

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94100033.8

[51]Int.Cl⁶

C08J 5/18

[43]公开日 1995年7月12日

[22]申请日 94.1.3

[71]申请人 中国科学院长春物理研究所

地址 130021吉林省长春市延安大路1号

[72]发明人 李文连 于 贵

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 周长兴

C08K 5/58

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 一种农用薄膜

[57]摘要

本发明公开了一种农用薄膜。用透光性聚合物树脂作薄膜材料,钇(Y)、镧(La)、钆(Gd)、铕(Eu)配合物发光材料作为荧光添加剂,该荧光添加剂可吸收自然光中的紫外光,并发出红橙光谱。本发明提供的新型农用聚合物薄膜可以吸收自然光中200—450nm的紫外线,吸收率达98%以上,并可以把吸收的紫外光的85%转换成红橙色光(680—700nm),光稳定性时间长。

权 利 要 求 书

1. 一种农用薄膜，以透光性聚合物树脂为材料，加入荧光添加剂而制成，其特征在于：荧光添加剂是镧系金属与二元脂肪酸及氮杂环配体的配合物，其化学通式为：



式中M：Y、La或Gd以及它们中的两个或三个成分的任意比例组合，

X：0<X<1，

A：二元脂肪酸，

L：氮杂环配体，

也可以是镧系金属与对位二元或四元芳香羧酸的配合物，其化学通式为：



式中M：Y、La或Gd以及它们中两个或三个成分的任意比例组合，

X：0<X<1，

n：1，2，

B：对位二元或四元芳香羧酸。

2. 根据权利要求1所述的一种农用薄膜，其特征在于：二种荧光添加剂可以单独加入任意一种，也可以将二种按任意比例混合后加入。

一种农用薄膜

本发明属于一种农用薄膜。

目前普遍使用的薄膜是用聚乙烯(PE)或聚氯乙烯(PVC)为基体的棚膜材料。后来发展了掺紫外线吸收剂的隔紫外线棚膜材料(日本特许公报 53-136050),紫外线吸收率可达90%。这种薄膜虽然有良好的紫外线吸收效果,但可见光的通过率低,而且吸收的紫外线不能转换为红橙色光,因而没有充分利用太阳光。WO 8501945C中曾报到,把某些稀土金属配合物分散到聚合物中,制成园艺大棚薄膜,即光转换膜,但是这种光转换膜的光稳定性时间短,并且成本极高。

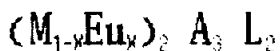
本发明的目的是提供一种新型农用透光性聚合物薄膜及制作方法,用本方法制作的薄膜老化时间长且成本低廉。

为了达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

用透光性聚合物树脂作薄膜材料,钇(Y)、镧(La)、钆(Gd)、铕(Eu)配合物发光材料作为荧光添加剂,该荧光添加剂可吸收自然光中的紫外光,并发出红橙光谱。

荧光添加剂分为二种,为便于说明,分别以A系列、B系列表示:

A系列添加剂配合物化学通式为



式中M: Y、La或Gd以及它们中的两个或三个成分的任意比例组合,

X: $0 < X < 1$;

A: 二元脂肪酸,包括丁二酸(2)(SA)、己二酸(4)(AA)、辛二酸(6)(PA);

L: 氮杂环配体,包括2, 2'-联吡啶(bpy), 1, 10-邻二氮

菲(phen)。

制备方法:

将氮杂环配体的乙醇溶液与 $(M_{1-x}Eu_x)Cl_3$ 的水溶液按通式中摩尔比进行混合,得到溶液I。将二元脂肪酸溶液的pH值用NaOH调至2—5,得到溶液II。在25—95℃温度下将溶液II逐渐滴加到溶液I中并不断搅拌。白色沉淀物在50—120℃烘5—15小时。即制得A系列荧光添加剂。

B系列添加剂化学通式为



式中M: Y, La或Gd以及它们中的两个或三个成分的任意比例组合;

X: $0 < X < 1$;

n=1, 2;

B: 对位二元或四元芳香羧酸,包括对苯二甲酸(P—DBA)、均苯四甲酸(PA)。

制备方法:

将对苯二甲酸或均苯四甲酸的溶液与 $(M_{1-x}Eu_x)Cl_3$ 的水溶液按通式中摩尔比在25—90℃混合并搅拌1—3小时,白色沉淀物于50—120℃烘5—15小时后,再于130—200℃恒温5—20小时。即得B系列荧光添加剂。

上述A、B系列材料作添加剂时,可单独使用一种,也可以按任意比例将A、B系列混合添加。总的添加剂量为聚合物重量的0.005% ~ 5%。按所需添加剂的比例和用量与聚合物充分混合后压延或挤压吹制聚合物农用薄膜。

本发明提供的新型农用聚合物薄膜可以吸收自然光中200—450nm的紫外线,吸收率达98%以上,并可以把吸收的紫外光的85%转换成红橙色光(680—700nm),光稳定性时间长。

下面通过实施例对本发明作进一步详细的说明。

荧光添加剂的制备:

实施例一, 取 $0.5\text{M}(\text{Gd}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Cl}_3$ 溶液 100mL 与 0.5M phen 乙醇溶液 100mL , 在 25°C 下混合。为溶液I。

用丁二酸与等当量的 NaOH 配成 1.5M 的溶液 100mL , pH 值为3。得到溶液II。

将溶液II逐渐滴加入到溶液I中, 反应温度为 55°C , 边加边搅拌。静置一小时, 倾去上清液, 用去离子水洗涤白色沉淀物5—10次, 抽滤, 100°C 烘箱内烘10小时。

实施例二, 取 $(\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{Cl}_3$, 0.5M hpy, 己二酸, 其他条件同实施例一。

实施例三, 取 $(\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3})\text{Cl}_3$, 0.5M hpy, 辛二酸, 其他条件同实施例一。

实施例四, 取 $(\text{La}_{0.3}\text{Y}_{0.3}\text{Eu}_{0.4})\text{Cl}_3$, 0.5M bpy, 辛二酸, 其他条件同实施例一。

实施例五, 取 $(\text{La}_{0.4}\text{Gd}_{0.3}\text{Eu}_{0.3})\text{Cl}_3$, 0.5M bpy, 辛二酸, 其他条件同实施例一。

实施例六, 取 $(\text{La}_{0.2}\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.3})\text{Cl}_3$, 0.5M phen, 辛二酸, 其他条件同实施例一。

实施例七, 取 $(\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.4}\text{Eu}_{0.3})\text{Cl}_3$, 0.5M phen, 己二酸, 其他条件同实施例一。

实施例八, 取 $0.5\text{M}(\text{Y}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})\text{Cl}_3$ 溶液 100mL , 取对苯二酸与等当量 NaOH 混合并加水配成 1.5M 对苯二酸钠溶液 100mL , 然后将 $(\text{Y}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})\text{Cl}_3$ 溶液逐渐加入对苯二酸钠溶液中, 边加边搅拌, 反应温度为 45°C , 沉淀用去离子水洗涤数次, 抽滤, 于 100°C 烘箱中烘13小时后在 140°C 烘箱中烘18小时。

实施例九, 取 $0.5\text{M}(\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3})\text{Cl}_3$, 其他条件同实施例八。

实施例十, 取 $0.5\text{M}(\text{Gd}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Cl}_3$, 其他条件同实施例八。

实施例十一, 取 $0.5\text{M}(\text{La}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.5}\text{Eu}_{0.1})\text{Cl}_3$, 其他条件

同实施例八。

实施例十二、取 $0.5\text{M}(\text{Y}_{0.6}\text{La}_{0.3}\text{Eu}_{0.1})\text{Cl}_3$ ，其他条件同实施例八。

实施例十三、取 $0.5\text{M}(\text{Y}_{0.4}\text{Gd}_{0.5}\text{Eu}_{0.1})\text{Cl}_3$ ，其他条件同实施例八。

实施例十四、取 $0.5\text{M}(\text{La}_{0.4}\text{Gd}_{0.4}\text{Eu}_{0.2})\text{Cl}_3$ ，其他条件同实施例八。

实施例十五、取 $0.5\text{M}(\text{Y}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})\text{Cl}_3$ 溶液100mL，取均苯四甲酸与等当量NaOH混合并加水配成0.375M均苯四甲酸钠溶液100mL，然后将 $(\text{Y}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})\text{Cl}_3$ 溶液逐渐加入均苯四甲酸钠溶液中，边加边搅拌，反应温度为 45°C ，沉淀用去离子水洗涤数次，抽滤，于 100°C 烘箱中烘13小时后在 140°C 烘箱中烘18小时。

实施例十六、取 $0.5\text{M}(\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3})\text{Cl}_3$ ，其他条件同实施例十四。

实施例十七、取 $0.5\text{M}(\text{Gd}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Cl}_3$ ，其他条件同实施例十四。

实施例十八、取 $0.5\text{M}(\text{La}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.5}\text{Eu}_{0.1})\text{Cl}_3$ ，其他条件同实施例十四。

实施例十九、取 $0.5\text{M}(\text{Y}_{0.6}\text{La}_{0.3}\text{Eu}_{0.1})\text{Cl}_3$ ，其他条件同实施例十四。

实施例二十、取 $0.5\text{M}(\text{Y}_{0.4}\text{Gd}_{0.5}\text{Eu}_{0.1})\text{Cl}_3$ ，其他条件同实施例十四。

实施例二十一、取 $0.5\text{M}(\text{La}_{0.4}\text{Gd}_{0.4}\text{Eu}_{0.2})\text{Cl}_3$ ，其他条件同实施例十四。

薄膜的制备：

实施例二十二、取颗粒状低密度聚乙烯(PE)树脂100Kg，先按目前商品农用膜的工艺加入功能剂，加入A系列添加剂0.005Kg，高速搅拌混合，挤压吹制成厚度为100—150 μm 的薄膜。

实施例二十三、取PE树脂100Kg, A系列荧光添加剂0.5Kg, 其余条件同实施例二十二。

实施例二十四、取PE树脂100Kg, A系列荧光添加剂5Kg, 其余条件同实施例二十二。

实施例二十五、取PE树脂100Kg, B系列荧光添加剂0.008Kg, 其余条件同实施例二十二。

实施例二十六、取PE树脂100Kg, B系列荧光添加剂0.8Kg, 其余条件同实施例二十二。

实施例二十七、取PE树脂100Kg, B系列荧光添加剂4Kg, 其余条件同实施例二十二。

实施例二十八、取PE树脂100Kg, A系列荧光添加剂4.2Kg, B系列荧光添加剂0.8Kg, 其余条件同实施例二十二。

实施例二十九、取PE树脂100Kg, A系列荧光添加剂0.2Kg, B系列荧光添加剂4.8Kg, 其余条件同实施例二十二。