(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105492502 B
(45)授权公告日 2018.09.21

(21)申请号 201480025606.9

(22)申请日 2014.04.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105492502 A

(43)申请公布日 2016.04.13

(30)优先权数据
61/807,111 2013.04.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.11.05

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/032531 2014.04.01

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/165516 EN 2014.10.09

(73)专利权人 伦斯莱尔工艺研究院
地址 美国纽约州
专利权人 南卡罗来纳大学

(72)发明人 李颖 陶鹏 林达·S·舍德勒 小罗伯特·F·卡尔利切克 (续)

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 蔡胜有 苏虹

(51)Int.Cl.
C08G 79/02(2016.01)

(56)对比文件
US 2010/0029952 A1,2010.02.04,
Ying Li,et al..“Bimodal Surface Ligand Engineering:The Key to Tunable Nanocomposites”.《Langmuir》.2012,第29卷
Volodymyr Tsyalkovsky,et al..“Fluorescent Reactive Core-Shell Composite Nanoparticles with A High Surface Concentration of Epoxy Functionalities”.《Chem. Mater.》.2007,第20卷
Volodymyr Tsyalkovsky,et al..“Fluorescent Nanoparticles Stabilized by Poly(ethylene glycol) Containing Shell for pH-Triggered Tunable Aggregation in Aqueous Environment”.《Langmuir》.2010,第26卷(第3期), (续)

审查员 张佩

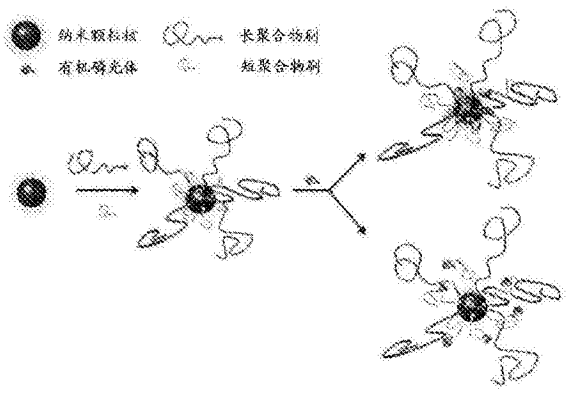
权利要求书4页 说明书11页 附图4页

(54)发明名称

有机磷光体官能化纳米颗粒及包含其的组合物

(57)摘要

提供了一种磷光体官能化纳米颗粒,其包含:无机纳米颗粒核;表面聚合物刷,所述表面聚合物刷包含键合到无机纳米颗粒核表面的多个长链聚合物(长链聚合物各自的分子量大于500)和键合到无机纳米颗粒核表面的多个短链聚合物(短链聚合物各自的分子量小于长链聚合物平均分子量的二分之一;以及一种或更多种有机磷光体,所述有机磷光体键合到所述多个短链聚合物的一个或更多个和所述无机纳米颗粒核的至少之一。所述无机纳米颗粒核表面上的短链聚合物的接枝密度(σ_{SC})大于所述无机纳米颗粒核表面上的长链聚合物的接枝密度(σ_{LC})。还提供了包含本发明纳米颗粒的聚合物基体、LED、光学系统、照明装置和固定装置。



CN 105492502 B

[转续页]

[接上页]

(72)发明人 理查德·W·西格尔 王磊
布赖恩·C·贝尼斯维奇

(56)对比文件

刘世勇.“非线型响应性聚合物的设计合成与超分子组装”.《2011年全国高分子学术论文报告会》.2011,

胡明明,等.“荧光探针可视化检测水溶液中铜离子”.《分析化学》.2011,第39卷

1.一种磷光体官能化纳米颗粒,其包含:

-无机纳米颗粒核;

-表面聚合物刷,其包含:

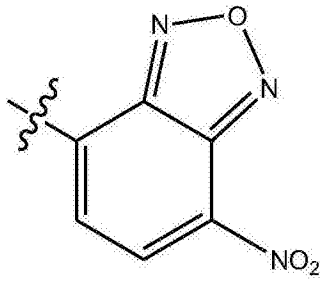
-键合到所述无机纳米颗粒核表面的多个长链聚合物,所述长链聚合物各自的分子量大于500,和

-键合到所述无机纳米颗粒核表面的多个短链聚合物,所述短链聚合物各自的分子量小于所述长链聚合物平均分子量的0.5倍;以及

-一个或更多个有机磷光体,其键合到所述多个短链聚合物中的一个或更多个和所述无机纳米颗粒核中的至少之一,

其中在所述无机纳米颗粒核表面上的所述短链聚合物的接枝密度(σ_{SC})大于在所述无机纳米颗粒核表面上的所述长链聚合物的接枝密度(σ_{LC}),并且

所述一个或更多个有机磷光体中的至少之一包含化合物或其残基,其中所述化合物选自荧光素、芳基磺酸盐染料和包含式(I)的残基的化合物:



(I)。

2.根据权利要求1所述的磷光体官能化纳米颗粒,其中所述表面聚合物刷的多分散系数(PDI)为1.5至2.3。

3.根据权利要求2所述的磷光体官能化纳米颗粒,其中所述表面聚合物刷的多分散系数(PDI)为1.8至2.0。

4.根据权利要求1所述的磷光体官能化纳米颗粒,其中所述无机纳米颗粒核的折射率大于1.95。

5.根据权利要求4所述的磷光体官能化纳米颗粒,其中所述无机纳米颗粒核的折射率为2.00至3.00。

6.根据权利要求1所述的磷光体官能化纳米颗粒,其中所述无机纳米颗粒核包含一种或更多种元素周期表第III族元素及元素氮和/或金属氧化物。

7.根据权利要求6所述的磷光体官能化纳米颗粒,其中所述无机纳米颗粒核包含选自二氧化钛(TiO_2)、铟锡氧化物(ITO)和二氧化锆(ZrO_2)中的金属氧化物。

8.根据权利要求7所述的磷光体官能化纳米颗粒,其中所述无机纳米颗粒核包含ZrO_2。

9.根据权利要求1所述的磷光体官能化纳米颗粒,其中所述长链聚合物中的一个或更多个包含聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯)单元、聚二甲基硅氧烷单元、聚(二甲基硅氧烷-co-二苯基硅氧烷)单元、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)单元、脂环族聚合物单元、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)单元、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)单元和/或聚(甲基苯基硅氧烷)单元。

10.根据权利要求1所述的磷光体官能化纳米颗粒，其中所述长链聚合物是环氧树脂相容的或有机硅相容的。

11.根据权利要求10所述的磷光体官能化纳米颗粒，其中所述长链聚合物包含聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯)单元、聚二甲基硅氧烷单元和/或聚(二甲基硅氧烷-co-二苯基硅氧烷)单元。

12.根据权利要求10所述的磷光体官能化纳米颗粒，其中所述长链聚合物是有机硅相容的。

13.根据权利要求1所述的磷光体官能化纳米颗粒，其中所述一个或更多个有机磷光体中的至少之一键合到所述无机纳米颗粒核上。

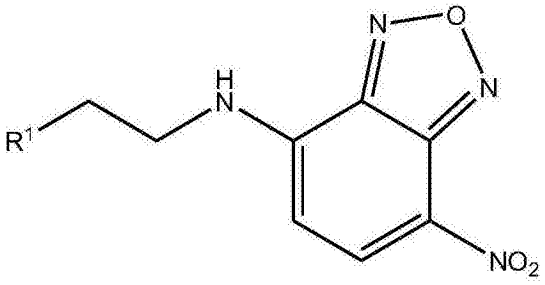
14.根据权利要求1所述的磷光体官能化纳米颗粒，其中所述一个或更多个有机磷光体中的至少之一键合到所述短链聚合物中之一上。

15.根据权利要求1所述的磷光体官能化纳米颗粒，其中所述磷光体官能化纳米颗粒涂覆有二氧化硅(SiO_2)壳。

16.根据权利要求1所述的磷光体官能化纳米颗粒，其中σ_{SC}大于σ_{LC}的三倍。

17.根据权利要求1至16中任一项所述的磷光体官能化纳米颗粒，其中所述一个或更多个有机磷光体中的至少之一包含包含式(I)的残基的化合物。

18.根据权利要求17所述的磷光体官能化纳米颗粒，其中所述一个或更多个有机磷光体中的至少之一包含式(II)的化合物或其残基：



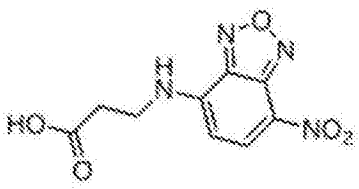
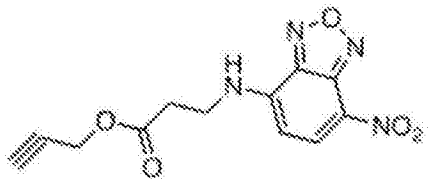
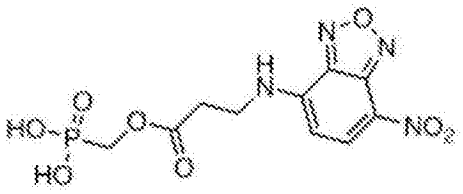
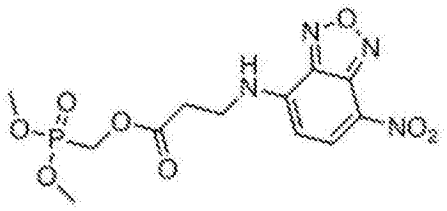
(II)

其中

R^1选自-COOH、-C(O)OCH_2CCH和-C(O)OCP(O)(OR^{2a})(OR^{2b})；并且

R^{2a}和R^{2b}各自选自氢和C_{1-6}烷基。

19.根据权利要求18所述的磷光体官能化纳米颗粒，其中所述一个或更多个有机磷光体中的至少之一包含选自以下的化合物或其残基：


、

、


和。

20.一种聚合物基体，其包含根据权利要求1至17中任一项所述的磷光体官能化纳米颗粒。

21.根据权利要求20所述的聚合物基体，其中磷光体均匀地分散于整个所述聚合物基体。

22.根据权利要求20所述的聚合物基体，所述聚合物基体包含聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯)、聚二甲基硅氧烷、聚(二甲基硅氧烷-co-二苯基硅氧烷)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、脂环族聚合物、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)和/或聚(甲基苯基硅氧烷)。

23.根据权利要求20所述的聚合物基体，其中所述聚合物基体是基于环氧的。

24.根据权利要求20所述的聚合物基体，其中所述聚合物基体是基于有机硅的。

25.根据权利要求20所述的聚合物基体，其中所述长链聚合物是基体相容的。

26.一种聚合物基体，其包含根据权利要求1所述的磷光体官能化纳米颗粒。

27.根据权利要求26所述的聚合物基体，其中磷光体均匀地分散于整个所述聚合物基体中。

28.根据权利要求26所述的聚合物基体，所述聚合物基体包含聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯)、聚二甲基硅氧烷、聚(二甲基硅氧烷-co-二苯基硅氧烷)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、脂环族聚合物、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)和/或聚(甲基苯基硅氧烷)。

29.根据权利要求26所述的聚合物基体，其中所述聚合物基体是基于环氧的。

30.根据权利要求26所述的聚合物基体，其中所述聚合物基体是基于有机硅的。

31.根据权利要求26所述的聚合物基体，其中所述长链聚合物是基体相容的。

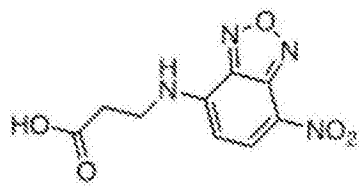
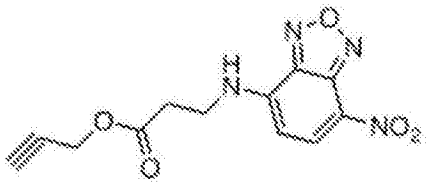
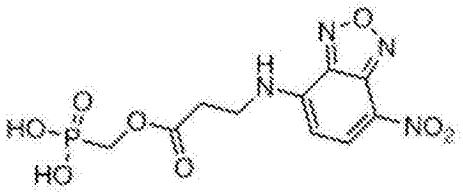
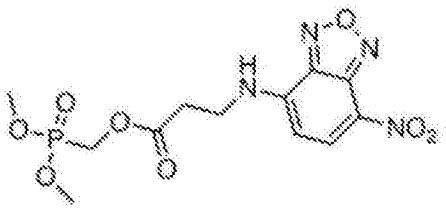
32.一种发光二极管(LED)，其包含根据权利要求20所述的聚合物基体。

33.根据权利要求32所述的LED，其中磷光体均匀地分散于整个所述聚合物基体中。

34.一种LED，其包含根据权利要求26所述的聚合物基体。

35.根据权利要求34所述的LED，其中磷光体均匀地分散于整个所述聚合物基体中。

36.根据权利要求34所述的LED，其中所述一个或更多个有机磷光体中的至少之一包含化合物或其残基，其中所述化合物选自：


、

、


和。

37.一种光学系统，其包含根据权利要求20所述的聚合物基体。

38.一种光学系统，其包含根据权利要求26所述的聚合物基体。

39.一种照明装置，其包括根据权利要求37所述的光学系统。

40.一种照明装置，其包括根据权利要求38所述的光学系统。

41.一种固定装置，其包括根据权利要求37所述的光学系统。

42.一种固定装置，其包括根据权利要求38所述的光学系统。

有机磷光体官能化纳米颗粒及包含其的组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2013年4月1日提交的美国临时申请No.61/807,111的优先权，其内容通过引用并入本文。

[0003] 政府权利声明

[0004] 本发明在国家科学基金会授予的EEC-0812056和国家科学基金会授予的DMR-0642573的美国政府支持下完成。美国政府享有本发明的一定权利。

技术领域

[0005] 本发明一般性涉及纳米颗粒，并且更具体地，涉及磷光体官能化纳米颗粒以及掺有该磷光体官能化纳米颗粒的聚合物基体、光学系统和产品。

背景技术

[0006] 白色发光二极管(LED)的诸多优越特性如高效、低能耗、长寿命和优异的可靠性等促进其渗透到市场中，用于大尺寸平板背光照明、道路照明以及博物馆和住宅照明。产生白光最常用的方法是将以短波长(蓝光、紫光或紫外光)发射的半导体芯片与波长转换磷光体结合，所述波长转换磷光体吸收由二极管发射的一部分光并且在更长波长下进行二次发射。常规的磷光体由无机基质物质(inorganic host substance)如钇铝石榴石(YAG)构成，所述无机主物质包含光学活性掺杂剂(通常是一种稀土元素或稀土化合物)。无机磷光体的应用常常受到稀土元素的资源枯竭、颜色调节困难以及在聚合物树脂中不均匀分散的限制。通常，无机磷光体以粉末形式与树脂混合，而散射导致光学效率显著降低。

[0007] 因此，为了改善高亮度白色LED在更高的发光效率和更好的显色能力方面的性能，迫切需要高度透明且有效的光转换材料。

[0008] 虽然讨论了常规技术的一些方面以便于理解本发明的公开内容，但是本申请人不以任何方式放弃这些技术方面，并且预期所要求保护的发明可涵盖本文中所讨论的一个或更多个常规技术方面。

[0009] 在本说明书中，在引用或讨论知识的文件、行为或项目时，这种引用或讨论并非承认所述知识的文件、行为或项目或其任何组合在优先权日是公开可得的、为公众所知的、公知常识的一部分；或者构成适用的法律规定下的现有技术；或者已知与解决有关本说明书的任何问题的尝试相关。

发明内容

[0010] 简而言之，本发明满足了组合物提供包含所述组合物的改进光学系统和产品(例如，LED)的需要。本发明可解决以上讨论的现有技术的一个或更多个问题和缺陷。然而，预期可以证明本发明可用于解决多个技术领域中的其他问题和缺陷。因此，所要求保护的发明不一定解释为限于解决本文所讨论的任何特定问题或缺陷。

[0011] 在一个方面中，本发明提供了磷光体官能化纳米颗粒，其包含：

[0012] -无机纳米颗粒核；

[0013] -表面聚合物刷，其包含：

[0014] -键合到所述无机纳米颗粒核表面的多个长链聚合物，所述长链聚合物各自的分子量大于500，和

[0015] -键合到所述无机纳米颗粒核表面的多个短链聚合物，所述短链聚合物各自的分子量小于所述长链聚合物平均分子量的0.5倍；以及

[0016] -一个或更多个有机磷光体，其键合到多个短链聚合物中的一个或更多个和无机纳米颗粒核中的至少之一，

[0017] 其中无机纳米颗粒核表面上短链聚合物的接枝密度(σ_{SC})大于无机纳米颗粒核表面上长链聚合物的接枝密度(σ_{LC})。

[0018] 在另一个方面中，本发明提供了包含上述的本发明磷光体官能化纳米颗粒的聚合物基体。

[0019] 在另一个方面中，本发明提供了包含本发明磷光体官能化纳米颗粒和/或本发明聚合物基体的LED。

[0020] 在另一个方面中，本发明提供了包含本发明纳米颗粒和/或聚合物基体的光学系统。

[0021] 在另一个方面中，本发明提供了包含本发明纳米颗粒、聚合物基体和/或光学系统的照明装置。

[0022] 在另一个方面中，本发明提供了包含本发明纳米颗粒、聚合物基体和/或光学系统的固定装置(fixture)。

[0023] 当前公开的磷光体官能化纳米颗粒、聚合物基体、光学系统和产品(例如，LED、照明装置、固定装置)的某些实施方案具有一些特征，这些特征中的任何单个特征都不是形成其期望属性的唯一原因。在不限制如所附权利要求所限定的这些磷光体官能化纳米颗粒、聚合物基体、光学系统和产品(例如，LED、照明装置、固定装置)的范围的情况下，现将简单地讨论其较突出的特征。在考虑该讨论之后，并且特别是在阅读本说明书中题为“具体实施方式”的部分之后，将理解本文中所公开的多个实施方案的特征如何提供超越现有技术水平的多个优点。这些优点可包括但不限于提供改良的纳米颗粒，其可用于多个应用，包括例如用于LED和光学系统。所述纳米颗粒还可以提供改进的、高度透明且有效的光转换材料。本发明实施方案提供了这样的方法，其将有机磷光体(有机染料)结合到无机纳米颗粒的表面上和/或以受控方式设置在其上的聚合物上；并且通过本发明的纳米颗粒，提供了一种方法和具有磷光体官能化纳米颗粒均匀分散体的聚合物组合物/基体。将高折射率的纳米颗粒结合入LED封装聚合物材料中可以导致更高的光提取效率。同时，本发明磷光体官能化纳米颗粒还可充当具有额外功能(如色彩转换和传导性)的载体。在特定的实施方案中，本发明提供了间隔、染料浓度、聚合物接枝密度以及新染料化学的优异控制，以获得金属氧化物纳米材料的优良分散体。

[0024] 通过以下结合所附权利要求和附图对本发明多个方面的详述，本发明的这些和其他特征和优点将变得明显。

附图说明

[0025] 下文中将结合以下附图来描述本发明：

[0026] 图1是本发明磷光体官能化纳米颗粒的实施方案的示意图，所述磷光体官能化纳米颗粒的有机磷光体(荧光染料)附接到具有双峰聚合物刷设计纳米颗粒上。

[0027] 图2A提供了NBD-COOH官能化ZrO_2纳米颗粒溶液的UV/Vis吸收光谱和PL发射光谱。图2B是NBD-COOH官能化ZrO_2纳米颗粒溶液的数码照片。

[0028] 图3是利用“点击(click)”方法将炔基NBD附接至短链聚合物的双峰设计的示意图。

[0029] 图4A提供了涂覆有不同负载的包含官能化纳米颗粒的有机硅纳米复合材料的蓝光LED的辐射通量曲线。图4B是示出透明半球形纳米复合材料圆顶的数码照片。

[0030] 图5A和5B提供了涂覆有不同负载的含官能化纳米颗粒之有机硅纳米复合材料(聚合物基体)的蓝光LED的CIE x y坐标和对应的数码照片。

具体实施方式

[0031] 以下参照附图中示出的非限制性实施方案更充分地解释本发明的各方面和某些特征、优点及其细节。省略了对公知材料、制造工具、处理技术等的描述，从而不会不必要地模糊本发明的细节。应理解，详述和具体实施例尽管说明本发明的实施方案，但是仅以说明的方式而不是限制的方式给出。通过本公开内容，在本发明概念下的精神和/或范围内的各种替换、修改、添加和/或布置对本领域技术人员而言将是明显的。以下将参照附图，所述附图不一定按比例绘制，而是为了便于理解而提供。

[0032] 在一个方面中，本发明提供了磷光体官能化纳米颗粒，其包含：

[0033] -无机纳米颗粒核；

[0034] -表面聚合物刷，其包含：

[0035] -键合到所述无机纳米颗粒核表面的多个长链聚合物，所述长链聚合物各自的分子量大于500，和

[0036] -键合到所述无机纳米颗粒核表面的多个短链聚合物，所述短链聚合物各自的分子量小于所述长链聚合物平均分子量的0.5倍；以及

[0037] --一个或更多个有机磷光体，其键合到所述多个短链聚合物的一个或更多个和所述无机纳米颗粒核的至少之一，

[0038] 其中所述无机纳米颗粒核表面上的短链聚合物的接枝密度(σ_{SC})大于所述无机纳米颗粒核表面上的所述长链聚合物的接枝密度(σ_{LC})。

[0039] 本发明磷光体官能化纳米颗粒的无机纳米颗粒核包括任意无机材料或无机材料的组合。如本文所用的无机材料通常不包括其中存在碳且与另一个原子共价键合的有机化合物，但是无机材料包括碳化物。

[0040] 可包含在所述纳米颗粒核中的无机材料的非限制性实例包括如下材料，该材料包括金属或半金属(包括半导体)化合物，其具有氧(氧化物)、氮(氮化物)、碳(碳化物)、硫(硫化物)、氯(氯化物)和磷(磷化物)中的任意一种或更多种。

[0041] 在一些实施方案中，无机纳米颗粒核包含III-N(第III族氮化物)化合物和/或金属氧化物。“III-N化合物”是包含一种或更多种元素周期表第III族元素(例如，B、Al、Ga、In、Tl)及元素氮(N)的化合物。

[0042] 在一些实施方案中，无机纳米颗粒核包含金属氧化物。例如，在一些实施方案中，无机纳米颗粒包含选自二氧化钛(TiO_2)、铟锡氧化物(ITO)和二氧化锆(ZrO_2)中的金属氧化物。在一个特定的实施方案中，无机纳米颗粒核包含ZrO_2。

[0043] 在一些实施方案中，无机纳米颗粒核的折射率大于1.90。例如，在一些实施方案中，折射率为1.95或更大(例如，1.95、2.00、2.05、2.10、2.15、2.20、2.25、2.30、2.35、2.40、2.45、2.50、2.55、2.60、2.65、2.70、2.75、2.80、2.85、2.90、2.95或3.00，包括其中的任何和所有范围及子范围)。在一些实施方案中，无机纳米颗粒核的折射率为2.00至3.00。在一些实施方案中，无机纳米颗粒核的折射率为1.95至2.85。

[0044] 为了本公开的目的，术语“纳米颗粒”以广义使用，但是仅仅是为了说明目的，适用于本发明的纳米颗粒的一些典型属性是粒径为1纳米至100纳米，包括其任何和所有子范围；并且关于颗粒形状，长径比为1至1000，包括其中的任何和所有子范围(例如，1至10)。

[0045] 本发明的磷光体官能化纳米颗粒包含表面聚合物刷，所述表面聚合物刷为键合到所述纳米颗粒的表面的聚合物。本发明的磷光体官能化纳米颗粒是至少双峰的，意味着表面聚合物刷有至少两种不同的长度。表面聚合物刷至少包含键合到无机纳米颗粒核表面的多个长链聚合物以及键合到无机纳米颗粒核表面的多个短链聚合物。长链聚合物各自的分子量大于500，并且短链聚合物各自的分子量小于长链聚合物平均分子量的0.5倍。

[0046] 在一些实施方案中，长链聚合物各自的分子量为600至100,000。例如，在一些实施方案中，长链聚合物的分子量为600、700、800、900、1,000、1,100、1,200、1,300、1,400、1,500、1,600、1,700、1,800、1,900、2,000、2,100、2,200、2,300、2,400、2,500、2,600、2,700、2,800、2,900、3,000、4,000、5,000、6,000、7,000、8,000、9,000、10,000、11,000、12,000、13,000、14,000、15,000、16,000、17,000、18,000、19,000、20,000、21,000、22,000、23,000、24,000、25,000、50,000、75,000或100,000，包括其中的任何和所有范围及子范围(例如，1,500至30,000、600至2,500、800至1,600等)。

[0047] 在一些实施方案中，短链聚合物的分子量为150至1,000，例如，150、200、250、300、350、400、450、500、550、600、650、700、750、800、850、900、950、1,000、2,000、3,000、4,000、5,000、6,000、7,000、8,000、9,000或10,000，包括其任何和所有范围及子范围(例如，150至600、150至3,500等)。

[0048] 如上所述，本发明的磷光体官能化纳米颗粒至少是双峰的，即其至少包含长链聚合物和短链聚合物(其也可以称为长链聚合物刷和短链聚合物刷)。使用本领域任意可接受的技术可将聚合物刷接枝(键合)到所述无机纳米颗粒核上。例如，聚合物链可使用受控“接枝自(grafting-from)”聚合技术，如ATRP(原子转移自由基聚合)、NMP(氮氧稳定自由基聚合)或RAFT(可逆原子断裂转移聚合)键合到所述核上。RAFT聚合是最近开发的受控快速聚合(CRP)技术，其可用于制备具有预定分子量、受控多分散性和先进结构的聚合物材料。

[0049] 一种替代方法为至少两步“接枝到(grafting-to)”方法，其中在第一“接枝到”步骤中附接较长的刷(由此产生无机纳米颗粒核表面上长链聚合物的接枝密度，σ_{LC})，然后在另外的“接枝到”步骤中将较短的刷以较高的接枝密度(σ_{SC})填充在颗粒表面的剩余空间中。

[0050] 如本文所使用的“接枝”需要将聚合物链键合到纳米颗粒核上。对于聚合物表面刷，长聚合物链和短聚合物链从纳米颗粒核向远端延伸，因此聚合物链的中间部分(即，包含聚合物重复单元的部分)和与接枝到纳米颗粒核的末端相对的端基不与纳米颗粒核接

触。因此，本发明纳米颗粒的聚合物表面刷不同于传统聚合物涂层，在传统聚合物涂层中，聚合物链的所有部分或大部分可与核接触。

[0051] 在一些实施方案中，使短刷(即，短链聚合物)以相对较高的接枝密度(σ_{SC})接枝，并且通过焓掩蔽颗粒核-核吸引而使长刷稀疏地接枝。这样的实施方案可例如抑制高分子量市售基体(例如，有机硅基体)的熵反润湿(entropic dewetting)。

[0052] 在一些实施方案中，短链聚合物接枝密度(σ_{SC})大于长链聚合物接枝密度(σ_{LC})的2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20倍。

[0053] 在一些实施方案中，聚合物表面刷(例如，长链聚合物和/或短链聚合物)在聚合物基体中是透明的。在一些实施方案中，本发明的磷光体官能化纳米颗粒在分散在聚合物基体(例如，一些或全部表面刷在其中相容的基体)中时，构成了聚合物基体组合物的一部分，所述组合物在0.5mm厚度时在整个可见光波长范围的透光率为至少80％。

[0054] 在一些实施方案中，聚合物表面刷(例如，长链聚合物和/或短链聚合物、和/或如果存在的其他聚合物表面刷)包含来自聚合物的单元，所述聚合物使用包括甲基丙烯酸酯、苯乙烯和/或丙烯酸酯的单体合成。

[0055] 在一些实施方案中，聚合物表面刷(例如，长链聚合物和/或短链聚合物，和/或如果存在的其他聚合物表面刷)包含聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯)单元、聚二甲基硅氧烷单元、聚(二甲基硅氧烷-co-二苯基硅氧烷)单元、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)单元、脂环族聚合物单元、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)单元、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)单元和/或聚(甲基苯基硅氧烷)单元。如本文所用的术语“单元”是指聚合物的重复单元。重复单元是聚合物的一部分，通过沿着链连续地将重复单元连接在一起、所述重复单元的重复可产生完整的聚合物链(除端基之外)。

[0056] 在一些实施方案中，长链聚合物和/或短链聚合物包含聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯)单元、聚二甲基硅氧烷单元和/或聚(二甲基硅氧烷-co-二苯基硅氧烷)单元。

[0057] 在一些实施方案中，聚合物表面刷(例如，一个或更多个长链聚合物和/或短链聚合物、或如果存在的其他聚合物表面刷)为包含来自至少两种不同单体的单元的共聚物。

[0058] 在本发明的一些实施方案中，短链聚合物的平均长度为3至20个单元(mer)，例如3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个单元，包括其中任何和所有范围及子范围(例如，3至15个单元、5至10个单元等)。

[0059] 在本发明的一些实施方案中，长链聚合物的平均长度为8至80个单元，例如，8、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75或80个单元，包括其中任何和所有范围及子范围(例如，8至60个单体单元、10至50个单元等)。

[0060] 在一些实施方案中，聚合物刷(例如，长链聚合物和/或短链聚合物)与预期的基体相容。例如，在一些实施方案中，刷(例如，长链聚合物和/或短链聚合物)是环氧树脂相容的或有机硅相容的。

[0061] 如本文所用的术语“相容”是指聚合物(例如，聚合物刷，如长链聚合物或短链聚合物)与聚合物基体在化学上足够相似，使得包含相容聚合物的本发明纳米颗粒的分散体满足以下标准中的至少一个：a)磷光体官能化纳米颗粒在聚合物基体中分散和混合后的最大团聚体的直径为500nm，并且至少50％团聚体的直径小于250纳米；b)磷光体官能化纳米颗粒在聚合物基体中分散和混合后的最大团聚体的直径为100纳米，并且不超过50％的团聚

体的直径为100nm;或者c)至少50%的磷光体官能化纳米颗粒在分散和混合之后单独地分散在聚合物基体中。

[0062] 在本发明的特定实施方案中,聚合物刷(例如,长链聚合物和/或短链聚合物)和预期的聚合物基体将具有相同的官能性(functionalities),例如,当其各自属于相同的化学分类时。

[0063] 本发明的磷光体官能化纳米颗粒包含一个或更多个有机磷光体,所述有机磷光体键合到所述多个短链聚合物中的一个或更多个和所述无机纳米颗粒核的至少之一上。

[0064] 在本发明纳米颗粒的一些实施方案中,一个或更多个有机磷光体中的至少之一键合到所述无机纳米颗粒核上。

[0065] 在本发明纳米颗粒的一些实施方案中,一个或更多个有机磷光体中的至少之一键合到一个(或更多个)所述短链聚合物上。

[0066] 在本发明纳米颗粒的一些实施方案中,一个或更多个有机磷光体中的至少之一键合到一个(或更多个)所述短链聚合物上,以及一个或多个有机磷光体中的至少之一键合到所述无机纳米颗粒核上。

[0067] 在一些实施方案中,有机磷光体分子共价键合到所述无机纳米颗粒核上和/或一个短链聚合物上。

[0068] 在本发明的一些实施方案中,有机磷光体分子键合(例如,共价键合)到接枝的聚合物链上或者经简单配体交换过程直接锚接在纳米颗粒核表面上。

[0069] 本领域普通技术人员将理解,多种合成途径可用于将磷光体接枝/键合到无机纳米颗粒核和/或短链聚合物上。所有的这些适当的途径都在本发明的范围内。例如,包含基团(如炔基、羧酸、膦酸酯和膦酸基团)的磷光体允许在制备官能化纳米颗粒中的合成变化方案。除了通过羧酸官能化染料直接附接到表面或聚合物上之外,用磷光体/染料官能化纳米颗粒的方法还包括通过磷酸/磷酸酯官能化的染料直接附接到表面上以及将炔烃官能化染料点击到纳米颗粒上的叠氮官能化聚合物上。例如,对于本文中所示的磷酸酯改性NBD染料,改性在70℃至110℃的温度下在多种溶剂中的回流下发生。在图3中示出并在例如美国申请公开No.2010-0261808-A1和2011-0061891-A1中描述的点击方法中,将炔烃改性染料点击到含有具有叠氮部分的短刷链的双峰聚合物刷接枝颗粒上。在该方法中,纳米颗粒的双峰性质允许调节无机纳米填料与有机基体之间的界面相互作用的焓因素和熵因素两者。

[0070] 所述双峰方法提供了控制染料分子群体的两种方式:(a)可以改变短链/长链叠氮化物部分的数目和间距;(b)可以改变含叠氮化物的聚合物的接枝密度,以调整其在纳米颗粒表面上的间距。

[0071] 在多个实施方案中,当分散在聚合物基体中时,本发明纳米颗粒的至少双峰的表面结构,使得长链聚合物既能够使纳米颗粒核表面之间彼此掩蔽,又能够使纳米颗粒与聚合物基体相容。同时,有机磷光体分子在每个纳米颗粒上的分子间间距与短刷的接枝密度(σ_{SC})有关,这决定了可用于附接有机磷光体的接枝位点。在一些实施方案中,长链聚合物帮助荧光染料与基体掩蔽。因此,在多个实施方案中,双峰设计有利于纳米颗粒在聚合物基体中的良好分散,使所得聚合物基体和纳米复合材料具有高透明度。

[0072] 通过改变有机磷光体和表面聚合物刷(包括长链聚合物和短链聚合物、以及任选地可能存在的任意其他聚合物刷)的接枝密度,和/或通过改变官能化有机磷光体负载,可

以优化本发明磷光体官能化纳米颗粒的光致发光性质以用于例如白色LED应用。

[0073] 如上所讨论的，在一些实施方案中，本发明的纳米颗粒是双峰的。然而，在另一些实施方案中，本发明的纳米颗粒是多峰的(例如，三峰的或更多峰的)，这意味着其还可包含除长链聚合物和短链聚合物之外聚合物刷。

[0074] 在一些实施方案中，本发明磷光体官能化纳米颗粒的表面聚合物刷的多分散系数(PDI)为至少1.3。PDI是给定聚合物样品中的分子质量分布的度量。PDI是重均分子量(M_w)除以数均分子量(M_n)。其表示在一批聚合物中单个分子量的分布。聚合物的PDI值大于或等于1，但当聚合物链接近均匀链长时，PDI接近整数(1)。

[0075] 混合的(例如，双峰的或更多峰的)表面聚合物刷的相对更高的PDI(例如，1.5和更高)可以产生如下纳米颗粒：其能够实现在聚合物基体中(纳米颗粒本身和在其上的有机磷光体两者的)改善的分散性。预期这些混合的(多峰的)高PDI刷与聚合物基体在焓/熵相互作用方面平衡。

[0076] 在一些实施方案中，本发明磷光体官能化纳米颗粒的表面聚合物刷的多分散系数为1.3至3.0，例如1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9或3.0，包括其中的任何和所有范围及子范围(例如，PDI为1.5至2.3或PDI为1.8至2.0等)。

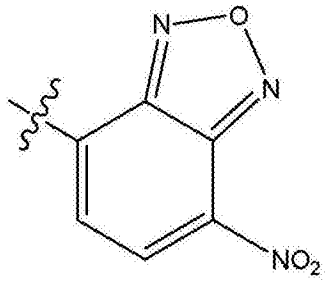
[0077] 宽范围的有机磷光体可用于本发明的纳米颗粒。基于多种标准，包括期望的应用以及期望的激发波长和发射波长，本领域普通技术人员将能够选择期望的磷光体。

[0078] 在一些实施方案中，本发明纳米颗粒所包含的一种或更多种磷光体的激发波长为例如约330nm至约650nm。

[0079] 在一些实施方案中，本发明纳米颗粒所包含的一种或更多种磷光体的发射波长为例如约430nm至约680nm。

[0080] 在一些实施方案中，本发明纳米颗粒所包含的磷光体可包括以下中的一种或更多种：吖啶、茜素、香豆素、阿斯屈拉松(astrazon)、阿的平(atabrine)、金胺、氟硼吡咯(bodipy)、钙黄绿素、卡尔科弗卢尔(calcofluor)、瀑布蓝(cascade blue)、儿茶酚胺、奎纳克林(chinacrine)、CY7、DANS(1-二甲基氨基-萘-5-磺酸)、DAPI、二甲基氨基-5-磺酸、多巴胺、吖啶橙(euchrysin)、荧光素、戈氏酸(gloxalic acid)、血卟啉、5-羟基-色胺(5-HT)、雷可福(leucophor)、荧光黄、溶酶体荧光探针(LysoTracker)、美色纶(maxilon)、线粒体荧光探针(mitotracker)、NBD、尼罗红(nile red)、去甲肾上腺素、荧光增白剂(phorwite)、焦宁(pyronine)、罗丹明(rhodamine)、塞夫隆亮(sevron brilliant)、西奥莱特(thiolyte)、荧光素钠B、TOTO、YOYO等。

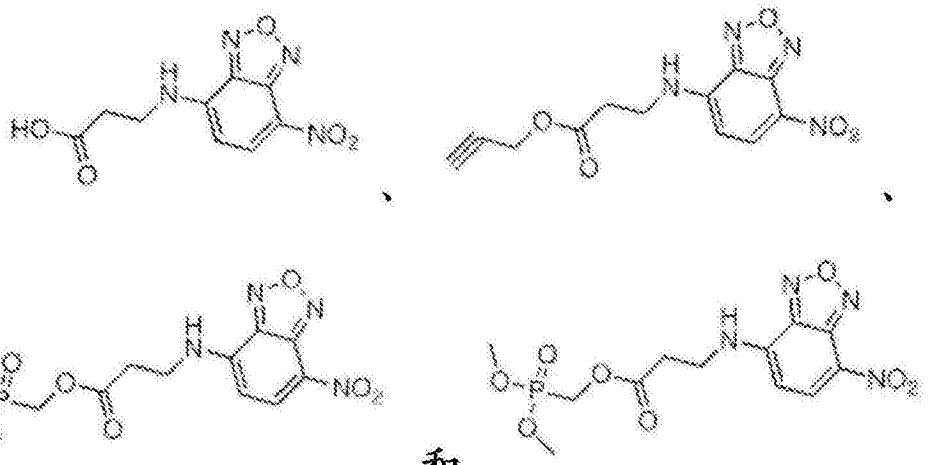
[0081] 在一些实施方案中，一种或更多种有机磷光体中的至少一个包含化合物或其残基，其中所述化合物选自荧光素、荧光酮染料(例如，罗丹明)、芳基磺酸酯/盐染料(例如，8-羟基芘-1,3,6-三磺酸或其盐(pyranine))和包含式(I)残基的化合物：

[0082] 

(I)

[0083] 其中波浪线表示式(I)残基与包含式(I)残基的化合物的剩余部分连接的点。

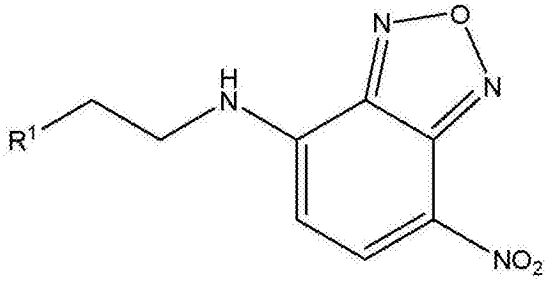
[0084] 例如，下列化合物中的每一种都包含式(I)残基，并因此，在本发明的一些实施方案中，一种或更多种磷光体包含下列化合物种之一或其残基：

[0085] 

和。

[0086] 残基是较大分子的可识别分子部分。本领域普通技术人员将理解，包含在本发明纳米颗粒中的磷光体是否是如本文所述的化合物或其残基将取决于磷光体本身的性质、无机纳米颗粒核的表面化学性质和二者之间的亲和力(例如，键合)。

[0087] 在本发明的一些实施方案中，一种或更多种有机磷光体中的至少之一包含式(II)的化合物或其残基：

[0088] 

(II)

[0089] 其中：

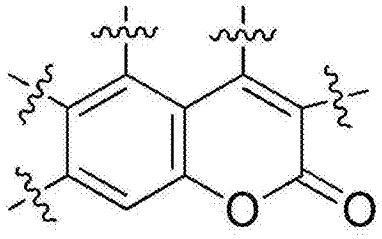
[0090] R^1选自-COOH、-C(O)OCH_2CCH和-C(O)OCP(O)(OR^{2a})(OR^{2b})；并且

[0091] R^{2a}和R^{2b}独立地选自氢和C_{1-6}烷基。

[0092] 术语“烷基”旨在包括直链、支链或环状烃结构及其组合。烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基和叔丁基等。环烷基是烷基的子集。

[0093] 在一些实施方案中，本发明的有机磷光体(例如，根据式(I)的化合物或其残基)吸收在415nm至490nm范围内的光。在某些实施方案中，与这样的磷光体一起使用的纳米颗粒核为例如ZrO_2核，其在200nm至360nm范围内具有吸收。当由蓝色LED在465nm处激发时，NBD-COOH在525nm发出黄光，使其能够用作白色LED应用的磷光体。

[0094] 在一些实施方案中，一种或更多种磷光体为式(III)的香豆素衍生物，或其残基：

[0095] 

(III)。

[0096] 例如，在Hongqi Li,Li Cai和Zhen Chen(2012)中描述了一些香豆素衍生物。Wen Wang教授(主编)的Coumarin-Derived Fluorescent Chemosensors,Advances in Chemical Sensors,InTech,可得自于:http://www.intechopen.com/books/advances-in-chemical-sensors/coumarin-derived-fluorescent-chemosensors。

[0097] 图1是本发明磷光体官能化纳米颗粒的实施方案的示意图，所述纳米颗粒的有机磷光体(荧光染料)附接到具有双峰聚合物刷设计的纳米颗粒上。如所描绘的，所述有机磷光体可键合到无机纳米颗粒核上或短链聚合物表面刷上。

[0098] 在本发明的一些实施方案中，纳米颗粒核的官能化在双峰聚合物刷接枝后进行。

[0099] 在另一个方面中，本发明提供了聚合物基体，其包含上述的本发明磷光体官能化纳米颗粒。

[0100] 相对于存在的聚合物基体的量，本发明给定实施方案中存在的磷光体官能化纳米颗粒的量可根据需要以应用特定的方式变化。在本发明的多个实施方案中，通常存在的磷光体官能化纳米颗粒的量的非限制性实例为如下范围:其中改性纳米颗粒的体积分数为约0.1％至约25％。

[0101] 在本发明的一些实施方案中，磷光体官能化纳米颗粒均匀地分散在整个聚合物基体中。

[0102] 在一些实施方案中，聚合物基体是透明的，即，所述基体在厚0.5mm时在可见光的波长范围中的透光率为至少80％。

[0103] 在本发明的一些实施方案中，聚合物基体包括聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯)、聚二甲基硅氧烷、聚(二甲基硅氧烷-co-二苯基硅氧烷)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、脂环族聚合物、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)和/或聚(甲基苯基硅氧烷)。

[0104] 在一些实施方案中，聚合物基体是基于环氧的(即，其包含环氧)。

[0105] 在一些实施方案中，聚合物基体是基于有机硅的。

[0106] 在一些实施方案中，聚合物基体包含与基体相容的长链聚合物。

[0107] 在另一个方面中，本发明提供了LED，其包含本发明磷光体官能化纳米颗粒和/或本发明聚合物基体。例如，在一些实施方案中，LED包含含有本发明纳米颗粒的聚合物基体的涂层(例如，保形涂层)。在一些实施方案中，所述涂层可为例如5μm至15μm厚。

[0108] 在一些实施方案中，本发明提供了LED，其包含含有本发明纳米颗粒的聚合物基体，并且磷光体均匀地分散在整个聚合物基体中。

[0109] 在另一个方面中，本发明提供了包含本发明纳米颗粒和/或聚合物基体的光学系统。

[0110] 在另一个方面中，本发明提供了包含本发明纳米颗粒、聚合物基体和/或光学系统的照明装置。

[0111] 在另一个方面中，本发明提供了包含本发明纳米颗粒、聚合物基体和/或光学系统的固定装置。

[0112] 以下为本发明实施方案的非限制性实施例。

[0113] 实施例1-磷光体官能化纳米颗粒

[0114] 在将双峰聚二甲基硅氧烷(PDMS)有机硅长链聚合物和短链以聚合物接枝到ZrO_2纳米颗粒核上之后，其中聚合物的磷酸或羧酸头基取代所合成的ZrO_2纳米颗粒表面上弱键合的封端配体，使经纯化的纳米颗粒溶液在环境条件下在超声下与染料溶液混合，并且通过使羧酸头基与颗粒表面偶联使NBD-COOH附接到经接枝的纳米颗粒。图2A提供了NBD-COOH官能化ZrO_2纳米颗粒溶液的UV/Vis吸收光谱和PL发射光谱。图2B是NBD-COOH官能化ZrO_2纳米颗粒溶液的数码照片。如图2A和2B所示，除了小幅度的PL光谱红移之外，官能化颗粒溶液的吸收光谱和光致发光(PL)发射光谱几乎与游离NBD-COOH的光谱相同，表明折射率如此高的发黄光纳米颗粒是用于LED中白光转换的有前景的候选物。

[0115] 图2B中示出的官能化纳米颗粒的透明黄色氯仿溶液是染料(其作为游离分子不能溶解于氯仿中)成功附接的初步证据。图2B是成功附着染料，不能在氯仿溶解作为自由分子的。配体交换过程和染料的成功结合入通过热重分析得到进一步证实。染料负载可通过调节染料/纳米颗粒之比来控制。

[0116] 实施例2-包含磷光体官能化纳米颗粒的聚合物基体

[0117] 为了证实本发明纳米颗粒的实施方案的实际值，将官能化纳米颗粒以不同负载(1重量%、3重量%、5重量%、7重量%)分散在有机硅基体中，以在蓝色LED上测试。使官能化纳米颗粒的负载保持相对较低以维持合理的颗粒间间距。另一方面，为了获得期望的折射率增加，可将未官能化的接枝纳米颗粒与官能化颗粒混合以增加颗粒核负载，而不减小相邻颗粒上染料的分子间距离。

[0118] 官能化纳米复合材料在550nm至800nm的波长范围中是高度透明的，表明官能化纳米颗粒的均匀分散可归因于双峰表面改性设计。为了更好地控制纳米复合材料封装材料的制造过程，使用特氟龙模具制备直径等于LED反射杯直径的半球形封装体。如图4A和4B所示，官能化封装材料以不同程度吸收蓝色发射光并发射黄光。图4A提供了涂覆有不同负载的包含官能化纳米颗粒之有机硅纳米复合材料的蓝光LED的辐射通量曲线。图4B示出了透明半球形纳米复合材料圆顶的数码照片。使用CIE色彩空间表示封装的LED的颜色。总发射显示为如下：对于7重量%的样品为浅绿色，而对于1重量%的样品逐渐转为蓝色，如图5A和5B所示，这提供了涂覆有不同负载的包含官能化纳米颗粒之有机硅纳米复合材料的蓝光

LED的CIE x y坐标和相应的数码照片。

[0119] 有机染料的一个常见问题是其寿命有限。为了延长寿命并稳定锚接的染料分子在强蓝光激发下的发射强度，用二氧化硅(SiO_2)壳涂覆官能化纳米颗粒，这将提供密闭的环境和平台以便于用强大的SiO_2表面化学工具箱进行后官能化反应。在典型的SiO_2壳合成中，在超声下向圆底烧瓶中添加表面活性剂和氯仿。在室温下向溶液中搅拌缓慢添加NH_4OH溶液和官能化ZrO_2纳米颗粒的氯仿溶液。缓慢添加四乙氧基硅烷(TEOS)，并将所得溶液在室温下搅拌1天至2天。用甲醇清洗最终溶液，以通过沉淀和离心移除表面活性剂。另一种改善可靠性的策略是制备多孔ZrO_2纳米颗粒，使染料分子位于纳米颗粒表面上的孔的内表面上。

[0120] 本文中所用的术语仅是为了描述特定实施方案的目的，并不旨在限制本发明。除非上下文另有明确指示，否则本文使用的单数形式旨在还包括复数形式。还应理解，术语“包含”、“具有”、“包括”以及“含有”是开放式的连系动词。因此，“包含”、“具有”、“包括”或“含有”一个或更多个步骤或元件的方法或装置具备这些一个或更多个步骤或元件，但是不限于仅具备这些一个或更多个步骤或元件。同样地，“包含”、“具有”、“包括”或“含有”一个或更多个特征的方法步骤或装置元件具备这些一个或更多个特征，但不限于仅具备这些一个或更多个特征。

[0121] 如本文中所使用的术语“包含”和“包括”或其语法变体应被视为指定所述的特征、整数、步骤或组件，但并不排除添加一个或更多个另外的特征、整数、步骤、组件或其组。该术语涵盖术语“由.....组成”和“基本上由.....组成”。

[0122] 短语“基本上由.....组成”或其语法变体当在本文中使用时应被视为指定所述的特征、整数、步骤或组件，但并不排除添加一个或更多个另外的特征、整数、步骤、组件或其组，但前提是所添加的特征、整数、步骤或组件不实质上改变所要求保护的组合物、装置或方法的基础和新颖特征。

[0123] 本说明书中所引用的所有公开都通过引用并入本文，如同每个单独的公开都具体地和单独地指出通过引用如同被充分陈述的一样并入本文。

[0124] 除非另有明确指示，否则通过引入并入的主题并不被认为是任何权利要求限制的替代主题。

[0125] 在整个本说明书中提及一个或更多个范围时，每个范围旨在是呈现信息的速记形式，其中所述范围应理解为包含范围内的每个离散点，如在本文中充分陈述的一样。

[0126] 尽管本文中已描述并描绘了本发明的几个方面和实施方案，本领域技术人员可实施替代方面和实施方案以达到同样的目的。因此，本公开内容和所附权利要求旨在覆盖所有这些落在本发明精神和范围中的另外的和替代的方面和实施方案。

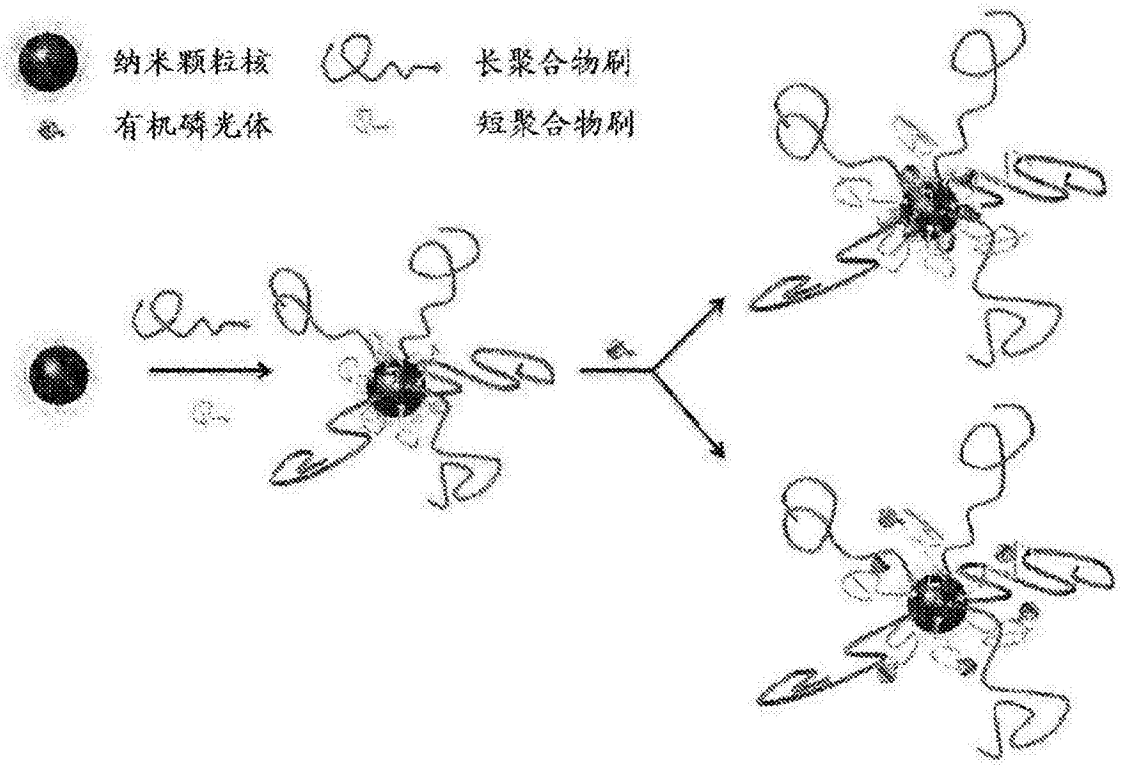

纳米颗粒核
长聚合物刷
有机磷光体
短聚合物刷

图1

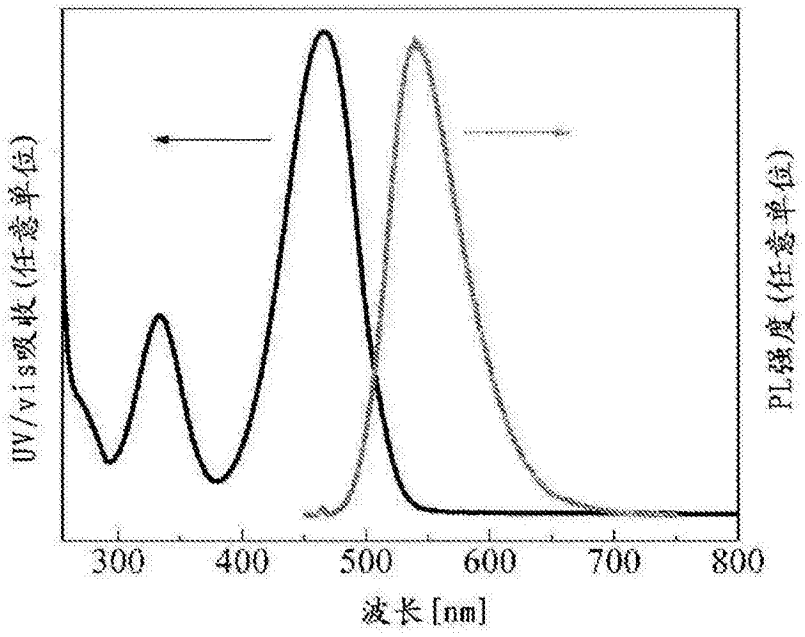

UV/vis吸收(任意单位)
PL强度(任意单位)
300
400
500
600
700
800
波长[nm]

图2A

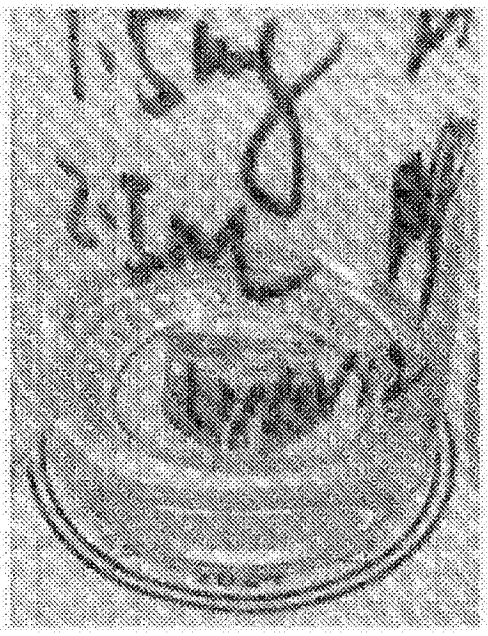


图2B

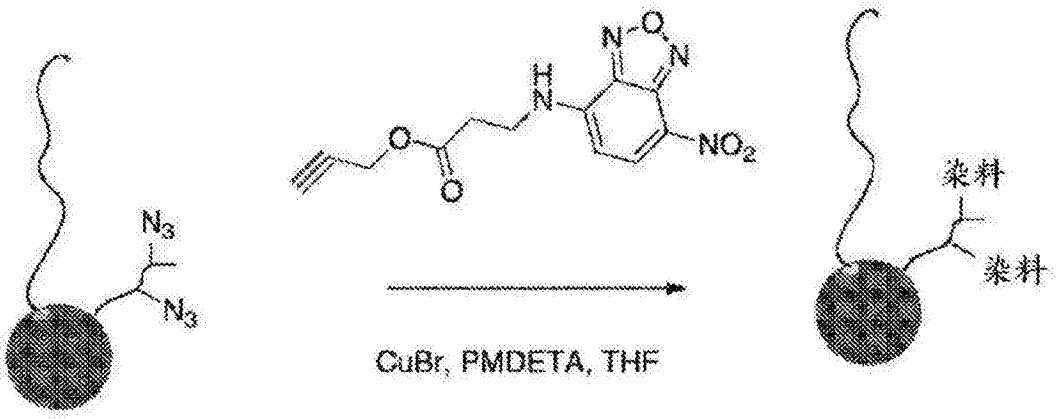


图3

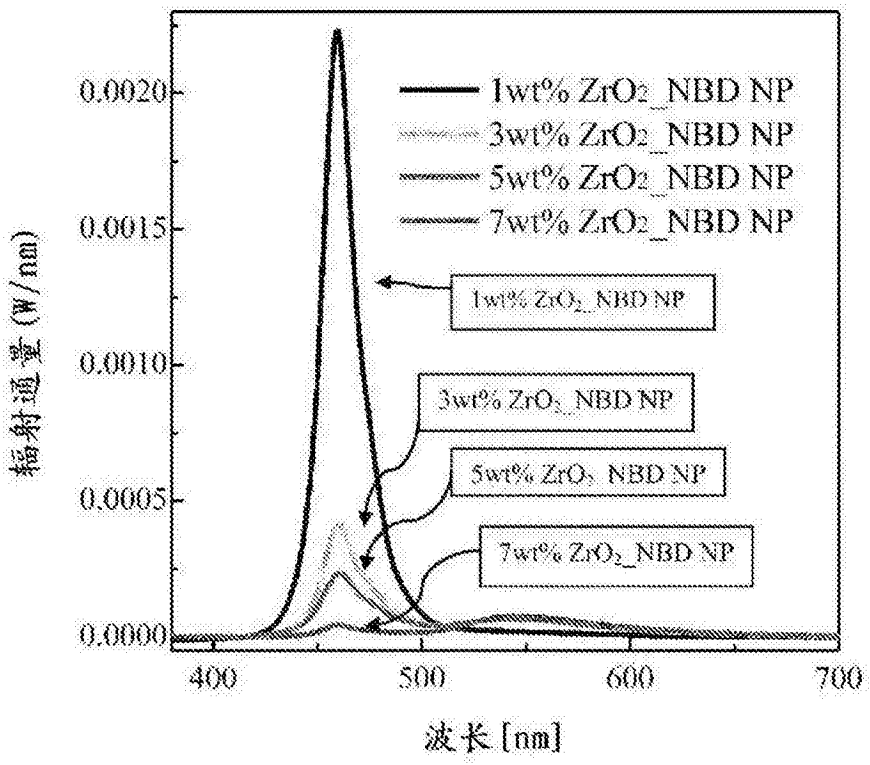

0.0020
0.0015
0.0010
0.0005
0.0000
400
500
600
700
辐射通量 (W/nm)
波长 [nm]
1wt% ZrO2_NBD NP
3wt% ZrO2_NBD NP
5wt% ZrO2_NBD NP
7wt% ZrO2_NBD NP
1wt% ZrO2_NBD NP
3wt% ZrO2_NBD NP
5wt% ZrO2_NBD NP
7wt% ZrO2_NBD NP

图4A

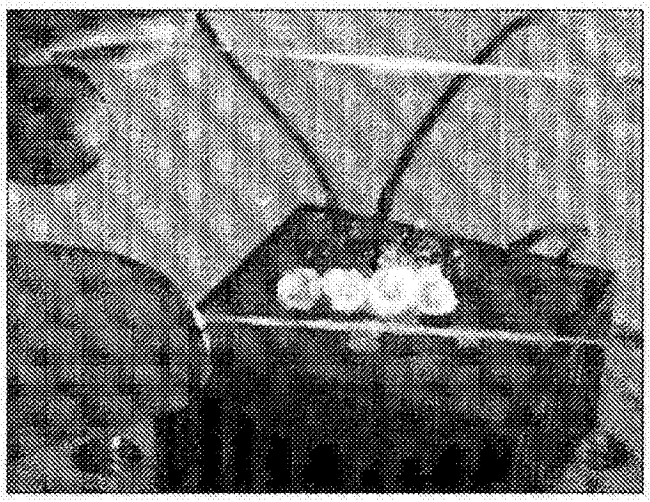


图4B

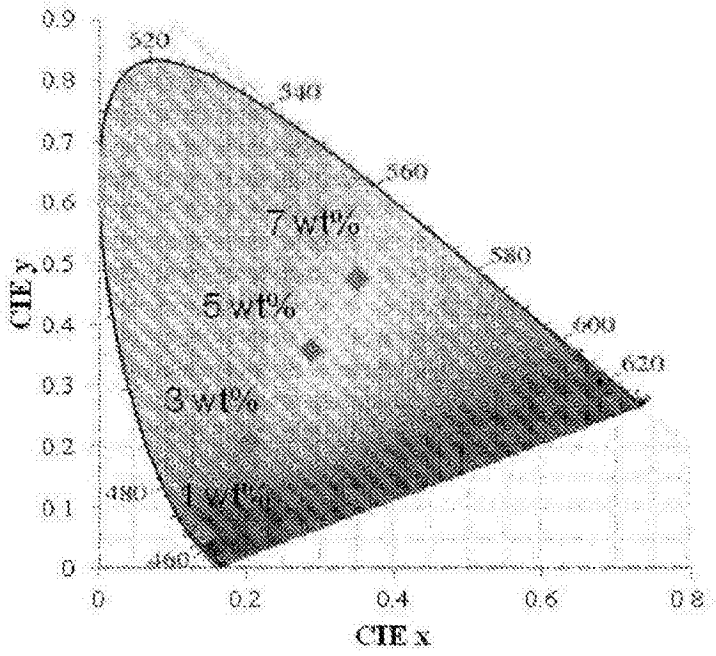

0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
CIE y
520
540
560
580
600
620
480
460
7 wt%
5 wt%
3 wt%
1 wt%
0
0.2
0.4
0.6
0.8
CIE x

图5A

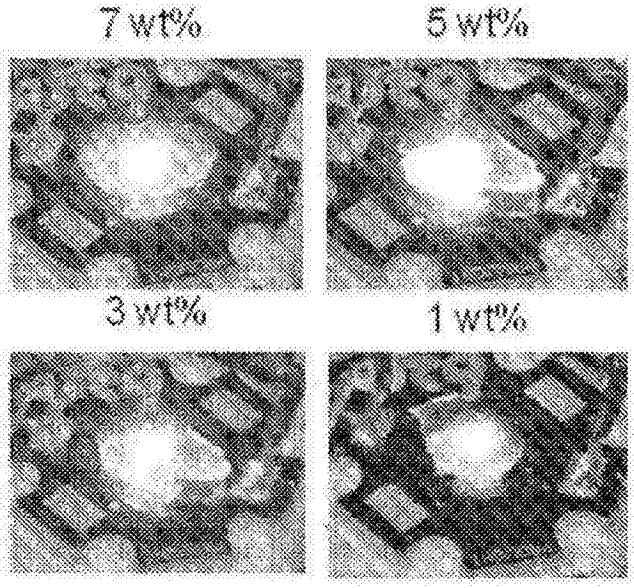

7 wt%
5 wt%
3 wt%
1 wt%

图5B