



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116193980 A

(43) 申请公布日 2023.05.30

(21) 申请号 202180063930.X

(22) 申请日 2021.07.27

(30) 优先权数据

20386038.2 2020.07.27 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GR2021/000050 2021.07.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/023782 EN 2022.02.03

(71) 申请人 帕拉斯蒂卡克里蒂斯公司

地址 希腊伊拉克利翁

(72) 发明人 梅拉尼·A·弗里萨利

克丽丝特勒尼亚·安德鲁拉基

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

专利代理师 张珂珂 朱雯

(51) Int.Cl.

A01G 9/14 (2006.01)

权利要求书4页 说明书20页

(54) 发明名称

用于农业结构的膜

(57) 摘要

本发明涉及一种用于覆盖农业结构的膜,包括:a) 具有一个或多个层的聚合物膜,其中所述层的至少一个层包含一种或多种紫外线稳定剂;和b) 在聚合物膜的至少一个外表面上的涂层,所述涂层包括至少一个包含聚合物的层,使得根据EN ISO 15105-2测量,所述膜在23℃和0%相对湿度下的氧渗透性低于500ml/m²/bar/天。

1. 一种用于覆盖农业结构的膜,包括:

a) 具有一个或多个层的聚合物膜,其中所述层的至少一个层包含一种或多种紫外线稳定剂;和

b) 在所述聚合物膜的至少一个外表面上的涂层,所述涂层包括至少一个包含聚合物的层,使得根据EN ISO 15105-2测量,所述膜在23℃和0%相对湿度下的氧渗透性低于 $500\text{ml}/\text{m}^2/\text{bar}/\text{天}$ 。

2. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜的氧渗透性低于 $200\text{ml}/\text{m}^2/\text{bar}/\text{天}$,优选低于 $100\text{ml}/\text{m}^2/\text{bar}/\text{天}$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的膜,其中根据ASTM E96测量,所述膜在38℃和90%相对湿度下对水蒸气的渗透性低于 $100\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 、优选低于 $50\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 、最优选低于 $10\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的膜,其中所述涂层的所述至少一个包含聚合物的层的厚度为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$,优选为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $2.0\mu\text{m}$,最优选为 $0.2\mu\text{m}$ 至 $1.0\mu\text{m}$ 。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的膜,其中所述涂层包含:一种或多种独立地选自由如下物质组成的组中的无机颗粒: SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 AlCl_3 、 MgO 、 ZnO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、粘土及其组合;和/或一种或多种独立地选自由如下物质组成的组中的有机分子:丙烯酸树脂、环氧树脂、聚氨酯、聚亚胺、聚硅氧烷、表面活性剂、黏合剂及其组合。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的膜,其中所述涂层中的所述聚合物为偏二氯乙烯均聚物或共聚物或者乙烯醇均聚物或共聚物。

7. 根据权利要求6所述的膜,其中基于共聚物的总重量,所述偏二氯乙烯共聚物包含至少20重量%的偏二氯乙烯单体、优选至少40重量%的偏二氯乙烯单体、更优选至少50重量%的偏二氯乙烯单体、更优选至少60重量%的偏二氯乙烯单体、更优选至少70重量%的偏二氯乙烯单体、最优选至少80重量%的偏二氯乙烯单体;和/或

其中基于共聚物的总重量,所述偏二氯乙烯共聚物包含小于95重量%的偏二氯乙烯单体,优选小于90重量%的偏二氯乙烯单体。

8. 根据权利要求6或7所述的膜,其中所述乙烯醇共聚物是乙烯醇和乙酸乙烯酯的共聚物。

9. 根据权利要求6至8中任一项所述的膜,其中基于共聚物的总重量,乙烯醇和乙酸乙烯酯单体在所述乙烯醇共聚物中的总量为至少20重量%、优选至少40重量%、更优选至少50重量%、更优选至少60重量%、更优选至少70重量%、最优选至少80重量%;和/或

其中基于共聚物的总重量,乙烯醇和乙酸乙烯酯单体在所述乙烯醇共聚物中的总量小于95重量%、优选小于90重量%。

10. 根据权利要求6至9中任一项所述的膜,其中所述乙烯醇共聚物中乙烯醇单体的数量至少为乙烯醇和乙酸乙烯酯单体总数的80%、优选至少95%、最优选至少97%。

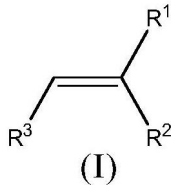
11. 根据权利要求6至10中任一项所述的膜,其中所述乙烯醇均聚物或共聚物中的一种或多种乙烯醇单体已通过羧化、醚化、缩醛化、氨基甲酸化、胺化、硫酸化或酯化进行改性;和/或一种或多种乙烯醇单体被键合到侧链上。

12. 根据权利要求6至11中任一项所述的膜,其中所述乙烯醇均聚物或共聚物是交联的,优选所述均聚物或共聚物通过热、紫外线和/或交联剂交联。

13. 根据权利要求12所述的膜,其中所述交联剂选自由如下物质组成的组:醇类、直链

多元醇类、支链多元醇类、醛类、胺类、多胺类、胍类、聚酰胺类、金属盐类、酸类和有机酸类，优选所述交联剂选自如下物质组成的组：乙二醇、甲醛、乙醛、乙二醛、丙二醛、丁二醛、戊二醛、间二甲苯二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、己二酸二酰肼、十二烷二酰肼、多元醇羰基加合物、硼酸钠、碳酸铝铵、乙醛酸钠、丙二酸、琥珀酸、己二酸、硼酸和磺基琥珀酸。

14. 根据权利要求6至13中任一项所述的膜，其中所述偏二氯乙烯共聚物是偏二氯乙烯和式(I)的一种或多种单体的共聚物和/或所述乙烯醇共聚物是乙烯醇和式(I)的一种或多种单体的共聚物，所述乙烯醇任选地为乙酸乙烯酯：



其中各 R^1 独立地选自H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_{10} 环烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 $(C_1-C_5$ 烷基)-O- $(C_1-C_5$ 烷基)、 C_6-C_{10} 芳基、 C_1-C_9 杂芳基、腈、-OH、卤素、 $-C(O)R^4$ 、 $-C(O)OR^4$ 、 $-OC(O)R^4$ 、 $-C(O)NHR^4$ 和 $-NHC(O)R^4$ ；

各 R^2 独立地选自H、卤素、 C_1-C_3 烷基、 $-C(O)OR^5$ 和 $-CH_2C(O)OR^5$ ；

各 R^3 独立地选自H、 $-C(O)OR^5$ 和 C_1-C_3 烷基；

各 R^4 独立地选自H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_{10} 环烷基、 $(C_1-C_5$ 烷基)-O- $(C_1-C_5$ 烷基)、 C_6-C_{10} 芳基和 C_1-C_9 杂芳基；

各 R^5 独立地选自 C_1-C_{10} 烷基；

其中各 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_{10} 环烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 $(C_1-C_5$ 烷基)-O- $(C_1-C_5$ 烷基)、 C_6-C_{10} 芳基和 C_1-C_9 杂芳基任选独立地被独立地选自-OH、氧代、 $-SO_2H$ 、 $-NO_2$ 和卤素的一个或多个取代基取代。

15. 根据权利要求6至14中任一项所述的膜，其中所述偏二氯乙烯共聚物是偏二氯乙烯和一种或多种另外的单体的共聚物和/或所述乙烯醇共聚物是乙烯醇和一种或多种另外的单体的共聚物，所述乙烯醇任选地为乙酸乙烯酯，其中一种或多种另外的单体独立地选自：烯炔类、丙烯酸酯类、乙烯基卤化物类、乙烯基酰胺类、苯乙烯类、乙烯醇类、乙烯基酯类、乙烯基醚类、乙烯基酮类、马来酸或马来酸酯类、富马酸或富马酸酯类、衣康酸或衣康酸酯类、巴豆酸或巴豆酸酯类。

16. 根据权利要求6至15中任一项所述的膜，其中所述偏二氯乙烯共聚物是偏二氯乙烯和一种或多种另外的单体的共聚物，所述一种或多种另外的单体独立选自：乙烯、丙烯、丁烯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、苯乙烯、甲基乙烯基酮、乙烯醇、乙酸乙烯酯和衣康酸。

17. 根据权利要求6至16中任一项所述的膜，其中所述乙烯醇共聚物是乙烯醇和一种或多种另外的单体的共聚物，所述乙烯醇任选地为乙酸乙烯酯，并且一种或多种另外的单体独立地选自：乙烯、丙烯、丁烯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、偏二氯乙烯、苯乙烯、甲基乙烯基酮和衣康酸。

18. 根据前述权利要求中任一项所述的膜，其中所述涂层包含偏二氯乙烯均聚物或共

聚物。

19. 根据前述权利要求中任一项所述的膜,其中所述涂层包括多于一个的层,其中至少一个层包含聚合物。

20. 根据权利要求1至18中任一项所述的膜,其中所述涂层包括包含聚合物的单层。

21. 根据前述权利要求中任一项所述的膜,包括在所述聚合物膜的两个外表面上的涂层,其中各涂层独立地如权利要求1至20中的任一项所定义。

22. 根据前述权利要求中任一项所述的膜,其中所述聚合物膜的一个或多个层各自独立地包含一种或多种聚合物,所述聚合物独立地选自:低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、茂金属线性低密度聚乙烯(MLLDPE)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(EBA)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)、热塑性聚氨酯(TPU)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚氯乙烯(PVC)、聚酰胺(PA)、乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)及其组合;和/或

其中所述聚合物膜的至少一个层还包含红外吸收剂、防雾剂、防滴落剂、防尘材料、抗藻类材料、粘合辅助材料和/或颜料。

23. 根据前述权利要求中任一项所述的膜,其中一种或多种紫外线稳定剂独立地选自:受阻胺类光稳定剂(HALS)、紫外线吸收剂和镍有机络合物;和/或

其中基于层的总重量,所述一种或多种紫外线稳定剂的存在量为0.1重量%至20重量%、优选0.1重量%至10重量%、最优选0.1重量%至5重量%。

24. 根据前述权利要求中任一项所述的膜,其中所述聚合物膜具有1个层至100个层,优选3个层至11个层;和/或

其中所述聚合物膜可通过挤出或共挤出获得,优选吹膜或流延膜挤出或共挤出;和/或其中所述膜的总厚度为25 μm 至500 μm ,并且总宽度为1m至60m。

25. 一种在聚合物膜的至少一个外表面上的涂层的用途,所述涂层包括至少一个包含聚合物的层,其中所述聚合物膜包括一个或多个层,至少一个层包含一种或多种紫外线稳定剂,以降低在农用化学品存在下所述聚合物膜对光降解的敏感性;和/或降低所述聚合物膜对气体和/或水蒸气的渗透性。

26. 根据权利要求25所述的用途,其中根据EN ISO 15105-2测量,所述涂层使所述聚合物膜在23 $^{\circ}\text{C}$ 和0%相对湿度下的氧渗透性降低至低于500ml/m²/bar/天。

27. 一种农业结构,其特征在于,其至少一部分被根据权利要求1至24中任一项所述的膜覆盖。

28. 一种覆盖农业结构的方法,包括用根据权利要求1至24中任一项所述的膜覆盖所述农业结构的至少一部分。

29. 一种用于覆盖农业结构的膜的制造方法,包括:

i) 提供包括一个或多个层的聚合物膜,其中所述层的至少一个层包含一种或多种紫外线稳定剂;和

ii) 在所述聚合物膜的至少一个外表面上沉积涂层,所述涂层包括至少一个包含聚合物的层,使得根据ENISO 15105-2测量,所述膜在23 $^{\circ}\text{C}$ 和0%相对湿度下的氧渗透性低于500ml/m²/bar/天。

30. 根据权利要求29所述的膜的制造方法,其中通过如下方式沉积所述涂层:浸渍、喷

涂、柔版印刷、等离子体、激光、凹版印刷、逆转辊、辊对辊、刮刀涂布机、棒涂布机、喷射印刷或狭缝式模头挤出；和/或

其中在沉积所述涂层之前，用电晕和/或等离子体处理所述聚合物膜的外表面；和/或其中所述方法还包括通过吹塑或流延挤出或共挤出制造所述聚合物膜。

31. 根据权利要求1至24中任一项所述的膜，其可通过权利要求29或30的方法获得。

用于农业结构的膜

技术领域

[0001] 本发明涉及用于覆盖农业结构的聚合物膜和制造此类膜的方法。本发明还涉及在聚合物膜的至少一个外表面上使用涂层作为对气体和水蒸气的阻隔层,以降低在农用化学品存在下所述膜对光降解的敏感性。

背景技术

[0002] 通常由用于各种目的的、包含聚合物材料的柔性膜覆盖农业结构。例如,可以用聚合物膜覆盖温室,所述聚合物膜是为作物和植物的种植提供有利的环境而量身定制的。聚合物膜为在恶劣天气条件下生长的作物提供保护,并通过选择性过滤太阳辐射产生温室效应。

[0003] 所述膜的聚合物材料,如聚乙烯、乙烯乙酸乙烯酯(EVA)和乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(EBA)共聚物,吸收紫外线辐射,导致膜光降解,从而缩短膜的使用寿命。因此,通常将紫外线(UV)稳定剂添加到聚合物膜材料中。紫外线稳定剂通过如下方式来发挥作用:吸收紫外线辐射从而防止该辐射被膜的聚合物吸收(UV吸收剂),或通过中断导致光降解的化学反应(自由基清除剂)。

[0004] 紫外线吸收剂有两个缺点,使得它们无法充分保护聚合物:a)它们通常是小分子,其逐渐迁移到膜表面并流失到周围环境中;b)它们不能充分保护膜的表面,因为根据物理定律(朗伯比尔定律),它们需要一定的深度来充当紫外线过滤器。因此,在过去的20年中,所谓的HALS(受阻胺类光稳定剂)已成为温室膜的主要稳定剂。受阻胺类光稳定剂是空间位阻胺化合物,其可作为自由基清除剂,在氧气、紫外线辐射和热的影响下与聚合物中形成的自由基发生反应。这阻止了化学反应,否则会导致聚合物分子的断链或交联,并导致膜的物理和光学性能的退化。

[0005] 受阻胺类光稳定剂已被证明是许多应用中非常有效的稳定剂。然而,在温室膜的情况下,存在导致其有效性降低的严重限制:在温室内部,广泛使用农用化学品进行土壤消毒和植物保护。这些农用化学品在热和紫外线辐射的影响下分解并产生活性化合物,以气态形式或溶解在水蒸气中进入膜,与受阻胺类光稳定剂反应并使其失活。特别是,硫以及含硫和含氯化合物可导致含有受阻胺类光稳定剂的温室膜的使用寿命非常显著地缩短,例如地中海(Mediterranean)地区中从3-5年缩短到1-2年。

[0006] 近年来,温室膜制造商和专业协会(例如西班牙CEPLA)已经对过早降解的膜中的硫和氯含量设定了限制,以便保证制造商确定的寿命有效。然而,由于在温室中使用杀虫剂来预防各种作物疾病是不可避免的,甚至越来越多,因此今天提高聚合物膜质量的主要问题是避免由于杀虫剂引起的过早老化。

[0007] 对于这个问题,已经提出了各种解决方案。一种建议是使用镍络合物作为稳定剂,它完全耐硫。然而,它对氯敏感并赋予膜黄色,这是不希望的,因为它会减少光透射。已经提出的另一种解决方案是使用与杀虫剂的活性残留物反应并使其失活的助稳定剂,但这已被证明是不够的。另一种解决方案是使用抗杀虫剂的受阻胺类光稳定剂(如NOR HALS)。遗憾

的是,这些特定的受阻胺类光稳定剂虽然比普通受阻胺类光稳定剂更具有适应性,但并未充分解决问题,并且由于农用化学品对紫外线稳定剂的影响,温室膜过早老化的现象仍然存在。

[0008] W02009/060480和EP1857272公开了包括聚酰胺的共挤层的多层膜。聚酰胺层可以作为阻隔层,以防止农用化学品以气态形式进入所述膜。遗憾的是,这种聚酰胺共挤层的弹性低,撕裂扩展强度差,这大大降低了膜的机械强度。聚酰胺层对光降解也非常敏感,这会缩短膜的使用寿命。聚酰胺层还吸收水分(高达其质量的9%),这些水分通常含有化学残留物,然后这些化学残留物扩散到膜的整体中,破坏稳定剂和/或聚合物本身。当聚酰胺层吸收水分时,其对气体的渗透性也会增加到无法再阻止农用化学品渗透到膜中的程度。

[0009] 在青贮膜的情况下,膜对氧气具有低渗透性是有利的,以改善厌氧发酵过程,从而获得更好的青贮质量,减少霉菌造成的损失。

[0010] 已经提出了多层青贮膜,例如US6610377中描述的那些,其中通过在膜中间使用聚酰胺(PA)或乙烯乙二醇(EVOH)的共挤层来降低氧气的渗透性。这些膜的缺点是,如上所述,与没有EVOH和/或PA共挤层的聚合物膜相比,它们的机械性能较差。特别受影响的是抗冲击性(飞镖试验),这对于此应用很重要。此外,使用EVOH或PA的共挤层使这些膜更难再回收。此外,此类膜的制造需要使用能够形成至少五层膜的制造机器,并且制造工艺要求很高,废料水平很高。

[0011] 鉴于上述情况,对用于覆盖农业结构的改进膜的需求尚未得到满足,这些膜在农用化学品存在下对光降解的敏感性降低,对氧气具有良好的阻隔性能,同时保持优异的机械性能和可回收性。

发明内容

[0012] 根据本发明的第一方面,提供了一种用于覆盖农业结构的膜,包括:

[0013] a) 具有一个或多个层的聚合物膜,其中所述层的至少一个层包含一种或多种紫外线稳定剂;和

[0014] b) 在所述聚合物膜的至少一个外表面上的涂层,所述涂层包括至少一个包含聚合物的层,使得根据EN ISO 15105-2测量所述膜在23°C和0%相对湿度下的氧渗透性低于500ml/m²/bar/天。

[0015] 聚合物膜表面的聚合物涂层为膜提供了低氧渗透性,因此充当外部气体阻隔层。因此,所述涂层还充当气态农用化学品或其衍生物的阻隔层,从而防止膜层中的紫外线稳定剂失活。因此,本发明的膜在农用化学品存在下具有更长的使用寿命,因为膜的聚合物材料不易发生光降解。

[0016] 本发明膜的低氧渗透性对于青贮膜特别有利,因为它促进厌氧发酵,从而获得更好的青贮质量,减少霉菌造成的损失。

[0017] 如本文所用,术语“涂层”是指在聚合物膜的外表面上的一个或多个层,其中各个层通过沉积溶液而形成。涂层的包含聚合物的至少一个层是通过沉积包含聚合物的溶液而形成的。因此,涂层形成膜的外表面,而不是聚合物膜内的层。根据本发明的涂层在结构上不同于通过共挤产生的膜层。由于涂层是由溶液形成的,因此聚合物以分散的聚合物链的形式沉积以形成涂层。相比之下,共挤层是熔化在一起的连续塑料层。因此,本发明的涂层

可以通过适当的技术与膜的共挤层进行区分。例如,可以使用红外(IR)光谱法检测膜中共挤层的存在。扫描电子显微镜(SEM)可用于检查膜的表面并识别本发明涂层的存在。EDS(能量色散X射线光谱)可用于确定涂层的元素组成,从而识别涂层中存在的材料。

[0018] 令人惊讶地发现,与包括共挤阻隔层的膜相比,使用阻隔涂层可改善机械性能。共挤阻隔层(例如由EVOH或聚酰胺制成)是刚性的,它们的存在会降低膜的弹性和冲击强度。本发明的阻隔涂层不受这些缺点的影响。

[0019] 总之,在聚合物膜表面使用阻隔涂层可提供具有低氧渗透性和降低对农用化学品的渗透性的膜,同时保持优异的机械性能。此外,本发明的膜保持了优异的可回收性。

[0020] 发明人还发现,所述涂层可以增加聚合物膜表面的亲水性。这为膜提供了防滴落特性(即膜抑制其表面上液滴的产生),这对于温室覆盖物来说是非常理想的。

[0021] 根据本发明的另一方面,提供了在聚合物膜的至少一个外表面上使用涂层来降低所述膜在农用化学品存在下对光降解的敏感性,其中所述涂层包括至少一个包含聚合物的层,并且其中所述聚合物膜包括一个或多个层,至少一个层包含一种或多种紫外线稳定剂。

[0022] 根据本发明的另一方面,提供了在聚合物膜的至少一个外表面上使用涂层降低聚合物膜对气体和/或水蒸气的渗透性的用途,其中涂层包括至少一个包含聚合物的层,并且其中聚合物膜包括一个或多个层,至少一个层包含一种或多种紫外线稳定剂。

[0023] 根据本发明的另一方面,提供了一种农业结构,其特征在于其至少一部分被本发明的膜覆盖。

[0024] 根据本发明的另一方面,提供了一种覆盖农业结构的方法,包括用本发明的膜覆盖农业结构的至少一部分。

[0025] 根据本发明的另一方面,提供了一种用于覆盖农业结构的膜的制造方法,包括:i)提供包括一个或多个层的聚合物膜,其中所述层的至少一个层包含一种或多种紫外线稳定剂;和ii)在所述聚合物膜的至少一个外表面上沉积涂层,所述涂层包括至少一个包含聚合物的层,使得根据EN ISO 15105-2测量,所述膜在23℃和0%相对湿度下的氧渗透性低于500ml/m²/bar/天。

[0026] 根据本发明的另一方面,提供了一种根据本发明的膜,可通过根据本发明的膜制造方法获得。

[0027] 聚合物膜

[0028] 本发明的膜包括具有一个或多个层的聚合物膜。

[0029] 膜的层可以由本领域技术人员已知的任何合适的聚合物材料制成。聚合物膜的一个或多个层可以各自独立地包括独立选自聚酯、聚烯烃、聚酰胺和聚氨酯的一种或多种聚合物。例如,聚合物膜的一个或多个层可以各自独立地包括选自如下的一种或多种聚合物:低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、茂金属线性低密度聚乙烯(MLLDPE)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(EBA)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)、热塑性聚氨酯(TPU)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚氯乙烯(PVC)、聚酰胺(PA)、乙烯-乙醇共聚物(EVOH)及其组合。

[0030] 至少一层聚合物膜包含一种或多种紫外线稳定剂,以为膜提供对紫外线辐射的防护,即,防止膜中聚合物材料的光降解,从而延长膜的使用寿命。紫外线稳定剂可以存在于聚合物膜的多于一个的层或聚合物膜的所有层中,以提供所需水平的紫外线防护。

[0031] 如本文所用,“紫外线稳定剂”既包括吸收紫外线辐射从而防止其被聚合物膜的聚合物吸收的“紫外线吸收剂”,也包括中断导致聚合物光降解的化学反应的受阻胺类光稳定剂。

[0032] 任何合适的紫外线稳定剂都可以用于聚合物膜中。一种或多种紫外线稳定剂可以独立地选自:受阻胺类光稳定剂(HALS)、紫外线吸收剂和镍有机配合物(Ni淬灭剂)。

[0033] 在本发明的一个优选方面,聚合物膜的至少一层包含受阻胺类光稳定剂(HALS)。

[0034] 适于用于本发明的受阻胺类光稳定剂的例子有:1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺、N₂,N₂'-1,2-乙二基双[N₂-[3-[[4,6-双[丁基(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]丙基]-N',N''-二丁基-N',N''-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-丁二酸、1,4-二甲酯、与4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物;聚(4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇-alt-1,4-丁二酸);和聚[[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]-1,6-己二基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]]。

[0035] 基于层的总重量,一种或多种紫外线稳定剂可以以任何合适的量存在于膜的层中,例如0.1重量%至20重量%,优选0.1重量%至10重量%,最优选0.1重量%至5重量%。

[0036] 膜的层可以各自独立地包含一个或多个另外的组分。例如,聚合物膜的一个或多个层可各自独立地包含红外吸收剂、防雾剂、防滴落剂、防尘材料、抗藻类材料、粘合材料和/或颜料。

[0037] 本文所用的术语“IR吸收剂”是指吸收红外辐射(IR)的物质。

[0038] 本文所用的“防滴落剂”是指防止水滴凝结的物质,而“防雾剂”是指防止在膜表面形成雾的物质。

[0039] 本文所用的“防尘材料”是指排斥膜表面灰尘的物质。

[0040] 本文所用的“抗藻类材料”是指抑制膜上藻类生长的物质。

[0041] 本文所用的“粘合材料”是指增强涂层在膜上的黏合的物质。

[0042] 可用于聚合物膜层的合适颜料的例子包括TiO₂和炭黑。通常青贮膜每面的颜色不同,例如一侧为黑色,而另一侧为白色。将一侧设置为浅色(例如白色)可能是有利的,以便反射光线并避免过热。

[0043] 温室膜具有高透光率是有利的,以为农作物和植物的种植提供温室内的最佳光照条件。例如,本发明的膜可具有至少30%、优选至少50%、更优选至少75%、最优选至少85%的透光率。

[0044] 此外,温室膜优选具有低雾度特性,尽管这取决于地理位置,因为在世界某些地区可能需要更高水平的雾度。根据具体应用,本发明的膜可具有10%至90%的雾度。

[0045] 雾度和透光率可以按照ASTM-D1003-92透明塑料雾度和透光率标准测试方法进行测量。所述测试方法涵盖了材料平面截面(例如基本透明的塑料)的特定透光和广角光散射性能的评估。提供了测量透光率和雾度的程序。雾度值大于30%的材料被视为漫射。在这种测试方法中,“雾度”被定义为由试样内部或其表面的光散射引起的原本透明的试样的雾浊或浑浊的方面或外观。它被测量为:在通过试样时,通过前向散射与入射光束的平均偏差超过0.044rad(2.5°)的总透射光的百分比。透光率是物体透射的光通量与入射到物体上的光通量之比。

[0046] 膜的雾度可以用雾度计测量。通过将透明试样放置在距离积分球入口一定距离的地方,可以获得透光率。

[0047] 聚合物膜可以具有任何合适的层数,例如1个层至100个层,优选3个层至11个层。用于覆盖农业结构的膜可以具有任何合适的总厚度和总宽度,例如总厚度为25 μm 至500 μm ,并且总宽度为1m至50m或1m到至60m。

[0048] 聚合物膜可以通过本领域技术人员已知的任何合适的方法制造。优选地,聚合物膜可通过挤出或共挤出获得,更优选吹膜或流延膜挤出或共挤出。

[0049] 涂层

[0050] 本发明的膜在聚合物膜的至少一个外表面或侧面上设有涂层。所述涂层包括至少一个包含聚合物的层。

[0051] 涂层充当聚合物膜上的外部阻隔层,抑制气体(如氧气)和水蒸气通过膜的传递。根据EN ISO 15105-2测量,所述涂层使膜在23 $^{\circ}\text{C}$ 和0%相对湿度下的氧渗透性低于500 $\text{ml}/\text{m}^2/\text{bar}/\text{天}$,优选低于200 $\text{ml}/\text{m}^2/\text{bar}/\text{天}$,更优选低于100 $\text{ml}/\text{m}^2/\text{bar}/\text{天}$ 。

[0052] 涂层是膜具有低氧渗透性的主因。优选地,根据EN ISO 15105-2测量,没有涂层的聚合物膜在23 $^{\circ}\text{C}$ 和0%相对湿度下的氧渗透性高于500 $\text{ml}/\text{m}^2/\text{bar}/\text{天}$,更优选高于1000 $\text{ml}/\text{m}^2/\text{bar}/\text{天}$ 。

[0053] 所述涂层充当气体阻隔层,因此作为气态农用化学品的阻隔层,防止它们渗透到聚合物膜层中并使其中的紫外线稳定剂失活。通过防止紫外线稳定剂失活,膜的聚合物材料免受光降解,延长膜的使用寿命。

[0054] 如本领域技术人员所理解的,术语“农用化学品”是指农业中使用的化学品,例如杀虫剂、农药、熏蒸剂和肥料。如本文所用,“农用化学品”还包括由农用化学品分解产生的副产物(例如,在热和紫外线辐射的影响下)如硫、和含硫和氯的化合物。

[0055] 当本发明的膜用于覆盖青贮饲料时,低氧渗透性促进了青贮饲料的厌氧发酵。这使得青贮饲料质量更好,霉菌损失更少。

[0056] 通过使用包含聚合物的外部阻隔涂层,所述膜的机械性能不会受到损害,例如与包含共挤阻隔层的现有技术的膜相比。共挤阻隔层(例如由EVOH或聚酰胺制成)是刚性的,会对膜的机械性能产生负面影响。当阻隔材料如PA或EVOH作为共挤层被引入膜体中时,例如在现有技术的膜中,膜的机械性能受到损害,因为共挤阻隔材料的柔韧性低于膜的其他层(例如聚乙烯)。因此,本发明的膜具有改进的机械性能,特别是抗冲击性,这对于青贮膜特别有利。

[0057] 所述涂层还可以为膜提供出色的耐磨性。此外,涂层还可以增加膜表面的亲水性。这为膜提供了抗滴落性能(即,抑制膜表面液滴的形成)。这尤其对于温室膜非常理想,因为它可以防止对植物质量和生长产生负面影响的、膜内表面上的水凝结,因为水滴可将透光率降低15-30%,并增加某些疾病的发病率。

[0058] 所述涂层还可以为膜提供对水蒸气的低渗透性,这可作为对溶解在水蒸气中的农用化学品的阻隔。例如,根据标准ASTM E96测量,膜在38 $^{\circ}\text{C}$ 和90%相对湿度下的水渗透性可低于100 $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$,优选低于50 $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$,最优选低于10 $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 。

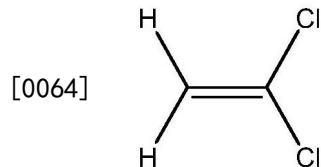
[0059] 本文所述的涂层可以设置在聚合物膜的一个或两个外表面上。聚合物膜各个外表面上的涂层可以相同或不同。因此,各个涂层可以独立地如本文所述定义。

[0060] 此外,涂层可以包括多于一个的层,只要至少一个层包含聚合物即可。涂层的各个层可以相同或不同。或者,涂层可仅包括包含聚合物的单个层。

[0061] 涂层基本上覆盖了与涂层一起提供的聚合物膜的所有各个外表面。“基本上全部”是指至少90%的外表面被涂层覆盖,优选至少95%的外表面被涂层覆盖,更优选至少98%的外表面被涂层覆盖,最优选至少99%的外表面被涂层覆盖。

[0062] 任何合适的聚合物都可以在涂层中使用,以提供具有低氧渗透性的膜。在本发明的优选方面中,涂层中的聚合物是偏二氯乙烯均聚物或共聚物或乙烯醇均聚物或共聚物。

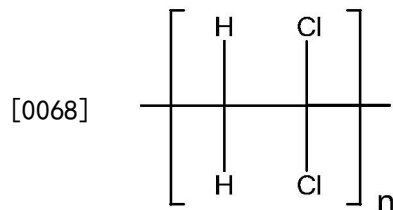
[0063] 如本文所用,偏二氯乙烯具有如下结构:



[0065] 如本文所用,术语“均聚物”是指基本上由单一类型的单体或单体物质的聚合作用形成的聚合物。因此,术语“偏二氯乙烯均聚物”是指基本上仅由偏二氯乙烯单体的聚合作用形成的聚合物。因此,基于均聚物的总重量,偏二氯乙烯均聚物包含至少99重量%的偏二氯乙烯单体。

[0066] 本文中提及的聚合物中的偏二氯乙烯单体的量指产生自偏二氯乙烯单体的聚合作用的单元,而不是单体本身。

[0067] 偏二氯乙烯均聚物具有如下重复单元,其中“n”是偏二氯乙烯单体单元在均聚物中的数量:



[0069] 本文所用的术语“共聚物”是指由一种以上类型的单体的聚合作用形成的聚合物。因此,术语“偏二氯乙烯共聚物”是指由偏二氯乙烯单体和一种或多种其它单体的聚合作用形成的聚合物。

[0070] 偏二氯乙烯共聚物可以包含任何合适量的偏二氯乙烯单体,只要它包含至少一个产生自另一个单体的单元即可。

[0071] 为了提供最佳的阻隔性能,基于共聚物的总重量,偏二氯乙烯共聚物包含至少20重量%的偏二氯乙烯单体是有利的,优选至少40重量%,更优选至少50重量%,更优选至少60重量%,更优选至少70重量%,最优选至少80重量%。

[0072] 与使用偏二氯乙烯的均聚物相比,偏二氯乙烯与一种或多种其它单体共聚可能是有利的。例如,共聚物可能具有改进的热稳定性。因此,在本发明的一个优选特征中,涂层包含偏二氯乙烯共聚物。优选地,基于共聚物的总重量,偏二氯乙烯共聚物包含小于95重量%的偏二氯乙烯单体,优选小于90重量%。

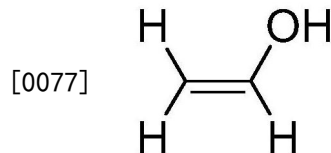
[0073] 基于共聚物的总重量,偏二氯乙烯共聚物可包含20重量%至95重量%的偏二氯乙烯单体,优选40重量%至95重量%,更优选50重量%至95重量%,更优选60重量%至95重量%,

更优选70重量%至95重量%，最优选80重量%至95重量%。

[0074] 或者，基于共聚物的总重量，偏二氯乙烯共聚物可包含20重量%至90重量%的偏二氯乙烯单体，优选40重量%至90重量%，更优选50重量%至90重量%，更优选60重量%至90重量%，更优选70重量%至90重量%，最优选80重量%至90重量%。

[0075] 在本发明的一个优选方面中，基于共聚物的总重量，偏二氯乙烯共聚物包含至少50重量%的偏二氯乙烯单体，优选50重量%至95重量%，更优选50重量%至90重量%。

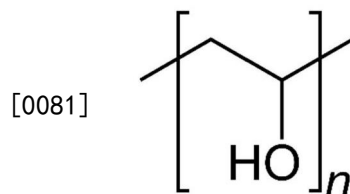
[0076] 如本文所用，乙烯醇具有如下结构：



[0078] 如本文所用，术语“乙烯醇均聚物”是指基本上由乙烯醇单体的聚合作用形成的聚合物。因此，基于均聚物的总重量，乙烯醇均聚物包含至少99重量%的乙烯醇单体。

[0079] 本文中提及的聚合物中乙烯醇单体的量指产生自乙烯醇单体的聚合作用的单元，而不是单体本身。如本领域技术人员将理解的，聚合物实际上可能不是通过聚合乙烯醇单体而产生的。通常，聚乙烯醇是通过聚合乙酸乙烯酯单体形成聚乙烯醇，然后水解而产生的。或者，可以使用乙醛（乙烯醇的互变异构体）单体。

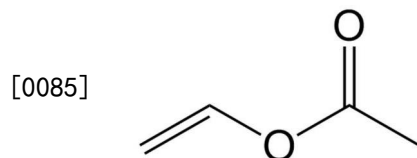
[0080] 乙烯醇均聚物具有如下重复单元，其中“n”是均聚物中乙烯醇单体单元的数量：



[0082] 术语“乙烯醇共聚物”是指由乙烯醇单体和一种或多种其他单体聚合形成的聚合物。

[0083] 乙烯醇共聚物可以包含任何合适量的乙烯醇单体，只要它包含产生自另一单体的至少一个单元即可。

[0084] 当水解聚乙酸乙烯酯制造聚乙烯醇时，只能部分水解。因此，乙烯醇共聚物可包含乙酸乙烯酯单体。乙酸乙烯酯具有如下结构：



[0086] 换句话说，乙烯醇共聚物可以是乙烯醇和一种或多种另外的单体的共聚物，任选其中一种或多种另外的单体包含乙酸乙烯酯。

[0087] 为了提供最佳的阻隔性能，基于共聚物的总重量，在乙烯醇共聚物中的乙烯醇和乙酸乙烯酯单体的总量为至少20重量%是有利的，优选至少40重量%，更优选至少50重量%，更优选至少60重量%，更优选至少70重量%，最优选至少80重量%。

[0088] 此外，优选的是，共聚物中乙烯醇单体的数量至少为乙烯醇和乙酸乙烯酯单体总数的80%，优选至少95%，最优选至少97%。这优化了共聚物的阻隔性能，并提高了其对湿

度的稳定性。

[0089] 当然,乙酸乙烯酯可能不存在于共聚物中,在这种情况下,乙烯醇单体的数量是乙烯醇和乙酸乙烯酯单体总数的100%,并且乙酸乙烯酯和乙烯醇单体的总量对应于共聚物中乙烯醇单体的量。

[0090] 与仅使用乙烯醇和乙酸乙烯酯相比,乙烯醇(和任选的乙酸乙烯酯)与一种或多种其他单体共聚可能是有利的。例如,聚合物对湿度的稳定性可以得到改善。因此,基于共聚物的总重量,在乙烯醇共聚物中乙烯醇和乙酸乙烯酯单体的总量优选小于95重量%,优选小于90重量%。

[0091] 基于共聚物的总重量,在乙烯醇共聚物中乙烯醇和乙酸乙烯酯单体的总量可以为20重量%至95重量%,优选为40重量%至95重量%,更优选为50重量%至95重量%,更优选为60重量%至95重量%,更优选为70重量%至95重量%,最优选为80重量%至95重量%。

[0092] 或者,基于共聚物的总重量,在乙烯醇共聚物中乙烯醇和乙酸乙烯酯单体的总量可以为20重量%至90重量%,优选40重量%至90重量%,更优选50重量%至90重量%,更优选60重量%至90重量%,更优选70重量%至90重量%,最优选80重量%至90重量%。

[0093] 在本发明的一个优选方面,基于共聚物的总重量,在乙烯醇共聚物中乙烯醇和乙酸乙烯酯单体的总量为至少50重量%,优选为50重量%至95重量%,更优选为50重量%至90重量%。

[0094] 乙烯醇均聚物或共聚物可以被改性。例如,一种或多种乙烯醇单体可以通过羧化、醚化、缩醛化、氨基甲酸化、胺化、硫酸化或酯化来改性。在这种情况下,羟基可以被另一个官能团取代,例如羧基、环氧乙烷、乙酰基、乙酰乙酰基、磺酸基、氨基或铵盐基团。

[0095] 一个或多个侧链也可以与在均聚物或共聚物中的乙烯醇单体键合。各侧链可以独立地选自聚乙二醇、聚丙烯酸、聚乳酸和直链淀粉。

[0096] 为了提高耐湿性,乙烯醇均聚物或共聚物可以交联。乙烯醇均聚物或共聚物可以通过热、UV(紫外线辐射)和/或交联剂交联。

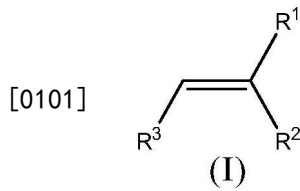
[0097] 可以使用任何合适的交联剂。例如,交联剂可选自自由如下物质组成的组:醇类、直链多元醇类、支链多元醇类、醛类、胺类、多胺类、胍类、聚酰胺类、金属盐类、酸类和有机酸类。优选地,交联剂选自自由如下物质组成的组:乙二醇、甲醛、乙醛、乙二醛、丙二醛、丁二醛、戊二醛、间二甲苯二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、己二酸二酰肼、十二烷二酰肼、多元醇羰基加合物、硼酸钠、碳酸铅铵、乙醛酸钠、丙二酸、琥珀酸、己二酸、硼酸和磺基琥珀酸。

[0098] 在本文描述的共聚物中,任何合适的单体都可以与偏二氯乙烯、乙烯醇和/或乙酸乙烯酯共聚,例如烯属不饱和单体。本文所用的“烯属不饱和单体”是指包含碳-碳双键的单体。

[0099] 在本发明的一个优选特征中,偏二氯乙烯共聚物可以是偏二氯乙烯和一种或多种另外的单体的共聚物,并且/或乙烯醇共聚物可以是乙烯醇、一种或多种另外的单体和任选的乙酸乙烯酯的共聚物。一种或多种另外的单体可以独立地选自:烯炔类、丙烯酸酯类、乙烯基卤化物类、乙烯基酰胺类、苯乙烯类、乙烯醇类、乙烯基酯类、乙烯基醚类、乙烯基酮类、马来酸或马来酸酯类、富马酸或富马酸酯类、衣康酸或衣康酸酯类、巴豆酸或巴豆酸酯类。

[0100] 例如,偏二氯乙烯共聚物可以是偏二氯乙烯和式(I)的一种或多种单体的共聚物。

乙烯醇共聚物可以是乙烯醇和式(I)的一种或多种单体的共聚物,乙烯醇任选地为乙酸乙烯酯:



[0102] 其中各 R^1 独立地选自H、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基、(C_1 - C_5 烷基)-O- (C_1 - C_5 烷基)、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_1 - C_9 杂芳基、腈、-OH、卤素、-C(O) R^4 、-C(O)OR 4 、-OC(O) R^4 、-C(O)NHR 4 和-NHC(O) R^4 ;

[0103] 各 R^2 独立地选自H、卤素、 C_1 - C_3 烷基、-C(O)OR 5 和-CH $_2$ C(O)OR 5 ;

[0104] 各 R^3 独立地选自H、-C(O)OR 5 和 C_1 - C_3 烷基;

[0105] 各 R^4 独立地选自H、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、(C_1 - C_5 烷基)-O- (C_1 - C_5 烷基)、 C_6 - C_{10} 芳基和 C_1 - C_9 杂芳基;

[0106] 各 R^5 独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基;

[0107] 其中各 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基、(C_1 - C_5 烷基)-O- (C_1 - C_5 烷基)、 C_6 - C_{10} 芳基和 C_1 - C_9 杂芳基任选独立地被独立地选自-OH、氧代、-SO $_2$ H、-NO $_2$ 和卤素的一个或多个取代基取代。

[0108] 可与偏二氯乙烯共聚的单体的例子包括:乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸正庚酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸氯乙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸正庚酯、甲基丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸氯乙酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基乙烯基酮、苯基乙烯基酮、甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、二乙烯基醚、氯乙烯、溴乙烯、乙醇、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、乙烯基萘、苯乙烯、马来酸、马来酸酐、富马酸、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、巴豆酸、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、巴豆酸正丙酯、巴豆酸正丁酯、衣康酸、衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和乙烯基吡啶。

[0109] 优选地,偏二氯乙烯共聚物是偏二氯乙烯和一种或多种单体的共聚物,所述一种或多种单体独立选自:乙烯、丙烯、丁烯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、苯乙烯、甲基乙烯基酮、乙醇、乙酸乙烯酯和衣康酸。

[0110] 可与乙醇和任选的乙酸乙烯酯共聚的单体的例子包括:乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸正庚酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸苯酯、丙

烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸氯乙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸正庚酯、甲基丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸氯乙酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基乙烯基酮、苯基乙烯基酮、甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、二乙烯基醚、氯乙烯、偏二氯乙烯、溴化乙烯、丙酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、乙烯萘、苯乙烯、马来酸、马来酸酐、富马酸、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、巴豆酸、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、巴豆酸正丙酯、巴豆酸正丁酯、衣康酸、衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和乙烯基吡啶。

[0111] 优选地，乙烯醇共聚物是乙烯醇(任选的乙酸乙烯酯)和一种或多种另外的单体的共聚物，所述一种或多种另外的单体独立选自：乙烯、丙烯、丁烯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、偏二氯乙烯、苯乙烯、甲基乙烯基酮和衣康酸。

[0112] 在一个优选的实施方案中，偏二氯乙烯共聚物可以是偏二氯乙烯和选自如下的一种或多种单体的共聚物：氯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯醇和乙酸乙烯酯。

[0113] 在另一个优选的实施方案中，偏二氯乙烯共聚物可以是偏二氯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯腈和丙烯酸羟乙酯的共聚物。

[0114] 在另一个优选的实施方案中，偏二氯乙烯共聚物可以是偏二氯乙烯、丙烯酸甲酯和氯乙烯的共聚物。

[0115] 在另一个优选的实施方案中，偏二氯乙烯共聚物可以是偏二氯乙烯和氯乙烯的共聚物。

[0116] 在另一个优选的实施方案中，偏二氯乙烯共聚物可以是偏二氯乙烯和丙烯酸甲酯的共聚物。

[0117] 在另一个优选的实施方案中，乙烯醇共聚物可以是乙烯醇(任选为乙酸乙烯酯)和选自如下的一种或多种单体的共聚物：乙烯、丙烯、丁烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯、氯乙烯和偏二氯乙烯。

[0118] 聚合物膜各外表面上的涂层总厚度可以独立地为0.1 μm 至20 μm ，优选为0.1 μm 至10 μm 。

[0119] 涂层的至少一个包含聚合物的层的厚度可为0.1 μm 至5 μm ，优选为0.3 μm 至1.5 μm 。或者，涂层的至少一个包含聚合物的层的厚度可为0.1 μm 至5 μm ，更优选为0.2 μm 至2.0 μm ，最优选为0.2 μm 至1.0 μm 。

[0120] 涂层可以包含任何合适量的聚合物，以便为膜提供低氧渗透性。当使用乙烯醇均聚物或共聚物作为聚合物时，基于涂层的至少一个包含聚合物的层的总干重，涂层的至少一个包含聚合物的层可包含至少1重量%的聚合物，更优选至少3重量%，更优选至少6重量%。当使用偏二氯乙烯均聚物或共聚物作为聚合物时，基于涂层的至少一个包含聚合物的层的总干重，涂层的至少一个包含聚合物的层优选包含至少30重量%的聚合物，更优选至少50重量%，最优选至少70重量%。“干重”是指去除溶剂后涂层的重量。

[0121] 通过沉积聚合物溶液,可以在聚合物膜的表面上形成非常薄的涂层,这避免损害聚合物膜的柔韧性和机械性能。共挤阻隔层通常要厚得多,这不利于膜的柔韧性和机械性能。此外,与整个膜的重量相比,薄的阻隔涂层的重量可以忽略不计。因此,存在的少量涂层材料不会显著影响膜的可回收性。具有较厚共挤出层(例如EVOH和聚酰胺)的膜更难回收,并且在膜的使用寿命之后从其废料中产生的回收材料的质量较差,商业价值低于不含这种共挤出层(例如EVOH和聚酰胺)的聚乙烯的回收树脂。

[0122] 除聚合物外,各涂层可以独立地包含一个或多个另外的组分。

[0123] 例如,每种涂层可以独立地包含一种或多种无机颗粒,这些颗粒独立地选自 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 AlCl_3 、 MgO 、 ZnO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、粘土及其组合。

[0124] 各涂层可以独立地包含一种或多种有机分子,这些有机分子独立地选自丙烯酸树脂、环氧树脂、聚氨酯、聚亚胺、聚硅氧烷、表面活性剂、黏合剂及其组合。

[0125] 在本发明的优选方面,基于共聚物的总重量,偏二氯乙烯共聚物包含至少50重量%的偏二氯乙烯单体,并且共聚物是偏二氯乙烯和独立选自如下的一种或多种单体的共聚物:烯烃类、丙烯酸酯类、乙烯基卤化物类、乙烯基酰胺类、苯乙烯类、乙烯基酯类、乙烯基醚类、乙烯基酮类、马来酸或马来酸酯类、富马酸或富马酸酯类、衣康酸或衣康酸酯类、巴豆酸或巴豆酸酯类。

[0126] 在本发明的另一个优选方面,基于共聚物的总重量,偏二氯乙烯共聚物包含至少50重量%的偏二氯乙烯单体,并且共聚物是偏二氯乙烯和独立选自如下的一种或多种单体的共聚物:丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、苯乙烯、甲基乙烯基酮、乙酸乙烯酯和衣康酸。

[0127] 在本发明的另一个优选方面,基于共聚物的总重量,偏二氯乙烯共聚物包含至少50重量%的偏二氯乙烯单体,并且共聚物是偏二氯乙烯和独立选自如下的一种或多种单体的共聚物:氯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈和乙酸乙烯酯。

[0128] 在本发明的另一个优选方面,基于共聚物的总重量,涂层包括含有50重量%至95重量%的偏二氯乙烯单体的偏二氯乙烯共聚物,并且共聚物是偏二氯乙烯和独立选自如下的一种或多种单体的共聚物:氯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈和乙酸乙烯酯。

[0129] 在本发明的另一个优选方面,基于共聚物的总重量,一种或多种紫外线稳定剂包括受阻胺类光稳定剂;偏二氯乙烯共聚物包含至少50重量%的偏二氯乙烯单体。

[0130] 在本发明的另一个优选方面,一种或多种紫外线稳定剂包括受阻胺类光稳定剂;基于共聚物的总重量,偏二氯乙烯共聚物包含至少50重量%的偏二氯乙烯单体,并且共聚物是偏二氯乙烯和一种或多种单体的共聚物,所述一种或多种单体独立选自:烯烃类、丙烯酸酯类、乙烯基卤化物类、乙烯基酰胺类、苯乙烯类、乙烯基酯类、乙烯基醚类、乙烯基酮类、马来酸或马来酸酯类、富马酸或富马酸酯类、衣康酸或衣康酸酯类、巴豆酸或巴豆酸酯类。

[0131] 在本发明的另一个优选方面,一种或多种紫外线稳定剂包括受阻胺类光稳定剂;基于共聚物的总重量,偏二氯乙烯共聚物包含至少50重量%的偏二氯乙烯单体,并且共聚物是偏二氯乙烯和一种或多种单体的共聚物,所述一种或多种单体独立选自:丙烯酸、丙烯

酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、苯乙烯、甲基乙烯酮、乙酸乙烯酯和衣康酸。

[0132] 在本发明的另一个优选方面，一种或多种紫外线稳定剂包括受阻胺类光稳定剂；基于共聚物的总重量，偏二氯乙烯共聚物包含至少50重量%的偏二氯乙烯单体，并且共聚物是偏二氯乙烯和一种或多种单体的共聚物，所述一种或多种单体独立选自：氯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈和乙酸乙烯酯。

[0133] 在本发明的另一个优选方面，一种或多种紫外线稳定剂包括受阻胺类光稳定剂；并且基于共聚物的总重量，涂层包括含有50重量%至95重量%偏二氯乙烯单体的偏二氯乙烯共聚物，并且共聚物是偏二氯乙烯和一种或多种单体的共聚物，所述一种或多种单体独立选自：氯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈和乙酸乙烯酯。

[0134] 在本发明的另一个优选方面，乙烯醇共聚物中的乙烯醇单体的数量为共聚物中乙烯醇和乙酸乙烯酯单体总数的至少97%，其中乙烯醇共聚物用交联剂交联，所述交联剂独立地选自：乙二醛、戊二醛、间二甲苯二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、己二酸二酰肼、十二烷二酰肼、碳酸锆铵、乙醛酸钠、硼酸和磺基琥珀酸。

[0135] 在本发明的另一个优选方面，乙烯醇共聚物是乙烯醇、一种或多种选自乙烯和丙烯酸丁酯的单体、以及任选的丙烯酸乙酯的共聚物，其中乙烯醇单体在乙烯醇共聚物中的数量为共聚物中乙烯醇和乙酸乙烯酯单体总数的至少97%，并且其中共聚物用一种或多种交联剂交联，所述交联剂独立地选自：乙二醛、戊二醛、间二甲苯二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、己二酸二酰肼、十二烷二酰肼、碳酸锆铵、乙醛酸钠、硼酸和磺基琥珀酸。

[0136] 在本发明的另一个优选方面，乙烯醇共聚物是乙烯醇、一种或多种选自乙烯和丙烯酸丁酯的单体、以及任选的丙烯酸乙酯的共聚物，其中乙烯醇单体在乙烯醇共聚物中的数量为共聚物中乙烯醇和乙酸乙烯酯单体总数的至少97%，并且其中共聚物用一种或多种交联剂交联，所述交联剂独立地选自：乙二醛、戊二醛、间二甲苯二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、己二酸二酰肼、十二烷二酰肼、碳酸锆铵、乙醛酸钠、硼酸和磺基琥珀酸，并且其中所述涂层还包括：一种或多种独立地选自自由如下物质组成的组中的无机颗粒： SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 AlCl_3 、 MgO 、 ZnO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、粘土。

[0137] 在本发明的另一个优选方面，乙烯醇单体在乙烯醇共聚物中的数量为共聚物中乙烯醇和乙酸乙烯酯单体总数的至少97%，其中共聚物中的一种或多种乙烯醇单体已通过羧化、醚化、缩醛化、氨基甲酸化、胺化、硫酸化或酯化进行改性，且其中共聚物用一种或多种交联剂交联，所述交联剂独立地选自：乙二醛、戊二醛、间二甲苯二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、己二酸二酰肼、十二烷二酰肼、碳酸锆铵、乙醛酸钠、硼酸和磺基琥珀酸。

[0138] 在本发明的另一个优选方面，乙烯醇单体在乙烯醇共聚物中的数量为共聚物中乙烯醇和乙酸乙烯酯单体总数的至少97%，其中共聚物中的一种或多种乙烯醇单体已通过羧化、醚化、缩醛化、氨基甲酸化、胺化、硫酸化或酯化进行改性，并且其中共聚物用一种或多种交联剂交联，所述交联剂独立地选自：乙二醛、戊二醛、间二甲苯二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、己二酸二酰肼、十二烷二酰肼、碳酸锆铵、乙醛酸钠、硼酸和磺基琥珀酸，并且其中涂层还包括：一种或多种独立地选自自由如下物质组成的组中的无机颗粒： SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、

AlCl₃、MgO、ZnO、CuO、Fe₂O₃、粘土。

[0139] 在本发明的另一个优选方面,乙烯醇单体在乙烯醇共聚物中的数量为共聚物中乙烯醇和乙酸乙烯酯单体总数的至少97%,其中共聚物中的一种或多种乙烯醇单体已通过羧化、醚化、缩醛化、氨基甲酸化、胺化、硫酸化或酯化进行改性,并且其中共聚物用一种或多种交联剂交联,所述交联剂独立地选自:乙二醛、戊二醛、间二甲苯二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、己二酸二酰肼、十二烷二酰肼、碳酸锆铵、乙醛酸钠、硼酸和磺基琥珀酸,并且其中涂层还包括一种或多种独立地选自由以下物质组成的组中的有机分子:丙烯酸树脂、环氧树脂、聚氨酯、聚亚胺、聚硅氧烷、表面活性剂和黏合剂。

[0140] 农业结构

[0141] 本发明的膜适用于覆盖农业结构。本文中使用的术语“农业结构”是指为农业目的而设计的结构,例如温室、青贮坑、青贮料仓等。

[0142] 因此,本发明还包括农业结构,其特征在于,其至少一部分被本发明的膜覆盖。此外,本发明包括覆盖农业结构的方法,包括用本发明的膜覆盖农业结构的至少一部分。

[0143] 在一个实施方案中,膜可以基本上覆盖所有的农业结构。

[0144] 例如,本发明的膜可用于覆盖温室。所述膜可以覆盖温室,使得聚合物膜的“内部”表面(即温室内部)具有如本文所述的涂层。因此,涂层可保护聚合物膜的层免受温室内使用的农用化学品的影响。

[0145] 本发明的膜也可用于覆盖青贮饲料。所述膜可以覆盖青贮饲料,使得聚合物膜的“外”表面(即不与青贮饲料接触的膜的表面)或“内表面”(即与青贮饲料接触的膜的表面)具有本文所述的涂层。这种涂层充当外部阻隔层,抑制氧气通过膜的传输和与青贮饲料的接触。

[0146] 本发明膜的制造方法

[0147] 本发明的膜可以通过本领域技术人员已知的任何合适的方法制造。

[0148] 本发明的膜可以通过如下方法制造:首先提供包含一个或多个层的聚合物膜,其中所述层的至少一个层包含一种或多种紫外线稳定剂,如本文所述。随后,无论是在膜的在线制造过程中,还是作为单独的离线步骤,将如本文所述的涂层沉积到聚合物膜的至少一个外表面上,所述涂层包含至少一个包含聚合物的层。

[0149] 所述方法可包括通过吹膜或流延膜挤出或共挤出制造聚合物膜。

[0150] 在沉积涂层之前,可以用电晕和/或等离子体处理聚合物膜的外表面。这可以改善涂层对聚合物膜外表面的附着力。

[0151] 涂层的各个层均作为包含该层组分的溶液沉积。涂层的第一层沉积在聚合物膜的表面上。一旦涂层的第一层干燥,则将第二层(如果存在)沉积在第一层的顶部。继续该工艺以产生具有任意层数的涂层。

[0152] 作为包含聚合物的溶液沉积涂层的至少一个包含聚合物的层。可以使用任何合适的溶剂,例如水。当偏二氯乙烯均聚物或共聚物用作聚合物时,溶液可包含5%w.w至90%w.w的聚合物,优选为20%w.w至70%w.w,最优选为50%w.w至60%w.w。当乙烯醇均聚物或共聚物用作聚合物时,溶液可包含1%w.w至20%w.w的聚合物,优选2%w.w至10%w.w,最优选3%w.w至6%w.w。

[0153] 涂层可以通过本领域技术人员已知的任何合适的涂层技术来沉积。优选地,通过

如下技术沉积涂层:浸渍、喷涂、柔版印刷、等离子、激光、凹版印刷、逆转辊、辊对辊、刮刀涂布机、棒涂布机、喷射印刷或狭缝式模头挤出。

[0154] 一旦沉积,聚合物膜可以退火并迅速冷却以稳定涂层。

具体实施方案

[0155] 实施例

[0156] 实施例1

[0157] 在七层吹膜生产线上,用1800mm的模头生产厚度为180 μ m、宽度为12m的透明温室膜,产量为1300kg/h,并且速度为11m/min。膜层的组成如下表1所示。对膜进行电晕处理,并在一侧喷涂50%的偏二氯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯腈和丙烯酸羟乙酯(Solvay的Diofan

[0158] 050)的共聚物的水溶液,以形成涂层。涂层的厚度为0.8 μ m。

[0159] 表1

[0160]

层1	LDPE+MLLDPE+UV
层2	LDPE+MLLDPE+UV
层3	LDPE+LLDPE+UV
层4	LDPE+LLDPE+UV
层5	LDPE+LLDPE+UV
层6	EVA+UV+IR
层7	LDPE+MLLDPE+UV

[0161] LDPE=低密度聚乙烯;LLDPE=线性低密度聚乙烯;MLLDPE=茂金属线性低密度聚乙烯;EVA=乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,乙酸乙烯酯含量为14%;UV=含有紫外线稳定剂组合的紫外线母粒(含有20%HALS Chimassorb 944的UV20H);IR=含有红外吸收剂的IR母粒。

[0162] 实施例2

[0163] 在七层吹膜生产线上,用1800mm的模头生产厚度为100 μ m,宽度为12m的黑/白青贮膜,产量为1300kg/h,并且速度为19m/min。膜层的组成如下表2所示。对膜进行电晕处理,然后浸入含有58%w.w.偏二氯乙烯(Solvay的Diofan 063)共聚物的水溶液的罐中,以在膜的一侧形成聚合物涂层。涂层的厚度为1 μ m。浸渍所述膜后,立即使其通过干燥器,在干燥器中水被蒸发,膜被冷却并缠在辊中。

[0164] 表2

[0165]

层 1	LDPE+MLLDPE+白+UV
层 2	LDPE+MLLDPE+白+UV
层 3	LDPE+LLDPE+UV
层 4	LDPE+LLDPE+UV
层 5	LDPE+LLDPE+UV
层 6	LDPE+MLLDPE+黑

[0166]	层 7	LDPE+MLLDPE+黑
--------	-----	---------------

[0167] 白=PE载体中含有70%二氧化钛的白色母粒;黑色=PE载体中含有40%炭黑的黑色母粒。表2中的其余缩写如所述表1中所定义。

[0168] 比较例1

[0169] 具有如下表3中定义的厚度为180 μm 的七层膜。

[0170] 表3

[0171]	层1	LDPE+MLLDPE+UV
	层2	LDPE+MLLDPE+UV
	层3	LDPE+LLDPE+UV
	层4	LDPE+LLDPE+UV
	层5	LDPE+LLDPE+UV
	层6	EVA+UV+IR
	层7	LDPE+MLLDPE+UV

[0172] 表3中的缩写如上述定义。

[0173] 比较例2

[0174] 一种七层100 μm 的青贮膜,中间具有2.5 μm EVOH层。膜各层的组成如下表4所示。

[0175] 表4

	层 1	LDPE+MLLDPE+UV
	层 2	LDPE+MLLDPE+绿+UV
[0176]	层 3	LDPE+TIE+UV
	层 4	EVOH 44%
	层 5	LLDPE+TIE+UV

[0177]	层 6	LDPE+MLLDPE+银+UV
	层 7	LDPE+MLLDPE+UV

[0178] 绿色=PE载体中含有绿色颜料的绿色母粒;银=银母粒,含铝颜料离子PE载体;EVOH 44%=乙烯乙烯醇44%mol;TIE=粘结层树脂。表4中的其余缩写定义如上。

[0179] 对氧气的渗透性

[0180] 根据标准EN ISO 15105-2(23 $^{\circ}\text{C}$,0% RH)测量实施例和比较例的膜的氧渗透性。结果如下表5所示。

[0181] 表5

实施例	氧渗透性 (cm ³ /cm ² /天)
实施例 1	在 1bar 下为 10
比较例 1	在 1bar 下为 900
实施例 2	在 0.2bar 下为 15
比较例 2	在 0.2bar 下为 14

[0182] 实施例1的膜在膜的表面具有包含偏二氯乙烯共聚物的涂层,其具有明显低于比较例1(没有这样的涂层)的氧渗透性。这表明包含偏二氯乙烯均聚物或共聚物的涂层使得膜具有低的氧渗透性。

[0183] 对农用化学品的渗透性

[0184] 用实施例1和比较例1的膜覆盖两个相同的金属结构(金属结构的尺寸:1850cm x 1100cm x 1000cm)。将硫燃烧器悬挂在各金属结构顶部的中间(相距40cm),硫燃烧器使用红外灯升华硫磺。硫燃烧器每天打开30分钟,总共3天。硫燃烧器充当金属结构内部的硫源,以模拟在热和紫外线辐射的影响下农用化学品分解并产生活性化合物,例如硫。

[0185] 之后,从两个结构顶部的两个膜中均采集膜样品。对膜样品进行机械摩擦以去除其表面的硫,然后使用Mitsubishi Chemical的硫分析仪测量硫浓度。

[0186] 硫分析的结果如下表6所示。可以看出,来自实施例1的膜样品中的硫含量明显低于来自比较例1的膜样品中的硫含量。这表明实施例1的聚合物膜外表面上的氧阻隔涂层降低了膜对硫的渗透性,从而减少了聚合物膜中紫外线稳定剂的失活。因此,证明了本发明的膜在农用化学品存在下对光降解的敏感性降低。

[0187] 表6

实施例	硫含量 (ppm)
实施例 1	384
比较例 1	1398

[0188] 抗落镖冲击强度

[0189] 根据EN ISO 77651标准测量实施例2和比较例2的膜的抗落镖冲击强度。结果如下表7所示。

[0190] 表7

实施例	抗落镖冲击强度(gr)
实施例2	900
比较例2	500

[0191] 比较例2的膜在膜中间包含共挤出的EVOH阻隔层。如上所述,这使得膜在0.2bar下

的氧渗透性为 $14\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{天}$ 。然而,这种共挤阻隔层对膜的机械性能产生了负面影响。例如,比较例2的膜的抗落镖冲击强度仅为500gr。

[0195] 相比之下,实施例2的膜在0.2bar下具有类似的低氧渗透性,为 $15\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{天}$,但具有明显更好的抗落镖冲击强度,为900gr。因此,与比较例2的共挤阻隔层相比,实施例2的阻隔涂层赋予了膜低氧渗透性,而且机械性能有所改善。

[0196] 这表明本发明的膜对氧气具有低渗透性(因此在农用化学品存在下对光降解的敏感性降低,如上述实施例1所示),同时保持优异的机械性能。

[0197] 对水蒸气的渗透性

[0198] 根据标准ASTM E96 ($T=38^\circ\text{C}$, $\Delta(\text{RH})=90\%$) 测量实施例1和对比例1的膜对水蒸气的渗透性。结果如下表8所示。

[0199] 表8

实施例	对水蒸气的渗透性 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$)
实施例 1	2.4
比较例 1	2.4

[0201] 比较例3

[0202] 用如下表9中定义的组合物制备共挤膜。

[0203] 表9

层1	MLLDPE+添加剂
层2	MLLDPE+添加剂+粘结材料
层3	MLLDPE+56%聚酰胺+添加剂

[0205] 此膜的机械性能详见下表10。

[0206] 表10

强度, 纵向 (Mpa)	21.0
--------------	------

[0208]	强度, 横向 (Mpa)	16.0
	伸长率, 纵向 (%)	408
	伸长率, 横向 (%)	419
	撕裂 (gf/mic)	3.4
	落镖 (gr)	550
	IRT (%)	6.2
	GLT (%)	84.3
	Diff. T. (%)	70.2

[0209] IRT=红外线透射率;GLT=全局光(Global light)透射率;Diff.T.=漫射透射率。

[0210] 从表10可以看出,膜中存在包含聚酰胺的共挤层导致机械性能差。具有阻隔涂层的本发明膜不受这些问题的影响。例如,比较例3的膜仅具有550gr的抗落镖冲击强度,而本发明实施例2的膜具有900gr的明显更高的抗落镖冲击强度。

[0211] 本发明的编号实施方案

[0212] 实施方案1.一种用于覆盖农业结构的膜,包括:

[0213] a)具有一个或多个层的聚合物膜,其中所述层的至少一个层包含一种或多种紫外线稳定剂;和

[0214] b)在聚合物膜的至少一个外表面上的包含偏二氯乙烯均聚物或共聚物的涂层。

[0215] 实施方案2.根据实施方案1的膜,其中涂层的厚度为0.1 μ m至5 μ m,优选为0.3 μ m至1.5 μ m。

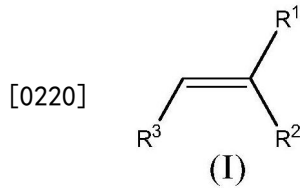
[0216] 实施方案3.根据实施方案1或2的膜,其中所述涂层包含一种或多种独立地选自由如下物质组成的组中的无机颗粒:SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、AlCl₃、MgO、ZnO、CuO、Fe₂O₃及其组合;和/或一种或多种独立地选自由以下物质组成的组中的有机分子:丙烯酸树脂、环氧树脂、聚氨酯、表面活性剂及其组合。

[0217] 实施方案4.根据前述实施方案中任意实施方案所述的膜,其中基于共聚物的总重量,所述偏二氯乙烯共聚物包含至少20重量%的偏二氯乙烯单体、优选至少40重量%的偏二氯乙烯单体、更优选至少50重量%的偏二氯乙烯单体、更优选至少60重量%的偏二氯乙烯单体、更优选至少70重量%的偏二氯乙烯单体、最优选至少80重量%的偏二氯乙烯单体;和/或

[0218] 其中基于所述共聚物的总重量,所述偏二氯乙烯共聚物包含小于95重量%的偏二氯乙烯单体,优选小于90重量%的偏二氯乙烯单体。

[0219] 实施方案5.根据前述实施方案中任意实施方案所述的膜,其中所述偏二氯乙烯共

聚物是偏二氯乙烯和式(I)的一种或多种单体的共聚物:



[0221] 其中各 R^1 独立地选自H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_{10} 环烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、(C_1-C_5 烷基)-O- (C_1-C_5 烷基)、 C_6-C_{10} 芳基、 C_1-C_9 杂芳基、腈、-OH、卤素、-C(O) R^4 、-C(O)OR 4 、-OC(O) R^4 、-C(O)NHR 4 和-NHC(O) R^4 ;

[0222] 各 R^2 独立地选自H、卤素、 C_1-C_3 烷基、-C(O)OR 5 和-CH $_2$ C(O)OR 5 ;

[0223] 各 R^3 独立地选自H、-C(O)OR 5 和 C_1-C_3 烷基;

[0224] 各 R^4 独立地选自H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_{10} 环烷基、(C_1-C_5 烷基)-O- (C_1-C_5 烷基)、 C_6-C_{10} 芳基和 C_1-C_9 杂芳基;

[0225] 各 R^5 独立地选自 C_1-C_{10} 烷基;

[0226] 其中各 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_{10} 环烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、(C_1-C_5 烷基)-O- (C_1-C_5 烷基)、 C_6-C_{10} 芳基和 C_1-C_9 杂芳基任选独立地被一个或多个取代基取代,所述一个或多个取代基独立地选自-OH、氧代、-SO $_2$ H、-NO $_2$ 和卤素。

[0227] 实施方案6.根据前述实施方案中任意实施方案所述的膜,其中偏二氯乙烯共聚物是偏二氯乙烯和一种或多种单体的共聚物,其中一种或多种单体独立地选自:烯烃类、丙烯酸酯类、乙烯基卤化物类、乙烯基酰胺类、苯乙烯类、乙烯基酯类、乙烯基醚类、乙烯基酮类、马来酸或马来酸酯类、富马酸或富马酸酯类、衣康酸或衣康酸酯类、巴豆酸或巴豆酸酯类,优选其中偏二氯乙烯共聚物是偏二氯乙烯和一种或多种单体的共聚物,所述一种或多种单体独立选自:丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、苯乙烯、甲基乙烯基酮、乙酸乙烯酯和衣康酸。

[0228] 实施方案7.根据前述实施方案中任意实施方案所述的膜,包括在聚合物膜的两个外表面上的涂层,其中各涂层独立地如任意实施方案1至6中所定义的那样。

[0229] 实施方案8.根据前述实施方案中任意实施方案所述的膜,其中所述聚合物膜的一个或多个层各自独立地包含一种或多种聚合物,所述聚合物独立地选自:低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(EBA)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)、热塑性聚氨酯(TPU)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚氯乙烯(PVC)、聚酰胺(PA)、乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)及其组合;和/或

[0230] 其中所述聚合物膜的至少一个层还包括红外吸收剂、防雾剂、防滴落剂、防尘材料、抗藻类材料和/或颜料。

[0231] 实施方案9.根据前述实施方案中任意实施方案所述的膜,其中一种或多种紫外线稳定剂独立地选自:受阻胺类光稳定剂(HALS)、紫外线吸收剂和镍有机络合物;和/或

[0232] 其中基于层的总重量,所述一种或多种紫外线稳定剂的存在量为0.1重量%至20重量%、优选0.1重量%至10重量%、最优选0.1重量%至5重量%。

[0233] 实施方案10.根据前述实施方案中任意实施方案所述的膜,其中所述聚合物膜具有1个层至100个层,优选3个层至11个层;和/或

[0234] 其中聚合物膜可通过共挤出获得,优选吹膜或流延膜共挤出;和/或

[0235] 其中膜的总厚度为25 μm 至500 μm ,并且总宽度为1m至50m;和/或

[0236] 其中,根据ASTM D3985测量,所述膜在23 $^{\circ}\text{C}$ 和0%相对湿度下的氧渗透性低于500 $\text{ml}/\text{m}^2/\text{天}$,优选低于100 $\text{ml}/\text{m}^2/\text{天}$ 。

[0237] 实施方案11.在聚合物膜的至少一个外表面上的包含偏二氯乙烯均聚物或共聚物的涂层的用途,其中聚合物膜包括一个或多个层,至少一层包含一种或多种紫外线稳定剂,以降低在农用化学品存在下聚合物膜对光降解的敏感性;和/或降低聚合物膜对气体和/或水蒸气的渗透性。

[0238] 实施方案12.一种农业结构,其特征在于,其至少一部分被根据实施方案1至10中任意实施方案所述的膜覆盖。

[0239] 实施方案13.一种覆盖农业结构的方法,包括用根据实施方案1至10中任意实施方案所述的膜覆盖农业结构的至少一部分。

[0240] 实施方案14.一种用于覆盖农业结构的膜的制造方法,包括:

[0241] i)提供包括一个或多个层的聚合物膜,其中所述层的至少一个层包含一种或多种紫外线稳定剂;和

[0242] ii)在聚合物膜的至少一个外表面上沉积包含偏二氯乙烯均聚物或共聚物的涂层。

[0243] 实施方案15.根据实施方案14所述的膜的制备方法,其中通过如下方式沉积所述涂层:浸渍、喷涂、柔版印刷、等离子、激光、凹版印刷、逆转辊、辊对辊、刮刀涂布机、棒涂布机、喷射印刷或狭缝式模头挤出;和/或

[0244] 其中在沉积所述涂层之前,用电晕处理所述聚合物膜的外表面;和/或

[0245] 其中所述方法还包括通过吹塑或流延共挤出制造所述聚合物膜。