



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК
C08F 20/10 (2006.01)
C08F 12/08 (2006.01)
C08L 33/04 (2006.01)
C08L 25/04 (2006.01)
C08K 3/30 (2006.01)
C01G 1/12 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014127622/04, 07.07.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.07.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.07.2014

(45) Опубликовано: 27.08.2015 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Бирюков А.А.,Изаак Т.И., Светличный В.А. и др. Синтез и свойства композиционных материалов на основе наночастиц CdS и оптически прозрачного полимера. Известия ВУЗов. Физика, 2009, т.52, N12/2, с.16-20. Бирюков А.В., Изаак Т.И., Готовцева Е.Ю. и др. Оптические свойства дисперсий CdS/ММА и нанокомпозитов CdS/ПММА, полученных при одностадийном (см. прод.)

Адрес для переписки:

656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, Алтайский
государственный университет, отдел охраны
интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Смагин Владимир Петрович (RU),
Давыдов Денис Андреевич (RU),
Унжакова Надежда Михайловна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Алтайский
государственный университет" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРИЗУЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии материалов, преобразующих электромагнитное излучение. Способ получения прозрачных металлсодержащих полимеризуемых композиций, предназначенных для изготовления избирательно поглощающих электромагнитное излучение материалов для светотехники, опто- и микроэлектроники, осуществляют взаимодействием растворимых солей металлов или их смесей с органическими серосодержащими соединениями в мольных соотношениях, не превышающих 1:1,5, в качестве реакционной среды используют стирол и/или эфиры (мет) акриловой кислоты при мольном отношении в

смеси стирола к эфирам (мет)акриловой кислоты от 0 до 1, при нагревании в интервале температур 70-90°C в течение 5-20 минут. Технический результат - полученные композиции имеют увеличенное светопоглощение в интервале длин волн 300-500 нм и светопропускание при длинах волн больше 500 нм. Композиции однородны. Длительная неизменность спектральных свойств характеризует стабильность композиций. Получение композиций в стеклообразном состоянии и изготовление из них изделий различной формы и размера показывает их технологичность. 1 табл., 13 пр.

(56) (продолжение):

размероконтролируемом синтезе. Известия ВУЗов. Физика, 2010, N8, с.74-80. RU 2466094 C1, 10.11.2012.
SU 1806152 A3, 30.03.1993. MD 20120027 A0, 31.10.2013. RU 2464228 C2, 20.10.2012. CN 101220200 A ,
16.07.2008

R U 2 5 6 1 2 7 8 C 1

R U 2 5 6 1 2 7 8 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 20/10 (2006.01)
C08F 12/08 (2006.01)
C08L 33/04 (2006.01)
C08L 25/04 (2006.01)
C08K 3/30 (2006.01)
C01G 1/12 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014127622/04, 07.07.2014**(24) Effective date for property rights:
07.07.2014

Priority:

(22) Date of filing: **07.07.2014**(45) Date of publication: **27.08.2015** Bull. № 24

Mail address:

**656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, Altajskij
gosudarstvennyj universitet, otdel okhrany
intellektual'noj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Smagin Vladimir Petrovich (RU),
Davydov Denis Andreevich (RU),
Unzhakova Nadezhda Mikhajlovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Altajskij
gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF OBTAINING TRANSPARENT METAL-CONTAINING POLYMERISABLE COMPOSITIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of obtaining transparent metal-containing polymerisable compositions, intended for the production of materials for lighting equipment, optic- and micro equipment selectively absorbing electromagnetic radiation, is realised by the interaction of soluble salts of metals or their mixtures with organic sulphur-containing compounds in molar ratios, which do not exceed 1:1.5, as the reaction medium styrene

and/or ethers of (meth)acrylic acid are applied with the molar ratio in a mixture of styrene to ethers of (meth) acrylic acid from 0 to 1, with heating in the interval of temperatures of 70-90°C for 5-20 minutes.

EFFECT: increased light-absorbing in the interval of a wavelength of 300-500 nm and light transmission at a wavelength larger than 500 nm, homogeneity, stability of compositions, composition processibility.

1 tbl, 13 ex

Изобретение относится к химии и технологии материалов, преобразующих электромагнитное излучение. Оно используется для получения металлсодержащих композиций, предназначенных для изготовления избирательно поглощающих электромагнитное излучение оптической области спектра прозрачных металлсодержащих полимерных материалов для светотехники, опто- и микроэлектроники.

Известен способ получения (Аналог 1) полимеризуемых составов, преобразующих электромагнитное излучение, основанный на растворимости галогенацетатов металлов в мономерах акрилового ряда, стироле и его производных (Смагин В.П., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Чупахина Р.А. Полимеризуемый состав для получения прозрачных полимерных материалов/ Патент СССР №1806152 АЗ, опубл. 30.03.93 г., бюл. №12). Данным способом получают металлсодержащие полимеризуемые составы, содержащие хорошо растворимые соли галогенуксусных кислот и их комплексные соединения. Реализация способа заключается в растворении галогенацетатов металлов в (алкил)акриловых мономерах и/или в стироле и его производных, введении в составы фотоактивных добавок, образующих комплексные соединения с ионами металлов, полимеризации полученных смесей до стеклообразного состояния. Взаимодействие солей металлов с фотоактивными добавками, в том числе с серосодержащими органическими соединениями, проводят при комнатной температуре. В этих условиях взаимодействие ограничивается реакцией комплексообразования, т.е. в системе не образуется продукт (сульфид металла), обеспечивающий композициям светопоглощение на границе ближнего ультрафиолета и видимой области спектра (300-500 нм).

Известен способ (Аналог 2) получения полиметилметакрилата, модифицированного частицами сульфида кадмия, предварительно синтезируемыми в микроэмульсиях, затем переносимыми в метилметакрилат, где и полимеризуются (L. Pedone, E. Caponetti, M. Leone Synthesis and characterization of CdS nanoparticles embedded in a polymethylmethacrylate matrix // Journal of Colloid and Interface Science. - 2005. - V. 284. - P. 495-500). Частицы CdS получают при добавлении стехиометрического количества сульфида тетрабутиламмония к микроэмульсии, содержащей водный раствор CdSO_4 в н-гептане и бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ) в качестве стабилизатора. Химическая реакция проводится при температуре 25°C . Для прекращения роста наночастиц в реакционную среду добавляют бис(2-этилгексил)амин. В результате получают частицы CdS, размером до 5 нм. Частицы сульфида кадмия, стабилизированные АОТ, переносят в метилметакрилат (ММА) и проводят фотополимеризацию. В результате получают нанокompозиты ПММА-CdS.

Недостатками Аналога 2 являются: многостадийность; использование дополнительных веществ; малая устойчивость микроэмульсии, образующейся в процессе испарения растворителя и переноса из одной среды в другую; частичное разрушение защитной оболочки коллоидных частиц и их укрупнение, что существенно усложняет и удорожает методику синтеза. Введение дополнительных компонентов увеличивает светопоглощение матрицы, что приводит к снижению светопропускания в области прозрачности композиций.

Известен способ (Аналог 3) синтеза наночастиц сульфида кадмия в пористой полиакрилатной матрице, являющейся продуктом сополимеризации метилметакрилата с метакрилатом калия в присутствии полиэтиленгликоля (Изаак Т.Н., Бабкина О.В., Бирюков А.А., Ищенко К.В., Мокроусов Г.М. Получение наночастиц Ni и CdS в объеме макропористых полимерных матриц // Тезисы III международной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации», Иваново, Россия. - 2004. - С.67-69). Структура

матрицы создается вымыванием полиэтиленгликоля водой. Композицию, содержащую сульфид кадмия, получают сорбцией полимером ионов Cd^{2+} с последующим осаждением раствором Na_2S .

Недостатками данного способа являются: 1) неравномерность распределения пор внутри композиции, что отрицательно сказывается на ее оптических характеристиках; 2) уменьшение светопропускающей способности композиций в области их прозрачности; 3) размер и форма пор не поддаются контролю, что сказывается на большой дисперсности частиц по размеру; 4) ограниченность размера блочных материалов; 5) многостадийность способа; 6) предварительное получение полимерных матриц и вымывание полиэтиленгликоля; 7) использование нерастворимого в акриловых мономерах гигроскопичного сульфида натрия с последующей утилизацией его избытка.

Известен способ (Аналог 4) получения полимерных композиций на основе акриловых мономеров и полимеров, модифицированных сульфидом кадмия (Бирюков А.А, Изаак Т.И., Светличный В.А., Бабкина О.В., Готовцева Е.Ю. Способ получения стабильного коллоидного раствора наночастиц сульфида кадмия в среде акриловых мономеров // патент РФ №2466094. Оpubл. 10.11.2012. (<http://freepatent.ru/patents/2466094>). Он заключается в предварительном получении стабильного коллоидного раствора наночастиц сульфида кадмия в среде смеси акриловых мономеров (метилметакрилат и 2-гидроксиэтилметакрилат). К раствору карбоната кадмия в метакриловой кислоте, введенному в смесь мономеров, приливают раствор сероводорода в метилметакрилате при одновременном перемешивании и облучении реакционной среды УФ излучением. Реакционную среду в момент освещения и сливания растворов продувают газообразным аргоном в течение одной минуты для удаления газообразных продуктов взаимодействия и избытка сероводорода. Недостатками данного способа являются: многостадийность процесса; использование нерастворимого в акриловых мономерах карбоната кадмия, предварительно растворяемого в метакриловой кислоте. Следовательно, в систему вводится дополнительный компонент. Образующийся метакрилат кадмия сополимеризуется с эфирами (алкил)акриловых кислот, с образованием блок-сополимеров. Ионы кадмия неравномерно распределяются в матрице и химически связаны с ней. Для получения сульфида кадмия используется газообразный сероводород и специальная система его подачи в раствор, а также система контроля количества. Все это существенно усложняет технологию и отрицательно сказывается на экологичности. Для удаления газообразных продуктов и остаточного количества сероводорода используется продувка смеси аргоном, что также усложняет и удорожает технологию получения композиций.

Известен способ получения (Прототип) полиметилметакрилата, модифицированного сульфидом кадмия {Бирюков А.А., Изаак Т.И., Светличный В.А., Готовцева Е.Ю. Синтез и свойства композиционных материалов на основе наночастиц CdS и оптически прозрачного полимера // Известия ВУЗов. Физика. - 2009. - Т. 52. - №12/2. - С. 16-20), заключающийся во взаимодействии трифторацетата кадмия с сероводородом в среде эфиров (мет)акриловых кислот с возможным последующим отверждением составов их полимеризацией. Для его реализации в реакционную среду, состоящую из метилметакрилата и растворенного в нем трифторацетата кадмия ($Cd(CF_3COO)_2$), в количестве до 5×10^{-3} моль/л, при постоянном перемешивании со скоростью вращения мешалки (500÷2000 об/мин.) приливают раствор сероводорода в ММА в мольном соотношении $Cd(CF_3COO)_2/H_2S=(1:0,34; 1:1; 1:10)$, одновременно облучая систему излучением различного спектрального состава (365 нм, 405 нм, 440 нм). Синтез частиц

сульфида кадмия проводят при различной температуре реакционной среды (10, 20, 45, 65°C). По окончании реакции избыток сероводорода и летучие продукты реакции удаляют из реакционной смеси продувкой аргоном в течение 10 минут. Далее дисперсии на основе MMA/CdS подвергают термической полимеризации в блочные материалы по стандартной методике. В качестве инициатора используют перекись бензоина в количестве 0,1% по отношению к массе MMA.

Недостатками прототипа являются: использование токсичного газообразного сероводорода, требующего создания специальных условий его подачи в раствор и контроля потока, а также дегазации смеси от избыточного сероводорода после образования сульфидов металлов. Контроль концентрации сероводорода и продуктов его взаимодействия также является достаточно сложным процессом. Стабилизация частиц сульфида кадмия обеспечивается образованием на их поверхности полимерной пленки при дополнительном облучении растворов УФ излучением. Это является дополнительной стадией процесса, требующей применения специального оборудования. Максимально достижимая концентрация CdS, стабилизированная таким способом без его осаждения, соответствует концентрации $Cd(CF_3COO)_2=5 \times 10^{-3}$ моль/л, что не превышает 0,1 об. %. Это существенно уменьшает степень наполнения композиций сульфидом кадмия и сужает круг их практического применения. Таким образом, этот способ является технически сложным, концентрации частиц сульфида кадмия в композициях невысоки.

Целью настоящего изобретения является разработка технически простого способа получения прозрачных металлсодержащих композиций на основе эфиров (мет)акриловой кислоты и/или стирола и их полимеров, содержащих сульфиды металлов, которые обеспечивают композициям увеличение светопоглощения при определенных длинах волн в оптической области спектра и одновременно предельно высокое светопропускание при длинах волн больше 500 нм. Поставленная цель достигается синтезом сульфидов металлов непосредственно в среде эфиров (мет)акриловой кислоты и/или стирола взаимодействием трифтор- и/или трихлорацетатов металлов или их смесей с органическими серосодержащими соединениями при нагревании в интервале температур 70-90°C в течение 5-20 минут, обеспечивающем концентрацию сульфидов металлов в композициях до 0,10 моль/л реакционной среды (мономера), по следующей прописи:

1. В предварительно очищенном мономере (эфиры (мет)акриловой кислоты и/или стирол), являющемся одновременно реакционной средой и основой композиций, растворяют заданное количество соли трифтор- и/или трихлоруксусной кислот, или смесь солей.

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют органические серосодержащие соединения в количестве, необходимом для установления с солями трифтор- и/или трихлоруксусной кислот мольного соотношения, не превышающего 1:1,5.

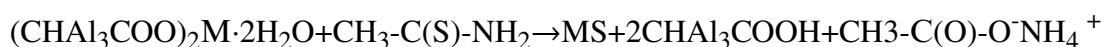
3. Раствор, полученный по п. 2, нагревают в интервале температур 70-90°C в течение 5-20 минут.

4. В раствор, полученный по п. 3, при необходимости добавляют инициатор полимеризации.

5. Полученный по п. 4 раствор при необходимости полимеризуют в блоке одним из известных способов.

Существенным отличием данного способа от прототипа является использование органических серосодержащих соединений вместо сероводорода. Следовательно, нет необходимости создавать и применять дополнительные условия и оборудование,

контролирующее подачу и концентрацию токсичного газообразного H_2S в раствор, а также удаление его избыточного количества. Рассчитывают необходимое для реакции количество сульфид-ионов и берут соответствующую навеску органического серосодержащего соединения, растворяют ее в мономере, содержащем растворенную соль металла или смесь солей, и нагревают. В предлагаемом способе для стабилизации коллоидных растворов не применяется облучение УФ излучением. Продукты взаимодействия солей с органическими серосодержащими соединениями растворимы в мономерах и стабилизируют коллоидные растворы, поэтому их не удаляют из раствора. В результате такой стабилизации время хранения коллоидных растворов достигает нескольких недель, что во много раз превышает время, необходимое для их отверждения полимеризацией мономеров. Концентрация сульфидов металлов в композиции достигает 0,10 моль/л реакционной среды (мономера), что в 20 раз превышает концентрацию, заявленную авторами прототипа. Полученная концентрация соответствует количеству реагентов, взятых для проведения реакции, и стехиометрии взаимодействия солей металлов с тиацетамидом в растворах по реакции:



Увеличение концентрации сульфидов металлов увеличивает поглощение электромагнитного излучения композицией в области 300-500 нм. Способ также позволяет значительно расширить число веществ, используемых в качестве основы композиций, применив дополнительно стирол или его смеси с эфирами (мет)акриловых кислот при мольном отношении в смеси стирола к эфирам (мет)акриловой кислоты от 0 до 1. Исходя из указанных мольных отношений, основа композиции представляет собой либо эфиры (мет)акриловых кислот или их полимеры, либо стирол или его полимер, или смеси этих веществ, взятых в широком мольном отношении.

При практической реализации предлагаемого способа используются:

- 1) эфиры (мет)акриловой кислоты и/или стирол в качестве основы композиций, одновременно являющиеся реакционной средой, в которой происходит химическая реакция между солями металлов и органическими серосодержащими соединениями с образованием сульфидов металлов;
- 2) трифтор- и трихлорацетаты металлов в качестве металлсодержащих соединений, являющихся предшественниками сульфидов металлов;
- 3) органические серосодержащие соединения в качестве источников сульфид-ионов.

Выбор эфиров (мет)акриловой кислоты и/или стирола в качестве основы композиции обусловлен их высокой прозрачностью в оптической области спектра (250-1000 нм). Они являются мономерами наиболее прозрачных полимеров (поли(алкил)акрилаты, полиметилметакрилат, полистирол). В качестве основы композиции (мономера) предпочтительнее использовать метилметакрилат. Метилметакрилат и полиметилметакрилат по сравнению с известными оптическими мономерами и полимерами характеризуются наибольшим светопропусканием в оптической области спектра. Применение этих соединений позволяет до минимума уменьшить влияние основы композиций (мономер, полимер) на спектральные свойства в области их прозрачности. Метилметакрилат является коммерчески доступным, технология получения его полимеров хорошо изучена и широко применяется в промышленности. Применение алкилакрилатов и, в частности метилметакрилата, позволяет получать прозрачные металлсодержащие композиции.

Использование в качестве исходных металлсодержащих соединений солей трифтор- и/или трихлоруксусной кислот обусловлено их хорошей растворимостью в эфирах (мет)

акриловой кислоты, в стироле и в их смесях (Смагин В.П., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Чупахина Р.А. Полимеризуемый состав для получения прозрачных полимерных материалов / Патент СССР №1806152 АЗ, опубл. 30.03.93 г., бюл. №12.). Выбор солей кадмия, свинца и цинка или их смесей, кроме их хорошей растворимости в малополярных мономерах оптических полимеров, связан с их способностью образовывать сульфиды и сульфидсодержащие композиции, поглощающие электромагнитное излучение в оптической области спектра.

Выбор органических серосодержащих соединений в качестве источника сульфид-ионов обусловлен их технологичностью (негазообразное состояние), растворимостью в эфирах (алкил)акриловых кислот и в стироле, также связан со способностью при взаимодействии с трифтор- и/или трихлорацетатами металлов в среде эфиров (алкил)акриловых кислот и/или стирола при температурах 70-90°C в течение 5-20 минут образовывать устойчивые композиции, содержащие сульфиды металлов в коллоидном состоянии. Коллоидное состояние сульфидов металлов обеспечивает высокую прозрачность металлсодержащим композициям. Предпочтительнее в качестве органического серосодержащего соединения использовать тиацетамид (амидтиоуксусной кислоты). Он является коммерчески доступным соединением. При температуре окружающей среды находится в твердом агрегатном состоянии. С его применением получают прозрачные металлсодержащие композиции, избирательно поглощающие электромагнитное излучение оптического диапазона.

Метилметакрилат, растворы в метилметакрилате трифтор- и трихлорацетатов кадмия, свинца, цинка, а также тиацетамида, прозрачны для электромагнитного излучения с длиной волны больше 280 нм.

Примеры практической реализации заявляемого способа получения прозрачных металлсодержащих полимеризуемых композиций:

Пример 1.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,338 г трифторацетата кадмия (0,10 моль/л реакционной среды (мономера)).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,075 г тиацетамида (0,10 моль/л реакционной среды (мономера)), обеспечивающего мольное соотношение с трифторацетатом кадмия 1:1.

3. Раствор, полученный по п. 2, нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут. Получают прозрачную металлсодержащую композицию, в УФ спектре которой присутствует полоса поглощения в интервале длин волн 300-480 нм.

4. В композицию, полученную по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера.

5. Полученный по п. 4 раствор термически полимеризуют в блоке. Получают композицию в стеклообразном состоянии, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-480 нм, а в области 500-950 нм - светопропускание, составляющее 92-93%.

Пример 2.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0338 г трифторацетата кадмия (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г тиацетамида (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)), (1:1).

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 80°C в течение 10 минут. Получают прозрачную металлсодержащую композицию, в УФ спектре которой присутствует полоса поглощения в интервале длин волн 300-460 нм.

4. В композицию, полученную по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера и по п. 5 термически полимеризуют в блоке. Получают композицию в стеклообразном состоянии, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-460 нм, а в области 480-950 нм светопропускание, составляющее 92-93%.

Пример 3.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0438 г трихлорацетата кадмия (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г тиацетамида (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)), (1:1).

3. Раствор, полученный по п. 2, нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут. Получают прозрачную металлсодержащую композицию, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-460 нм.

4. В композицию, полученную по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера и по п. 5 термически полимеризуют в блоке. Получают композицию в стеклообразном состоянии, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-460 нм, а в области 480-950 нм - светопропускание, составляющее 92%.

Пример 4.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0338 г трифторацетата кадмия (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0076 г тиомочевины (тиокарбамид) (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)), (1:1).

3. Раствор, полученный по п. 2, нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут. Получают прозрачную металлсодержащую композицию, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-480 нм.

4. В композицию, полученную по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера и по п. 5 термически полимеризуют в блоке. Получают композицию в стеклообразном состоянии, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-480 нм, а в области 500-950 нм светопропускание, составляющее 92%.

Пример 5.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного этилметакрилата растворяют 0,0338 г трифторацетата кадмия (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г тиацетамида (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)), (1:1).

3. Раствор, полученный по п. 2, нагревают при температуре 80°C в течение 10 минут. Получают прозрачную металлсодержащую композицию, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-460 нм.

4. В композицию, полученную по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера и по п. 5 термически полимеризуют в блоке. Получают композицию в стеклообразном состоянии, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-460 нм, а в области 480-950 нм - светопропускание, составляющее 92%.

Пример 6.

1. В смеси, состоящей из 9,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата и 1.0 мл предварительно очищенного стирола, растворяют 0,0338 г трифторацетата кадмия (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г тиацетамида (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)), (1:1).

3. Раствор, полученный по п. 2, нагревают при температуре 80°C в течение 10 минут. Получают прозрачную металлсодержащую композицию, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-460 нм.

4. В композицию, полученную по п. 3, перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера и по п. 5 термически полимеризуют в блоке. Получают композицию в стеклообразном состоянии, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-460 нм, а в области 480-950 нм - светопропускание, составляющее 92%.

Пример 7.

1. В 8,0 мл предварительно очищенного стирола растворяют 0,00338 г трифторацетата кадмия (0,0010 моль/л реакционной среды (мономера)).

2. В раствор, полученный по п. 1, вводят 2,0 мл раствора тиацетамида в стироле, содержащего 0,00075 г тиацетамида (0,0010 моль/л реакционной среды (мономера)), (1:1).

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут. Получают прозрачную металлсодержащую композицию, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-440 нм.

4. В композицию, полученную по п. 3, перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера и по п. 5 термически полимеризуют в блоке. Получают композицию в стеклообразном состоянии, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-440 нм, а в области 460-950 нм - светопропускание, составляющее 92%.

Пример 8.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0291 г трифторацетата цинка (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г тиацетамида (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)), (1:1).

3. Раствор, полученный по п. 2, нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут. Получают прозрачную металлсодержащую композицию, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-390 нм.

4. В композицию, полученную по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера и по п. 5 термически полимеризуют в блоке. Получают композицию в стеклообразном состоянии, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-390 нм, а в области 440-950 нм - светопропускание, составляющее 92-93%.

Пример 9.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0338 г трифторацетата кадмия (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)) и 0,0291 г трифторацетата цинка (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г тиацетамида (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)), (1:0,5).

3. Раствор, полученный по п. 2, нагревают при температуре 90°C в течение 15 минут. Получают прозрачную металлсодержащую композицию, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-440 нм.

4. В композицию, полученную по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера и по п. 5 термически полимеризуют в блоке. Получают композицию в стеклообразном состоянии, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-440 нм, а в области 500-950 нм -

светопропускание, составляющее 92-93%.

Пример 10.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0338 г трифторацетата кадмия (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)) и 0,0195 г трихлорацетата цинка (0,003 моль/л реакционной среды (мономера)).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,015 г тиацетамида (0,017 моль/л реакционной среды (мономера)), (1:1,3).

3. Раствор, полученный по п. 2, нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут. Получают прозрачную металлсодержащую композицию, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-440 нм.

4. В композицию, полученную по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера и по п. 5 термически полимеризуют в блоке. Получают композицию в стеклообразном состоянии, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-440 нм, а в области 500-950 нм - светопропускание, составляющее 92-93%.

Пример 11.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0433 г трифторацетата свинца (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г тиацетамида (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)), (1:1).

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 70°C в течение 10 минут. Получают прозрачную металлсодержащую композицию, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-490 нм.

4. В композицию, полученную по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера и по п. 5 термически полимеризуют в блоке. Получают композицию в стеклообразном состоянии, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-490 нм, а в области 510-950 нм - светопропускание, составляющее 92%.

Пример 12.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,338 г трифторацетата кадмия (0,10 моль/л реакционной среды (мономера)) и 0,0433 г трифторацетата свинца (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,075 г тиацетамида (0,10 моль/л реакционной среды (мономера)), (1:0,9).

3. Раствор, полученный по п. 2, нагревают при температуре 90°C в течение 15 минут. Получают прозрачную металлсодержащую композицию, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-500 нм.

4. В композицию, полученную по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера и по п. 5 термически полимеризуют в блоке. Получают композицию в стеклообразном состоянии, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-500 нм, а в области 520-950 нм - светопропускание, составляющее 92%.

Пример 13.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0338 г трифторацетата кадмия (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)), 0,0433 г трифторацетата свинца (0,010 моль/л реакционной среды (мономера)) и 0,0145 г трифторацетата цинка (0,005 моль/л реакционной среды (мономера)).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,015 г тиацетамида (0,020 моль/л

реакционной среды (мономера)), (1:0,8).

3. Раствор, полученный по п. 2, нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут. Получают прозрачную металлсодержащую композицию, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-500 нм.

5 4. В композицию, полученную по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера и по п. 5 термически полимеризуют в блоке. Получают композицию в стеклообразном состоянии, в УФ спектре которой присутствует поглощение в интервале длин волн 300-500 нм, а в области 520-950 нм - светопропускание, составляющее 92-93%.

10 Анализ примеров показывает, что прозрачные металлсодержащие полимеризуемые композиции, поглощающие электромагнитное излучение в спектральной области 300-520 нм, образуются после введения в мономеры оптических полимеров (эфир (мет) акриловых кислот и/или стирол, предпочтительнее метилметакрилат) трифтор- и/или трихлорацетатов кадмия, цинка, свинца, или их смесей: кадмия-свинца, кадмия-цинка
15 и кадмия-свинца-цинка. При этом мольное соотношение солей цинка и свинца к трифтор-, трихлорацетату кадмия не превышает 1,5:1. Предпочтительнее использовать тиацетамид в качестве серосодержащего органического соединения, в количестве вещества, не превышающем количество вещества солей металлов. Нагревание растворов проводить в интервале температур 70-90°C в течение 5-20 мин. Полимеризация
20 мономеров в блоке переводит металлсодержащие композиции в стеклообразное состояние. УФ-спектр стеклообразных металлсодержащих композиций по положению спектральных сигналов существенно не отличается от спектра композиций до их отверждения. Светопропускание композиций при длинах волн больше 500 нм составляет не менее 92% при толщине поглощающего слоя до 5 мм. Способность жидкими и
25 стеклообразными композициями поглощать электромагнитное излучение в интервале длин волн 300-500 нм связана с протеканием при нагревании в среде эфиров (мет) акриловых кислот и/или стирола химической реакции между трифтор-, трихлорацетатами металлов и серосодержащими органическими соединениями с образованием сульфидов металлов, находящихся в коллоидном состоянии. Нагревание при температуре больше
30 90°C или меньше 70°C не приводит к желаемому результату. Композиции разрушаются или необходимый продукт реакции не образуется. Нагревание растворов менее 5 и более 20 мин не приводит к желаемому результату. В первом случае необходимый продукт не образуется, во втором случае нагревание является не эффективным или композиции разрушаются. При нагревании растворов, содержащих соли металлов и/
35 или органические серосодержащие соединения в концентрациях больше 0,10 моль/л, сульфиды металлов выделяются в виде грубодисперсной фазы. Влияние состава композиций на наблюдаемый эффект представлено в таблице.

Анализ результатов подтверждает практическую реализацию заявляемого способа получения прозрачных металлсодержащих полимеризуемых композиций, избирательно
40 поглощающих электромагнитное излучение в интервале длин волн 300-500 нм и сохраняющих прозрачность при длинах волн больше 500 нм не менее 92% при толщине поглощающего слоя до 5 мм. Высокое светопропускание композиций подчеркивает их однородность. Неизменность спектральных свойств в течение длительного времени характеризует стабильность композиций. Возможность получения в стеклообразном
45 состоянии и изготовления из них изделий различной формы и размера подчеркивает их технологичность. Доступность исходных соединений, незначительный расход на единицу продукции, простота заявляемого способа получения, а также совокупность получаемых свойств позволяет использовать прозрачные металлсодержащие композиции

для изготовления селективно поглощающих электромагнитное излучение прозрачных полимерных материалов для светотехники, опто- и микроэлектроники.

Таблица. Влияние отдельных частей состава композиции на спектральные свойства

| Отдельные части состава композиции и способ их введения | Сопоставляемые примеры | Наблюдаемый эффект |
|---|--|--|
| $(CF_3COO)_2Cd$ | Пример 1: содержание соли кадмия 0,338 г в 10 мл ММА; Пример 2: содержание соли кадмия 0,0338 г в 10 мл ММА. | Батохромное смещение спектральной полосы при увеличении содержания соли кадмия в составе композиции (было 300 – 460 нм; стало 300 – 480 нм). |
| $(CF_3COO)_2Cd$ и $(CF_3COO)_2Zn$ | Пример 2: композиция содержит соль кадмия, но не содержит соль цинка; Пример 9: композиция содержит смесь солей кадмия и цинка. | Гипсохромное смещение спектральной полосы при введении соли цинка в состав композиции, содержащей соль кадмия, (было: 300 – 460 нм; стало: 300 – 440 нм). Эффект усиливается при увеличении молярной доли цинка (II) в составе композиции. |
| $(CF_3COO)_2Cd$, $(CF_3COO)_2Zn$ | Пример 2: композиция содержит соль кадмия, но не содержит соль цинка; Пример 8: композиция содержит соль цинка, но не содержит соль кадмия. | Гипсохромное смещение спектральной полосы композиции, содержащей соль цинка, относительно композиции, содержащей соль кадмия (было: 300 – 460 нм; стало: 300-390 нм). |
| $(CF_3COO)_2Cd$, $(CF_3COO)_2Pb$ | Пример 2: композиция содержит соль кадмия, но не содержит соль свинца; Пример 11: композиция содержит соль свинца, но не содержит соль кадмия. | Батохромное смещение спектральной полосы композиции, содержащей соль свинца, относительно композиции, содержащей соль кадмия (было: 300-460 нм; стало: 300-490 нм). |
| $(CF_3COO)_2Cd$, $(CF_3COO)_2Zn$, $(CF_3COO)_2Pb$ | Пример 2: композиция содержит соль кадмия, но не содержит соли свинца и цинка; Пример 9: композиция содержит смесь солей кадмия и цинка, но не содержит соль свинца; Пример 13: композиция содержит смесь солей кадмия, цинка и свинца. | Батохромное смещение спектральной полосы при введении соли свинца в состав композиции, содержащей соль кадмия или смесь солей кадмия и цинка (было: 300-460 (300-440) нм; стало: 300-500 нм). Эффект усиливается при увеличении молярной доли свинца в составе композиции. |
| Применение этил- | Пример 2: основой | Изменение состава компонентов основы не |

| | | | |
|------------------------|--|---|--|
| 5 10 | метакрилата, стирола или смеси мономеров | композиции является ММА (ПММА); <i>Пример 5:</i> основой композиции является этилметакрилат (ПЭМА); <i>Пример 6:</i> основой композиции является смесь ММА (ПММА) и стирола (полистирола); <i>Пример 7:</i> основой композиции является стирол (полистирол). | оказывает влияния на образование композиции. Предпочтение отдано метилметакрилату, исходя из его физико-химических характеристик, коммерческой доступности, технологичности и т.п. |
| 15 20 25 | Использование трихлорацетатов металлов или их смесей с трифторацетатами металлов | <i>Пример 2:</i> использован трифторацетат кадмия; <i>Пример 3:</i> использован трихлорацетат кадмия; <i>Пример 9:</i> использована смесь трифторацетатов кадмия и цинка; <i>Пример 10:</i> использована смесь трифторацетата кадмия и трихлорацетата цинка. | Изменение аниона соли не оказывает влияния на образование композиции. Предпочтение отдается трифторацетатам металлов. Это связано с технологией получения исходных солей металлов. |
| 30 | Способ введения органического серосодержащего соединения в состав композиции | <i>Пример 6:</i> введение навески тиацетамида; <i>Пример 7:</i> введение раствора тиацетамида в мономере. | Способ введения органического серосодержащего соединения не оказывает влияние на образование композиции. |

Формула изобретения

Способ получения прозрачных металлсодержащих полимеризуемых композиций, предназначенных для изготовления избирательно поглощающих электромагнитное излучение материалов для светотехники, опто- и микроэлектроники, основанный на взаимодействии растворимых солей металлов с серосодержащими соединениями в реакционной среде, являющейся основой композиции, отличающийся тем, что взаимодействие растворимых солей металлов или их смесей проводят с органическими серосодержащими соединениями в мольных соотношениях, не превышающих 1:1,5, в качестве реакционной среды используют стирол и/или эфиры (мет)акриловой кислоты при мольном отношении в смеси стирола к эфирам (мет)акриловой кислоты от 0 до 1, при нагревании в интервале температур 70-90°C в течение 5-20 минут.

45