

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0903993-7 A2**

(22) Data de Depósito: 06/10/2009
(43) Data da Publicação: 07/06/2011
(RPI 2109)



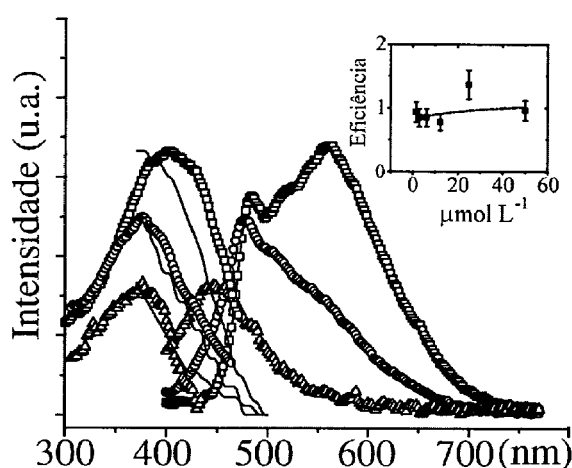
(51) *Int.Cl.:*
C09K 11/00 2006.01
C09K 11/06 2006.01
C08L 101/00 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS FOTOLUMINESCENTES, BLENDS POLIMÉRICAS FOTOLUMINESCENTES, VERNIZ FOTOLUMINESCENTE, PROCESSOS DE PREPARAÇÃO E USO DOS MESMOS**

(73) Titular(es): Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Universidade Federal do Paraná - UFPR, Universidade de São Paulo - USP, Universidade de São Paulo - USP, Universidade de São Paulo - USP

(72) Inventor(es): Francisco Eduardo Gontijo Guimarães, José Roberto Tozoni, Leni Campos Akcelrud, Tereza Dib Zambon Atvars, Tito José Bonagamba

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS FOTOLUMINESCENTES, BLENDS POLIMÉRICAS FOTOLUMINESCENTES, VERNIZ FOTOLUMINESCENTE, PROCESSOS DE PREPARAÇÃO E USO DOS MESMOS. A presente invenção consiste em composições poliméricas fotoluminescentes, blends poliméricas fotoluminescentes e verniz fotoluminescente formados pela mistura de um ou mais polímeros fotoluminescentes com uma ou mais resinas constituídas por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico. Trata, também, de seus processos de preparação e uso dos mesmos. Estes novos materiais poliméricos fotoluminescentes e fosforescentes apresentam alta eficiência de emissão de luz e menor fotodegradação.





PI0903993-7

**“COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS FOTOLUMINESCENTES, BLENDA
POLIMÉRICAS FOTOLUMINESCENTES, VERNIZ FOTOLUMINESCENTE,
PROCESSOS DE PREPARAÇÃO E USO DOS MESMOS”**

5 A presente invenção refere-se a novas composições poliméricas
fotoluminescentes, blendas poliméricas fotoluminescentes, verniz fotoluminescente,
e ao processo de preparação e à utilização dos mesmos.

ESTADO DA TÉCNICA

10 Os polímeros fotoluminescentes absorvem luz em comprimentos de
onda de alta energia e emitem luz em comprimentos de onda de energia mais baixa
que a absorvida.

15 O estado eletrônico da molécula após a absorção de um fóton é dito
energeticamente excitado. Este estado excitado e de não equilíbrio com a sua
vizinhança tem um tempo de vida curto, a relaxação deste estado se deve a vários
processos radiativos e não radiativos competitivos entre si. As relaxações podem
20 ser de ordem intramolecular não radiativos ou com emissão de radiação na forma
de luz. Pode também ocorrer transferência de excitação para outra molécula
através de processos intermoleculares. Nestes materiais os cromóforos
absorvedores de luz e emissores de radiação são as moléculas ou grupamentos
orgânicos conjugados, os chamados sistemas- π conjugados. Estes sítios, ou
25 cromóforos, possuem estados eletrônicos localizados e também não localizados
cujas energias formam bandas contínuas.

Diversos processos de transferência de energia intra- e inter-
macromoleculares causados pela agregação entre cadeias, pelos defeitos e pelas
impurezas contribuem para diminuir a eficiência de emissão luminosa. Outra
25 característica negativa destes materiais é a fotooxidação ou fotodegradação que
altera a estrutura do polímero e conseqüentemente altera negativamente a emissão
de luz.

A possibilidade de se obter composições poliméricas fotoluminescentes
com alta eficiência de emissão de luz e menor fotooxidação é um grande atrativo
30 para a sua utilização comercial.

A presente invenção tem como principais vantagens e objetivos:

- Preparação de composições poliméricas fotoluminescentes através
de processos simples de preparação;
- Preparação de composições poliméricas fotoluminescentes e
35 fosforescentes através de processos simples de preparação;

- Facilidade na diversificação de cores;
- Emprego de matéria prima de baixa toxicidade e relativamente fáceis de serem produzidos e processados;
- Facilidade de processamento dos materiais permitindo a manufatura de artefatos com formas diferentes definidas para cada aplicação como: películas da várias espessuras, filmes com adesivos, peças sólidas, na forma de tubos ou cilindros;
- Adicionalmente tem-se o baixo custo dos materiais, já que o material mais caro, o polímero fotoluminescente entra na composição em quantidades muito pequenas. As resinas são materiais de baixo custo e de produção comercial;
- Nestes novos materiais os polímeros fotoluminescentes apresentam um aumento na eficiência de emissão de luz da ordem de 40 a 100 vezes, em relação ao polímero fotoluminescente puro;
- Utilização de técnicas convencionais da tecnologia de polímeros
- Gama diversificada de aplicabilidade nos mais diversos campos de atividade.

DESCRIÇÃO RESUMIDA

A presente invenção consiste em composições poliméricas fotoluminescentes, blendas poliméricas fotoluminescentes e verniz fotoluminescente formados pela mistura de um ou mais polímeros fotoluminescentes com uma ou mais resinas constituídas por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico, sendo que a proporção entre o polímero fotoluminescente e a resina varia entre 1/0,1 e 0,01/100.000 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Trata, também, de seus processos de preparação e uso das mesmas.

DESCRIÇÃO DETALHADA

A presente invenção consiste em composições poliméricas fotoluminescentes que compreende um ou mais polímeros fotoluminescentes misturados com uma ou mais resinas constituídas por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico, sendo que a proporção entre o polímero fotoluminescente e a resina varia entre 1/0,1 e 0,01/100.000 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

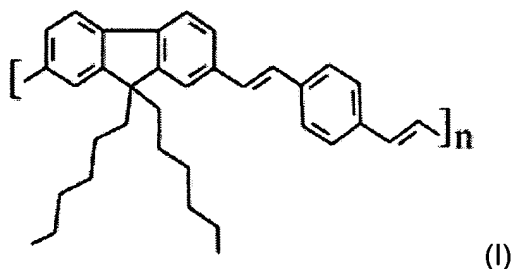
Nestas composições os polímeros fotoluminescentes absorvem luz em uma ampla faixa e emitem luz também em uma ampla faixa, dependendo da concentração e da resina utilizada. Os resultados são composições poliméricas

fotoluminescentes que apresentam alta eficiência de emissão de luz e menor fotodegradação, causados pelos seguintes processos:

- impedimento ou minimização da agregação macromolecular no polímero fotoluminescente;
- isolamento do polímero emissor do oxigênio ambiente.

Estes processos são promovidos pelo efeito de diluição dos polímeros fotoluminescentes na matriz polimérica o qual depende do grau de interação do polímero emissor com a dita matriz.

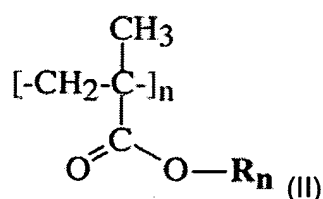
Os polímeros fotoluminescentes podem ser escolhidos entre: poli(fenilenovinileno) (PPV), e derivados polipolítiofenos, cianopolímeros, poli(p-fenileno)s (PPP), polifluorenos, poli(acetilenos), poli(fenileno etilenos), e estruturas correlatas; polímeros nitrogenados como polipridinas, polioxadiazol, poliquinolinás e poliquinoxalinas, poliacetilenos e estruturas correlatas; polímeros com tripla ligação na cadeia, além de configurações especiais como polímeros escalares, espiropolímeros, rotaxanos, e contendo nanoestruturas e qualquer outro polímero fotoluminescente conhecido do homem da técnica. Preferencialmente, empregam-se polímeros do tipo polifluoreno; sendo um deles o poli-(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenediilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) representado pela fórmula I:



(I)

As resinas são formadas por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico. Estes polímeros não emissores de luz são chamados também de fase dispersante, matriz polimérica ou ainda polímero hospedeiro.

As resinas constituídas por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico que podem ser empregadas segundo a invenção são escolhidas entre as resinas acrílicas, epóxi, estirênicas, vinílicas, de policarbonato, borrachas naturais e sintéticas, seus derivados ou qualquer outra resina conhecida do homem da técnica. Preferencialmente, utilizam-se as resinas epóxi, e a acrílica do tipo poli(metacrilato de n alquila) de fórmula (II):



em que R_n é escolhido entre: metila, etila, *iso*-propila, *n*-butila, *iso*-butila e ciclohexila; mais preferencialmente, R_n é metila.

Exemplificando a invenção, o polímero fotoluminescente pode ser empregado na faixa de concentração de $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $100.000 \mu\text{mol L}^{-1}$; preferencialmente, entre 1 e $200 \mu\text{mol L}^{-1}$, especificamente, $50 \mu\text{mol L}^{-1}$. Para o cálculo desta concentração, considera-se como mol a unidade repetitiva do polímero.

Já a concentração da resina constituída por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico varia entre $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $100.000 \mu\text{mol L}^{-1}$; preferencialmente, 10 e $5.000 \mu\text{mol L}^{-1}$, mais preferencialmente, 1 e $300 \mu\text{mol L}^{-1}$. A proporção polímero fotoluminescente/resina, dependente do peso molecular de cada um dos componentes e da afinidade química entre eles, pode variar amplamente entre $1/0,1$ e $0,01/100.000 \mu\text{mol L}^{-1}$, conforme apresentado anteriormente; preferencialmente, esta proporção é de $1/50 \mu\text{mol L}^{-1}$. Para o cálculo da concentração do polímero constituinte da matriz considera-se também como mol a unidade repetitiva do polímero.

As composições poliméricas fotoluminescentes compreendem ainda solvente orgânico em quantidade dependente da concentração de polímero utilizado, devendo ser suficiente para promover a dissolução total dos polímeros, sendo que tal quantidade varia entre 1 mol L^{-1} e 10 mol L^{-1} . A proporção entre os polímeros e o solvente, ou seja, polímero fotoluminescente/solvente ou resina/solvente pode variar entre $1/(10^5)$ e $1/(10^2)$. O solvente orgânico pode ser escolhido entre hidrocarboneto, álcool e acetona. Preferencialmente, empregam-se hidrocarbonetos, sendo estes selecionados entre tolueno, clorofórmio, xileno; mais preferencialmente, xileno e tolueno.

Opcionalmente, as composições aqui apresentadas podem compreender ainda:

- agentes endurecedores, reticuladores ou formadores de ligações cruzadas selecionados entre: poliamidas peróxidos, persais, metal-orgânicos ou quaisquer outros agentes conhecidos do estado da técnica;

- agentes fosforescentes, selecionados entre: sulfeto de zinco, sulfeto de zinco dopado com cobre, ou prata, ou manganês, sulfeto de cádmio, ou qualquer outro agente conhecido do homem da técnica;
- agentes plastificantes ou similares que promovam flexibilidade das composições poliméricas, como resina de pinus ou outro agente conhecido do homem da técnica;
- antioxidantes, antiozonantes ou agentes protetores da intempérie;
- quaisquer tipos de componentes ou aditivos em dimensão nanométrica;

10 além de outros aditivos conhecidos do homem da técnica.

Dependendo do tipo de polímero fotoluminescente empregado e, principalmente, dos tipos de resinas e aditivos utilizados nas composições, é possível obter blendas, vernizes e tintas com características fotoluminescentes e/ou fosforescentes.

15 A variação dos tipos de polímeros empregados possibilita também a diversidade de cores que dependem apenas do tipo e da concentração dos polímeros fotoluminescentes, cobrindo uma faixa de cores do azul ao vermelho. Pode-se também fazer uma mistura de dois ou mais polímeros fotoluminescentes para se obter cores intermediárias.

20 A invenção contempla ainda blendas poliméricas fotoluminescentes compreendendo um ou mais polímeros fotoluminescentes misturados com uma ou mais resinas constituídas por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico, sendo que a proporção entre o polímero fotoluminescente e a resina varia entre 1/0,1 e 0,01/100.000 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O polímero fotoluminescente pode ser escolhido

25 entre: poli(fenilenovinileno) (PPV), e derivados polipolítiofenos, cianopolímeros, poli(p-fenileno)s (PPP), polifluorenos, poli(acetilenos), poli(fenileno etilenos), e estruturas correlatas; polímeros nitrogenados como polipridinas, polioxadiazol, poliquinolinas e poliquinoxalinas, poliacetilenos e estruturas correlatas; polímeros com tripla ligação na cadeia, além de configurações especiais como polímeros

30 escalares, espiropolímeros, rotaxanos, e contendo nanoestruturas e qualquer outro polímero fotoluminescente conhecido do homem da técnica. Já a resina constituída por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico pode ser escolhida entre resina acrílica, epóxi, estirênicas, vinílicas, de policarbonato, borrachas naturais e sintéticas, seus derivados ou qualquer outra resina conhecida do homem da

técnica. Preferencialmente, as blendas compreendem polímero fotoluminescente do tipo polifluoreno e resina do tipo poli(metacrilato de n alquila) e epóxi.

Opcionalmente, as blendas aqui apresentadas podem compreender ainda:

- 5 • agentes endurecedores, reticuladores ou formadores de ligações cruzadas selecionados entre: poliamidas peróxidos, persais, metal-orgânicos ou quaisquer outros agentes conhecidos do estado da técnica;
- 10 • agentes fosforescentes, selecionados entre: sulfeto de zinco, sulfeto de zinco dopado com cobre, ou prata ou manganês, sulfeto de cádmio, ou qualquer outro agente conhecido do homem da técnica;
- agentes plastificantes ou similares que promovam flexibilidade das composições poliméricas, como resina de pinus ou outro agente conhecido do homem da técnica;
- 15 • antioxidantes, antiozonantes ou agentes protetores da intempérie;
- quaisquer tipos de componentes ou aditivos em dimensão nanométrica;

além de outros aditivos conhecidos do homem da técnica.

- 20 Vernizes fotoluminescentes e vernizes fotoluminescentes e fosforescentes também são outra forma de realização da invenção, que se caracterizam por compreender um ou mais polímeros fotoluminescentes misturados com uma ou mais resinas constituídas por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico, além de resina de pinus e hidrocarbonetos; sendo que a proporção entre o polímero fotoluminescente e a resina varia entre 1/0,1 e 0,01/100.000 $\mu\text{mol L}^{-1}$.
- 25 No caso do verniz fotoluminescente e fosforescente acrescenta-se um agente fosforescente. O polímero fotoluminescente pode ser escolhido entre: poli(fenilenovinileno) (PPV), e derivados polipolítiofenos, cianopolímeros, poli(p-fenileno)s (PPP), polifluorenos, poli(acetilenos), poli(fenileno etilenos), e estruturas correlatas; polímeros nitrogenados como polipridinas, polioxadiazol, poliquinolinas e poliquinoxalinas, poliacetilenos e estruturas correlatas;
- 30 polímeros com tripla ligação na cadeia, além de configurações especiais como polímeros escalares, espiropolímeros, rotaxanos, e contendo nanoestruturas e qualquer outro polímero fotoluminescente conhecido do homem da técnica. Já a resina constituída por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico pode ser escolhida entre resina
- 35 acrílica, epóxi, estirênicas, vinílicas, de policarbonato, borrachas naturais e

sintéticas, seus derivados ou qualquer outra resina conhecida do homem da técnica. Preferencialmente, o verniz fotoluminescente compreende polímero fotoluminescente do tipo polifluoreno, resinas acrílicas do tipo poli(metacrilato de n alquila), além de resina de pinus, xileno e tolueno como solventes.

5 O agente fosforescente pode ser sulfeto de zinco, sulfeto de zinco dopado com cobre, ou prata ou manganês, sulfeto de cádmio ou qualquer outro agente conhecido do homem da técnica.

10 A invenção trata ainda de processo de preparação das composições poliméricas fotoluminescentes anteriormente apresentadas, o qual compreende as seguintes etapas:

(a) diluição de um ou mais polímeros fotoluminescentes em solvente orgânico;

(b) diluição de uma ou mais resinas constituída por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico em solvente orgânico;

15 (c) mistura das soluções obtidas em (a) e (b)

A título de ilustração, as blendas poliméricas fotoluminescentes são preparadas de acordo com as seguintes etapas:

(a) diluição de um ou mais polímeros fotoluminescentes em solvente orgânico;

20 (b) diluição de uma ou mais resinas constituídas por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico em solvente orgânico;

(c) mistura das soluções obtidas em (a) e (b);

(d) evaporação do solvente.

25 Após a evaporação do solvente o material resultante fica no estado sólido na forma de placas ou pedaços pequenos e pode ser moldado utilizando-se, técnicas tradicionais de processamento de polímeros que envolvem temperatura e pressão (injeção, extrusão, etc.).

30 Todo o processo pode ser feito tanto em temperatura ambiente quanto em temperaturas mais elevadas (30-100°C), para evaporar mais rapidamente os solventes e promover a melhor diluição dos polímeros. O processo de injeção ou extrusão pode ser feito em temperaturas em torno de 30 à 150°C, dependendo dos polímeros utilizados.

35 Opcionalmente, os processos de preparação das composições e blendas poliméricas fotoluminescentes apresentam etapas posteriores de mistura da solução obtida em (c) com os agentes endurecedores ou reticuladores; agentes

fosforescentes; agentes plastificantes ou similares; antioxidantes, antiozonantes ou agentes protetores da intempérie e demais aditivos.

Já o processo de preparação do verniz fotoluminescente compreende as seguintes etapas:

- 5 (a) diluição de um ou mais polímeros fotoluminescentes em solvente orgânico;
- (b) mistura da solução obtida em (a) com uma solução contendo uma ou mais resinas constituídas por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico em solvente orgânico e demais componentes
- 10 opcionais;

sendo que todo o processo pode ser realizado em temperatura ambiente ou em temperaturas mais altas

15 Opcionalmente, os processos de preparação dos vernizes fotoluminescentes apresentam etapa posterior de mistura da solução obtida em (b) com os agentes fosforescentes.

Após a evaporação do solvente, o material resultante fica aderido à superfície em que foi aplicado como o verniz convencional.

A presente invenção compreende ainda o uso das composições e blendas poliméricas fotoluminescentes, do verniz fotoluminescente em uma ampla

20 gama de aplicações podendo-se citar: fabricação de produtos como painéis luminosos de automóveis; lanternas de automóveis; brinquedos; iluminação decorativa e de segurança; placas de sinalização e segurança; placas para publicidade; placas para decoração; capacetes; bijuterias; canetas e outros objetos escolares; brindes promocionais; roupas de segurança; sinalizadores de trânsito;

25 sinalizadores em painéis de máquinas industriais e eletrodomésticos; molduras; elementos fotoluminescentes para terapia fotodinâmica de câncer; elementos ativos de laser polimérico; embalagens; adesivos para carros, motos e bicicletas; elementos fotoluminescentes para iluminação a LED; tintas fotoluminescentes, fibras ópticas fotoluminescentes, sistemas de micro imagens através de foto-

30 polimerização por dois fótons, displays, teclados e botoeiras em geral, telas e filtros para laptops, gabinetes para computadores e acessórios, luminárias, lentes e prismas em geral; pisca-piscas, painéis de instrumentos, emblemas, botões; visores, copos e canecas, jarras, bandejas, talheres, acessórios para mesa, lentes para óculos, visores e painéis para eletro-eletrônicos, chapas/divisórias, tijolos

35 fotoluminescentes, encapsulamento fotoluminescente e/ou fosforescente de LEDs,

fabricação da carcaça de aparelhos celulares e outros equipamentos eletrônicos, pintura em pó a base de resina epóxi.

Segue exemplos para melhor ilustrar a invenção, porém estes não possuem o intuito de restringir a invenção aqui descrita.

5 Exemplo 1:

Para a verificação da fotoluminescência do poli-(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenediilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) – aqui identificado como LaPPS16, foram preparadas soluções de tolueno com o polímero em diferentes concentrações e estas sonicadas para completa dissolução. Finos filmes foram então preparados
10 pelo método de *spin-coating* sobre um substrato de vidro a 300 rpm, durante 1,5 minutos.

Os espectros de fotoluminescência (PL e PLE) dos filmes finos depositados sobre vidro foram obtidos em um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301-PC, em atmosfera e temperatura ambiente. Os espectros de Absorbância
15 foram adquiridos utilizando um espectrofotômetro Hitachi U-2001 com taxa de amostragem de 100 nm/min.

A **FIGURA 1** mostra os espectros de fotoluminescência de filmes obtidos em função da concentração, bem como a eficiência de emissão de luz do polímero fotoluminescente puro.

Na **FIGURA 1** observa-se os espectros normalizados de
20 fotoluminescência (PL) ($\lambda_{exc} = 390$ nm) e excitação (PLE) ($\lambda_{em} = 475$ nm) de filmes finos de LaPPS16 preparados a partir da solução de LaPPS16 + Tolueno com diferentes concentrações: -□- 50.00 $\mu\text{mol L}^{-1}$, -o- 25.00 $\mu\text{mol L}^{-1}$; -Δ- 1.56 $\mu\text{mol L}^{-1}$. As linhas sólidas são as respectivas absorbâncias normalizadas. O gráfico inserido
25 é a eficiência versus a concentração.

Exemplo 2:

Espectros de fotoluminescência e a eficiência de emissão de luz de alguns filmes finos do mesmo polímero fotoluminescente diluído em matrizes de resinas acrílicas em função da concentração das resinas acrílicas foram obtidos de
30 acordo com as condições especificadas no Exemplo 1. Em todos os filmes a quantidade de polímero fotoluminescente foi de 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

As **FIGURAS 2 a 4** mostram os espectros de fotoluminescência e a eficiência de emissão de luz obtidos.

As **FIGURAS 2, 3 e 4** apresentam os espectros normalizados de
35 fotoluminescência (PL) ($\lambda_{exc} = 390$ nm) e excitação (PLE) ($\lambda_{em} = 475$ nm) dos filmes

finos de LaPPS16 misturados com PMMA e PEMA (**FIGURAS 2a e 2b** respectivamente), PnBMA e PiBMA (**FIGURAS 3a e 3b** respectivamente) e PiPMA e PchMA (**FIGURAS 4a e 4b** respectivamente) preparados a partir da solução de LaPPS16 ($50 \mu\text{mol L}^{-1}$) + Tolueno + diferentes concentrações de PnMAs. As figuras mostram também os valores de eficiência obtidos.

A **FIGURA 2** representa os espectros normalizados de fotoluminescência (PL) ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$) e excitação (PLE) ($\lambda_{\text{em}} = 475 \text{ nm}$) de filmes finos de LaPPS16 em PMMA (a) e PEMA (b), preparados a partir da solução de LaPPS16 + Tolueno + PnMAs com diferentes concentrações: (a) PMMA/LaPPS16 = $\square$ - $250/50 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\circ$ - $31/50 \mu\text{mol L}^{-1}$; Δ - $7.8/50 \mu\text{mol L}^{-1}$; (b) PEMA/LaPPS16 = $\square$ - $250/50 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\circ$ - $15.8/50 \mu\text{mol L}^{-1}$; Δ - $3.9/50 \mu\text{mol L}^{-1}$. As linhas sólidas são as respectivas absorbâncias normalizadas. O gráfico inserido é a eficiência versus a concentração.

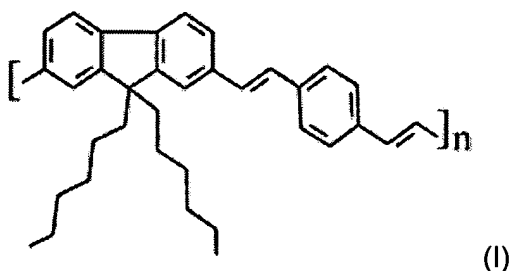
A **FIGURA 3** mostra os espectros normalizados de fotoluminescência (PL) ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$) e excitação (PLE) ($\lambda_{\text{em}} = 475 \text{ nm}$) de filmes finos de LaPPS16 em PnBMA (a) e PiBMA (b), preparados a partir da solução de LaPPS16 + Tolueno + PnMAs com diferentes concentrações: (a) PnBMA/LaPPS16 = $\square$ - $250/50 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\circ$ - $15.8/50 \mu\text{mol L}^{-1}$; Δ - $3.9/50 \mu\text{mol L}^{-1}$ (b) PiBMA/LaPPS16 = $\square$ - $250/50 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\circ$ - $31/50 \mu\text{mol L}^{-1}$; Δ - $7.8/50 \mu\text{mol L}^{-1}$; As linhas sólidas são as respectivas absorbâncias normalizadas. O gráfico inserido é a eficiência versus a concentração.

Já a **FIGURA 4** mostra os espectros normalizados de fotoluminescência (PL) ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$) e excitação (PLE) ($\lambda_{\text{em}} = 475 \text{ nm}$) de filmes finos de LaPPS16 em PiPMA (a) e PchMA (b), preparados a partir da solução de LaPPS16 + Tolueno + PnMAs com diferentes concentrações: (a) PiPMA/LaPPS16 = $\square$ - $250/50 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\circ$ - $31/50 \mu\text{mol L}^{-1}$; Δ - $7.8/50 \mu\text{mol L}^{-1}$; (b) PchMA/LaPPS16 = $\square$ - $250/50 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\circ$ - $15.8/50 \mu\text{mol L}^{-1}$; Δ - $3.9/50 \mu\text{mol L}^{-1}$. As linhas sólidas são as respectivas absorbâncias normalizadas. O gráfico inserido é a eficiência versus a concentração.

Comparando os gráficos de eficiência apresentados nas figuras observa-se um aumento da ordem de 30 vezes na eficiência de emissão de luz do polímero diluído na matriz de polímeros acrílicos quando comparado com a emissão do polímero puro, e um estreitamento da banda de emissão do polímero. Todos estes efeitos são devidos à desagregação do polímero fotoluminescente.

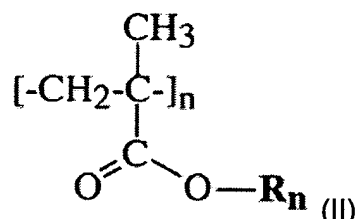
REIVINDICAÇÕES

1. **Composições poliméricas fotoluminescentes** caracterizadas por compreender um ou mais polímeros fotoluminescentes misturados com uma ou mais resinas constituídas por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico, sendo que a proporção entre o polímero fotoluminescente e a resina varia entre 1/0,1 e 0,01/100.000 $\mu\text{mol L}^{-1}$.
2. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 1 caracterizadas pelo polímero fotoluminescente ser escolhido entre: poli(fenilenovinileno) (PPV), e derivados polipolítiofenos, cianopolímeros, poli(p-fenileno)s (PPP), polifluorenos, poli(acetilenos), poli(fenileno etilenos), e estruturas correlatas; polímeros nitrogenados como polipridinas, polioxadiazol, poliquinolinas e poliquinoxalinas, poliacetilenos e estruturas correlatas; polímeros com tripla ligação na cadeia, além de configurações especiais como polímeros escalares, espiropolímeros, rotaxanos, e contendo nanoestruturas e qualquer outro polímero fotoluminescente conhecido do homem da técnica.
3. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 2 caracterizadas pelo fato do polímero fotoluminescente ser, preferencialmente, do tipo polifluoreno.
4. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 3 caracterizados pelo polímero fotoluminescente ser o poli-(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenediilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno), de fórmula I:



5. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 1 caracterizadas pela resina constituída por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico ser escolhida entre resina acrílica, epóxi, estirênicas, vinílicas, de polycarbonato, borrachas naturais e sintéticas, seus derivados ou qualquer outra resina conhecida do homem da técnica.
6. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicações 1 ou 5 caracterizadas por compreender resina acrílica do tipo poli(metacrilato de n alquila).

7. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 6 caracterizadas pela resina acrílica ser um poli(metacrilato de *n* alquila) de fórmula II:



em que R_n é escolhido entre: metila, etila, *iso*-propila, *n*-butila, *iso*-butila e ciclohexila; preferencialmente, R_n é metila.

5

8. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 1 caracterizadas por compreender polímero fotoluminescente em concentração variando entre $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $100.000 \mu\text{mol L}^{-1}$.
9. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 8 caracterizadas por compreender polímero fotoluminescente em concentração variando entre 1 e $200 \mu\text{mol L}^{-1}$, preferencialmente, $50 \mu\text{mol L}^{-1}$.
10. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 1 caracterizadas por compreender resina constituída por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico em concentração variando entre $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $100.000 \mu\text{mol L}^{-1}$.
11. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 10 caracterizadas por compreender resina em concentração variando entre 10 e $5.000 \mu\text{mol L}^{-1}$, preferencialmente, 1 e $300 \mu\text{mol L}^{-1}$.
12. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 1 caracterizadas pelo fato da proporção entre o polímero fotoluminescente e a resina ser preferencialmente $1/50 \mu\text{mol L}^{-1}$.
13. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 1 caracterizadas pelo fato das ditas composições compreenderem ainda solvente orgânico.
14. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 13 caracterizadas pelo fato do solvente orgânico ser escolhido entre hidrocarboneto, álcool e acetona; preferencialmente, hidrocarboneto.
15. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 14 caracterizadas pelo fato de empregar hidrocarboneto selecionado entre tolueno, clorofórmio, xileno; preferencialmente, emprega-se xileno e tolueno.

30

16. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 13 caracterizadas por compreender solvente na quantidade variando entre $1 \mu \text{mol L}^{-1}$ e 10mol L^{-1} .
- 5 17. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicações 1 e 10 caracterizadas pelo fato da proporção entre os polímeros e o solvente poder variar entre $1/(10^5)$ e $1/(10^2)$.
- 10 18. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 1 caracterizadas por compreender opcionalmente agentes endurecedores, reticuladores ou formadores de ligações cruzadas; agentes fosforescentes; agentes plastificantes ou similares que promovam flexibilidade as composições polimérica; antioxidantes, antiozonantes ou agentes protetores da intempérie; ou quaisquer outros agentes conhecidos do estado da técnica.
- 15 19. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 18 caracterizadas pelo fato do agente endurecedor ser escolhido entre: poliamidas peróxidos, persais, metal-organicos ou qualquer outro agente conhecido do homem da técnica.
- 20 20. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 18 caracterizadas pelo fato do agente fosforescente poder ser escolhido entre sulfeto de zinco, sulfeto de zinco dopado com cobre, ou prata ou manganês, sulfeto de cádmio, ou qualquer outro agente conhecido do homem da técnica.
- 25 21. **Composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 18 caracterizadas pelo fato do agente plastificante ou similar que promova flexibilidade das composições poliméricas ser resina de pinus ou qualquer outro agente conhecido do homem da técnica.
- 30 22. **Blendas poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 1 caracterizadas por compreender um ou mais polímeros fotoluminescentes misturados com uma ou mais resinas constituídas por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico.
- 35 23. **Blendas poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 22 caracterizadas por compreender polímero fotoluminescente escolhido entre poli(fenilenovinileno) (PPV), e derivados polipolítiofenos, cianopolímeros, poli(p-fenileno) (PPP), polifluorenos, poli(acetilenos), poli(fenileno etilenos), e estruturas correlatas; polímeros nitrogenados como polipridinas, polioxadiazol, poliquinolinas e poliquinoxalinas, poliacetilenos e estruturas correlatas; polímeros com tripla ligação na cadeia, além de configurações especiais como

polímeros escalares, espiropolímeros, rotaxanos, e contendo nanoestruturas e qualquer outro polímero fotoluminescente conhecido do homem da técnica.

24. **Blendas poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 22 caracterizadas por compreender resina constituída por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico escolhida entre resina acrílica, epóxi, 5 estirênicas, vinílicas, de policarbonato, borrachas naturais e sintéticas, seus derivados ou qualquer outra resina conhecida do homem da técnica.
25. **Blendas poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicações 22 a 24 caracterizadas por compreender polímero fotoluminescente do tipo polifluoreno 10 e resina acrílica do tipo poli(metacrilato de n alquila).
26. **Blendas poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 22 caracterizadas por compreender opcionalmente agentes endurecedores, reticuladores ou formadores de ligações cruzadas; agentes fosforescentes; 15 gentes plastificantes ou similares que promovam flexibilidade das composições poliméricas; antioxidantes, antiozonantes ou agentes protetores da intempérie; além de outros aditivos conhecidos do homem da técnica.
27. **Verniz fotoluminescente** segundo reivindicação 1 caracterizado por compreender um ou mais polímeros fotoluminescentes misturados com uma 20 ou mais resinas constituídas por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico, além de resina de pinus e hidrocarbonetos.
28. **Verniz fotoluminescente** segundo reivindicação 27 caracterizado por compreender polímero fotoluminescente escolhido entre poli(fenilenovinileno) (PPV), e derivados polipolítiofenos, cianopolímeros, poli(p-fenileno) (PPP), 25 polifluorenos, poli(acetilenos), poli(fenileno etilenos), e estruturas correlatas; polímeros nitrogenados como polipridinas, polioxadiazol, poliquinolinas e poliquinoxalinas, poliacetilenos e estruturas correlatas; polímeros com tripla ligação na cadeia, além de configurações especiais como polímeros escalares, espiropolímeros, rotaxanos, e contendo nanoestruturas e qualquer outro polímero fotoluminescente conhecido do homem da técnica.
29. **Verniz fotoluminescente** segundo reivindicação 27 caracterizado por compreender resina constituída por qualquer tipo de polímero vítreo ou 30 elastomérico escolhida entre acrílica, epóxi, estirênicas, vinílicas, de policarbonato, borrachas naturais e sintéticas, ou qualquer outra resina conhecida do homem da técnica.

30. **Verniz fotoluminescente** segundo reivindicações 27 a 29 caracterizado por compreender polímero fotoluminescente do tipo polifluoreno, resina acrílica do tipo poli(metacrilato de n alquila), além de resina de pinus, xileno e tolueno.
- 5 31. **Processo de preparação de composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicações 1 a 21 caracterizado por compreender as seguintes etapas:
- (a) diluição de um ou mais polímeros fotoluminescentes em solvente orgânico;
- 10 (b) diluição de uma ou mais resinas constituída por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico em solvente orgânico;
- (c) mistura das soluções obtidas em (a) e (b).
32. **Processo de preparação de composições poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 31 caracterizado por compreender, opcionalmente, etapa de mistura da solução obtida em (c) com os agentes endurecedores ou
- 15 reticuladores; agentes fosforescentes; agentes plastificantes ou similares; antioxidantes, antiozonantes ou agentes protetores da intempérie e demais aditivos.
33. **Processo de preparação de blendas poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicações 22 a 26 caracterizado por compreender as seguintes etapas:
- 20 (a) diluição de um ou mais polímeros fotoluminescentes em solvente orgânico;
- (b) diluição de uma ou mais resinas constituídas qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico em solvente orgânico;
- 25 (c) mistura das soluções obtidas em (a) e (b);
- (d) evaporação do solvente.
34. **Processo de preparação de blendas poliméricas fotoluminescentes** segundo reivindicação 33 caracterizado por compreender, opcionalmente, etapa de mistura da solução obtida em (c) com o com os agentes
- 30 endurecedores ou reticuladores; agentes fosforescentes; agentes plastificantes ou similares; antioxidantes, antiozonantes ou agentes protetores da intempérie e demais aditivos.
35. **Processo de preparação de verniz fotoluminescente** segundo reivindicações 27 a 30 caracterizado por compreender as seguintes etapas:

- (a) diluição de um ou mais polímeros fotoluminescentes em solvente orgânico;
- (b) mistura da solução obtida em (a) com uma solução contendo uma ou mais resinas constituídas por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico em solvente orgânico e demais componentes opcionais.

5

36. **Processo de preparação de verniz fotoluminescente** segundo reivindicação 35 caracterizado por compreender, opcionalmente, etapa de mistura da solução obtida em (b) com o agente fosforescente.

37. **Uso de composições poliméricas fotoluminescentes, blendas poliméricas**

10

fotoluminescentes e verniz fotoluminescente segundo reivindicações de 1 a 36 caracterizado por serem utilizados na fabricação de produtos como painéis luminosos de automóveis; lanternas de automóveis; brinquedos; iluminação decorativa e de segurança; placas de sinalização e segurança; placas para publicidade; placas para decoração; capacetes; bijuterias; canetas e outros objetos escolares; brindes promocionais; roupas de segurança; sinalizadores de trânsito; sinalizadores em painéis de máquinas industriais e eletrodomésticos; molduras; elementos fotoluminescentes para terapia fotodinâmica de câncer; elementos ativos de laser polimérico; embalagens; adesivos para carros, motos e bicicletas; elementos fotoluminescentes para iluminação a LED; tintas fotoluminescentes, fibras ópticas fotoluminescentes, sistemas de micro imagens através de foto-polimerização por dois fótons, displays, teclados e botoeiras em geral, telas e filtros para laptops, gabinetes para computadores e acessórios, luminárias, lentes e prismas em geral; piscapiscas, painéis de instrumentos, emblemas, botões; visores, copos e canecas, jarras, bandejas, talheres, acessórios para mesa, lentes para óculos, visores e painéis para eletro-eletrônicos, chapas / divisórias, tijolos fotoluminescentes, encapsulamento fotoluminescente e/ou fosforescente de LEDs, fabricação da carcaça de aparelhos celulares e outros equipamentos eletrônicos, pintura em pó a base de resina epóxi.

15

20

25

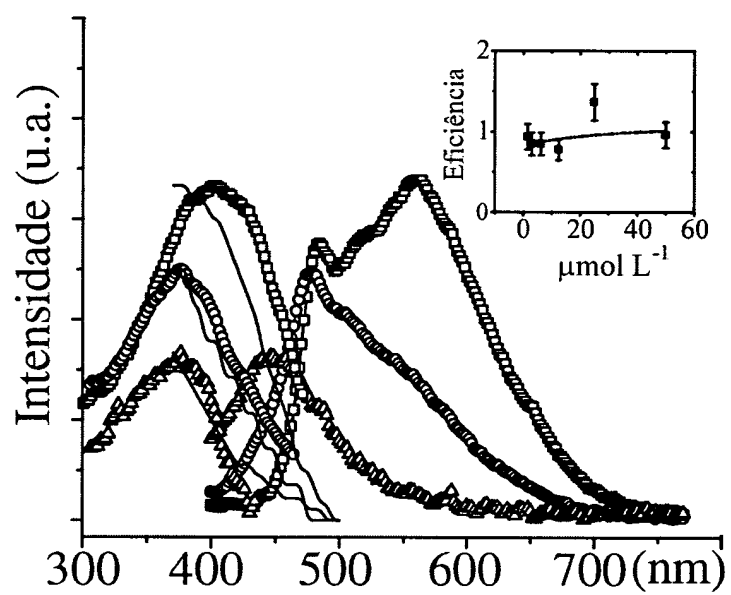
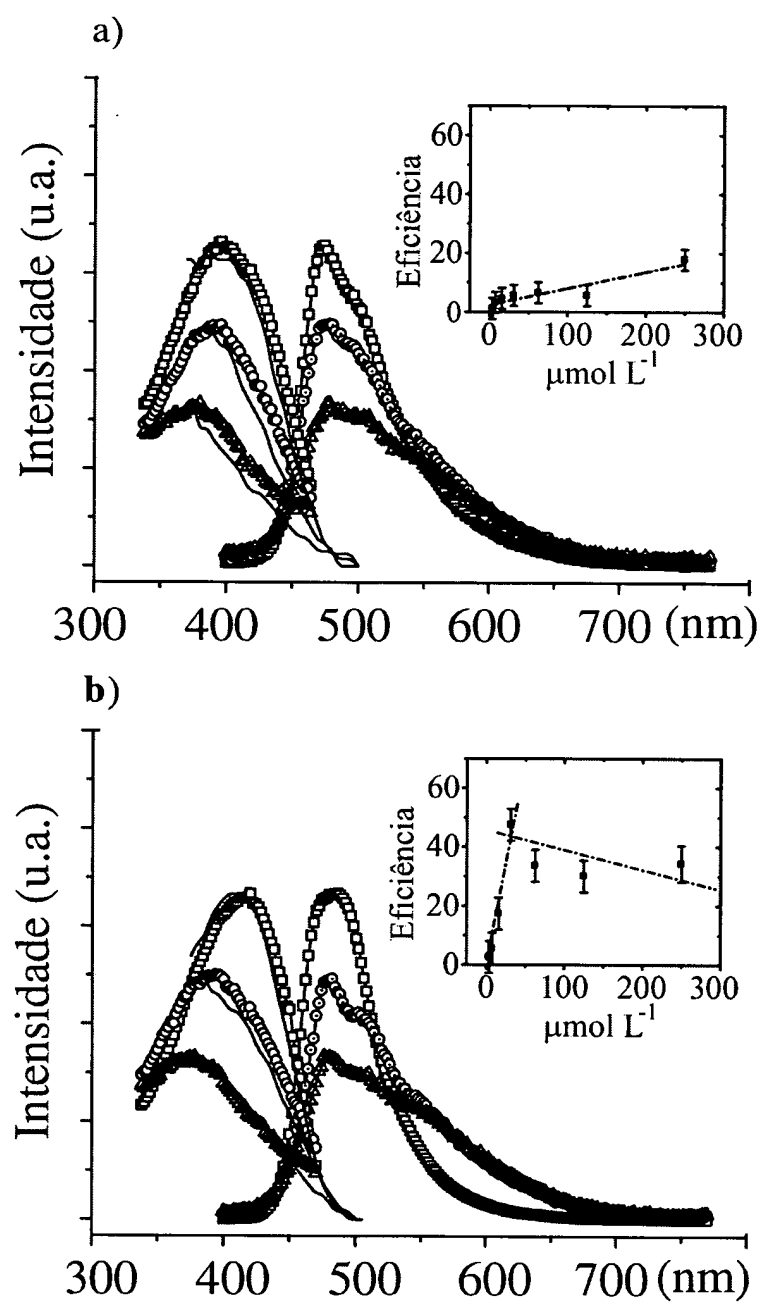
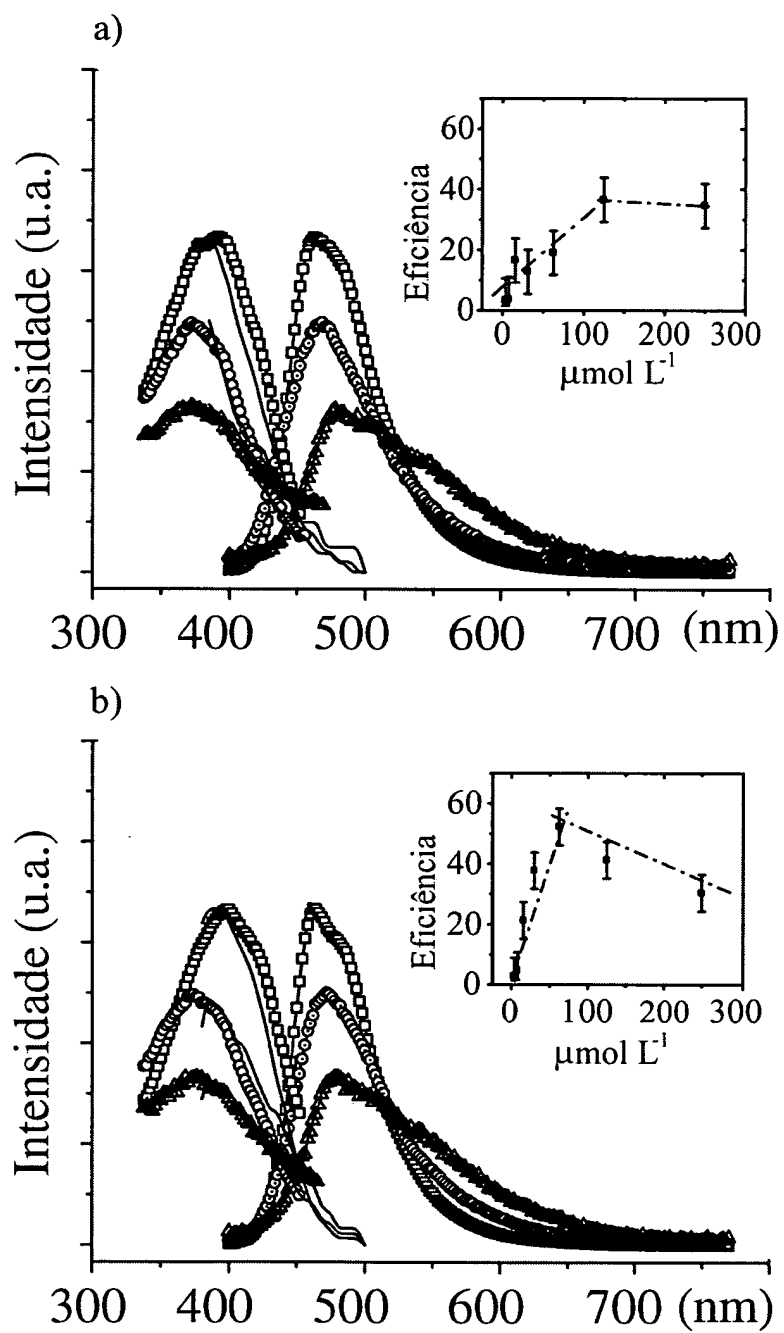
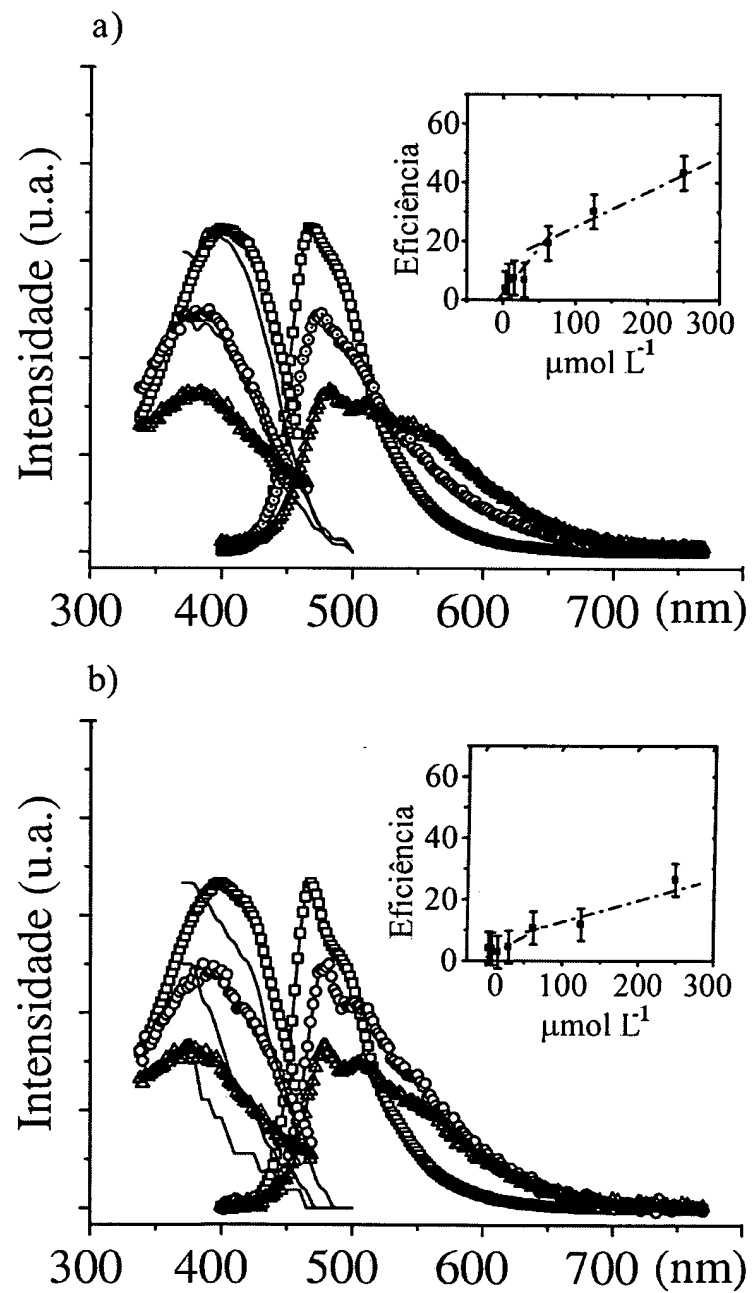


FIGURA 1

**FIGURA 2**

**FIGURA 3**

**FIGURA 4**

PI0903993-7

RESUMO

“COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS FOTOLUMINESCENTES, BLENDA POLIMÉRICAS FOTOLUMINESCENTES, VERNIZ FOTOLUMINESCENTE, PROCESSOS DE PREPARAÇÃO E USO DOS MESMOS”

5 A presente invenção consiste em composições poliméricas fotoluminescentes, blendas poliméricas fotoluminescentes e verniz fotoluminescente formados pela mistura de um ou mais polímeros fotoluminescentes com uma ou mais resinas constituídas por qualquer tipo de polímero vítreo ou elastomérico. Trata, também, de seus processos de preparação

10 e uso dos mesmos. Estes novos materiais poliméricos fotoluminescentes e fosforescentes apresentam alta eficiência de emissão de luz e menor fotodegradação.