РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 676 986** (13) **C1**

(51) МПК
C09K 11/54 (2006.01)
C09K 11/58 (2006.01)
C09K 11/77 (2006.01)
C08L 33/10 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C09K 11/54 (2018.08); C09K 11/58 (2018.08); C09K 11/77 (2018.08); C08L 33/10 (2018.08)

(21)(22) Заявка: **2017138787, 07.11.2017**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.11.2017

Дата регистрации:
14.01.2019

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **07.11.2017**

(45) Опубликовано: **14.01.2019** Бюл. № **2**

Адрес для переписки:
656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВО "Алтайский государственный университет", ЦРТПТТУИС

(72) Автор(ы):
Смагин Владимир Петрович (RU),
Исаева Анастасия Александровна (RU),
Скачков Александр Геннадьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Алтайский государственный университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2610614 C2, 14.02.2017. БАЧЕРИКОВ Ю.Ю. и др. Люминофоры на основе легированного сульфида цинка с одинаковой спектральной плотностью излучения в диапазоне от 500 до 750 нм. - Журнал технической физики, 2005, т. 75, вып. 5, с. 129-130. RU 2407770 C2, 27.12.2010;. RU 2319728 C1, 20.03.2008. WO 2016/037773 A2, 17.03.2016.**

(54) Светопреобразующие полимерные композиции

(57) Реферат:

Изобретение относится к светопреобразующим полимерным материалам для светотехники, опто- и микроэлектроники. Светопреобразующий полимерный материал получен термической полимеризацией раствора метилметакрилата, содержащего трифторацетат цинка, трифторацетат меди, тиоацетамид (ТАА) и трифторацетат лантанида. Лантанид выбрают из празеодима(III), неодима(III), европия(III), тербия(III), гольмия(III), эрбия(III), иттербия(III) или их смеси. Мольное соотношение трифторацетата Zn:ТАА не превышает 1:1,5. Концентрация трифторацетата цинка не превышает 0,10 моль/л. Концентрация ионов меди составляет от 0,00010 до 0,010 моль/л, а концентрация указанного лантанида не превышает 0,20 моль/л. Изобретение обеспечивает светопропускание композиций 90-92% при длинах волн более 400 нм и их технологичность, обусловленную возможностью получения в стеклообразном состоянии и легкостью изготовления из них изделий различной формы и размера. 1 табл., 10 пр.

RU 2676986 C1

RU 2676986 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 676 986** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C09K 11/54 (2006.01)
C09K 11/58 (2006.01)
C09K 11/77 (2006.01)
C08L 33/10 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C09K 11/54 (2018.08); C09K 11/58 (2018.08); C09K 11/77 (2018.08); C08L 33/10 (2018.08)

(21)(22) Application: **2017138787, 07.11.2017**

(24) Effective date for property rights:
07.11.2017

Registration date:
14.01.2019

Priority:
(22) Date of filing: **07.11.2017**

(45) Date of publication: **14.01.2019** Bull. № **2**

Mail address:
656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, FGBOU VO "Altajskij gosudarstvennyj universitet", TSRTPTTUIS

(72) Inventor(s):
Smagin Vladimir Petrovich (RU),
Isaeva Anastasiya Aleksandrovna (RU),
Skachkov Aleksandr Gennadevich (RU)

(73) Proprietor(s):
federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj universitet" (RU)

(54) LIGHT-CONVERTING POLYMERIC COMPOSITIONS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry; lighting.

SUBSTANCE: invention relates to light-converting polymeric materials for lighting engineering, opto- and microelectronics. Light-converting polymeric material was obtained by thermal polymerization of a methyl methacrylate solution containing zinc trifluoroacetate, copper trifluoroacetate, thioacetamide (TAA) and lanthanide trifluoroacetate. Lanthanide is selected from praseodymium (III), neodymium (III), europium (III), terbium (III), holmium (III), erbium (III), ytterbium (III), or a mixture of these. Molar ratio of trifluoroacetate Zn:TAA does not exceed 1:1.5. Concentration of zinc trifluoroacetate does not exceed 0.10 mol/l. Concentration of copper ions is from 0.00010 to 0.010 mol/l, and the concentration of the specified lanthanide does not exceed 0.20 mol/l.

EFFECT: invention provides light transmission of compositions of 90–92 % at wavelengths of more than 400 nm and their manufacturability due to the possibility of obtaining products of various shapes and sizes in a glassy state and ease of manufacture.

1 cl, 1 tbl, 10 ex

RU 2676986 C1

RU 2676986 C1

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.

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., 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 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, композиции не проявляют совместную широкополосную люминесценцию с максимумом в синей области спектра и узкополосную люминесценцию, характерную для ионов лантаноидов, в видимой области спектра (зеленой, красной).

Известны композиции (Аналог 2) на основе полиметилметакрилата, содержащие сульфиды кадмия, свинца и цинка (Смагин В.П., Еремина КС, Давыдов Д.А., Назарова КВ., Мокроусов Г.М. Фотолюминесценция сульфида кадмия в композициях на основе полиметилметакрилата// Неорганические материалы. 2016. Т. 52. №6. С. 664-671; Смагин В.П., Давыдов ДА., Унжакова НМ. Способ получения прозрачных металлсодержащих полимеризуемых композиций. Патент РФ№2561278 С1. Опубл. 27.08.2015. Бюл. №24). Композиции получены взаимодействием трифторацетатов кадмия, свинца и цинка с тиоацетамидом 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, также у них отсутствует узкополосная люминесценция, характерная для ионов лантаноидов в видимой области спектра. Это объясняется отсутствием в их составе ионов меди, выступающих в качестве компонента, легирующего ZnS, придающего композициям способность люминесцировать в спектральном диапазоне 400-550 нм. В составе композиций так же нет ионов лантаноидов с характерной для них узкополосной люминесценцией в видимой области спектра. Наличие в составе композиции сульфидов кадмия и свинца усложняет цвет свечения композиций за счет характерной для них широкополосной люминесценции в спектральном диапазоне >600 нм.

Известны металлсодержащие полимерные композиции (Прототип), предназначенные для преобразования электромагнитного излучения, на основе полимеров стирола и/или эфиров (мет)акриловой кислоты, при объемном отношении в смеси стирола к эфирам (мет)акриловой кислоты от 0 до 1, содержащие сульфиды кадмия, свинца и цинка, а также трифтор- и/или трихлорацетаты празеодима(III), европия(III), тербия (III), эрбия(III), иттербия(III) или их смеси с солями неодима(III) и гольмия(III) в

концентрации до 0,20 моль/(л полимеризуемой композиции) (Смагин В.П., Исаева А.А. Светопреобразующие металлсодержащие полимерные композиции и способ их получения. Патент РФ №2610614 С2, опубл. 14.02.2017. Бюл. №5). Композиции получены взаимодействием трифтор- и/или трихлорацетатов кадмия, свинца, цинка с тиоацетамидом при нагревании в интервале температур от 70°С до 90°С в течение 5-20 минут, а трифтор- и/или трихлорацетаты лантаноидов введены в композиции после образования в них сульфида кадмия или его смеси с сульфидами свинца и/или цинка, одновременно или последовательно.

Недостатком композиций является то, что они не люминесцируют в спектральном диапазоне 400-550 нм. Это связано с отсутствием в их составе ионов меди, которые легируют сульфид цинка и этим придают композициям способность люминесцировать в указанном спектральном диапазоне. Также недостатком является сложность состава композиций из-за одновременного присутствия их составе сульфидов кадмия, цинка и свинца. Нахождение в составе композиций сульфидов кадмия и свинца приводит к характерной для них широкополосной люминесценции в спектральном диапазоне >600 нм, которая накладывается на люминесценцию ионов лантаноидов. Это существенно усложняет цвет свечения композиций.

Целью настоящего изобретения является разработка оптически прозрачных металлсодержащих полимерных композиций, широкополосно люминесцирующих в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом люминесценции в области синего спектрального диапазона и узкополосно люминесцирующих в спектральной области >400 нм с максимумами в зеленом и красном диапазонах спектра, а также узкополосно поглощающих электромагнитное излучение в видимой и ближней ИК области электромагнитного спектра.

Поставленная цель достигается тем, что в качестве основы композиций используются полимеры эфиров (мет)акриловой кислоты (полиалкил(мет)акрилаты), а в качестве люминесцирующих компонентов сульфид цинка, легированный ионами меди, и трифтор- и/или трихлорацетаты празеодима(III), неодима(III), европия(III), тербия(III), гольмия (III), эрбия(III), иттербия(III) или их смеси. 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 тиоацетамидом при нагревании в интервале температур 70-90°С в течение 5-20 минут. Концентрация сульфида цинка в полимеризу-емой смеси не должна превышать 0,10 моль/л, а концентрация ионов меди должна находиться в интервале от 0,00010 моль/л до 0,010 моль/л. Трифтор- и/или трихлорацетаты лантаноидов или их смесь вводят в полимеризуемую смесь после образования в ней сульфида цинка, легированного ионами меди, одновременно или последовательно, в концентрации не превышающей 0,20 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)такрилата), растворяют заданное количество трифторацетата и/или трихлорацетата цинка и меди.

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют тиоацетамид (ТАА) в мольном соотношении Zn:ТАА непревышающем 1:1,5.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают в интервале температур 70-90°С в течение

5-20 минут, обеспечивая образование в растворе сульфида цинка, легированного ионами меди.

4. В раствор, полученный по п. 3, одновременно или последовательно вводят растворы солей трифтор- и/или трихлоруксусной кислот одного или нескольких лантаноидов, до достижения их концентрации в композиции, не превышающей значения 0,20 моль/л, перемешивая и нагревая растворы.

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

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

Существенными отличиями предлагаемого решения от Прототипа являются:

- 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.

- 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.

1. 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 светопреобразующие (поглощающие и люминесцирующие) металлсодержащие композиции.

2. Трифторацетаты и трихлорацетаты металлов:

а) трифторацетат и/или трихлорацетат цинка являются предшественниками сульфида цинка;

б) трифторацетат и/или трихлорацетат меди обеспечивают доставку ионов меди в реакционную смесь и легирование образующегося в растворе сульфида цинка;

в) трифторацетаты и/или трихлорацетаты лантаноидов для доставки в состав композиции ионов празеодима(III), неодима(III), европия(III), тербия(III), гольмия(III), эрбия(III), иттербия(III) или их смеси, обеспечивающих узкополосную люминесценцию композициям в спектральном диапазоне >400 нм и узкополосное поглощение в видимой и ближней ИК области спектра.

Использование 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 А3, 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 сульфидсодержащие композиции, люминесцирующие в диапазоне длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра.

3. Тиоацетамид в качестве источника сульфид-ионов. Выбор тиоацетамида в качестве источника сульфид-ионов обусловлен его технологичностью (не газообразное состояние), растворимостью в эфирах (мет)криловых кислот, способностью при взаимодействии с трифторацетатами и трихлорацетатами металлов в среде эфиров (мет) акршювых кислот при нагревании образовывать устойчивые композиции, содержащие сульфиды металлов. Тиоацетамид 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 с указанием концентрации (моль/л) в конечном объеме полимеризуемой смеси:

Пример 1.

1. В 9,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0291 г (0,010 моль/л) трифторацетата цинка и 0,00029 г (0,00010 моль/л) трифторацетата меди (мольное соотношение Zn:Cu = 1: 0,01).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г (0,010 моль/л) тиоацетамида (мольное соотношение Zn:TAA = 1:1).

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

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют 1,0 мл метилметакрилата, содержащего 0,246 г трифторацетата европия (0,050 моль/л, мольное соотношение Zn:TAA:Eu = 1:1: 5).

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

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

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/Zn(Cu)S:Eu(III) в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствуют: спектральная полоса в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра и набор спектральных полос люминесценции ионов Eu(III) с максимумами 592 нм, 615 нм и 698 нм. Максимум наиболее интенсивной полосы люминесценции ионов европия(III) расположен в красной области спектра (615 нм). В спектре поглощения композиции наблюдается широкая полоса при длинах волн <400 нм и набор узких полос поглощения ионов европия (III) в видимой области спектра Светопропускание основы композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

Пример 2.

1. В 9,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0291 г (0,010

моль/л) трифторацетата цинка и 0,0029 г (0,0010 моль/л) трифторацетата меди (мольное соотношение Zn:Cu = 1:0,1).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г (0,010 моль/л) тиоацетамида (мольное соотношение Zn:TAA = 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 1,0 мл метилметакрилата, содержащего 0,250 г трифторацетата тербия (0,050 моль/л, мольное соотношение Zn:TAA:Tb = 1:1:5).

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

6. 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/Zn(Cu)S:Tb(III) в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствуют: спектральная полоса в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра, характерная для люминесценции сульфида цинка, легированного ионами меди, и набор спектральных полос люминесценции ионов Tb (III) с наиболее интенсивной полосой с максимумом в зеленой области спектра (545 нм). В спектре поглощения композиции наблюдается широкая полоса при длинах волн <400 нм и набор узких полос поглощения ионов тербия (III) в видимой области спектра. Светопропускание основы композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

Пример 3.

1. В 9,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0291 г (0,010 моль/л) трифторацетата цинка и 0,0290 г (0,010 моль/л) трифторацетата меди (мольное соотношение Zn:Cu = 1:1).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г (0,010 моль/л) тиоацетамида (мольное соотношение Zn:TAA = 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 1,0 мл метилметакрилата, содержащего 0,483 г трифторацетата неодима (0,10 моль/л, мольное соотношение Zn:TAA:Nd = 1:1:10).

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

6. 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/Zn(Cu)S:Nd(III) в стеклообразном состоянии. В спектрах композиции присутствуют: спектральная полоса люминесценции в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра, характерная для люминесценции сульфида цинка, легированного ионами меди, и набор узких спектральных полос в видимой области спектра, характерных для поглощения неодима (III). Светопропускание композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

Пример 4.

1. В 9,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,291 г (0,10 моль/л) трифторацетата цинка и 0,0029 г (0,0010 моль/л) трифторацетата меди (мольное соотношение Zn:Cu = 1:0,01).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,075 г (0,10 моль/л) тиоацетамида (мольное соотношение Zn:TAA = 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 1,0 мл метилметакрилата, содержащего 0,0483 г трифторацетата неодима (0,010 моль/л) и 0,246 г трифторацетата европия (0,050 моль/л). Мольное соотношение Zn:TAA:Nd:Eu = 1:1:2:10.

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

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

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ITMMA/Zn(Cu)S:Nd, Eu в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствуют: спектральная полоса в интервале длин волн 400 50 нм с максимумом в синей области спектра, характерная для сульфида цинка, легированного ионами меди, и набор узких полос с максимумами 592 нм, 615 нм и 698 нм, характерных для люминесценции Eu(III), с провалами, соответствующими поглощению Nd(III). Максимум наиболее интенсивной полосы люминесценции ионов европия(III) расположен в красной области спектра (615 нм). В спектре поглощения композиции широкая полоса при длинах волн <400 нм и набор узких полос в видимой области спектра, характерных для поглощения ионов Nd (III) и Eu(III). Светопропускание композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

Пример 5.

1. В 9,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0291 г (0,010 моль/л) трифторацетата цинка и 0,0029 г (0,0010 моль/л) трифторацетата меди (мольное соотношение Zn:Cu = 1:0,1).

2. В раствор, полученньш по п. 1, добавляют 0,0113 г (0,015 моль/л) тиоацетамида (мольное соотношение Zn:TAA = 1:1,5).

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

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют 0,50 мл метилметакрилата, содержащего 0,0483 г трифторацетата неодима (0,010 моль/л). Раствор перемешивают и продолжают нагревать в соответствии с п. 3.

5. В раствор, полученный по п. 4, добавляют 0,50 мл метилметакрилата, содержащего 0,250 г трифторацетата тербия (0,050 моль/л). Мольное соотношение Zn:TAA:Nd:Tb = 1:1:2:10.

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

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

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/Zn(Cu)S:Nd:Tb в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра, характерная для сульфида цинка, легированного ионами меди, и набор узких полос в видимой области спектра с максимумами 488 нм, 544 нм, 586 нм и 620 нм, характерных для люминесценции Tb (III) с провалами, соответствующими поглощению Nd(III). Максимум наиболее интенсивной полосы люминесценции ионов тербия(III) расположен в зеленой области спектра (544 нм). В спектре поглощения композиции широкая полоса при длинах волн <400 нм и набор узких полос в видимой области спектра, характерных для ионов Nd (III) и Tb(III). Светопропускание композиции при длинах волн >0 400 нм достигает 90-92%.

Пример 6.

1. В 9,0 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, полученньш по п. 1, добавляют 0,0075 г (0,010 моль/л) тиоацетамида (Zn:TAA = 1:1).

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

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют 1,0 мл метилметакрилата, содержащего 0,246 г трифторацетата европия (0,050 моль/л, мольное соотношение Zn:TAA:Eu = 1:1: 5).

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

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

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/Zn(Cu)S:Eu в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра, характерная для сульфида цинка, легированного ионами меди, и набор узких полос с максимумами 592 нм, 615 нм и 698 нм, характерных для люминесценции ионов Eu (III). Максимум наиболее интенсивной полосы люминесценции ионов европия(III) расположен в красной области спектра (615 нм). В спектре поглощения композиции наблюдается широкая полоса при длинах волн <400 нм и набор узких полос поглощения ионов европия (III) в видимой области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

Пример 7.

1. В 9,0 мл предварительно очищенного этилметакрилата растворяют 0,0291 г (0,010 моль/л) трифторацетата цинка и 0,0029 г (0,0010 моль/л) трифторацетата меди (мольное соотношение Zn:Cu = 1:0,1).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г (0,010 моль/л) тиоацетамида (мольное соотношение Zn:TAA = 1:1).

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

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют 1,0 мл этилметакрилата, содержащего 0,246 г трифторацетата европия (0,050 моль/л, мольное соотношение Zn:TAA:Eu = 1.1: 5).

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

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

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ЭММА/Zn(Cu)S:Eu в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствуют: спектральная полоса в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра, характерная для сульфида цинка, легированного ионами меди, и набор узких полос с максимумами 592 нм, 615 нм и 698 нм, характерных для люминесценции ионов Eu (III). Максимум наиболее интенсивной полосы люминесценции ионов европия(III) расположен в красной области спектра (615 нм). В спектре поглощения композиции наблюдается широкая полоса при длинах волн <400 нм и набор узких полос поглощения ионов европия (III) в видимой области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

Пример 8.

1. В 9,0 мл смеси, состоящей из 4,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата

и 5,0 мл предварительно очищенного этилметакрилата, растворяют 0,0291 г (0,010 моль/л) трифторацетата цинка и 0,0029 г (0,0010 моль/л) трифторацетата меди (мольное соотношение Zn:Cu = 1:0,1).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г (0,010 моль/л) тиоацетамида (мольное соотношение Zn:TAA = 1:1).

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

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют 1,0 мл метилметакрилата, содержащего 0,246 г трифторацетата европия (0,050 моль/л, мольное соотношение Zn:TAA:Eu = 1:1:5).

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

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

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА:ПЭМА/Zn(Cu)S:Eu в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 400 - 550 нм с максимумом в синей области спектра, характерная для сульфида цинка, легированного ионами меди, и набор узких полос с максимумами 592 нм, 615 нм и 698 нм, характерных для люминесценции ионов Eu (III). Максимум наиболее интенсивной полосы люминесценции ионов европия(III) расположен в красной области спектра (615 нм). В спектре поглощения композиции наблюдается широкая полоса при длинах волн <400 нм и набор узких полос поглощения ионов европия (III) в видимой области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

Пример 9.

1. В 9,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0390 г (0,010 моль/л) трихлорацетата цинка и 0,0039 г (0,0010 моль/л) трихлорацетата меди (мольное соотношение Zn:Cu = 1:0,1).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г (0,010 моль/л) тиоацетамида (мольное соотношение Zn:TAA = 1:1).

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

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют 1,0 мл метилметакрилата, содержащего 0,0492 г трифторацетата европия (0,010 моль/л, мольное соотношение Zn:TAA:Eu = 1:1:1).

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

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

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/Zn(Cu)S:Eu в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра, характерная для сульфида цинка, легированного ионами меди, и набор узких полос с максимумами 592 нм, 615 нм и 698 нм, характерных для люминесценции ионов Eu (III). Максимум наиболее интенсивной полосы люминесценции ионов европия(III) расположен в красной области спектра (615 нм). В спектре поглощения композиции наблюдается широкая полоса при длинах волн <400 нм и набор узких полос поглощения ионов европия (III) в видимой области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

Пример 10.

1. В 9,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0291 г (0,010 моль/л) трифторацетата цинка и 0,0039 г (0,0010 моль/л) трихлорацетата меди (мольное соотношение Zn:Cu = 1:0,1).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г (0,010 моль/л) тиоацетамида (мольное соотношение Zn:TAA = 1:1).

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

4. В раствор, полученньш по п. 3, добавляют 1,0 мл метилметакрилата, содержащего 0,250 г трифторацетата тербия (0,050 моль/л, мольное соотношение Zn:TAA:Tb = 1:1:5).

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

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

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/Zn(Cu)S:Tb в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра и набор узких полос в видимой области спектра с максимумами 488 нм, 544 нм, 586 нм и 620 нм, характерных для люминесценции Tb (III). Максимум наиболее интенсивной полосы люминесценции ионов тербия(III) расположен в зеленой области спектра (544 нм). В спектре поглощения композиции наблюдается широкая полоса при длинах волн <400 нм и набор узких полос поглощения ионов тербия (III) в видимой области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >400 нм достигает 90-92%.

В таблице 1 представлены примеры других заявляемых составов и характеристика их спектрально-люминесцентных свойств. Составы получены в соответствии с приведенной выше прописью.

Анализ примеров показывает, что светопреобразующие полимерные композиции образуются после введения в эфиры (мет)акриловых кислот (предпочтительнее метилметакрилат) трифтор- и/или трихлорацетатов цинка и меди (предпочтительнее трифторацетатов цинка и меди), а также тиоацетамида 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 тиоацетамида в растворе не должно превышать 1:1,5. Далее, проведение химической реакции между трифтор- и/или трихлорацетатами металлов и тиоацетамидом в растворе при температуре 70-90°С в течение 5-20 минут и далее введения в полимеризуемые смеси трифтор- и/или трихлорацетатов празеодима(III), неодима(III), европия(III), тербия(III), гольмия(III), эрбия(III), иттер-бия(III) или их смеси, одновременно или последовательно. И отверждения смесей полимеризацией эфиров (мет)акриловых кислот в блоке одним из известных способов до стеклообразного состояния. Светопропускание композиций при длинах волн >400 нм достигает 90-92% при их толщине до 5 мм. Способность композиций люминесцировать в интервале длин волн 400-550 нм с максимумом в синей области спектра связана с протеканием в среде эфиров (мет)акриловых кислот при нагревании химической реакции трифтор- и/или трихлорацетатов цинка и меди с тиоацетамидом с образованием легированного ионами меди сульфида цинка, находящегося после отверждения полимеризуемых смесей в стеклообразной полимерной матрице. Узкополосная люминесценция в видимой области спектра связана с ионами лантаноидов, вводимых в полимеризуемую смесь в составе трифтор- и/или

трихлорацетатов, находящихся после отверждения смесей в стеклообразной полимерной матрице. Поглощение композициями излучения в спектральной области <400 нм связано с легированным сульфидом цинка. Узкополосное поглощение в видимой области спектра связано с ионами лантаноидов.

Нагревание при температуре больше 90°С или меньше 70°С не приводит к желаемому результату. Композиции разрушаются или люминесцирующий продукт реакции не образуется. Нагревание растворов менее 5 мин 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. При введении в полимеризуемую смесь трифтор- и/или трихлорацетатов лантаноидов в концентрации больше 0,20 моль/л композиции разрушаются.

Таким образом, при использовании трифтор- и/или трихлорацетатов цинка, меди и тиоацетамида, а также трифтор- и/или трихлорацетатов празеодима(III), неодима(III), европия(III), тербия(III), гольмия(III), эрбия(III), иттербия(III) или их смеси в заявляемом концентрационном диапазоне и мольных отношениях для приготовления растворов, проведения синтеза в соответствии с приведенной прописью, образуются прозрачные в видимой области спектра светопреобразующие полимерные композиции. 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.

Таблица 1. Состав и спектральные свойства композиций

№	Состав композиции (исходные вещества; мольные соотношения в растворе)	Методика получения	Спектральные свойства		Примечание
			Область поглощение*	Люминесценция	
1	2	3	4	5	6
1	ПММА:Zn(Cu)S:Eu(III): Yb(III) [0,0291 г (0,010 моль/л) г $Zn(CF_3COO)_2$; 0,0029 г (0,0010 моль/л) $Cu(CF_3COO)_2$; 0,0075 г (0,010 моль/л) тиоацетамида; 0,246 г (0,050 моль/л) $Eu(CF_3COO)_3$; 0,051 г $Yb(CF_3COO)_3$; 10 мл ММА. Мольное соотношение Zn:Cu:TAA:Eu:Yb = 1:0,1:1:5:2].	Аналогично примеру 2	широкая полоса 300–450 нм и набор узких полос поглощения Eu(III) и Yb(III) в видимой области спектра	широкая полоса с максимумом в интервале длин волн 400 – 550 нм (Zn(Cu)S); набор узких полос с максимумами 592 нм, 615 нм и 698 нм (Eu(III))	Базовое светопропускание в области >400 нм достигает 90 - 92 %
2	ПММА:Zn(Cu)S:Tb:Er [0,0291 г (0,010 моль/л) г $Zn(CF_3COO)_2$; 0,0029 г (0,0010 моль/л) $Cu(CF_3COO)_2$; 0,0075 г (0,010 моль/л) тиоацетамида; 0,250 г (0,050 моль/л) $Tb(CF_3COO)_3$; 0,051 г (0,010 моль/л) $Er(CF_3COO)_3$; 10 мл ММА. Мольное соотношение Zn:Cu:TAA:Eu:Er = 1:0,1:1:5:1].	Аналогично примеру 2	широкая полоса 300–450 нм и набор узких полос поглощения Tb(III) и Er(III) в видимой области спектра	широкая полоса с максимумом в интервале длин волн 400 – 550 нм (Zn(Cu)S); набор узких полос с максимумами 488 нм, 543 нм, 586 нм и 620 нм (Tb(III))	Базовое светопропускание в области >400 нм достигает 90 - 92 %

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6
3	ПММА:Zn(Cu)S:Eu:Tb:Ho [0,0291 г (0,010 моль/л) г $Zn(CF_3COO)_2$; 0,0029 г (0,0010 моль/л) $Cu(CF_3COO)_2$; 0,0075 г (0,010 моль/л) тиоацетамида; 0,0492 г (0,010 моль/л) $Eu(CF_3COO)_3$; 0,0500 г (0,010 моль/л) $Tb(CF_3COO)_3$; 0,0504 г (0,010 моль/л) $Ho(CF_3COO)_3$; 10 мл ММА. Мольное соотношение Zn:Cu:TAA:Eu:Tb:Ho = 1:0,1:1:1:1:1].	Аналогично примеру 2	широкая полоса 300–450 нм и набор узких полос поглощения Eu(III), Tb(III) и Ho(III) в видимой области спектра	широкая полоса с максимумом в интервале длин волн 400 – 550 нм (Zn(Cu)S); набор узких полос с максимумами 488 нм, 543 нм, 586 нм, 592 нм, 616 нм, 620 нм, 698 нм (Eu(III) и Tb(III))	Базовое светопропускание в области >400 нм достигает 90 - 92 %
4	ПММА:Zn(Cu)S:Pr:Nd:Eu [0,0291 г (0,010 моль/л) г $Zn(CF_3COO)_2$; 0,0029 г $Cu(CF_3COO)_2$; 0,0075 г (0,010 моль/л) тиоацетамида; 0,0480 г (0,010 моль/л) $Pr(CF_3COO)_3$; 0,0484 г (0,010 моль/л) $Nd(CF_3COO)_3$; 0,0480 г (0,010 моль/л) $Pr(CF_3COO)_3$; 0,0492 г (0,010 моль/л) $Eu(CF_3COO)_3$; 10 мл ММА. Мольное соотношение Zn:Cu:TAA:Pr:Nd:Eu = 1:0,10:1:1:1:1]	Аналогично примеру 2	широкая полоса 300–450 нм и набор узких полос поглощения Pr(III), Nd(III) и Eu(III) в видимой области спектра	широкая полоса с максимумом в интервале длин волн 400 – 550 нм (Zn(Cu)S) и набор узких полос с максимумами 592 нм, 616 нм и 698 нм (Eu(III)) с характерными провалами в области больше 650 нм, соотв. поглощению Nd(III) и Pr(III)	Базовое светопропускание в области >400 нм достигает 90 - 92 %

Продолжение таблицы

5	ПММА:Zn(Cu)S:Eu(III) [0,00291 г (0,0010 моль/л) г $Zn(CF_3COO)_2$; 0,00029 г (0,00010 моль/л) $Cu(CF_3COO)_2$; 0,00075 г (0,0010 моль/л) тиоацетамида; 0,982 г (0,20 моль/л) $Eu(CF_3COO)_3$; 10 мл ММА. Мольное соотношение Zn:Cu:TAA:Eu = 1:0,1:1:200].	Аналогично примеру 2	широкая полоса 300–450 нм и набор узких полос поглощения ионов Eu(III) в видимой области спектра	широкая полоса с максимумом в интервале длин волн 400 – 550 нм (Zn(Cu)S); набор узких полос с максимумами 592 нм, 615 нм и 698 нм (Eu(III))	Базовое светопропускание в области >400 нм достигает 90 - 92 %

(57) Формула изобретения

Светопреобразующая полимерная композиция, полученная термической полимеризацией раствора метилметакрилата, содержащего трифторацетат цинка, трифторацетат меди, тиоацетамид (ТАА) и трифторацетат лантанида, выбранного из группы, включающей празеодим(III), неодим(III), европий(III), тербий(III), гольмий(III), эрбий(III), иттербий(III) или их смесь, при мольном соотношении трифторацетат Zn: ТАА, не превышающем 1:1,5, концентрации трифторацетата цинка, не превышающей 0,10 моль/л, концентрации ионов меди от 0,00010 до 0,010 моль/л и концентрации указанного лантанида, не превышающей 0,20 моль/л.