



(51) МПК  
*C09K 11/54* (2006.01)  
*C09K 11/58* (2006.01)  
*C08L 33/10* (2006.01)  
*C08K 3/105* (2018.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*C09K 11/54 (2018.08); C09K 11/58 (2018.08); C08L 33/10 (2018.08); C08K 3/105 (2018.08)*

(21)(22) Заявка: 2017140023, 03.11.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 03.11.2017

Дата регистрации:  
 22.01.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.11.2017

(45) Опубликовано: 22.01.2019 Бюл. № 3

Адрес для переписки:

656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВО  
 "Алтайский государственный университет",  
 ЦРТПТТУИС

(72) Автор(ы):

Смагин Владимир Петрович (RU),  
 Еремина Нина Степановна (RU),  
 Худяков Александр Петрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: RU 2615701 С2, 06.04.2017. М.М.  
 Сычев, Влияние концентрации меди и  
 обработки ZnS на характеристики  
 синтезированных электролюминофоров ZnS  
 : Cu,Cl, Физика и техника полупроводников,  
 2012, том 46, вып. 5, стр. 714-718. SU 2561278  
 С1, 27.08.2015.

(54) Люминесцирующие металлсодержащие полимерные композиции

(57) Реферат:

Изобретение относится к химии и технологии материалов, преобразующих электромагнитное излучение, которые могут быть использованы для светотехники, опто- и микроэлектроники. Люминесцирующая композиция на основе эфиров (мет)акриловой кислоты содержит сульфид цинка

и ионы меди в концентрации от 0,00010 до 0,010 моль/(л полимеризуемой композиции). Изобретение обеспечивает получение оптически прозрачного материала, люминесцирующего в области 400-550 нм с максимумом в области синего спектрального диапазона. 1 ил.

RU 2 677 998 C1

RU 2 677 998 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C09K 11/54* (2006.01)  
*C09K 11/58* (2006.01)  
*C08L 33/10* (2006.01)  
*C08K 3/105* (2018.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C09K 11/54 (2018.08); C09K 11/58 (2018.08); C08L 33/10 (2018.08); C08K 3/105 (2018.08)*(21)(22) Application: **2017140023, 03.11.2017**(24) Effective date for property rights:  
**03.11.2017**Registration date:  
**22.01.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **03.11.2017**(45) Date of publication: **22.01.2019** Bull. № 3

Mail address:

**656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, FGBOU VO  
"Altajskij gosudarstvennyj universitet",  
TSRTPTTUIS**

(72) Inventor(s):

**Smagin Vladimir Petrovich (RU),  
Eremina Nina Stepanovna (RU),  
Khudyakov Aleksandr Petrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj  
universitet" (RU)**(54) **LUMINESCENT METAL CONTAINING POLYMER COMPOSITIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the chemistry and technology of materials that convert electromagnetic radiation, which can be used for lighting, optoelectronics and microelectronics. Luminescent composition based on esters of (meth) acrylic acid contains zinc sulfide and copper ions in a

concentration of from 0.00010 to 0.010 mol/(l of polymerization composition).

EFFECT: invention provides an optically transparent material that luminesces in the region of 400–550 nm with a maximum in the region of the blue spectral range.

1 cl, 1 dwg

Изобретение относится к химии и технологии материалов, преобразующих электромагнитное излучение. Оно используется для получения оптически прозрачных люминесцирующих металлсодержащих полимерных композиций для светотехники, опто- и микроэлектроники.

5 Известны (Аналог 1) композиции на основе полимеров акрилового ряда, стирола и его производных, содержащие галогенацетаты металлов и органические гетероциклические соединения в качестве фотоактивных добавок (Смагин В.П., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Чупахина Р.А. Полимеризуемый состав для получения прозрачных полимерных материалов / Патент СССР №1806152 А3, опубл. 30.03.93 г.,  
10 бюл. №12.). Композиции получают растворением солей галогенуксусных кислот s-, p-, d- и f-металлов Периодической системы Д.И. Менделеева или их смеси в мономерах акрилового ряда, стироле и его производных, или в смеси мономеров. После полимеризации мономеров образуются прозрачные металлсодержащие полимерные композиции, преобразующие электромагнитное излучение. В процессе синтеза  
15 взаимодействие солей металлов с фотоактивными добавками, в том числе с серосодержащими органическими соединениями, проводят при комнатной температуре. Оно ограничивается комплексообразованием. Композиции не люминесцируют в спектральном диапазоне 400-550 нм, так как при данных условиях синтеза сульфиды цинка и меди не образуются. Следовательно, их нет в составе полимерных композиций.

20 Известны композиции (Аналог 2) на основе полиметилметакрилата, содержащие сульфиды кадмия, свинца и цинка (Смагин В.П., Еремина Н.С., Давыдов Д.А., Назарова К.В., Мокроусов Г.М. Фотолюминесценция сульфида кадмия в композициях на основе полиметилметакрилата // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. №6. С. 664-671). Композиции получены взаимодействием трифторацетатов металлов с тиацетамидом  
25 в метилметакрилате. Отверждение композиций проведено радикальной полимеризацией метилметакрилата в блоке. Композиции поглощают электромагнитное излучение видимой области спектра и люминесцируют в спектральном диапазоне >600 нм.

Композиции (Аналога 2) не люминесцируют в спектральном диапазоне 400-550 нм. Это объясняется отсутствием в их составе ионов меди, выступающих в качестве  
30 компонента, легирующего ZnS, придающего способность композициям люминесцировать в данном спектральном диапазоне. Наличие в составе композиции сульфидов кадмия и свинца усложняет цвет свечения композиций за счет характерной для них люминесценции в спектральном диапазоне >600 нм.

Известны композиции (Аналог 3) на основе полиметилметакрилата и/или  
35 полистирола, содержащие сульфиды кадмия, свинца и цинка, ионы лантаноидов, а также фотоактивные добавки (2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин), являющиеся сенсбилизаторами люминесценции лантаноидов (Смагин В.П., Исаева А.А. Светообразующие металлсодержащие полимерные композиции и способ их  
40 получения. Патент РФ №2610614 С2, опубл. 14.02.2017. Бюл. №5; Смагин В.П., Исаева А.А., Еремина Н.С. Люминесцирующие металлсодержащие полимеризуемые композиции и способ их получения. Патент РФ №2615701, опубл. 06.04.2017. Бюл. №10). Композиции получены взаимодействием трифторацетатов кадмия, свинца, цинка с тиацетамидом в среде метилметакрилата. Последующим введением в их состав трифторацетатов лантаноидов и, при необходимости, одновременным с трифторацетатами лантаноидов  
45 или последующим введением 2,2'-дипиридила и/или 1,10-фенантролина для увеличения интенсивности люминесценции лантаноидов. Отверждение композиций до стеклообразного состояния проводят радикальной полимеризацией метилметакрилата в блоке.

Недостатком данных композиций (Аналог 3), как и композиций аналога 2, является отсутствие в их составе ионов меди, легирующих сульфид цинка. Следовательно, композиции не способны проявлять люминесценцию в спектральной области 400-550 нм, которая характерна для сульфида цинка, легированного ионами меди. Также, их недостатком является сложность состава, приводящая к уменьшению светопропускания в видимой области спектра, включая область 400-550 нм.

Известны композиции (Прототип) на основе полистирола и/или полимеров эфиров (мет)акриловой кислоты, содержащие сульфиды кадмия, свинца и цинка (Смагин В.П., Давыдов Д.А., Унжакова Н.М. Способ получения прозрачных металлсодержащих полимеризуемых композиций. Патент РФ №2561278 С1. Оpubл. 27.08.2015. Бюл. №24). Композиции получены взаимодействием растворимых солей металлов или их смесей с органическими серосодержащими соединениями, взятых в мольных соотношениях, не превышающих 1:1,5, в среде стирола и/или эфиров (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. В качестве растворимых солей металлов для проведения синтеза взяты соли тригалогенуксусных кислот, из которых преимущественно используются соли трифторуксусной и/или трихлоруксусной кислот. В качестве органических серосодержащих соединений преимущественно применяется тиацетамид. В результате проведения синтеза в указанных условиях образуются полимеризуемые композиции содержащие сульфиды кадмия, свинца и цинка. Отверждение композиций проведено радикальной полимеризацией стирола и/или эфиров (мет)акриловой кислоты в блоке.

Недостатком композиций является то, что они не люминесцируют в спектральном диапазоне 400-550 нм. Также недостатком является сложность состава композиций. Нахождение в составе композиций сульфидов кадмия и свинца приводит к возникновению характерной для них люминесценции в спектральном диапазоне >600 нм. Это усложняет цвет свечения композиций.

Целью настоящего изобретения является разработка оптически прозрачных металлсодержащих полимерных композиций, люминесцирующих в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом люминесценции в области синего спектрального диапазона. Поставленная цель достигается тем, что в качестве основы композиций используются полимеры эфиров (мет)акриловой кислоты (полиалкил(мет)акрилаты), а в качестве люминесцирующего компонента сульфид цинка, легированный ионами меди.

Синтез сульфида цинка, легированного ионами меди, проводится непосредственно в среде мономера - эфира (мет)акриловой кислоты или их смеси, взаимодействием трифторацетатов и/или трихлорацетатов цинка и меди с тиацетамидом при нагревании в интервале температур 70-90°C в течение 5-20 минут. Концентрация сульфида цинка в полимеризуемой смеси не должна превышать 0,10 моль/л, а концентрация ионов меди находится в интервале от 0,00010 моль/л до 0,010 моль/л. Отверждение композиций проводится полимеризацией мономера в блоке одним из известных способов.

Синтез композиций проводится по следующей прописи:

1. В предварительно очищенном мономере - эфире (мет)акриловой кислоты или их смеси, являющимся одновременно реакционной средой синтеза легированного ионами меди сульфида цинка и предшественником основы стеклообразной композиции (полиалкил(мет)акрилата), растворяют заданное количество трифторацетата и/или трихлорацетата цинка и меди.

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют тиацетамид (ТАА) в мольном

соотношении Zn : ТАА не превышающем 1:1,5.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают в интервале температур 70-90°C в течение 5-20 минут, обеспечивая образование в растворе сульфида цинка, легированного ионами меди.

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

5. Полученный по п. 4 раствор переводят в стеклообразное состояние полимеризацией мономера в блоке одним из известных способов.

Существенными отличиями предлагаемого решения от Прототипа являются:

10 - Присутствие в составе композиций ионов меди, которые выступают в качестве компонента, легирующего сульфид цинка, обеспечивающего люминесценцию в диапазоне длин волн 400-550 нм с максимумом полосы в синей области спектра.

15 - Отсутствие в составе композиций сульфидов кадмия и свинца с характерной для них люминесценцией в спектральной области >600 нм, отрицательно влияющей на цвет люминесцентного свечения.

Для получения композиций используются.

а). Эфиры (мет)акриловой кислоты в качестве основы жидкой композиций.

Одновременно они являются реакционной средой, в которой происходит химическая реакция между трифторацетатами и/или трихлорацетатами цинка, меди и тиоацетамидом с образованием легированного ионами меди сульфида цинка, а также предшественником основы стеклообразной композиции, которая образуется при полимеризации эфиров (мет)акриловой кислоты в блоке одним из известных способов. Выбор эфиров (мет)акриловой кислоты в качестве основы жидких композиций обусловлен их высокой прозрачностью в оптической области спектра (250-1000 нм). Они являются мономерами наиболее прозрачных полимеров (полиалкил(мет)акрилаты). В качестве мономера предпочтительнее использовать метилметакрилат. Метилметакрилат и получаемый при его полимеризации полимер - 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 (мономер, полимер) на спектральные свойства в области прозрачности композиций. Метилметакрилат является коммерчески доступным, технология получения его полимеров хорошо изучена и широко применяется в промышленности. Применение алкил(мет)акрилатов и, в частности метилметакрилата, позволяет получать прозрачные в оптической области спектра люминесцирующие металлсодержащие композиции.

б). Трифторацетат и/или трихлорацетат цинка являются предшественниками сульфида цинка. Трифторацетат и/или трихлорацетат меди обеспечивают доставку ионов меди в реакционную смесь и легирование образующегося в растворе сульфида цинка. Использование в качестве металлсодержащих соединений солей трифторуксусной и трихлоруксусной кислот обусловлено их хорошей растворимостью в эфирах (мет)акриловой кислоты (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.). Предпочтительнее использовать трифторацетаты металлов. Они характеризуются большей растворимостью в эфирах (мет)акриловых кислот. Трифторуксусная кислота, в отличие от других тригалогенуксусных кислот, при нормальных условиях находится в жидком агрегатном состоянии, что облегчает синтез солей. Выбор солей цинка и меди, кроме их хорошей растворимости в эфирах (мет)акриловой кислоты, связан с их способностью

образовывать сульфиды и сульфид-содержащие композиции, люминесцирующие в диапазоне длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра.

в). Тиацетамид в качестве источника сульфид-ионов. Выбор тиацетамида в качестве источника сульфид-ионов обусловлен его технологичностью (не газообразное состояние), растворимостью в эфирах (мет)акриловых кислот, способностью при взаимодействии с трифторацетатами и трихлорацетатами металлов в среде эфиров (мет)акриловых кислот при нагревании образовывать устойчивые композиции, содержащие сульфиды металлов. Тиацетамид является коммерчески доступным соединением. При температуре окружающей среды находится в твердом агрегатном состоянии. Его применение позволяет получать оптически прозрачные люминесцирующие металлсодержащие полимерные композиции.

Примеры заявляемых люминесцирующих металлсодержащих полимерных композиций с описанием способа их получения:

Пример 1.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0291 г (0,010 моль/л) трифторацетата цинка и 0,00029 г (0,00010 моль/л) трифторацетата меди, обеспечивая мольное соотношение Zn : Cu=1: 0,01.

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г (0,010 моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трифторацетатом цинка 1:1.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют перекись бензоина в количестве 0,10% от массы мономера.

5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/ZnS : Cu в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра (фиг. 1, спектр 1). Светопропускание композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

Пример 2.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0291 г (0,010 моль/л) трифторацетата цинка и 0,0029 г (0,0010 моль/л) трифторацетата меди, обеспечивая мольное соотношение Zn : Cu=1:0,1.

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г (0,010 моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трифторацетатом цинка 1:1.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

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

5. Раствор, полученный по п. 4, раствор подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/ZnS : Cu в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра (фиг. 1, спектр 2). Светопропускание композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

Пример 3.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0291 г (0,010 моль/л) трифторацетата цинка и 0,0290 г (0,010 моль/л) трифторацетата меди,

обеспечивая мольное соотношение Zn : Cu=1:1.

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г (0,010 моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трифторацетатом цинка 1:1.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

5 4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют перекись бензоина в количестве 0,10% от массы мономера.

5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

10 Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/ZnS : Cu в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра (фиг. 1, спектр 3). Светопропускание композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

Пример 4.

15 1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,291 г (0,10 моль/л) трифторацетата цинка и 0,0029 г (0,0010 моль/л) трифторацетата меди, обеспечивая мольное соотношение Zn : Cu=1:0,01.

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

20 3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

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

5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

25 Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/ZnS : Cu в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

30 Пример 5.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0291 г (0,010 моль/л) трифторацетата цинка и 0,0029 г (0,0010 моль/л) трифторацетата меди, обеспечивая мольное соотношение Zn : Cu=1:0,1.

35 2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0113 г (0,015 моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трифторацетатом цинка 1:1,5.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

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

40 5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/ZnS : Cu в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра (фиг. 1, спектр 4). Светопропускание композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

45 Пример 6.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0291 г (0,010 моль/л) трифторацетата цинка и 0,0015 г (0,00050 моль/л) трифторацетата меди,

обеспечивая мольное соотношение  $Zn : Cu=1:0,05$ .

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г (0,010 моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трифторацетатом цинка 1:1.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 70°C в течение 5 минут.

5 4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера.

5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

10 Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/ZnS : Cu в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

Пример 7.

15 1. В 10,0 мл предварительно очищенного этилметакрилата растворяют 0,0291 г (0,010 моль/л) трифторацетата цинка и 0,0029 г (0,0010 моль/л) трифторацетата меди, обеспечивая мольное соотношение  $Zn : Cu=1:0,1$ .

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г (0,010 моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трифторацетатом цинка 1:1.

20 3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

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

5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

25 Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/ZnS : Cu в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

30 Пример 8.

1. В 10,0 мл смеси, состоящей из 5,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата и 5,0 мл предварительно очищенного этилакрилата, растворяют 0,0291 г (0,010 моль/л) трифторацетата цинка и 0,0029 г (0,0010 моль/л) трифторацетата меди, обеспечивая мольное соотношение  $Zn : Cu=1:0,1$ .

35 2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г (0,010 моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трифторацетатом цинка 1:1.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

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

40 5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/ZnS : Cu в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

Пример 9.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0390 г



(0,010 моль/л) трихлорацетата цинка и 0,0039 г (0,0010 моль/л) трихлорацетата меди, обеспечивая мольное соотношение  $Zn : Cu = 1:0,1$ .

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г (0,010 моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трихлорацетатом цинка 1:1.

5 3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

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

5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

10 Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/ZnS : Cu в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

15 Пример 10.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0291 г (0,010 моль/л) трифторацетата цинка и 0,0039 г (0,0010 моль/л) трихлорацетата меди, обеспечивая мольное соотношение  $Zn : Cu = 1:0,1$ .

20 2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г (0,010 моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трифторацетатом цинка 1:1.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

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

25 5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

30 Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/ZnS : Cu в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

Анализ примеров показывает, что люминесцирующие металлсодержащие оптически прозрачные полимерные композиции образуются после введения в мономеры оптических полимеров (эфир) (мет)акриловых кислот, предпочтительнее метилметакрилат) трифтор- и/или трихлорацетатов цинка и меди (предпочтительнее трифторацетатов цинка и меди), а также тиацетамида в качестве источника сульфид-ионов. При этом, концентрация трифтор- и/или трихлорацетата цинка в полимеризуемой смеси не должна превышать 0,10 моль/л, концентрация трифтор- и/или трихлорацетата меди должна находиться в интервале от 0,00010 моль/л до 0,010 моль/л. Мольное соотношение трифтор- и/или трихлорацетата цинка и тиацетамида в растворе не должно превышать 40 1:1,5. Далее, проведение химической реакции между трифтор- и/или трихлорацетатами металлов и тиацетамидом в растворе при температуре 70-90°C в течение 5-20 минут и отверждение растворов полимеризацией эфиров (мет)акриловых кислот в блоке одним из известных способов. В итоге, образуются стеклообразные полимерные композиции. Светопропускание композиций при длинах волн >400 нм достигает 90-92% при их 45 толщине до 5 мм. Способность композиций люминесцировать в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра (фиг. 1, 434-450 нм) связана с протеканием в среде эфиров (мет)акриловых кислот при нагревании химической реакции между трифтор- и/или трихлорацетатами металлов и тиацетамидом с образованием

легированного ионами меди сульфида цинка, находящегося после отверждения растворов в стеклообразной полимерной матрице. Нагревание при температуре больше 90°C или меньше 70°C не приводит к желаемому результату. Композиции разрушаются или люминесцирующий продукт реакции не образуется. Нагревание растворов менее 5 и более 20 мин не приводит к желаемому результату. В первом случае люминесцирующий продукт не образуется, во втором случае нагревание является не эффективным или композиции разрушаются. При нагревании растворов, содержащих трифтор- и/или трихлорацетат цинка в концентрации больше 0,10 моль/л и при мольном соотношении  $Zn : TAA > 1:1,5$ , сульфид цинка выделяется в виде грубодисперсной фазы. При содержании трифтор- и/или трихлорацетата меди в концентрации меньше 0,00010 моль/л заявляемый результат не проявляется, при его содержании больше 0,010 моль/л легирование сульфида цинка не происходит, сульфид меди выделяется в виде грубодисперсной фазы.

Таким образом, при использовании трифтор- и/или трихлорацетатов цинка, меди и тиоацетамида в заявляемом концентрационном диапазоне и мольных отношениях для приготовления растворов, проведения синтеза в соответствии с приведенной прописью, образуются прозрачные металлсодержащие полимерные композиции, люминесцирующие в спектральном диапазоне 400-550 нм с максимумом в синей области спектра (фиг. 1). Высокое светопропускание композиций подчеркивает их однородность. Неизменность спектральных свойств в течение длительного времени характеризует их стабильность. Возможность получения в стеклообразном состоянии и изготовления из них изделий различной формы и размера подчеркивает их технологичность. Доступность исходных соединений, незначительный расход на единицу продукции, простота способа получения, а также совокупность получаемых свойств позволяет использовать металлсодержащие полимерные композиции для изготовления люминесцирующих прозрачных полимерных материалов для светотехники, опто- и микроэлектроники.

#### (57) Формула изобретения

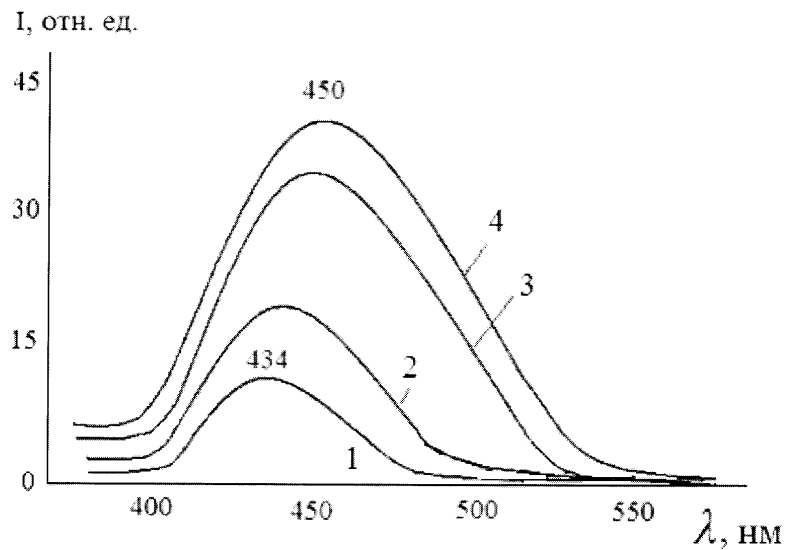
Люминесцирующая металлсодержащая полимерная композиция, предназначенная для преобразования электромагнитного излучения, на основе эфиров (мет)акриловой кислоты и сульфида цинка, отличающаяся тем, что содержит ионы меди в концентрации от 0,00010 моль/(л полимеризуемой композиции) до 0,010 моль/(л полимеризуемой композиции).

35

40

45

## Люминесцирующие металлсодержащие полимерные композиции



Фиг.1. Спектры люминесценции композиций ПММА/ZnS:Cu ( $\lambda_{\text{в}} = 318$  нм) при содержании ионов меди, моль/л ( $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм;  $C_{\text{Zn}} : C_{\text{TAA}}$ ):  
1. (пример 1) – 0.00010 (434; 1:1), 2. (пример 2) - 0.0010 (436; 1:1),  
3. (пример 4) - 0.010 (448 нм; 1:1), 4. (пример 5) - 0.010 (450; 1:1,5)