

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08J 5/18

C08L 23/06 C08L 27/06

C08K 13/02

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00101267.3

[43] 公开日 2001 年 8 月 8 日

[11] 公开号 CN 1307070A

[22] 申请日 2000.1.25 [21] 申请号 00101267.3

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 140 号

[72] 发明人 李文连 赵丹 洪振义 李锐钢

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 李恩庆

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种农用塑料棚膜

[57] 摘要

本发明指的是一类可利于农作物特别是蔬菜、果树及花卉栽培的新型农用塑料棚膜,通过添加无机-有机混合型荧光剂,可使塑料棚膜拥有两种光功能,吸收自然光中对农作物生长发育不利的波长为 200-400nm 波段的紫外光和 480-570nm 的绿光,转换成农作物光合作用最需要的波长为 590-680nm 的橙红光,发射出作物光合作用最需要的波长为 410-470nm 的蓝光、590-680nm 的橙红光和可提高棚温的 700-760nm 的红外光。在自然光照射下,这两种塑料大棚下栽培的农作物、果树及花卉等品种提供了高光合作用能力和提高棚温,从而达到促进农作物生长发育和增加果实品质的目的。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

# 权 利 要 求 书

1、一种新型农用塑料棚膜，是聚乙烯或聚氯乙烯材料，其特征是在聚乙烯或聚氯乙烯材料中掺入有机-无机荧光助剂，包含有机荧光剂稀土配位化合物  $(Ln_{1-x}REx)_2[OOC(CH)_nCOO]_3L_2$ ， $(Ln_{1-x}REx)_2[O(C_6H_4)COO]_3L_2$  中的至少一种，其中  $n=0\sim 10$  之间的偶数， $Ln$  为 Sc、Y、La、Gd 或 Lu 等不发光的稀土元素，RE 为 Eu、Sm、Tb 或 Dy 等可发光的稀土元素；稀土元素无机荧光体化合物  $MS:RE_xCu_y$ ， $MGa_2S_4:REn$  中的至少一种，其中  $M=Mg、Ca、Sr、Ba$ ， $RE=Eu^{2+}、Ce^{3+}$ ， $x, n=0.0001\sim 0.001$ ， $y=0.01\sim 0.0009$ ；稀土元素无机荧光体化合物  $(Ln_{1-m}REm)_2O_2S$ ，其中  $Ln$  为 Y、La、Gd 中的一种或一种以上，RE 为 Pr、Nd、Sm、Eu、Dy、Ho、Tm 之中任何一种或两种组合， $m=0.0001\sim 0.1$ 。

2、根据权利要求 1 所述的新型农用塑料棚膜，其特征是有机-无机荧光助剂在聚乙烯或聚氯乙烯塑料中的总含量为  $0.001\%\sim 5\%$ ；有机荧光剂稀土配位化合物和稀土元素无机荧光体化合物的比例为  $0.1\sim 5.0$ ， $MS:RE_xCu_y$  或  $MGa_2S_4:REn$  和  $(Ln_{1-m}REm)_2O_2S$  的比例为  $0.1\sim 5.0$ 。

3、根据权利要求 2 所述的新型农用塑料棚膜，其特征是有机-无机荧光助剂包含有机荧光剂稀土配位化合物  $(Ln_{1-x}REx)_2[OOC(CH)_nCOO]_3L_2$ ，稀土元素无机荧光体化合物  $MS:RE_xCu_y$  和  $(Ln_{1-m}REm)_2O_2S$ 。

4、根据权利要求 2 所述的新型农用塑料棚膜，其特征是有机-无机荧光助剂包含有机荧光剂稀土配位化合物  $(Ln_{1-x}REx)_2[OOC(C_6H_4)COO]_3L_2$ ，稀土元素无机荧光体化合物  $MGa_2S_4:REn$  和  $(Ln_{1-m}REm)_2O_2S$ 。

5、根据权利要求 2 所述的新型农用塑料棚膜，其特征是有机-无机荧光助剂包含有机荧光剂稀土配位化合物  $(Ln_{1-x}REx)_2[OC(C_6H_4)COO]_3L_2$ ，稀土元素无机荧光体化合物  $MS:RE_xCu_y$  和  $(Ln_{1-m}REm)_2O_2S$ 。

6、根据权利要求 2 所述的新型农用塑料棚膜，其特征是有机-无机荧光助剂包含有机荧光剂稀土配位化合物  $(Ln_{1-x}REx)_2[O(C_6H_4)COO]_3L_2$ ，稀土元素无机荧光体化合物  $MGa_2S_4:REn$  和  $(Ln_{1-m}REm)_2O_2S$ 。

# 说明书

## 一种农用塑料棚膜

本发明属于农用塑料棚膜，涉及在一般的农用塑料棚膜中添加一种无机-有机混合型荧光剂，即混合稀土荧光剂。

高分子塑料薄膜，广泛用于植物育秧栽培，形成了地膜和棚膜等一系列产品。用在农用塑料大棚中的光功能塑料棚膜已经出现，根据其用途不同，主要有以下几种。仅仅吸收紫外光，防止塑料高分子收到太阳光中的紫外线，使塑料膜老化。吸收紫外光，但吸收波长偏短，吸收峰位于200~320nm左右，发射峰位于590~680nm的橙红光和700~760nm的红外光，这种棚膜添加的助剂是稀土有机荧光剂，此种稀土有机荧光剂，与无机助剂相比化学稳定性偏低，光衰减稍快，一般光半衰期为6个月。仅含有稀土无机荧光剂，例如硫化物荧光剂，吸收自然光中220~330nm的紫外光和490~580nm的绿光；辐射出590~680nm的橙红光，但不能辐射出波长为700~760nm的红外光，吸收紫外光的波段也比较短，对330~400nm的紫外光吸收较少。

本发明的目的是提供一种添加无机-有机稀土荧光剂的新型农用塑料棚膜。这种塑料棚膜吸收自然光中对农作物生长发育不利的波长200~400nm波段的紫外光和480~570nm波段的绿光，转换成农作物光合用所需要的590~680nm波段的橙红光，可提高棚温的700~760nm波段的红外光。使用本发明塑料大棚，栽培的农作物，果树及花卉等品种提供高光合作用能力及棚温，从而达到促进农作物生长发育，增加产量，提高作物果实的品质的目的。

本发明是在普通的树脂塑料中渗入混合型荧光剂材料。树脂可以是聚乙烯，也可以是聚氯乙烯材料等。混合型荧光剂材料是能够均匀地分散在聚乙烯或聚氯乙烯塑料膜中的两种以上有机-无机稀土荧光剂。

本发明的荧光添加剂，即有机-无机稀土荧光剂，是有机稀土金属配合物和无机稀土化合物混合而成的。这种荧光材料，既不能因分散在聚乙烯或聚氯乙烯塑料膜中，而使聚乙烯或聚氯乙烯等薄膜机械强度和整体透光率降低，也不能影响原有功能助剂的效用，如防雾和防水滴功能，及防低温抗老化功能等。



本发明的光功能作用来源于有机-无机荧光助剂的吸收和光辐射性能。在聚乙烯或聚氯乙烯等塑料中应至少含有三种或三种以上荧光助剂。

荧光助剂由下述两类化合物构成，其化学式表示如下：

一、有机荧光剂稀土配位化合物

1、 $(Ln_{1-x}REx)_2[OOC(CH)_nCOO]_3L_2$   $n=0\sim 10$ 之间的偶数；

2、 $(Ln_{1-x}REx)_2[O(C_6H_4)COO]_3L_2$ ；

其中Ln为Sc、Y、La、Gd或Lu等不发光的稀土元素，RE为Eu、Sm、Tb或Dy等可发光的稀土元素， $L_2$ 为中性有机配体，如2，2'-联吡啶，氧化三苯基磷，三正辛基氧化磷，邻菲罗啉等。

二、稀土元素(Ln)无机荧光体化合物

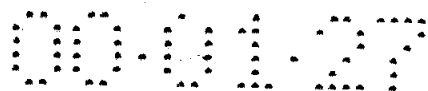
1、 $MS:RE_xCu_y$ ， $MGa_2S_4:RE_n$ ，其中M=Mg、Ca、Sr、Ba， $RE=Eu^{2+}$ 、 $Ce^{3+}$ ， $x\cdot n=0.0001\sim 0.001$ ， $y=0.01\sim 0.0009$ ；

2、 $(Ln_{1-m}RE_m)_2O_2S$ ，Ln为Y、La、Gd中的一种或一种以上，RE为Pr、Nd、Sm、Eu、Dy、Ho、Tm之中任何一种或两种组合， $m=0.0001\sim 0.1$ 。

上述有机-无机荧光助剂在聚乙烯或聚氯乙烯等塑料中的总的含量为0.001%~5%。

本发明的有机-无机荧光助剂包含有机荧光剂稀土配位化合物 $(Ln_{1-x}REx)_2[OOC(CH)_nCOO]_3L_2$ ， $(Ln_{1-x}REx)_2[O(C_6H_4)COO]_3L_2$ 中的至少一种，稀土元素无机荧光体化合物 $MS:RE_xCu_y$ ， $MGa_2S_4:RE_n$ 中的至少一种，稀土元素无机荧光体化合物 $(Ln_{1-m}RE_m)_2O_2S$ 。有机荧光剂稀土配位化合物和稀土元素无机荧光体化合物的比例为0.1~5.0， $MS:RE_xCu_y$ 或 $MGa_2S_4:RE_n$ 和 $(Ln_{1-m}RE_m)_2O_2S$ 的比例为0.1~5。

本发明由于在聚乙烯或聚氯乙烯等塑料膜材料中加入有机-无机荧光助剂，可以吸收对农作物生长发育不利的200~400nm波段的紫外(UV)光和480~570nm波段的绿光，转化成农作物光合作用最要的590~680nm波段的橙红光和可提高棚温的700~760nm波段的红外光。从而促进农作物生长发育，增加产量，提高果实的品质。同时不改变聚乙烯或聚氯乙烯等塑料薄膜的机械强度和整体透光度。



本发明的实施例列表如下。为表达方便用 I a 表示  $(Ln_{1-x}REx)_2 [OOC(CH)_nCOO]_3L_2$ , I b 表示  $(Ln_{1-x}REx)_2 [O(C_6H_4)COO]_3L_2$ , II a 表示  $MS:RExCu_y$ , II b 表示  $MGa_2S_4:REn$ , III c 表示  $(Ln_{1-m}REm)_2O_2S$ 。

序号	树脂材料	荧光助剂化学式	添加剂	材料	吸收光波长nm		辐射波长 (nm)
					紫外光	绿光	
01	PE	Ia. $(La_{0.9}Eu_{0.1})_2 [OOC(CH)_4COO]_3phen_2$ IIa. $CaS:Eu^{2+}0.001Cu0.002$ IIc. $La_{0.9}Eu_{0.1}O_2S$	0.1%	Ia:IIa IIc= 2:1:3	200- 400	480- 570	590-680 700-750
02	PE	Ib. $(Y_{0.9}Eu_{0.1})_2 [OOC(CH)_4COO]_3TOPO_2$ IIb. $SrGa_2S_4:Eu^{2+}0.001$ IIc. $Gd_{0.9}Sm_{0.1}O_2S$	0.2%	Ib:IIb:IIc =3:1:1	200- 400	480- 570	410-470 590-680 700-750
03	PE	Ia. $(Lu_{0.9}Eu_{0.1})_2 [OOC(CH)_2COO]_3TOPO_2$ IIa. $BaS:Eu^{2+}0.001Cu0.01$ IIc. $Lu_{0.9}Eu_{0.1}O_2S$	2%	Ia:IIa:IIc =2:1:3	200- 400	480- 570	590-680 700-750
04	PE	Ib. $(Lu_{0.9}RE_{0.1})_2 [O(C_6H_4)COO]_3abpy_2$ IIa. $BaS:Eu^{2+}0.001Cu0.01$ IIc. $Lu_{0.9}Eu_{0.1}O_2S$	2%	Ib:IIa: IIc=2:1:3	200- 400	500- 570	590-680 700-750
05	PVC	Ib. $(Lu_{0.9}Eu_{0.1})_2 [O(C_6H_4)COO]_3GHCO_2$ IIa. $SrS:Eu^{2+}0.001Cl0.01$ IIc. $Lu_{0.9}Tm_{0.1}O_2S$	1.5%	Ib:IIa:IIc =2:1:3	200- 400	500- 570	590-680 700-750
06	PVC	Ib. $(La_{0.9}Sm_{0.1})_2 [O(C_6H_4)COO]_3phen_2$ IIa. $BaS:Eu^{2+}0.001Cu0.01$ IIc. $La_{0.9}Sm_{0.1}O_2S$	0.2%	Ib:IIa:IIc =2:1:3	200- 400	500- 570	590-680 700-750
07	PVC	Ia. $(Y_{0.9}Eu_{0.1})_2 [OOC(CH)_4COO]_3TOPO_2$ IIb. $SrGa_2S_4:Eu^{2+}0.001$ IIc. $Gd_{0.9}Sm_{0.1}O_2S$	0.2%	Ia:IIb:IIc =3:2:1	200- 400	480- 570	590-680 700-750
08	PVC	Ia. $(Y_{0.9}Eu_{0.1})_2 [OOC(CH)_4COO]_3TOPO_2$ IIb. $CaGa_2S_4:Eu^{2+}0.001$ IIc. $Y_{0.9}Sm_{0.1}O_2S$	0.2%	Ia:IIb:IIc =3:2:1	200- 400	480- 570	590-680 700-750
09	PVC	Ia. $(La_{0.9}Eu_{0.1})_2 [OOC(CH)_4COO]_3TOPO_2$ IIa. $CaS_4:Eu^{2+}0.001Cu0.01$ IIc. $Y_{0.9}Sm_{0.1}O_2S$	0.2%	Ia:IIa:IIc =2:2:1	200- 400		410-470 590-680 700-750
10	PE	Ia. $(La_{0.9}Eu_{0.1})_2 [OOC(CH)_4COO]_3TOPO_2$ IIb. $CaGa_2S_4:Eu^{2+}0.001$ IIc. $Y_{0.9}Sm_{0.1}O_2S$	0.2%	Ia:IIb:IIc =2:2:1	200- 400		410-470 590-680 700-750
11	PVC	Ia. $(Gd_{0.9}Eu_{0.1})_2 [OOC(CH)_4COO]_3TOPO$ IIb. $CaGa_2S_4:Eu^{2+}0.001$ IIc. $Lu_{0.9}Sm_{0.1}O_2S$	0.2%	Ia:IIb:IIc =2:2:1	200- 400		410-470 590-680 700-750

000127

采用含有1-11例子混合助剂的PE和PVC棚膜中一部分，分别栽培如下表所示的品种获得的收获结果：

序号	采用表1中序号膜种栽培品种收获量增加(%) 提早成熟时间(天) 提高棚内温度(℃)				
01	1-3	黄瓜	30	5-10	1.5
02	4-5	番茄	25	3-5	2
04	6-7	葡萄	20	2-3	1.5
05	8	草莓	30	5-8	1.5
06	9 10	青椒	30	3 5	1.5
07	6-7	水稻育秧	13	-----	1.5
08	5-8	豆角	20	3-5	1.5
09	11	韭菜	20	3-5	1.5