



(51) МПК
C09K 11/08 (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01)
C08K 3/30 (2006.01)
C09K 11/77 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007108564/04, 09.03.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 09.03.2007

(43) Дата публикации заявки: 20.09.2008

(45) Опубликовано: 27.12.2010 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: RU 2132856 C1, 10.07.1999. RU 2059999 C1,
 10.05.1996. СН 667463 А, 14.10.1988.

Адрес для переписки:

142290, Московская обл., г.Пушино,
 ул.Институтская, 3, ЗАО "ПОЛИСВЕТАН",
 ген.директору Р.Н.Храмову

(72) Автор(ы):

Воробьев Виктор Андреевич (RU),
 Власьянц Галина Рафаиловна (RU),
 Синельников Борис Михайлович (RU),
 Каргин Николай Иванович (RU),
 Храмов Роберт Николаевич (RU),
 Кособрюхов Анатолий Александрович (RU),
 Креславский Владимир Данилович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
 Научно-производственная фирма "СВЕТ"
 (RU),
 Закрытое акционерное общество
 "ПОЛИСВЕТАН" (RU)

(54) СВЕТОПРЕОБРАЗУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ И КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к светопреобразующему материалу, предназначенному для покрытия парников, теплиц, стен, в качестве материала солнцезащитных зонтов, устройств подсветки и освещения, защитной одежды и элементов такой одежды, суспензий, паст, кремов. Описывается светопреобразующий материал, включающий матрицу и, по меньшей мере, одно композитное соединение, трансформирующее УФ-излучение в излучение иного цвета, с размером частиц от 10 нм до 1000 нм, выбранное из группы ZnO:Zn и соединений редкоземельного элемента формулы: $Me_x^a A_y^b R_z^c$, где Me - металл, выбранный из группы, включающей иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, диспрозий, гольмий, эрбий, иттербий, алюминий, висмут, марганец,

кальций, стронций, барий, цинк или их смеси; А - металл, выбранный из группы, включающей церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, диспрозий, гольмий, эрбий, тербий, иттербий, титан, марганец; R - элемент, выбранный из группы, включающей кислород, серу, бор, титан, алюминий и/или их соединения друг с другом; а, b и с обозначают заряд соответственно иона Me, А или R, x - имеет значение ≥ 1 , $1,0 \geq y \geq 0,0001$, z - соответствует $ax+by=cz$. Описывается также композиция для получения указанного материала, содержащая, мас. %: указанное композитное соединение - 0,001-10,0; остальное - матрицеобразующий компонент. Изобретение позволяет увеличить интенсивность преобразования УФ-излучения в инфракрасную, красную, синюю и зеленую области спектра и соответственно увеличить урожайность растений. 2 н. и 25 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C09K 11/08 (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01)
C08K 3/30 (2006.01)
C09K 11/77 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007108564/04, 09.03.2007**

(24) Effective date for property rights:
09.03.2007

(43) Application published: **20.09.2008**

(45) Date of publication: **27.12.2010 Bull. 36**

Mail address:

**142290, Moskovskaja obl., g.Pushchino,
ul.Institutskaja, 3, ZAO "POLISVETAN",
gen.direktoru R.N.Khramovu**

(72) Inventor(s):

**Vorob'ev Viktor Andreevich (RU),
Vlas'jants Galina Rafailovna (RU),
Sinel'nikov Boris Mikhajlovich (RU),
Kargin Nikolaj Ivanovich (RU),
Khramov Robert Nikolaevich (RU),
Kosobryukhov Anatolij Aleksandrovich (RU),
Kreslavskij Vladimir Danilovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju
Nauchno-proizvodstvennaja firma "SVET" (RU),
Zakrytoe aktsionerное obshchestvo
"POLISVETAN" (RU)**

(54) LIGHT-CONVERTING MATERIAL AND COMPOSITION FOR PRODUCING SAID MATERIAL

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: described is light-converting material containing a matrix and at least one composite which converts UV radiation to radiation of a different colour, with particle size from 10 nm to 1000 nm, selected from a group ZnO:Zn and rare-earth element compounds of formula: $Me_x^a A_y^b R_z^c$, where Me denotes a metal, selected from a group comprising yttrium, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, samarium, europium, gadolinium, dysprosium, holmium, erbium, ytterbium, aluminium, bismuth, manganese, calcium, strontium, barium, zinc or mixture thereof; A denotes a metal selected from a group comprising cerium, praseodymium, neodymium, samarium, europium,

gadolinium, dysprosium, holmium, erbium, terbium, ytterbium, titanium, manganese; R is an element selected from a group comprising oxygen, sulphur, boron, titanium, aluminium and/or compounds thereof with each other; a, b and c denote the charge on the Me ion, A or R, respectively, $x \geq 1$, $1.0 \geq y \geq 0.0001$, z is defined by $ax + by = cz$. The invention also describes a composition for producing said material, containing the following in wt %: said composite - 0.001-10.0; matrix-forming component - the rest.

EFFECT: invention increases intensity of converting UV radiation to infrared radiation, blue to green spectrum region, and therefore increases plant yield.

27 cl, 25 ex

Изобретение предназначено для использования в сельском хозяйстве в качестве материала для покрытия парников, теплиц, стен, солнцезащитных зонтов, устройств подсветки и освещения, защитной одежды и элементов такой одежды, суспензий, паст, кремов. Материал содержит матрицу и, по меньшей мере, одно композитное соединение (неорганический люминофор) с размером частиц от 10 до 1000 нм, выбранное из группы ZnO:Zn и соединений редкоземельного элемента общей формулы: $Me_x^a A_y^b R_z^c$,

где Me - металл, выбранный из группы, включающей иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, диспрозий, гольмий, эрбий, иттербий, алюминий, висмут, марганец, кальций, стронций, барий, цинк;

A - металл, выбранный из группы, включающей церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, диспрозий, гольмий, эрбий, иттербий, титан, марганец;

R - элемент, выбранный из группы, включающей кислород, серу, алюминий и/или их соединения друг с другом;

a, b и c обозначают заряд соответственно иона Me, A или R,

x - имеет значение ≥ 1 ,

$1,0 \geq y \geq 0,0001$,

z - соответствует $ax+by=cz$.

Материал дополнительно содержит, по меньшей мере, одно координационное соединение металла E, выбранное из группы, включающей $[E(TTA)_3(Phen)]$, $[E(TTA)_3(TPhPO)_2]$, $(DPhG)H[E(TTA)_4]$, $(DPhG)H[E(HFAA)_4]$, $[E(HFAA)_3(Phen)]$, $[E(HFAA)_3(TPhPO)_2]$, $(DPhG)H[E_4(AA)_4]$, $[E(AA)_3(Phen)]$, $[E(BB)_3(Phen)]$, $[E(TFA)_3(Phen)]$, $(DPhG)H[E(TFA)_4]$, $[E(Capr)_3(Phen)]$, $[E_2(Ter)_3(Phen)_2]$, $[E(NO_3)_3(Phen)_2]$, где E - металл, выбранный из группы, включающей европий, самарий, тербий, гадолиний; H - ион водорода; TTA - теноилтрифторацетонато-анион, HFAA - гексафторацетилацетонато-анион, BB - бензоилбензоато-анион, AA - ацетилацетонато-анион, TFA - трифторацетато-анион, Capr - капронато-анион, Ter - терефталато-анион, Phen - 1,10-фенантролин, TPhPO - трифенилфосфиноксид, DPhG - дифенилгуанидин.

В качестве координационного соединения металла E материал может содержать продукт обработки азотнокислой соли европия (III), самария (III), тербия (III) или гадолиния (III) теноилтрифторацетоном, или гексафторацетилацетоном, или ацетилацетоном, или бензоилбензойной, или трифторуксусной, или капроновой, или терефталевой кислотой и 1,10-фенантролином, или трифенилфосфиноксидом, или дифенилгуанидином в водно-спиртовой среде при 80-90°C.

Композиция для получения материала содержит, мас. %:

композитное соединение (неорганический люминофор) с размером частиц от 10 до 1000 нм - 0,001-10,0;

координационное соединение редкоземельных металлов (европия, самария, тербия, гадолиния) - 0,01-10,0

остальное - матрицеобразующий компонент, например полимер или волокно, или вещество лакообразующее, кремообразующее или клееобразующее.

Изобретение позволяет увеличить интенсивность преобразования УФ-излучения в инфракрасную, красную, синюю и зеленую области спектра, что увеличивает урожайность растений, уменьшить расходные нормы люминесцентного материала при изготовлении композиции.

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к области композиционных материалов, конкретно - к светопреобразующим материалам, применяемым в сельском хозяйстве,

медицине, биотехнологии и легкой промышленности.

Предшествующий уровень техники.

Солнечная радиация поддерживает все живое на Земле. Однако благоприятное биологическое действие ультрафиолетовой радиации Солнца (УФА-320-400 нм, УФБ - 280-320 нм) не является однозначным фактом. Установлено, что УФБ радиация вредна для живых организмов, повреждает ДНК, белки и липиды. В последнее время слой озона в стратосфере утончается вследствие загрязнения атмосферы хлорофлюокарбонными соединениями, что ведет к увеличению УФ-радиации на поверхности Земли. Стоит задача получения светопреобразующих материалов, обладающих, в частности, свойством модифицировать ультрафиолетовое излучение солнца в более длинноволновое излучение, например инфракрасное, красное, зеленое, синее и сохраняющих это свойство в течение длительного времени.

Особенно острой эта проблема стала в связи с необходимостью защиты человека, животных и растений от ультрафиолетового излучения солнца, а также техногенного ультрафиолетового излучения (далее УФ-излучения), которое, как известно, вызывает ожоги кожи и стимулирует возникновение онкологических заболеваний.

Известно благотворное воздействие на биологические объекты красного излучения, которое увеличивает активность ферментов каталазы, супероксиддисмутазы и глутатионредуктазы (Y.A.Vladimirov et al. "Free Radical Biol. Med.", N5, 1988, p.281-286), что приводит к снижению количества активных форм кислорода, повреждающего клетку, а также усиливает синтез ДНК и белков (Т.И. Кара. "Photobiology of low-power laser therapy" in V.S.Letokhov et al. "Laser Science and Technology", Harwood Academic Publishers, Chur, Switzerland, 1989). Это способствует ускорению заживления ран, в том числе и восстановлению кожи от солнечного ожога.

Кроме того, красное излучение с длиной волны 600-630 нм наиболее эффективно поглощается хлорофиллом-б зеленого листа. При этом ускоряется фотосинтез, что выражается в ускоренном наращивании зеленой массы растений, повышении урожая тепличных культур и сокращении сроков созревания (Stoy V., Physiol. Plant., 1965, v.14, P.963-971; Inada K., Plant and cell physiol., 1976, v.17, p.355-365; GB 2158833, Минич И.Б. Влияние красного люминесцентного излучения на морфогенез и баланс эндогенных гормонов растений. Автореферат дисс. к.б.н., Томск. 2005).

Известны материалы, содержащие матрицу и активную добавку, поглощающую УФ-излучение (US 4081300; JP 53-136050; A3-158103, опубликован 08.07.91; FR 2419955), или обеспечивающую дозированное прохождение УФ-излучения (WO 94/1735). В качестве активной добавки материал содержит, например, сажу и фталоцианиновые красители (JP N 53-136050), бензофенон или бензотриазол (FR 2419955), п-трет-бутилфенилсалицилат или 2-гидрокси-4-метоксибензофенон (JP A3-158103), соединения салициловой, лимонной и щавелевой кислот в сочетании с красителями, например, голубым или фиолетовым (WO 94/1735). Матрица выполнена, например, в виде пленки из термопластичных полимеров (US 4081300, JP 53-136050, FR 2419955), или в виде текстильного полотна из натуральных или искусственных волокон (JP A3-158103), или в виде пластины из термопластичных полимеров (WO 94/1735), или в виде текстильного или нетканого полотна, или нити, или лака (WO 94/1735). Материалы, представляющие собой пленку, предназначены преимущественно для покрытия парников и теплиц (US 4081300, JP 53-136050, FR 2419955). Материал, представляющий собой текстильное полотно, предназначен для изготовления зонтов и тентов (JP A3-158103), материал, представляющий собой пластину, предназначен для изготовления покрытий зонтов, тентов и даже крыш (WO 94/1735).

Однако все эти материалы не обладают способностью трансформировать УФ-излучение в инфракрасное, красное, синее или зеленое излучение.

Известен светотрансформирующий материал (СН 667463, GB 2158833), содержащий матрицу и распределенное в ней, по меньшей мере, одно координационное соединение редкоземельных металлов (европия, самария, тербия, гадолиния) в качестве активной добавки, обеспечивающей преобразование ультрафиолетовой составляющей света в оранжево-красную часть спектра (580-750 нм). Матрица выполнена в виде пленки из термопластичного полимера. Композиция для получения этого материала содержит активной добавки 0,001-5,0 мас.% и матрицеобразующего компонента 95,0-99,99 мас.%. В качестве матрицеобразующего компонента композиция содержит, по меньшей мере, один полимер, выбранный из группы, включающей полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, поликарбонат, полистирол, полиметилметакрилат или их сополимер. Однако такой материал сохраняет свою светотрансформирующую активность в течение не более 60 дней, так как используемые для его получения соединения редкоземельных металлов относятся, как упомянуто, к координационным соединениям, которые под действием света быстро разлагаются.

Известен светотрансформирующий материал (RU 2059999), содержащий матрицу и активную добавку, в качестве которой в ней распределено по меньшей мере одно композитное соединение общей формулы $[(La_{1-x}Eu_x)O]_m(Lig)_n$, где Lig - F, Cl, Br, O, S, Se, также обеспечивающей преобразование ультрафиолетовой составляющей света в оранжево-красную часть спектра (580-750 нм). Этот материал выполнен в виде пленки из термопластичного полимера. Композиция для его получения содержит активной добавки 0,05-1,0 мас.% и матрицеобразующего компонента 99,0-99,95 мас.%. В качестве матрицеобразующего компонента композиция содержит, по меньшей мере, один полимер, выбранный из группы, включающей полиэтилен, сополимер этилена с винилацетатом (EVA) или полиэтилентерефталат.

Такой материал также преобразует ультрафиолетовую составляющую спектра источника света в красное излучение, однако, такое покрытие сохраняет это свойство только в течение 300 дней, так как все оксогалогениды и особенно оксоселениды редкоземельных элементов на воздухе и, особенно в присутствии влаги разрушаются.

Наиболее близким к патентуемому является светотрансформирующий материал и композиция для его получения (RU 2132856), выбранный за прототип, который содержит матрицу, апатит и, по меньшей мере, одно композитное соединение европия общей формулы $Me_x^m Eu_y^3 R_z^n$ при $m x + 3 y = n z$, $Me^m_x = Me^{m'}_{x'} + Me^{m''}_{x''} + \dots$, $R^n_z = R^{n'}_{z'} + R^{n''}_{z''} + \dots$, $m x = m' x' + m'' x'' + \dots$, $n z = n' z' + x \geq 1, 0 \geq y \geq 0, 01$, где Me - иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, диспрозий, гольмий, эрбий, иттербий, алюминий, висмут, олово, титан, марганец, кальций, барий, цинк, кадмий, натрий, калий, рубидий, цезий;

R - кислород, сера, фтор, хлор, бром, фосфор, бор, ванадий, молибден, вольфрам, германий или их соединения друг с другом; m и n обозначают заряд соответственно иона Me или R. Композиция для получения материала содержит, мас. %: апатит 0,01-10,0; композитное соединение 0,01-10,0; остальное - матрицеобразующий компонент, например полимер или волокно, или композиция для получения стекла, или вещество лакообразующее или клеобразующее. Такой материал также преобразует ультрафиолетовую составляющую спектра источника света в красное излучение, однако, в состав этого материала для повышения устойчивости активной добавки к действию света, воздуха и влаги введен не люминесцирующий материал - апатит. Размер частиц светопреобразующего материала, полученного в соответствии с

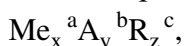
данном техническом решении, не может быть менее 5 мкм. Это приводит к понижению коэффициента светопреобразования и необходимости введения большой концентрации люминофора в материал, вследствие чего даже при минимальной концентрации (0,01 мас.%) надбавка к цене светопреобразующего материала, обусловленная люминофором, составляет 20-30%.

Раскрытие изобретения

Основная техническая задача, на решение которой направлено предлагаемое изобретение, состоит в увеличении коэффициента преобразования УФ-составляющей солнечного света в 5-6 раз при сохранении концентрации 0.01 мас.% за счет применения люминофора с субмикронным размером частиц. Следствием настоящего технического решения является возможное уменьшение ценовой надбавки светопреобразующего материала, обусловленной люминофором, с 20-30% до 7-5% вследствие возможного уменьшения концентрации люминофора в составе светопреобразующего материала в 10 раз.

Другая техническая задача, решаемая настоящим изобретением, состоит в расширении арсенала материалов, пригодных для изготовления изделий, обладающих светопреобразующими свойствами, за счет расширения классов применяемых люминесцентных материалов.

Поставленные задачи решаются тем, что предложен светопреобразующий материал, включающий матрицу и активную добавку (неорганический люминофор) с субмикронными размерами частиц, преобразующую УФ-излучение в оранжево-красное, который согласно изобретению в качестве активной добавки содержит соединение с размером частиц от 10 до 1000 нм, выбранное из группы $ZnO:Zn$ и соединений редкоземельного элемента общей формулы:



где Me - по меньшей мере один металл, выбранный из группы, включающей иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, диспрозий, гольмий, эрбий, иттербий, алюминий, висмут, марганец, кальций, стронций, барий, цинк или их смеси;

A - по меньшей мере один металл, выбранный из группы, включающей церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, диспрозий, гольмий, эрбий, тербий, иттербий, титан, марганец;

R - элемент, выбранный из группы, включающей кислород, серу, бор, титан, алюминий и/или их соединения друг с другом;

a, b и c обозначают заряд соответственно иона Me, A или R,

x - имеет значение ≥ 1 ,

$1,0 \geq y \geq 0,0001$,

z - соответствует $ax+by=cz$.

При этом активная добавка может быть распределена внутри или на поверхности матрицы.

Материал содержит активную добавку (люминофор) в количестве, по меньшей мере, 0,001 мас.% от веса материала.

Материал дополнительно содержит, по меньшей мере, одно координационное соединение металла E, выбранное из группы, включающей $[E(TTA)_3(Phen)]$, $[E(TTA)_3(TPhPO)_2]$, $(DPhG)H[E(TTA)_4]$, $(DPhG)H[E(HFAA)_4]$, $[E(HFAA)_3(Phen)]$, $[E(HFAA)_3(TPhPO)_2]$, $(DPhG)H[E_4(AA)_4]$, $[E(AA)_3(Phen)]$, $[E(BB)_3(Phen)]$, $[E(TFA)_3(Phen)]$, $(DPhG)H[E(TFA)_4]$, $[E(Capr)_3(Phen)]$, $[E_2(Ter)_3(Phen)_2]$, $[E(NO_3)_3(Phen)_2]$, где E - металл, выбранный из группы, включающей европий, самарий, тербий, гадолиний; H - ион

водорода; ТТА - теноилтрифторацетонато-анион, НФАА - гексафторацетилацетонато-анион, ВВ - бензоилбензоато-анион, АА - ацетилацетонато-анион, ТФА - трифторацетато-анион, Сарр - капронато-анион, Тер - терефталато-анион, Phen - 1,10-фенантролин, ТРfPO - трифенилфосфиноксид, DPhG - дифенилгуанидин.

В качестве координационного соединения металла Е материал может содержать продукт обработки азотнокислой соли европия (III), самария (III), тербия (III) или гадолиния (III) теноилтрифторацетоном, или гексафторацетилацетоном, или ацетилацетоном, или бензоилбензойной, или трифторуксусной, или капроновой, или терефталевой кислотой и 1,10-фенантролином, или трифенилфосфиноксидом, или дифенилгуанидином в водно-спиртовой среде при 80-90°C

Материал содержит координационное соединение в количестве, по меньшей мере, 0,001 мас.% от веса материала.

Матрица выполнена светопрозрачной.

В качестве активной добавки (люминофора) материал содержит, по крайней мере, одно композитное соединение:

$(Y_{1-y}Eu_y)_2O_2S$, $(Y_{1-y}Eu_y)BO_3$; $(Y_{1-y'-y''}Ce_yEu_{y''})_3Al_5O_{12}$, $(Sr_xCa_{x''-y}Pr_y)TiO_3$, $(Sr_{1-y'-y''}Ca_yEu_{y''})S$, $ZnO:Zn$, $(La_{1-y'-y''}Er_yYb_{y''})_2O_2S$, $(In_{1-y}Eu_y)BO_3$, $(Y_{1-y}Tb_y)BO_3$, $(Gd_{1-y}Tb_y)_2O_2S$, $(Ba_xCa_{x''-y}Ce_y)S$, $(Sr_xCa_{x''}Eu_yDy_{y''})Al_2O_4$, $(Y_{1-y'-y''}Eu_yMg_{y''}Ti_{y''''})_2O_2S$, $(DPhG)H[Eu(ТТА)_4]$, $[Eu(NO_3)_3(Phen)_2]$.

или смеси этих соединений;

или смесь этих соединений в любых сочетаниях и соотношениях.

Материал может содержать матрицу, выполненную в виде пленки, или пластины, или полотна текстильного или нетканого, или волокна.

Матрица может быть выполнена из термопластичных полимеров.

Матрица может быть выполнена из растворимых полимеров.

Матрица может быть выполнена из полиэфира, выбранного из группы, включающей, например, полиметилметакрилат, полибутилметакрилат, поликарбонат, полиэтилентерефталат и их производные, или полиолефина, выбранного из группы, включающей, например, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиэтилен и их производные, или полиамида, или его производных; или сополимера этих полимеров, или смеси этих полимеров.

Матрица может быть выполнена из волокон натуральных, например, хлопка, шелка, шерсти, пеньки, их смеси, или искусственных, например, вискозного, ацетатного, капрона, нейлона, полиамида, полиэфира, их сополимера, их смеси, или смесевых, или смеси натуральных и искусственных волокон.

Матрица может быть выполнена из силикатного или модифицированного силикатного стекла.

Матрица может быть выполнена из органического стекла.

Материал может дополнительно включать лак или клей.

В качестве лака или клея материал может содержать, например, смолу кремнийорганическую, или полиэфирную, или полиэпоксидную, или эпоксидную или их смесь.

Матрица может представлять фармацевтическую и косметическую композицию для защиты кожи от повреждений, вызванных солнечными излучениями.

Для пояснения сущности заявленного изобретения рассмотрим общую формулу композитных соединений с размером частиц от 10 до 1000 нм, выбранных из группы $ZnO:Zn$ и соединений редкоземельного элемента общей формулы: $Me_x^aA_y^bR_z^c$, где Me - металл, выбранный из группы, включающей иттрий, лантан, церий,

празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, диспрозий, гольмий, эрбий, иттербий, алюминий, висмут, марганец, кальций, стронций, барий, цинк;

A - металл, выбранный из группы, включающей церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, диспрозий, гольмий, эрбий, иттербий, титан, марганец;

R - элемент, выбранный из группы, включающей кислород, сера, алюминий и/или их соединения друг с другом;

a, b и c обозначают заряд соответственно иона Me, A или R,

x - имеет значение ≥ 1 ,

$1,0 \geq y \geq 0,0001$,

z - соответствует $ax+by=cz$.

Эта формула отражает состав композитного люминесцентного соединения, включающего ион основания люминесцентного соединения - Me, люминесцирующий центр - ион активатора A, а также анионную часть соединения R, являющуюся в некоторых соединениях, таких как вольфраматы, ванадаты, ниобаты центрами излучения.

Наибольшей активностью положительного воздействия на биологические объекты обладает красная и инфракрасная области спектра (Минин И.Б. Влияние красного люминесцентного излучения на морфогенез и баланс эндогенных гормонов растений // Автореферат дисс. к.б.н., Томск. 2005). Поэтому состав активаторов представлен теми элементами или комплексами элементов, которые во многих химических соединениях обеспечивают возможность генерации под действием ультрафиолетового излучения Солнца инфракрасного и красного света (Shigeo Shionoya, William M. Yen - Phosphor Handbook // CRC Press, 1998). Пределы изменения содержания активатора (y) определяются составом основания люминофора и могут иметь значения от 0 (для самоактивированных люминофоров, например ZnO) до 0.15 (для активированных люминофоров).

Анионная часть композитных люминесцентных соединений в представленной формуле объединена величиной R_z , в которую могут войти анионы различного состава и в разных соотношениях $R_z \cdot c' + R_z \cdot c'' + \dots$, при $z=z'+z''+\dots$,

К примеру, состав известного светопреобразующего материала - люминофора оксисульфида иттрия, активированного европием, отражается формулой $(Y_x Eu_y)_2 O_2 S$,

где Me - Y_x^{3+} , A - Eu_y^{3+} , $R=O_2^{2-}+S^{2-}$;

$cz=2 \times 2 + 1 \times 2 = 6$;

при $x=1,92$, $ax=3 \times 1,92=5,76$

при $y=0,08$, $by=3 \times 0,08=0,24$, отсюда $ax+by=5,76+0,24$

и, таким образом, $ax+by=cz$.

Таким образом, предложенная формула композитных люминесцирующих соединений оказывается наиболее емкой для описания состава композитных люминофоров из числа выбранных нами для достижения технического результата.

Как было экспериментально установлено, применение наноразмерных или субмикронных люминофоров при производстве светопреобразующих материалов на основе полимерных соединений способствует более равномерному распределению люминофоров в массе полимерного материала, повышению их механической прочности, увеличению срока эксплуатации и увеличению коэффициента преобразования в 5-6 раз. Субмикронные люминофоры обладают большим коэффициентом поглощения ультрафиолетового света вследствие развитой поверхности, что позволяет отказаться от дополнительного введения УФ-адсорберов и органических координационных соединений редкоземельных элементов в состав

5 светопреобразующих материалов. Это в сочетании с увеличенным коэффициентом преобразования УФ-излучения позволяет снизить цену светопреобразующих материалов на 15-20%. Используемые при этом субмикронные люминесцентные материалы, получаемые методом твердофазного высокотемпературного синтеза, термически весьма устойчивы, что делает пригодными для введения в состав высокоплавких органических полимеров, к примеру - в поликарбонат.

10 Только совокупность указанных отличительных признаков обеспечивает решение поставленной технической задачи, а именно обеспечивает увеличение коэффициента фотопреобразования светопреобразующих материалов. Это позволяет получить дополнительные эффекты, такие как увеличение прочности и срока службы, уменьшение стоимости материалов и расширение номенклатуры используемых светосоставов.

15 Необходимо отметить, что выбор матрицеобразующего компонента для получения предлагаемого материала определяется назначением изделия, выполненного из этого материала. Так, если материал предназначен для покрытия теплиц и парников, то естественно, что матрица должна быть выполнена светопрозрачной в виде пленки, при этом в качестве матрицеобразующего компонента можно использовать практически любой известный термопластичный или растворимый пленкообразующий полимер, например полиэтилен, поликарбонат, полиметилметакрилат, полибутилметакрилат, полиэтилентерефталат, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиамид.

25 Композиция для получения силикатного (или иного) стекла в качестве матрицеобразующего компонента может быть использована в том случае, если предлагаемый материал предназначен, например, для остекления окон жилых и офисных помещений, а также теплиц и помещений для животных или для изготовления, например, стекол очков, автомобилей, солнцезащитных козырьков и тентов.

30 Натуральные и/или искусственные волокна в качестве матрицеобразующего компонента могут быть использованы для получения светотрансформирующих текстильных полотен, необходимых, например, для изготовления светозащитных зонтов и тентов, а также для пошива светозащитной одежды. Из искусственных и, в частности синтетических, волокон можно получать светотрансформирующее нетканое полотно, используемое, например, в сельском хозяйстве в качестве так называемого укрывного материала.

40 Следует также отметить, что субмикронные светопреобразующие материалы могут также применяться при изготовлении солнцезащитных кремов, мазей, гелей, эмульсии, пены, что является новой областью применения.

Лучшие варианты осуществления изобретения

45 Для получения предлагаемого материала берут, по крайней мере, одно светопреобразующее композитное соединение (люминофор) с субмикронным размером частиц, по крайней мере, одно координационное соединение и подходящий для целей применения (дальнейшего использования) материала матрицеобразующий компонент.

50 Методы синтеза люминесцентных материалов с субмикронными размерами частиц достаточно подробно описаны в литературе (1. L.E.Shea, J.Mc.Kittrick, O.A.Lopez, E.Sluzky. Advantages of self-propagating combustion reactions for synthesis of oxide phosphors. // Journal of SID, 5/2. - 1997 - 117-125; 2. L.E.Shea, J.Mc.Kittrik, O.A.Lopez. Synthesis of red-emitting small particle size luminescent oxides.// J.Am.Ceram. Soc. - 1996. - v.79, №12 - p.3257;

3. Zhang Wei-ping, Yin Min Manufacturing and properties nano-particles of luminescent materials activated by RE elements // Chin. J. Luminescence. - 2000. - 21, №4. - p.314-319; 4. Воробьев В.А., Морозов Е.Г., Витюк В.Я. Применение метода горения для синтеза люминофора Y_2O_3 -Eu с субмикронным размером частиц. Сб. тр. ЗАО НПФ "Люминофор", Вып.43, Ставрополь, 1999, С.78-88).

Известны также способы получения координационных соединений европия, самария, тербия и гадолиния, описанные в работе L.R.Melby, N.J.Rose, E.Abramson, J.C.Carls. "Synthesis and Fluorescence of some Trivalent Lanthanide Complexes".

J.Amer.Chem.Soc, 1964, v. 86, N 23, p.5117.

Получение конкретных композитных соединений-люминофоров иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

Оксиды иттрия и европия, мочевины, тиокарбамид в мольном соотношении 1:0,04:8:0,5 растворяют в азотной кислоте. Далее раствор заливают в кварцевый тигель и нагревают до температуры 500-800°C (реакция горения). Люминесцентный материал, полученный по реакции горения (полупродукт), смешивают с сульфидирующей смесью состава: сера 25%, калий углекислый 20%, к массе полупродукта. Шихту помещают в тигель из стеклоуглерода, который в свою очередь помещают в кювету из огнеупорного материала. Тигель накрывают крышкой, в кювету засыпают уголь БАУ. Затем кювету накрывают крышкой, помещают в печь и прокаливают при температуре 1100-1250°C в течение двух-трех часов. Охлажденный люминофор отмывают водой и минеральной кислотой. Поверхность люминофора модифицируют силикатом цинка. Состав люминесцентного материала соответствует формуле $(Y_{0,96}Eu_{0,04})_2O_2S$. Средний размер частиц люминофора - 0,5 мкм. Яркость свечения (при $\lambda_{в\ 0,36} = 313$ нм) составляет 104% относительно яркости свечения крупнокристаллического аналога. Полученный люминесцентный материал вводят в матрицеобразующий материал - полиэтилен высокого давления в концентрации 0,01 вес.%. Коэффициент фотопреобразования УФ-излучения полученной таким способом пленки для теплиц в пять раз выше в сравнении с аналогом - пленкой, полученной с применением крупнозернистого люминофора.

Пример 2.

Оксиды иттрия и европия, мочевины, тиокарбамид в мольном соотношении 1:0,04:8:0,5 растворяют в азотной кислоте. Далее раствор заливают в кварцевый тигель и нагревают до температуры 500-800°C (реакция горения). Люминесцентный материал, полученный по реакции горения (полупродукт), смешивают с сульфидирующей смесью состава: сера 25%, калий углекислый 20%, к массе полупродукта. Шихту помещают в тигель из стеклоуглерода, который в свою очередь помещают в кювету из огнеупорного материала. Тигель накрывают крышкой, в кювету засыпают уголь БАУ. Затем кювету накрывают крышкой, помещают в печь и прокаливают при температуре 1100-1250°C в течение двух-трех часов. Охлажденный люминофор отмывают водой и минеральной кислотой. Поверхность люминофора модифицируют силикатом цинка. Состав люминесцентного материала соответствует формуле $(Y_{0,96}Eu_{0,04})_2O_2S$. Средний размер частиц люминофора - 0,1 мкм. Яркость свечения (при $\lambda_{в\ 0,36} = 313$ нм) составляет 104% относительно яркости свечения крупнокристаллического аналога. Полученный люминесцентный материал вводят в матрицеобразующий материал - полиэтилен высокого давления в концентрации 0,001 вес.%. Коэффициент фотопреобразования УФ-излучения полученной таким способом пленки для теплиц в 3 раза выше в сравнении с аналогом - пленкой, полученной с

применением крупнозернистого люминофора. Расход люминофора в десять раз ниже, чем при использовании крупнозернистого аналога.

Пример 3.

Оксиды иттрия и европия, мочевины в мольном соотношении 1:0,08:8,0 растворяют в азотной кислоте. Далее раствор заливают в кварцевый тигель и нагревают до температуры 500-800°C (реакция горения). Люминесцентный материал - оксид иттрия европия, полученный по реакции горения (полупродукт), смешивают с борной кислотой в мольном соотношении 1: 1,1. Полученную шихту помещают в кварцевый тигель и прокалывают в камерной печи при 125°C в течение 1,5 часов. Охлажденный люминофор отмывают водой и поверхность модифицируют силикатом магния. Состав люминесцентного материала соответствует формуле $(Y_{0,92}Eu_{0,08})VO_3$. Средний размер частиц люминофора - 0,3 мкм. Яркость свечения (при $\lambda_{в\ 036}=254$ нм) составляет 100% относительно яркости свечения крупнокристаллического аналога. Полученный люминесцентный материал вводят в матрицеобразующий материал - полиэтилен высокого давления в концентрации 0,001 вес.%. Коэффициент фотопреобразования УФ-излучения полученной таким способом пленки для теплиц в 6 раз выше в сравнении с аналогом - пленкой, полученной с применением крупнозернистого люминофора.

Расход люминофора в десять раз ниже, чем при использовании крупнозернистого аналога.

Пример 4.

Оксиды иттрия и европия, мочевины в мольном соотношении 1:0,08:8,0 растворяют в азотной кислоте. Далее раствор заливают в кварцевый тигель и нагревают до температуры 500-800°C (реакция горения). Люминесцентный материал - оксид иттрия европия, полученный по реакции горения (полупродукт), смешивают с борной кислотой в мольном соотношении 1:1,1. Полученную шихту помещают в кварцевый тигель и прокалывают в камерной печи при 125°C в течение 1,5 часов. Охлажденный люминофор отмывают водой и поверхность модифицируют силикатом магния. Состав люминесцентного материала соответствует формуле $(Y_{0,92}Eu_{0,08})VO_3$. Средний размер частиц люминофора - 0,8 мкм. Яркость свечения (при $\lambda_{в\ 036}=254$ нм) составляет 100% относительно яркости свечения крупнокристаллического аналога. Полученный люминесцентный материал вводят в матрицеобразующий материал - полиэтилен высокого давления в концентрации 0,01 вес.%. Коэффициент фотопреобразования УФ-излучения полученной таким способом пленки для теплиц в 4,0 раза выше в сравнении с аналогом - пленкой, полученной с применением крупнозернистого люминофора. Расход люминофора соответствует расходу при использовании крупнозернистого аналога.

Пример 5.

Оксиды иттрия, алюминия, церия и европия, мочевины в мольном соотношении 2,9: 5,1:0,003:0,097:10,0 растворяют в азотной кислоте. Далее раствор заливают в кварцевый тигель и нагревают до температуры 500-800°C (реакция горения). Люминесцентный материал - алюмоиттриевый гранат, активированный церием и европием, полученный по реакции горения (полупродукт), помещают в тигель из оксида алюминия и прокалывают в камерной печи при 155°C в течение 15 часов. Охлажденный люминофор отмывают водой и поверхность модифицируют силикатом иттрия. Состав люминесцентного материала соответствует формуле $(Y_{0,9}Ce_{0,001}Eu_{0,033})_3Al_5O_{12}$. Средний размер частиц люминофора - 0,8 мкм. Яркость свечения (при $\lambda_{в\ 036}=454$ нм) составляет 96% относительно яркости свечения

крупнокристаллического аналога. Полученный люминесцентный материал вводят в матрицеобразующий материал - пористый карбонат в концентрации 0,01 вес.%. Коэффициент фотопреобразования УФ-излучения полученного таким способом покрытия для теплиц в 6,0 раза выше в сравнении с аналогом - покрытия, полученного с применением крупнозернистого люминофора. Расход люминофора соответствует расходу при использовании крупнозернистого аналога.

Пример 6.

Растворы хлоридов титана, стронция, кальция и празеодима смешивают с гидроксидом аммония в мольном отношении 1,05:0,498:0,05:0,002:2,5. Выпавший осадок промывают водой до pH 7,0-8,0, высушивают и помещают в тигель из карбида кремния, затем прокаливают в камерной печи при температуре 1300°C. После охлаждения люминофор отмывают водой и на поверхность наносят модифицирующее покрытие - силикат магния. Состав люминесцентного материала соответствует формуле $(\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,498}\text{Pr}_{0,002})\text{TiO}_3$. Средний размер частиц люминофора - 0,5 мкм. Яркость свечения (при $\lambda_{\text{в}036}=365$ нм) составляет 96% относительно яркости свечения крупнокристаллического аналога. Полученный люминесцентный материал вводят в матрицеобразующий материал - пористый карбонат в концентрации 0,01 вес.%. Коэффициент фотопреобразования УФ-излучения полученного таким способом покрытия для теплиц в 5,0 раза выше в сравнении с аналогом - покрытия, полученного с применением крупнозернистого люминофора. Расход люминофора соответствует расходу при использовании крупнозернистого аналога.

Пример 7.

Растворы нитратов кальция, стронция, европия и тиокарбамида в мольном соотношении 0,49:0,49:0,02:2,0 смешивают в кварцевом тигле и нагревают до 450°C. В результате реакции получают сульфиды кальция, стронция, европия. Полученный полупродукт прокаливают в трубчатой печи в атмосфере сероводорода при 900°C. После охлаждения люминофор отмывают этанолом и на поверхность наносят модифицирующее покрытие - силикат магния. Состав люминесцентного материала соответствует формуле $(\text{Sr}_{0,49}\text{Ca}_{0,49}\text{Eu}_{0,02})\text{S}$. Средний размер частиц люминофора - 0,6 мкм. Яркость свечения (при $\lambda_{\text{в}036}=365$ нм) составляет 99% относительно яркости свечения крупнокристаллического аналога. Полученный люминесцентный материал вводят в матрицеобразующий материал - полиэтилен высокого давления в концентрации 0,01 вес.%. Коэффициент фотопреобразования УФ-излучения полученного таким способом покрытия для теплиц в 7,0 раза выше в сравнении с аналогом - покрытия, полученного с применением крупнозернистого люминофора. Расход люминофора соответствует расходу при использовании крупнозернистого аналога.

Пример 8.

Растворы нитрата цинка и карбамида в мольном соотношении 1,0:1,5 смешивают в кварцевом тигле и нагревают до 950°C в камерной печи при ограниченном доступе воздуха в течение 2 часов. После охлаждения люминофор отмывают водой и на поверхность наносят модифицирующее покрытие - диоксид кремния. Состав люминесцентного материала соответствует формуле $\text{ZnO}:\text{Zn}$. Средний размер частиц люминофора - 0,2 мкм. Яркость свечения (при $\lambda_{\text{в}036}=365$ нм) составляет 96% относительно яркости свечения крупнокристаллического аналога. Полученный люминесцентный материал вводят в матрицеобразующий материал - пористый карбонат в концентрации 0,001 вес.%. Коэффициент фотопреобразования УФ-излучения полученного таким способом покрытия для теплиц в 2,0 раза выше в

сравнении с аналогом - покрытия, полученного с применением крупнозернистого люминофора. Расход люминофора в десять раз меньше, чем при использовании крупнозернистого аналога.

Пример 9.

5 Растворы нитратов лантана, эрбия, иттербия и карбамида в мольном соотношении 0,7:0,12:0,18:2,0 смешивают в кварцевом тигле и нагревают до 650°C. Оксиды редкоземельных элементов со средним размером частиц 0,7 мкм, полученные по реакции горения (полупродукт), смешивают с сульфидирующей смесью состава: 10 сера 25%, калий углекислый 20%, к массе полупродукта. Шихту помещают в тигель из стеклоуглерода, который в свою очередь помещают в кювету из огнеупорного материала. Тигель накрывают крышкой, в кювету засыпают уголь БАУ. Затем кювету накрывают крышкой, помещают в печь и прокаливают при температуре 1100-1250°C в течение двух-трех часов. Охлажденный люминофор отмывают водой и минеральной 15 кислотой. Поверхность люминофора модифицируют силикатом цинка. Состав люминесцентного материала соответствует формуле $(La_{0,7}Er_{0,12}Yb_{0,18})_2O_2S$. Средний размер частиц люминофора - 0,1 мкм. Яркость свечения (при $\lambda_{в036}=860$ нм) составляет 94% относительно яркости свечения крупнокристаллического аналога. 20 Полученный люминесцентный материал вводят в матрицеобразующий материал - полиэтилен высокого давления в концентрации 0,01 вес.%. Коэффициент фотопреобразования УФ-излучения полученной таким способом пленки для теплиц в пять раз выше в сравнении с аналогом - пленкой, полученной с применением крупнозернистого люминофора.

Пример 10.

Оксиды индия и европия, мочевины в мольном соотношении 1:0,08:8,0 растворяют в азотной кислоте. Далее раствор заливают в кварцевый тигель и нагревают до температуры 500-800°C (реакция горения). Люминесцентный материал - оксид иттрия 30 европия, полученный по реакции горения (полупродукт), смешивают с борной кислотой в мольном соотношении 1:1,1. Полученную шихту помещают в кварцевый тигель и прокаливают в камерной печи при 1250°C в течение 1,5 часов. Охлажденный люминофор отмывают водой и поверхность модифицируют силикатом магния. Состав люминесцентного материала соответствует формуле $(In_{0,92}Eu_{0,08})VO_3$. Средний 35 размер частиц люминофора - 0,5 мкм. Яркость свечения (при $\lambda_{в036}=254$ нм) составляет 100% относительно яркости свечения крупнокристаллического аналога. Полученный люминесцентный материал вводят в матрицеобразующий материал - полиэтилен высокого давления в концентрации 0,01 вес.%. Коэффициент 40 фотопреобразования УФ-излучения полученной таким способом пленки для теплиц в 4,0 раза выше в сравнении с аналогом - пленкой, полученной с применением крупнозернистого люминофора. Расход люминофора соответствует расходу при использовании крупнозернистого аналога.

Пример 11.

45 Оксиды иттрия и тербия, мочевины в мольном соотношении 1:0,08:8,0 растворяют в азотной кислоте. Далее раствор заливают в кварцевый тигель и нагревают до температуры 500-800°C (реакция горения). Люминесцентный материал - оксид иттрия европия, полученный по реакции горения (полупродукт), смешивают с борной 50 кислотой в мольном соотношении 1:1,1. Полученную шихту помещают в кварцевый тигель и прокаливают в камерной печи при 1250°C в течение 1,5 часов. Охлажденный люминофор отмывают водой и поверхность модифицируют силикатом магния. Состав люминесцентного материала соответствует формуле $(Y_{0,92}Tb_{0,08})VO_3$. Средний размер

частиц люминофора - 0,5 мкм. Яркость свечения (при $\lambda_{\text{в}036}=254$ нм) составляет 100% относительно яркости свечения крупнокристаллического аналога. Полученный люминесцентный материал вводят в матрицеобразующий материал - полиэтилен высокого давления в концентрации 0,01 вес.%. Коэффициент фотообразования УФ-излучения полученной таким способом пленки для теплиц в 4,0 раза выше в сравнении с аналогом - пленкой, полученной с применением крупнозернистого люминофора. Расход люминофора соответствует расходу при использовании крупнозернистого аналога.

Пример 12.

Оксиды гадолиния и тербия, мочевины, тиокарбамид в мольном соотношении 1:0,04:8:0,5 растворяют в азотной кислоте. Далее раствор заливают в кварцевый тигель и нагревают до температуры 500-800°C (реакция горения). Люминесцентный материал, полученный по реакции горения (полупродукт), смешивают с сульфидирующей смесью состава: сера 25%, калий углекислый 20%, к массе полупродукта. Шихту помещают в тигель из стеклоуглерода, который в свою очередь помещают в кювету из огнеупорного материала. Тигель накрывают крышкой, в кювету засыпают уголь БАУ. Затем кювету накрывают крышкой, помещают в печь и прокаливают при температуре 1100-1250°C в течение двух-трех часов. Охлажденный люминофор отмывают водой и минеральной кислотой. Поверхность люминофора модифицируют силикатом цинка. Состав люминесцентного материала соответствует формуле $(\text{Gd}_{0,96}\text{Tb}_{0,04})_2\text{O}_2\text{S}$. Средний размер частиц люминофора - 0,8 мкм. Яркость свечения (при $\lambda_{\text{в}036}=313$ нм) составляет 104% относительно яркости свечения крупнокристаллического аналога. Полученный люминесцентный материал вводят в матрицеобразующий материал - полиэтилен высокого давления в концентрации 0,001 вес.%. Коэффициент фотообразования УФ-излучения полученной таким способом пленки для теплиц в 1,03 раза выше в сравнении с аналогом - пленкой, полученной с применением крупнозернистого люминофора. Расход люминофора в десять раз ниже, чем при использовании крупнозернистого аналога.

Пример 13.

Растворы нитратов бария, стронция, церия и тиокарбамида в мольном соотношении 0,49:0,49:0,02:2,0 смешивают в кварцевом тигле и нагревают до 450°C. В результате реакции получают сульфиды кальция, стронция, европия. Полученный полупродукт прокаливают в трубчатой печи в атмосфере сероводорода при 900°C. После охлаждения люминофор отмывают этанолом и на поверхность наносят модифицирующее покрытие - силикат магния. Состав люминесцентного материала соответствует формуле $(\text{Ba}_{0,49}\text{Ca}_{0,49}\text{Ce}_{0,02})\text{S}$. Средний размер частиц люминофора - 0,6 мкм. Яркость свечения (при $\lambda_{\text{в}036}=365$ нм) составляет 99% относительно яркости свечения крупнокристаллического аналога. Полученный люминесцентный материал вводят в матрицеобразующий материал - полиэтилен высокого давления в концентрации 0,01 вес.%. Коэффициент фотообразования УФ-излучения полученного таким способом покрытия для теплиц в 7,0 раза выше в сравнении с аналогом - покрытием, полученного с применением крупнозернистого люминофора. Расход люминофора соответствует расходу при использовании крупнозернистого аналога.

Пример 14

Смешивают растворы нитратов иттрия, европия и карбамида в мольном соотношении 0,92:0,08:1,05 в кварцевом тигле и нагревают до 350°C. В результате реакции получают оксиды иттрия и европия с размером частиц 0,4 мкм. Полученную

смесь нагревают до 1250°C и выдерживают при этой температуре в течение 6 часов. После охлаждения люминофор отмывают этанолом и на поверхность наносят модифицирующее покрытие - силикат магния. Состав люминесцентного материала соответствует формуле $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_2O_3$. Средний размер частиц люминофора - 0,4 мкм. Яркость свечения (при $\lambda_{\text{в}036}=365$ нм) составляет 99% относительно яркости свечения крупнокристаллического аналога. Полученный люминесцентный материал вводят в матрицеобразующий материал - полиэтилен высокого давления в концентрации 0,01 вес.%. Коэффициент фотопреобразования УФ-излучения полученного таким способом покрытия для теплиц в 7,0 раза выше в сравнении с аналогом - покрытия, полученного с применением крупнозернистого люминофора. Расход люминофора соответствует расходу при использовании крупнозернистого аналога.

Пример 15

Растворы нитратов кальция, стронция, алюминия, европия, диспрозия и карбамида в мольном соотношении 0,49:0,49:2,0:0,01:0,01:2,0 смешивают в кварцевом тигле и нагревают до 450°C. В результате реакции получают алюминаты кальция, стронция, европия, диспрозия с размером частиц 0,1 мкм. Полученный полупродукт прокаливают в трубчатой печи в атмосфере углекислого газа при 1350°C. После охлаждения люминофора на поверхность люминофора наносят модифицирующее покрытие - силикат магния. Состав люминесцентного материала соответствует формуле $(Sr_{0,49}Ca_{0,49}Eu_{0,01}Dy_{0,01})Al_2O_4$. Средний размер частиц люминофора - 0,6 мкм. Яркость свечения (при $\lambda_{\text{в}036}=365$ нм) составляет 99% относительно яркости свечения крупнокристаллического аналога. Полученный люминесцентный материал имеет длительность фосфоресценции более 8 часов. Полученный люминесцентный материал вводят в матрицеобразующий материал - прозрачный лак на неводной основе в концентрации 10,0 вес.%. Коэффициент фотопреобразования УФ-излучения полученного таким способом лакокрасочного покрытия в 7,0 раза выше в сравнении с аналогом - покрытия, полученного с применением крупнозернистого люминофора. Расход люминофора соответствует расходу при использовании крупнозернистого аналога. Свечение материала сохраняется без внешней подсветки в течение 8 часов.

Пример 16.

Оксиды иттрия и европия, мочевины, тиокарбамид в мольном соотношении 1:0,04:8:0,5 растворяют в азотной кислоте. Далее раствор заливают в кварцевый тигель и нагревают до температуры 500-800°C (реакция горения). К полученным оксидам добавляют водные растворы хлорида магния в количестве 5 мол.% по содержанию иона магния и 2 мол.% диоксида титана с размером частиц 0,01 мкм. Шихту высушивают при 100°C и смешивают с сульфидирующей смесью состава: сера 25%, калий углекислый 20%, к массе полупродукта. Шихту помещают в тигель из стеклоуглерода, который в свою очередь помещают в кювету из огнеупорного материала. Тигель накрывают крышкой, в кювету засыпают уголь БАУ. Затем кювету накрывают крышкой, помещают в печь и прокаливают при температуре 1100-1250°C в течение двух-трех часов. Охлажденный люминофор отмывают водой и минеральной кислотой. Поверхность люминофора модифицируют силикатом цинка. Состав люминесцентного материала соответствует формуле $(Y_{0,96}Eu_{0,04}Mg_{0,05}Ti_{0,02})_2O_2S$. Средний размер частиц люминофора - 0,5 мкм. Яркость свечения (при $\lambda_{\text{в}036}=313$ нм) составляет 104% относительно яркости свечения крупнокристаллического аналога. Дополнительное преимущество люминофора заключается в том, что длительность фосфоресценции его составляет 8 часов. Полученный люминесцентный материал

вводят в матрицеобразующий материал - полиэтилен высокого давления в концентрации 0,01 вес.%. Коэффициент фотопреобразования УФ-излучения полученной таким способом пленки для теплиц в пять раз выше в сравнении с аналогом - пленкой, полученной с применением крупнозернистого люминофора.

После прекращения внешней засветки материал светится в течение 8 часов.

В качестве примеров 1-16 приведен синтез люминофоров, наиболее доступных для промышленного производства.

Предлагаемые координационные соединения европия, самария, тербия и гадолиния получали путем обработки их азотнокислых солей соответствующими кислотами и основаниями в водно-спиртовой среде при 80-90°C, что иллюстрируется примерами 17-18.

Пример 17. Нитрат европия (III) в количестве 4,46 г растворяли в 50 мл этанола при нагревании. В полученный раствор вводили 8,89 г теноилтрифторацетона в 10 мл этанола, затем 8,44 г дифенилгуанидина в 15 мл этанола. Раствор остужали, выпавший осадок отфильтровывали. Фильтрат оставляли для свободного испарения.

Образующаяся в итоге аморфно-кристаллическая масса имеет состав, соответствующий формуле $(DPhG)H[Eu(TTA)_4]$.

Пример 18. Растворяли 4,46 г нитрата европия (III) в 50 мл горячей воды. В полученный раствор вводили 3,4 г 1,10-фенантролина в 10 мл этанола. Тотчас образовывался кристаллический осадок. Раствор остужали, осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали холодной водой, затем этанолом и эфиром.

Состав полученного соединения соответствует формуле $[Eu(NO_3)_3(Phen)_2]$.

Способ получения светопреобразующего материала, содержащего матрицу и активную добавку, матрица которого при этом выполнена в виде пленки или пластины из полимера термопластичного или растворимого, не отличается от способа получения полимерных пленок или пластин, описанного, например, в СН 667463, GB 2158833.

Пример 19.

Для получения светотрансформирующего материала готовят композицию, содержащую в качестве матрицеобразующего компонента 99,97 мас.% гранулированного полиэтилена высокого давления, 0,02 мас.% композитного соединения состава $Y_{1,9}Eu_{0,1}(VO_4)_{1,5}(PO_4)_{0,5}$ в виде мелкодисперсного порошка среднего дисперсного состава 0,5 мкм и 0,01 координационного соединения $[Eu(NO_3)_3(Phen)_2]$.

Эту композицию загружают в смеситель, затем тщательно перемешивают и с помощью экструдера перерабатывают в пленку толщиной 100-200 мкм.

Полученный материал содержит матрицу и активную добавку - 0,02 мас.% указанного ванадато-фосфата иттрия-европия и 0,01 мас.% координационного соединения. Активная добавка распределена в матрице, которая выполнена в виде пленки. Такой материал в виде прозрачной пленки может быть использован для покрытия теплиц и парников. Полученный материал имел коэффициент светопреобразования в 6 раз выше, чем при использовании крупнозернистого аналога.

Пример 20.

Для получения светотрансформирующего материала готовят композицию, содержащую в качестве матрицеобразующего компонента 99,998 мас.% гранулированного полиэтилена, 0,001 мас.% координационного соединения $(DPhG)H[Eu(TTA)_4]$ и 0,001 мас.% неорганического люминофора состава $(Y_{0,96}Eu_{0,04})_2O_2S$.

Средний размер частиц люминофора - 0,1 мкм. Эту композицию загружают в смеситель, затем тщательно перемешивают и с помощью экструдера перерабатывают в пленку толщиной 100-200 мкм.

Полученный материал содержит матрицу и активную добавку - 0,001 мас.% люминофора - оксисульфида иттрия-европия и 0,001 мас.% координационного соединения (DPhG)H[Eu(TTA)₄]. Активная добавка распределена в матрице, которая выполнена в виде пленки. Расход люминофора в 7 раз меньше, чем при использовании крупнозернистого аналога.

Пример 21.

Для получения светотрансформирующего материала, содержащего матрицу в виде нетканого полотна из полипропилена и активной добавки, брали 0,001 мас.% координационного соединения (DPhG)H[Eu(TTA)₄] и люминофор Y_{1,9}Eu_{0,1}O₂Si с размером частиц 0,7 мкм в количестве 0,001 мас.% и 99,998 мас.% гранул полипропилена. Полотно получали обычным методом. Расход активной добавки - люминофора в 10 раз меньше аналога при сохранении коэффициента светопреобразования.

Пример 22.

Для получения светотрансформирующего материала, содержащего матрицу в виде пластины, выполненной, например, из борсиликатного стекла, брали 99,97 мас.% известной композиции для получения борсиликатного стекла, в которую вводили 0,02 мас.% люминофора Y_{1,9}Eu_{0,1}(BO₃)(PO₄) с размером частиц 0,7 мкм и 0,01 мас.% координационного соединения [Eu(NO₃)₃(Phen)₂]. Полученную массу загружали в смеситель, тщательно перемешивали, нагревали до температуры 1000°C и формовали стеклянные пластины как обычно. Полученный материал имел коэффициент светопреобразования в 5 раз выше, чем при использовании крупнозернистого аналога.

Пример 23

Для получения светотрансформирующего материала готовят композицию, содержащую в качестве матрицеобразующего компонента 99,997 мас.% пористого карбамида и композитного соединения 0,003 мас.%, содержащего 0,001 мас.% координационного соединения [Eu(NO₃)₃(Phen)₂] и 0,002 мас.% люминофора состава (Sr_{0,5}Ca_{0,498}Pr_{0,002})TiO₃. Средний размер частиц люминофора - 0,4 мкм.

Эту композицию загружают в смеситель, затем тщательно перемешивают и получают пористый карбамид обычным способом. Полученный материал содержит матрицу и активную добавку - 0,003 мас.%, в том числе - 0,001 координационного соединения [Eu(NO₃)₃(Phen)₂] и 0,002 мас.% метатитаната стронция-кальция, активированного празеодимом. Активная добавка распределена в матрице, которая выполнена в виде блоков. Расход люминофора в 10 раз меньше, чем при использовании крупнозернистого аналога при сохранении коэффициента светопреобразования.

Пример 24

Для получения солнцезащитного светотрансформирующего материала готовят композицию, содержащую в качестве матрицеобразующего компонента 95,0 мас.% косметическую композицию, предназначенную для местного применения в виде подходящих композиций как жидких (такие, как гели, эмульсии, пены и им подобные), так и твердых или полутвердых (таких, как кремы, мази, помады и им подобные) и 5,0 мас.% люминофора Y_{1,9}Eu_{0,1}O₂Si с размером частиц 0,01 мкм. Указанные композиции получают в соответствии с обычными способами, такими как способы, описанные в руководстве "Remington's Pharmaceutical Handbook", Mack Publishing Co, NY,

USA, вместе с подходящими наполнителями, такими как размягчающие агенты, увлажнители, загустители, эмульгирующие агенты, красители, отдушки и им подобные. Активная добавка $Y_{1,9}Eu_{0,1}O_2S_1$ с размером частиц 0,01 мкм, распределенная в матрице, преобразует УФ-излучение в оранжево-красное, способствует ускорению заживления ран, в том числе и восстановлению кожи от солнечного ожога.

Пример 25

Для получения солнцезащитного светотрансформирующего материала готовят композицию, содержащую в качестве матрицеобразующего компонента 90,0 мас.% косметическую композицию, предназначенную для местного применения в виде подходящих композиций как жидких (такие, как гели, эмульсии, пены и им подобные), так и твердых или полутвердых (таких, как кремы, мази, помады и им подобные) и 10,0 мас.% люминофора $Y_{1,9}Eu_{0,1}O_2S_1$ с размером частиц 0,01 мкм. Указанные композиции получают в соответствии с обычными способами, такими как способы, описанные в руководстве "Remington's Pharmaceutical Handbook", Mack Publishing Co, NY, USA, вместе с подходящими наполнителями, такими как размягчающие агенты, увлажнители, загустители, эмульгирующие агенты, красители, отдушки и им подобные. Активная добавка $Y_{1,9}Eu_{0,1}O_2S_1$ с размером частиц 0,01 мкм, распределенная в матрице, преобразует УФ-излучение в оранжево-красное, способствует ускорению заживления ран, в том числе и восстановлению кожи от солнечного ожога.

Таким образом, предлагаемое изобретение позволяет увеличить коэффициент светопреобразования в 3-7 раз при сохранении расходных норм или уменьшить расходные нормы в 3-7 раз в сравнении с крупнодисперсными аналогами.

Предлагаемое изобретение позволяет также расширить арсенал материалов, пригодных для изготовления изделий, обладающих светотрансформирующими свойствами.

Предлагаемое изобретение позволяет увеличить интенсивность преобразования УФ-излучения в красную, синюю и зеленую области спектра.

Промышленная применимость

Изобретение найдет применение в сельском хозяйстве, например, в качестве материала для покрытия парников, временных теплиц и помещений для содержания животных, в медицине, например, для предотвращения солнечных ожогов кожи человека и/или ускорения их заживления за счет создания возможности уменьшения дозы УФ-излучения и получения дополнительной дозы красного излучения, в легкой промышленности, например для получения материала в виде светотрансформирующего текстильного полотна для изготовления солнцезащитных зонтов, тентов, одежды, в биотехнологии, например, для создания аппаратуры для культивирования микроорганизмов и культур клеток в условиях преобразования УФ-излучения в красное, в строительстве для получения светотрансформирующего стекла для остекления жилых и офисных помещений, стационарных теплиц и помещений для содержания животных, а также для изготовления светотрансформирующих очков и стекол для автомобилей.

Формула изобретения

1. Светопреобразующий материал, включающий матрицу и, по меньшей мере, одно композитное соединение редкоземельного элемента, трансформирующее УФ-излучение в излучение иного цвета, отличающийся тем, что в качестве композитного

соединения он содержит соединение с размером частиц от 10 до 1000 нм, выбранное из группы ZnO:Zn и соединений редкоземельного элемента общей формулы: $Me_x^a A_y^b R_z^c$, где Me - металл, выбранный из группы, включающей иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, диспрозий, гольмий, эрбий, иттербий, алюминий, висмут, марганец, кальций, стронций, барий, цинк;

A - металл, выбранный из группы, включающей церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, диспрозий, гольмий, эрбий, иттербий, титан, марганец;

R - элемент, выбранный из группы, включающей кислород, сера, алюминий и/или их соединения друг с другом;

a, b и c обозначают заряд соответственно иона Me, A или R,

x - имеет значение ≥ 1 ,

$1,0 \geq y \geq 0,0001$,

z - соответствует $ax+by=cz$.

2. Материал по п.1, отличающийся тем, что в зависимости от состава композитного соединения он обеспечивает преобразование УФ света в свет с длиной волны в диапазоне от 380 до 960 нм.

3. Материал по п.1, отличающийся тем, что он дополнительно содержит, по меньшей мере, одно координационное соединение металла E, выбранное из группы, включающей $[E(TTA)_3(Phen)]$, $[E(TTA)_3(TPhPO)_2]$, $(DPhG)H[E(TTA)_4]$, $(DPhG)H[E(HFAA)_4]$, $[E(HFAA)_3(Phen)]$, $[E(HFAA)_3(TPhPO)_2]$, $(DPhG)H[E(AA)_4]$, $[E(AA)_3(Phen)]$, $[E(BB)_3(Phen)]$, $[E(TFA)_3(Phen)]$, $(DPhG)H[E(TFA)_4]$, $[E(Capr)_3(Phen)]$, $[E_2(Ter)_3(Phen)_2]$, $[E(NO_3)_3(Phen)_2]$, где E - металл, выбранный из группы, включающей европий, самарий, тербий, гадолиний, H - ион водорода, AA - ацетилацетонато-анион, BB - бензоилбензоато-анион, Capr - капронато-анион, DPhG - дифенилгуанидин, HFAA - гексафторацетилацетонато-анион, Phen - 1,10-фенантролин, Ter - терефталато-анион, TFA - трифторацетато-анион, TPhPO - трифенилфосфиноксид, TTA теноилтрифторацетонато-анион.

4. Материал по п.3, отличающийся тем, что в качестве координационного соединения металла E он содержит продукт обработки азотнокислой соли европия (III), самария (III), тербия (III) или гадолиния (III) теноилтрифторацетоном, или гексафторацетилацетоном, или ацетилацетоном, или бензоилбензойной, или трифторуксусной, или капроновой, или терефталевой кислотой и 1,10-фенантролином, или трифенилфосфиноксидом, или дифенилгуанидином в водно-спиртовой среде при 80-90°C.

5. Материал по п.1, отличающийся тем, что частицы композитного соединения распределены внутри или на поверхности матрицы.

6. Материал по п.1, отличающийся тем, что содержит композитное соединение в количестве по меньшей мере 0,001 мас.% от веса материала.

7. Материал по п.1, отличающийся тем, что матрица выполнена светопрозрачной.

8. Материал по п.1, отличающийся тем, в качестве композитного соединения содержит, по меньшей мере, одно соединение $(Y_{1-y}Eu_y)_2O_2S$, $(Y_{1-y}Eu_y)BO_3$, $(Y_{1-y'}-y''Ce_y'Eu_y'')_3Al_5O_{12}$, $(Sr_xCa_x''-yPr_y)TiO_3$, $(Sr_{1-y'}-y''Ca_y'Eu_y'')S$, ZnO:Zn, $(La_{1-y'}-y''Er_y'Yb_y'')_2O_2S$, $(In_{1-y}Eu_y)BO_3$, $(Y_{1-y}Tb_y)BO_3$, $(Gd_{1-y}Tb_y)_2O_2S$, $(Ba_xCa_x''-yCe_y)S$, $(Sr_xCa_x'Eu_yDy_y'')Al_2O_4$, $(Y_{1-y'}-y''Eu_y'Mg_y'Ti_y''')_2O_2S$, $(DPhG)H[Eu(TTA)_4]$, $[Eu(NO_3)_3(Phen)_2]$.

9. Материал по п.1, отличающийся тем, что содержит матрицу, выполненную в виде пленки, или пластины, или полотна текстильного или нетканого, или волокна, или лака, или клея.

10. Материал по п.9, отличающийся тем, что матрица выполнена из термопластичных полимеров.

11. Материал по п.9, отличающийся тем, что матрица выполнена из растворимых полимеров.

5 12. Материал по п.9, отличающийся тем, что матрица выполнена из полиэфира, выбранного из группы, включающей, например, полиметилметакрилат, полибутилметакрилат, поликарбонат, поликарбонат, полиэтилентерефталат и их производные, или полиолефина, выбранного из группы, включающей, например, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиэтилен и их производные, или полиамида, или его производных, или сополимеров этих полимеров, или смесей этих полимеров.

13. Материал по п.9, отличающийся тем, что матрица выполнена из волокон натуральных, например хлопка, шелка, шерсти, пеньки, их смеси, или искусственных, например вискозного, ацетатного, капрона, нейлона, полиамида, полиэфира, их сополимера, их смеси, или смесевых, или смеси натуральных и искусственных.

14. Материал по п.9, отличающийся тем, что матрица выполнена из стекла силикатного или модифицированного силикатного.

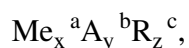
20 15. Материал по п.9, отличающийся тем, что матрица выполнена из смолы кремнийорганической, или полиэфирной, или полиэпоксидной, или эпоксидной, или их смеси.

16. Материал по п.9, отличающийся тем, что матрица выполнена из стекла органического.

25 17. Материал по п.1, отличающийся тем, что дополнительно содержит лак или клей.

18. Материал по п.17, отличающийся тем, что в качестве лака или клея он содержит, например, смолу кремнийорганическую, или полиэфирную, или полиэпоксидную, или эпоксидную, или их смесь.

30 19. Композиция для получения светопреобразующего материала, включающая матрицеобразующий компонент и частицы, по меньшей мере, одного композитного соединения редкоземельного элемента, трансформирующего УФ-излучение в излучение иного цвета, отличающаяся тем, что она содержит соединение с размером частиц от 10 до 1000 нм, выбранное из группы ZnO:Zn и соединений редкоземельного элемента общей формулы:



где Me - по меньшей мере один металл, выбранный из группы, включающей иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, диспрозий, гольмий, эрбий, иттербий, алюминий, висмут, марганец, кальций, стронций, барий, цинк или их смеси;

A - по меньшей мере один металл, выбранный из группы, включающей церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, диспрозий, гольмий, эрбий, тербий, иттербий, титан, марганец;

45 R - элемент, выбранный из группы, включающей кислород, серу, бор, титан, алюминий и/или их соединения друг с другом;

a, b и c обозначают заряд соответственно иона Me, A или R,

x - имеет значение ≥ 1 ,

50 $1,0 \geq y \geq 0,0001$,

z - соответствует $ax+by=cz$,

a в качестве матрицеобразующего компонента содержит полимер термопластичный или растворимый, или волокно натуральное, или искусственное, или смесевое, или

композицию для получения стекла органического, или силикатного, или модифицированного силикатного, или вещество лакообразующее или клеобразующее, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

| | | |
|---|-----------------------------|------------|
| 5 | комpositное соединение | 0,001-10,0 |
| | матрицеобразующий компонент | остальное |

20. Композиция по п.19 для получения материала, отличающаяся тем, что содержит частицы указанного композитного соединения, имеющие размеры преимущественно от 300 до 800 нм.

21. Композиция по п.19, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит, по меньшей мере, одно координационное соединение металла E, выбранное из группы, включающей: [E(TTA)₃(Phen)], [E(TTA)₃(TPhPO)₂], (DPhG)H[E(TTA)₄], DPhG)H[E(HFAA)₄], [E(HFAA)₃(Phen)], [E(HFAA)₃(TPhPO)₂], (DPhG)H[E(AA)₄], [E(AA)₃(Phen)], [E(BB)₃(Phen)], [E(TFA)₃(Phen)], (DPhG)H[E(TFA)₄], [E(Capr)₃(Phen)], [E2(Ter)₃(Phen)₂], [E(NO₃)₃(Phen)₂], где E - металл, выбранный из группы, включающей европий, самарий, тербий, гадолиний, H - ион водорода, AA - ацетилацетонато-анион, BB - бензоилбензоато-анион, Capr - капронато-анион, DPhG - дифенилгуанидин, HFAA - гексафторацетилацетонато-анион, Phen - 1,10-фенантролин, Ter - терефталато-анион, TFA - трифторацетато-анион, TPhPO - трифенилфосфиноксид, TTA - теноилтрифторацетонато-анион при следующем соотношении компонентов, мас. %:

| | | |
|----|-----------------------------|------------|
| 25 | комpositное соединение | 0,001-10,0 |
| | координационное соединение | 0,01-0,1 |
| | матрицеобразующий компонент | остальное |

22. Композиция по п.19, отличающаяся тем, что в качестве матрицеобразующего компонента она содержит полимер, выбранный из группы, включающей полиметилметакрилат, полибутилметакрилат, поликарбонат, полиэтилентерефталат, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиэтилен, полиамид, производное этих полимеров, сополимер этих полимеров или смесь этих полимеров.

23. Композиция по п.19, отличающаяся тем, что в качестве матрицеобразующего компонента она содержит смолу кремнийорганическую, или полиэфирную, или полиэпоксидную, или эпоксидную или их смесь в любых сочетаниях и соотношениях.

24. Композиция по п.19, отличающаяся тем, что в качестве матрицеобразующего компонента она содержит натуральное волокно, выбранное из группы, включающей шелк, шерсть, хлопок, пеньку, их смесь.

25. Композиция по п.19, отличающаяся тем, что в качестве матрицеобразующего компонента она содержит искусственное волокно, выбранное из группы, включающей вискозное, ацетатное, полиэфирное, полиамидное, полиакриламидное, их смесь.

26. Композиция по п.19, отличающаяся тем, что в качестве матрицеобразующего компонента она содержит композицию для получения стекла силикатного или модифицированного силикатного.

27. Композиция по п.19, отличающаяся тем, что в качестве матрицеобразующего компонента она содержит косметическую композицию, в жидком, твердом или полутвердом виде.