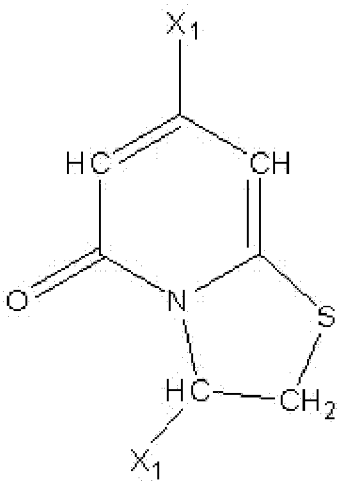
式（II）中，X_1表示羟基、羧基或氨基。

4. 根据权利要求 1 所述的可诱导发光的聚氨酯，其特征在于，所述第一聚合物包括羟基封端聚乳酸，羟基封端聚已内酯，羟基封端聚乙交酯，羟基封端的乳酸和 ε-已内酯共聚物，羟基封端的乳酸和羟基乙酸共聚物，羟基封端的 ε-已内酯和羟基乙酸共聚物，羟基封端的乳酸、 ε-已内酯和羟基乙酸共聚物，羧基封端的聚乳酸，羧基封端的聚乙交酯，羧基封端的乳酸和 ε-已内酯共聚物，聚四氢呋喃，聚乙二醇或氨基封端的聚乙二醇、多元醇、多元胺或多元酸中的一种或多种。

5. 根据权利要求 1 所述的可诱导发光的聚氨酯，其特征在于，所述多异氰酸酯物质包括 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4-二环已基甲烷二异氰酸酯、4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、三苯甲烷三异氰酸酯或 L-赖氨酸三异氰酸酯中的一种或多种。

6. 一种可诱导发光的聚氨酯的制备方法，其特征在于，使羟基、羧基或氨基封端的聚合物、多异氰酸酯和式（II）所示的扩链剂反应制备可诱导发光的聚氨酯；

其中，



（II）

式（II）中，X_1表示羟基、羧基或氨基。

7. 根据权利要求 6 所述的可诱导发光的聚氨酯的制备方法，其特征在于，

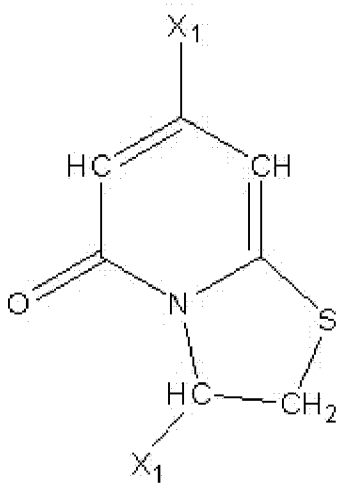
多异氰酸酯的异氰酸酯基摩尔数是羟基、羧基或氨基封端的聚合物的羟基、羧基或氨基摩尔数的 1.0～2.0 倍；扩链剂的羟基、羧基或氨基摩尔数是羟基、羧基或氨基封端的聚合物的羟基、羧基或氨基摩尔数的 0.0～1.0 倍；羟基、羧基或氨基封端的聚合物的羟基、羧基或氨基摩尔数和扩链剂的羟基、羧基或氨基摩尔数的合计值与多异氰酸酯的异氰酸酯基摩尔数相等。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的可诱导发光的聚氨酯的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

步骤 a：使羟基、羧基或氨基封端的聚合物与多异氰酸酯反应制备异氰酸酯基封端预聚物；和

步骤 b：使所述异氰酸酯基封端预聚物与式（II）所示的扩链剂反应制备可诱导发光的聚氨酯；

其中，



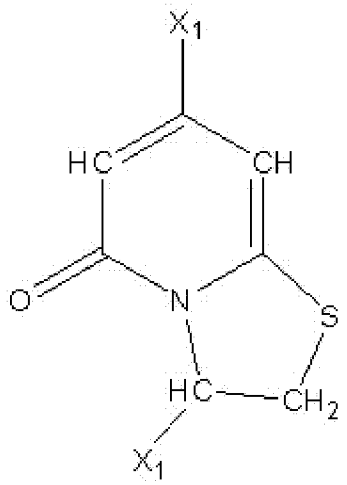
（II）

式（II）中，X_1 表示羟基、羧基或氨基。

9. 根据权利要求 6 或 7 所述的可诱导发光的聚氨酯的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

步骤 a’：使多异氰酸酯与式（II）所示的扩链剂反应制备异氰酸酯封端的硬段预聚物；

步骤 b’：使所述异氰酸酯封端的硬段预聚物与羟基、羧基或氨基封端的聚合物反应制备可诱导发光的聚氨酯；

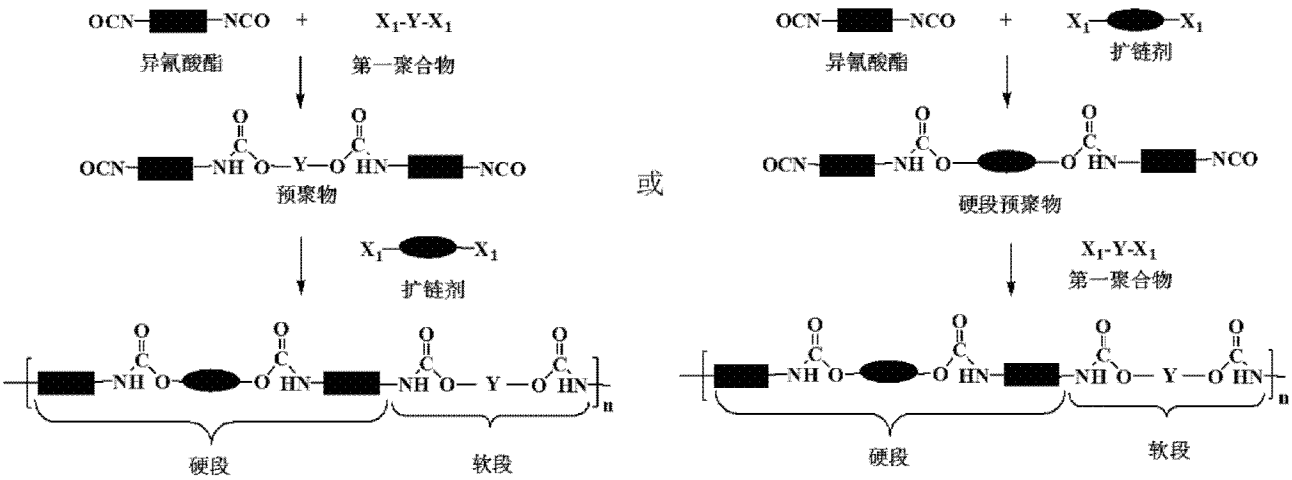
其中，（II）

式（II）中，X_1表示羟基、羧基或氨基。

10. 根据权利要求 8 所述的可诱导发光的聚氨酯的制备方法，其特征在于，在步骤 a 中，以辛酸亚锡为催化剂，辛酸亚锡的用量是羟基、羧基或氨基封端的聚合物的摩尔数的 0.001～0.01 倍，聚合温度为 60℃～80℃；在步骤 b 中，聚合温度为 0℃～50℃。

11. 根据权利要求 9 所述的可诱导发光的聚氨酯的制备方法，其特征在于，在步骤 a’中，以辛酸亚锡为催化剂，辛酸亚锡的用量是羟基、羧基或氨基封端的聚合物的摩尔数的 0.001～0.01 倍，聚合温度为 60℃～80℃；在步骤 b’中，聚合温度为 60℃～90℃。

权 利 要 求 书



Y：聚醚或者聚酯；X_1：羟基、羧基或氨基；图中X_1以羟基为例；异氰酸酯可为多元异氰酸酯，图中以二异氰酸酯为例。

图 1

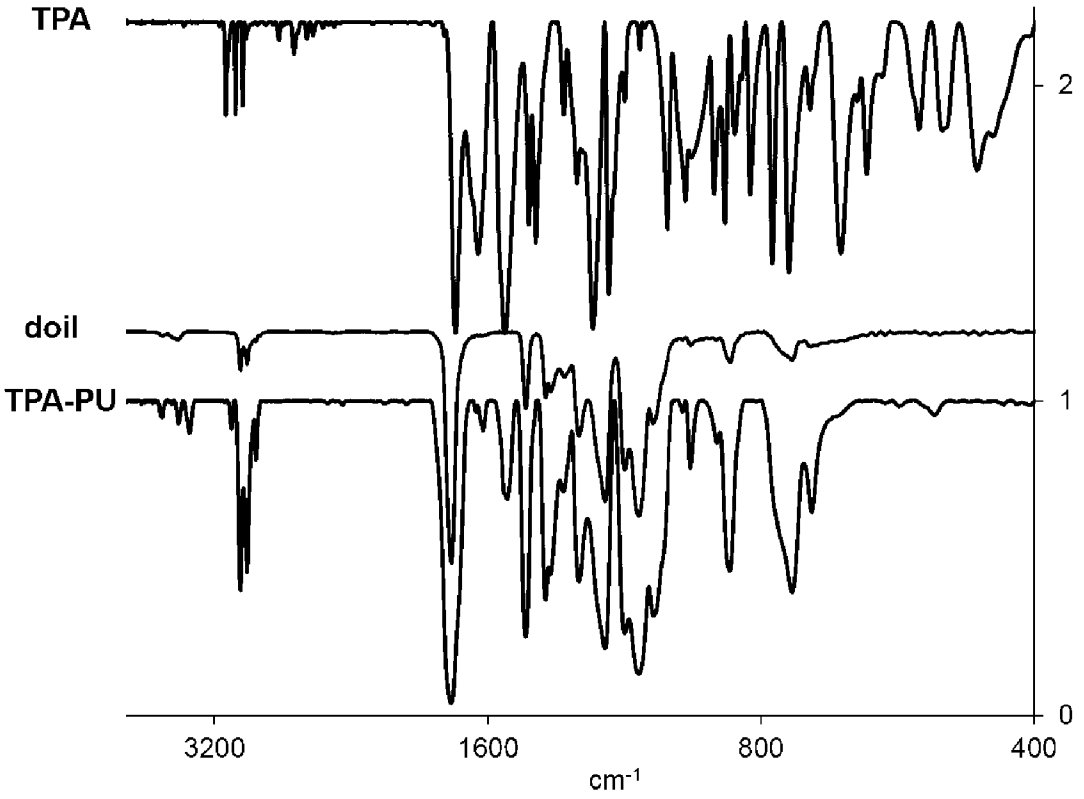


图 2

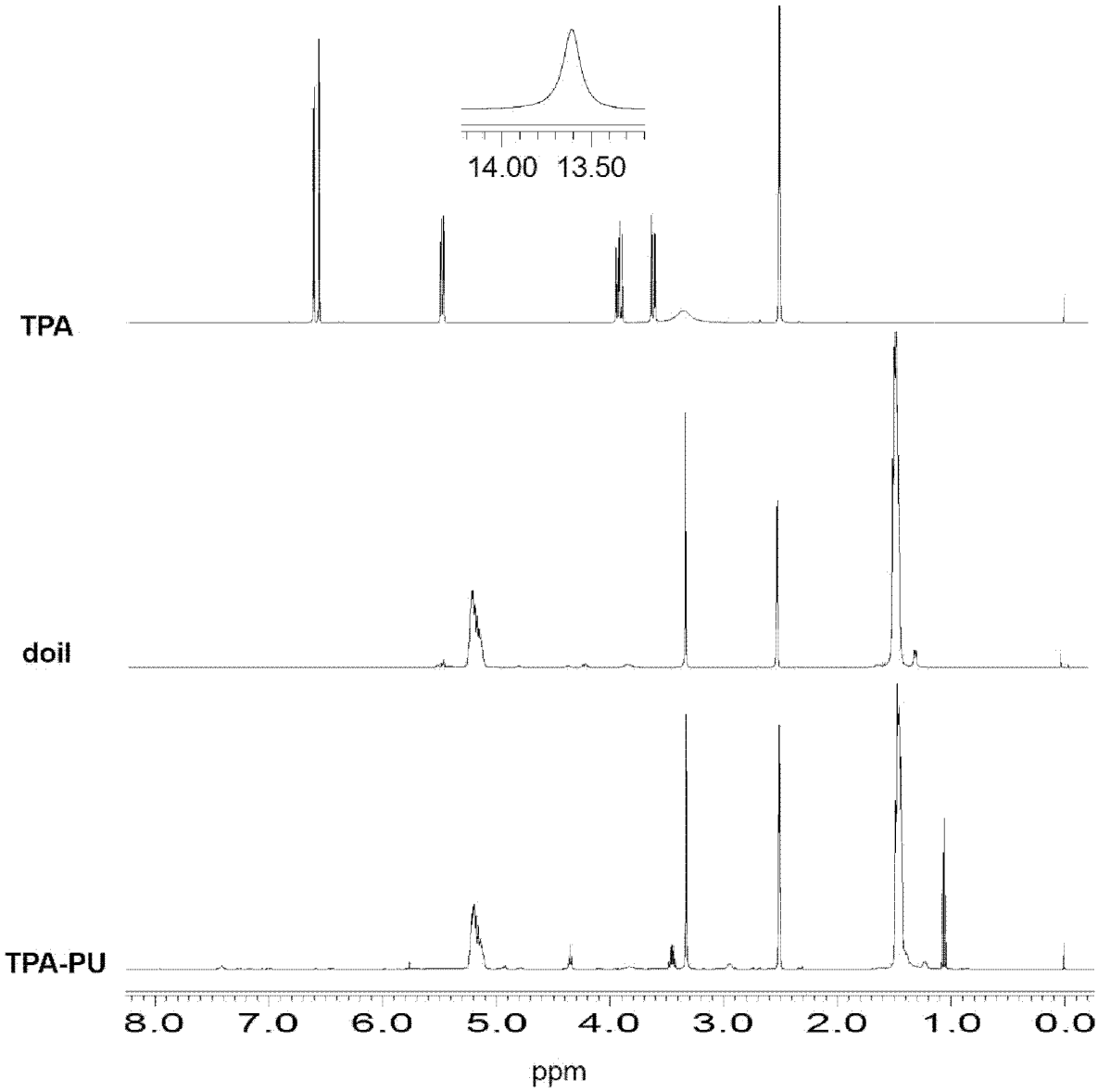

14.00
13.50
TPA
doil
TPA-PU
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
ppm

图 3

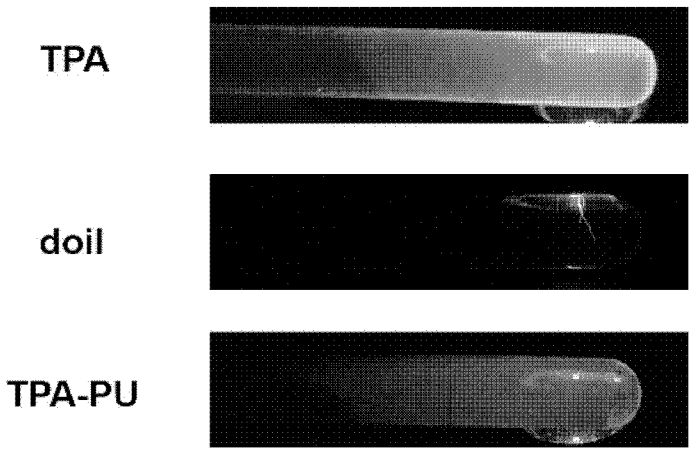

TPA
doil
TPA-PU

图 4


200 μm

图 5

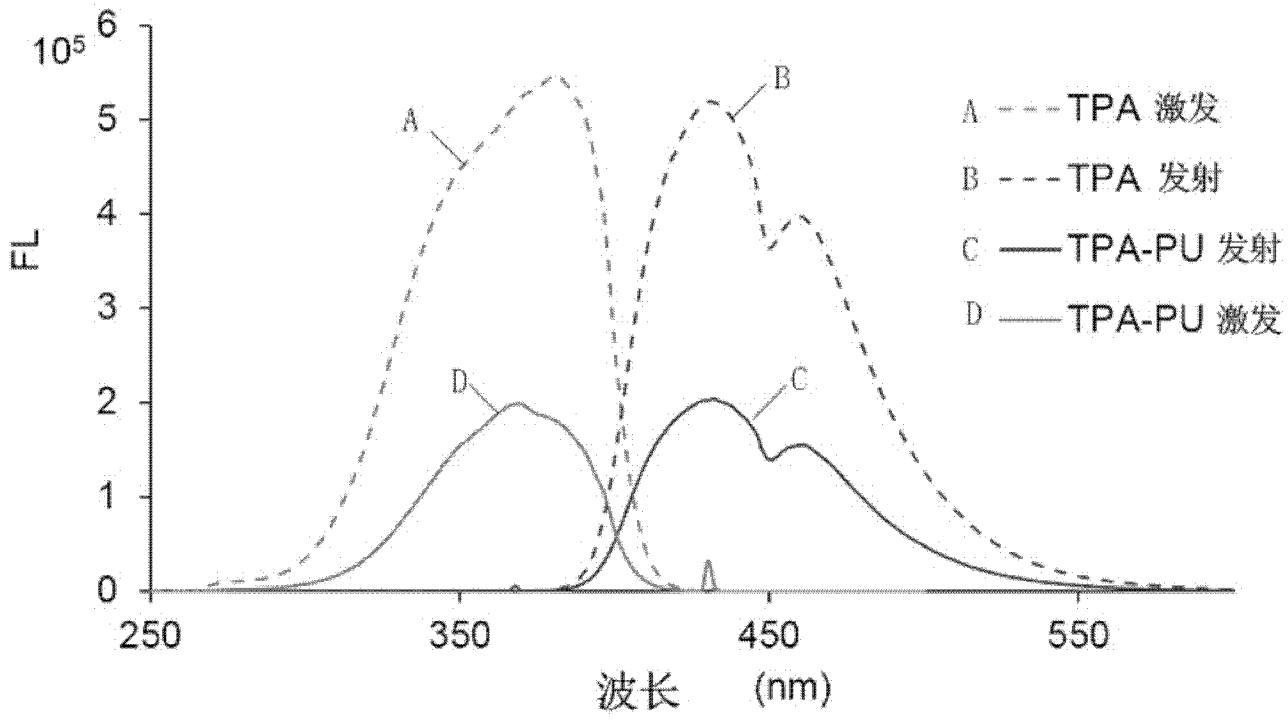

10^5
6
5
4
3
2
1
0
FL
250
350
450
550
波长 (nm)
A
B
C
D
A ---TPA 激发
B ---TPA 发射
C ——TPA-PU 发射
D ——TPA-PU 激发

图 6

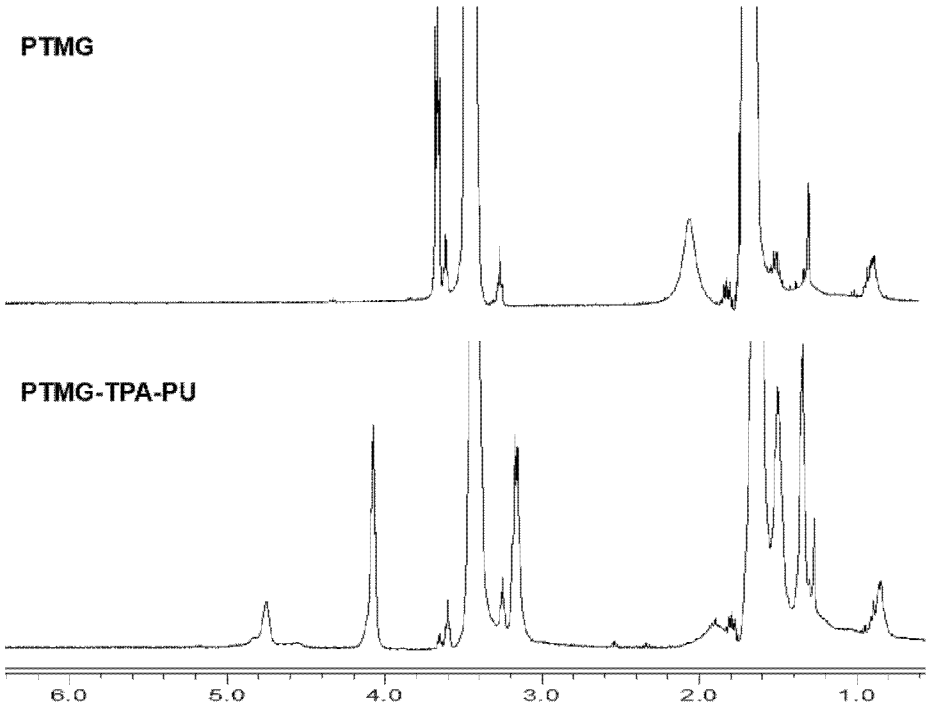


图 7

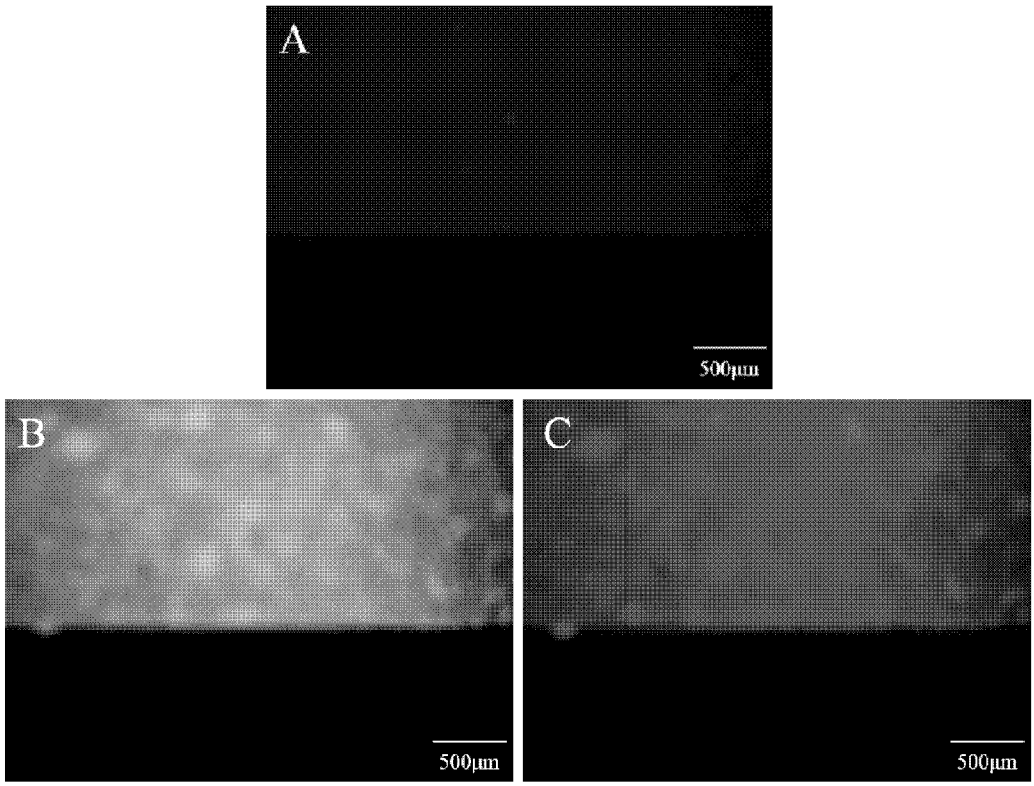


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/110950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/38 (2006.01) i; C08G 18/42 (2006.01) i; C08G 18/48 (2006.01) i; C08G 18/66 (2006.01) i; C08G 18/12 (2006.01) i; C07D 513/04 (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; C07D

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)

CNTXT; CNABS; CNKI; DWPI; SIPOABS; ISI Web of Science: 噻唑, 吡啶, 发光, 荧光, 聚氨酯, 扩链, 柠檬酸, 半胱氨酸, thiozole, thiozolo, pyridine, citric acid, cysteine, fluorescent, emission, luminescent, polyurethane, PU, extend, chain

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016164437 A1 (THE PENN STATE RESERRCH FOUNDATION) 13 October 2016 (13.10.2016), description, paragraph [0065], and table 1	1-11
A	GB 886967 A (CIBA LTD.) 10 January 1962 (10.01.1962), entire document	1-11
A	CN 105017288 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) 04 November 2015 (04.11.2015), entire document	1-11
A	CN 106596479 A (FUZHOU UNIVERSITY) 26 April 2017 (26.04.2017), entire document	1-11
A	CN 105377929 A (BASF SE) 02 March 2016 (02.03.2016), entire document	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&"document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 April 2018	03 May 2018

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	WANG, Jinfeng Telephone No. (86-10) 62084498

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/110950

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105418642 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) 23 March 2016 (23.03.2016), entire document	1-11
A	CN 106832175 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 13 June 2017 (13.06.2017), entire document	1-11
A	CN 102876322 A (UNIVERSITY OF SHANGHAI FOR SCIENCE AND TECHNOLOGY) 16 January 2013 (16.01.2013), entire document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/110950

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2016164437 A1	13 October 2016	None	
GB 886967 A	10 January 1962	BE 576772 A	15 April 1959
		DE 1114317 B	28 September 1961
		CH 413362 A	15 May 1966
		CH 411346 A	15 April 1966
		FR 1219438 A	17 May 1960
		NL 124877 C	15 August 1968
		ES 247959 A1	16 December 1959
		NL 237188 A	17 March 1959
CN 105017288 A	04 November 2015	None	
CN 106596479 A	26 April 2017	None	
CN 105377929 A	02 March 2016	US 2016258868 A1	08 September 2016
		EP 3008101 A4	01 March 2017
		KR 20160018603 A	17 February 2016
		EP 3008101 A1	20 April 2016
		JP 2016521799 A	25 July 2016
		WO 2014200850 A1	18 December 2014
CN 105418642 A	23 March 2016	CN 105418642 B	05 January 2018
CN 106832175 A	13 June 2017	None	
CN 102876322 A	16 January 2013	CN 102876322 B	28 May 2014

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2017/110950

A. 主题的分类

C08G 18/38(2006.01)i；C08G 18/42(2006.01)i；C08G 18/48(2006.01)i；C08G 18/66(2006.01)i；C08G 18/12(2006.01)i；C07D 513/04(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)

C08G；C07D

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）)

CNTXT;CNABS;CNKI;DWPI;SIPOABS;ISI Web of Science:噻唑，吡啶，发光，荧光，聚氨酯，扩链，柠檬酸，半胱氨酸，thiozole,thiozolo, pyridine, citric acid, cysteine, fluorescent, emission, luminescent, polyurethane, PU, extend, chain

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
X	WO 2016164437 A1 (THE PENN STATE RESERRCH FOUNDATION) 2016年 10月 13日 (2016-10-13) 说明书第[0065]段，表I	1-11
A	GB 886967 A (CIBA LTD) 1962年 1月 10日 (1962-01-10) 全文	1-11
A	CN 105017288 A (西安交通大学) 2015年 11月 4日 (2015-11-04) 全文	1-11
A	CN 106596479 A (福州大学) 2017年 4月 26日 (2017-04-26) 全文	1-11
A	CN 105377929 A (巴斯夫欧洲公司) 2016年 3月 2日 (2016-03-02) 全文	1-11
A	CN 105418642 A (西安交通大学) 2016年 3月 23日 (2016-03-23) 全文	1-11
A	CN 106832175 A (华南理工大学) 2017年 6月 13日 (2017-06-13) 全文	1-11

☑ 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
2018年 4月 2日	2018年 5月 3日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 王进锋 电话号码 (86-10)62084498

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2017/110950

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	CN 102876322 A（上海理工大学）2013年 1月 16日（2013-01-16） 全文	1-11

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/110950

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）
WO	2016164437	A1	2016年 10月 13日	无			
GB	886967	A	1962年 1月 10日	BE	576772	A	1959年 4月 15日
				DE	1114317	B	1961年 9月 28日
				CH	413362	A	1966年 5月 15日
				CH	411346	A	1966年 4月 15日
				FR	1219438	A	1960年 5月 17日
				NL	124877	C	1968年 8月 15日
				ES	247959	A1	1959年 12月 16日
				NL	237188	A	1959年 3月 17日
CN	105017288	A	2015年 11月 4日	无			
CN	106596479	A	2017年 4月 26日	无			
CN	105377929	A	2016年 3月 2日	US	2016258868	A1	2016年 9月 8日
				EP	3008101	A4	2017年 3月 1日
				KR	20160018603	A	2016年 2月 17日
				EP	3008101	A1	2016年 4月 20日
				JP	2016521799	A	2016年 7月 25日
				WO	2014200850	A1	2014年 12月 18日
CN	105418642	A	2016年 3月 23日	CN	105418642	B	2018年 1月 5日
CN	106832175	A	2017年 6月 13日	无			
CN	102876322	A	2013年 1月 16日	CN	102876322	B	2014年 5月 28日