

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L101/00

C08K 5/103 C08K 5/00

A01G 9/14 C08L 27/06

C08L 23/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98800586.7

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1161423C

[22] 申请日 1998.4.27 [21] 申请号 98800586.7

[30] 优先权

[32] 1997. 5. 12 [33] JP [31] 121232/1997

[86] 国际申请 PCT/JP1998/001928 1998.4.27

[87] 国际公布 WO1998/051745 日 1998.11.19

[85] 进入国家阶段日期 1999.1.4

[71] 专利权人 克拉瑞特金融 (BVI) 有限公司

地址 英属维尔京群岛托尔托拉岛罗德城邮
政信箱 662 号威克汉姆·凯大街希特科
大厦

[72] 发明人 法元琢也 大泽浩 中村真规

审查员 王良荣

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

权利要求书 1 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 具有优异防模糊性和防雾性的农用
合成树脂膜

[57] 摘要

本发明公开了一种适宜用作温室温度农业覆盖材料的农用合成树脂膜，从开始铺展后就显示出优异的防模糊性和防雾性，并且所述优异性能可保持超过 2 年的时间。这种农用合成树脂膜是使用下述成份获得的：(a) 作为防模糊剂的下述物质：脱水山梨醇与主要包含 24 ~ 34 个碳原子的高级脂肪酸 (褐煤酸蜡) 的酯；甘油与褐煤酸蜡的酯和/或它们的氧化烯加合物和/或聚氧乙烯与褐煤酸蜡的酯，和 (b) 作为防雾剂的含氟表面活性剂，将它们与成膜树脂如氯乙烯树脂、聚乙烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物捏合，使它们进入膜中。还可各其中掺入下述组份 (c)：脱水山梨醇与含 12 ~ 22 个碳原子的高级脂肪酸的酯、甘油与含 12 ~ 22 个碳原子的高级脂肪酸的酯或其氧化烯加合物，以进一步改善防模糊性。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1、一种农用乙烯/乙酸乙烯酯共聚物树脂膜，该膜包含掺入于其中的下述成份：

(a) 至少一种化合物，其选自(1)脱水山梨醇与含 24~34 个碳原子的褐煤酸蜡形成的酯；(2)甘油与含 24~34 个碳原子的褐煤酸蜡形成的酯；(3)脱水山梨醇与含 24~34 个碳原子的褐煤酸蜡形成的酯的氧化烯加合物；(4)甘油与含 24~34 个碳原子的褐煤酸蜡形成的酯的氧化烯加合物；(5)聚氧乙烯与含 24~34 个碳原子的褐煤酸蜡形成的酯；和

(b) 一种含氟表面活性剂，

其中，以 100 重量份乙烯/乙酸乙烯酯共聚物树脂计，组份(a)的掺入量为 0.3~3 重量份，组份(b)的掺入量为 0.05~2 重量份。

2、一种农用乙烯/乙酸乙烯酯共聚物树脂膜，该膜包含掺入于其中的下述成份：

(a) 至少一种化合物，其选自(1)脱水山梨醇与含 24~34 个碳原子的褐煤酸蜡形成的酯；(2)甘油与含 24~34 个碳原子的褐煤酸蜡形成的酯；(3)脱水山梨醇与含 24~34 个碳原子的褐煤酸蜡形成的酯的氧化烯加合物；(4)甘油与含 24~34 个碳原子的褐煤酸蜡形成的酯的氧化烯加合物；(5)聚氧乙烯与含 24~34 个碳原子的褐煤酸蜡形成的酯；

(b) 一种含氟表面活性剂；和

(c) 至少一种化合物，其选自脱水山梨醇与含有 12~22 个碳原子的高级脂肪酸的酯、甘油与含有 12~22 个碳原子的高级脂肪酸的酯和其氧化烯加合物，

其中，以 100 重量份乙烯/乙酸乙烯酯共聚物树脂计，组份(a)的掺入量为 0.3~3 重量份，组份(b)的掺入量为 0.05~2 重量份，组份(c)的掺入量为 0.3~3 重量份。

具有优异防模糊性和防雾性的农用合成树脂膜

发明领域

本发明涉及一种农用合成树脂膜，特别是涉及一种具有优异长效透明性及防模糊(anti-clouding)性和防雾(anti-fogging)性的农用合成树脂膜，其适宜用作温室等的覆盖材料。

发明背景

为了提高农产品的产量或适销性，常规采用的手段是对农作物施以加速、半加速或延迟等措施。这些农作物可在温室或地下道中培养，采用诸如氯乙烯树脂、聚乙烯或乙烯/乙酸乙烯酯共聚物树脂等覆盖材料。使用温室或地下道进行培养时，温室或地下道通常用覆盖材料进行紧密包封。从而，由土壤和植物散发出的水蒸气不能排放掉，温室或地下道内的大气会被水蒸气饱和，水蒸气将会冷凝而在冷膜的内表面上形成水滴。膜上的水滴不仅因不规则反射而严重减少入射的阳光量，而且水滴落在植物上还会导致疾病的发生。为了避免于覆盖材料的内表面上形成水滴以增加入射阳光量，或者，即使于膜的内表面上形成了水滴，但使水滴沿着膜的内表面向下流动，广泛采用的手段是在膜的内表面上涂上防模糊剂，或者在膜中掺入防模糊剂。但是，采用所述防模糊剂时，由于外部温度的迅速变化，于温室或地下道内易于发生的产生雾现象将进一步加剧，导致雾频繁产生。当在温室或地下道内产生雾时，培育的植物的茎、叶、花、果等将变湿，这会造成植物疾病的发生或传播。因此，通常是组合使用防雾剂与防模糊剂。

为了防止或减少由于农用合成树脂引起的雾发生，已知可采用各种防模糊剂和防雾剂。例如，日本专利公开第 35573/1984 号

描述了掺入含氟表面活性剂作为防雾剂，掺入其它非离子表面活性剂作为防模糊剂的农用合成树脂制成的覆盖材料。在该文献中，采用的非离子表面活性剂为高级脂肪酸如硬脂酸与诸如脱水山梨醇、甘油、聚乙二醇、三羟甲基丙烷或季戊四醇等醇的酯。但是，在文献中具体提及的高级脂肪酸酯化合物或含氟表面活性剂在掺入用作防模糊剂或防雾剂时，难以使覆盖材料具有足够长时间的效能。根据快速实验对覆盖材料进行的评价，其耐久性仅为 4~7 个月。

日本专利公开第 272946/1992 号描述了在聚烯烃树脂中掺入一种含氟化合物、一种非离子表面活性剂和一种受阻胺化合物，从而在较长的时间内保持防模糊性和防雾性。然而，在与该文献所述类似条件下进行的有关防模糊性的实际照射实验表明，在低温和常温下，防模糊剂均只能最多保持 60 天。同样，在与该文献所述类似条件下进行的有关防雾性的实际照射实验表明，在铺展后其防雾性仅能保持约 7 个月。因此，还不能说聚烯烃树脂膜已具有令人满意的长效作用。

另一方面，日本专利公开第 96682/1985 号与第 279733/1990 号等均给出了获得长效防模糊性或防雾性的涂敷方法，所述涂敷方法涉及将具有防模糊性或同时具有防模糊性和防雾性的涂料组合物涂敷于农用膜上。根据掺入基本膜中的水滑石等无机细粉与包含于涂料组合物中的有效成份如无机亲水胶体间的静电相互作用，这种涂敷方法可赋予合成树脂膜以优异的长效防模糊性和防雾性。然而，该方法必须在农用膜铺展后才能喷涂或辊涂所述组合物。就喷涂法而言，与掺入法比较，喷涂法须使用大量的涂料溶液，效率非常低，成本高，需要时间长，还会导致涂层不均匀，使防滴效果下降。辊涂法中也存在同样的问题。

本发明的目的是提供一种具有优异透明性、防模糊性与防雾性以及效能持久的农用合成树脂膜，该膜可通过常规掺入法获得，具有成本低、易于操作、加工性好以及性能均匀等优点。

发明描述

经过深入研究,本发明的发明人发现,使用特定高级脂肪酸酯作为防模糊剂,使用含氟表面活性剂作为防雾剂,通过预先将这些防模糊剂和防雾剂捏合进入树脂中可得到一种农用合成树脂膜,这种合成树脂膜具有与涂敷法所能达到的防模糊性和防雾性相同的持久时间,或者还能保持更长的时间;据此,完成了本发明。

因而,本发明为一种农用合成树脂膜,该膜包含捏合于其中的下述成份:(a)至少一种化合物,其选自(1)脱水山梨醇与由褐煤蜡衍生的酸性蜡,即主要包含 24~34 个碳原子的高级脂肪酸(褐煤酸蜡)的酯;(2)甘油与褐煤酸蜡的酯;(3)脱水山梨醇与褐煤酸蜡的酯的氧化烯加合物;(4)甘油与褐煤酸蜡的酯的氧化烯加合物;(5)聚氧乙烯与褐煤酸蜡的酯;和(b)一种含氟表面活性剂。

在本发明中,为了进一步改善膜的防模糊剂和防雾性,除了上述成份(a)和(b)外,还可掺入成份(c),成份(c)至少为一种选自下述物质的化合物:脱水山梨醇与含 12~22 个碳原子的高级脂肪酸的酯、甘油与含有 12~22 个碳原子的高级脂肪酸的酯及其氧化烯加合物。

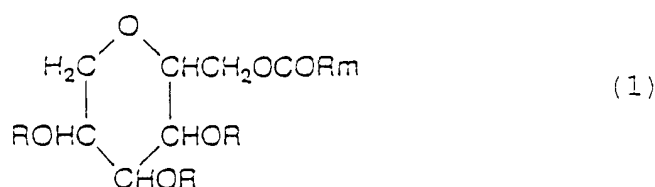
如前所述,要求作为主要组份的构成组份(a)的脂肪酸是含 24~34 个碳原子的高级脂肪酸的褐煤酸蜡。褐煤酸蜡是一种天然矿物蜡,它从褐煤中提取并提纯,它有工业上可得到的高级脂肪酸的最长碳链。在本发明中,脂肪酸的碳原子数限定为 24~34,其原因在于,如果用作主要成份的脂肪酸的碳原子数为 22 或小于 22,则不能实现本发明试图达到的长效防模糊性;而当高级脂肪酸包含多于 34 个碳原子时,则难于实现工业化生产。进而,在本发明中,褐煤酸蜡的酯产物(以下称之为“褐煤酸蜡酯”)并不限于单酯,还可以是二酯、三酯等。

另一方面,组份(a)的氧化烯加合物中,1 分子化合物中所加入的氧化烯的摩尔数优选为 1~50 摩尔,更优选 1~30 摩尔,首选

5~20 摩尔。本发明中，具有不同摩尔数的加入氧化烯的多种化合物可适当组合以获得优化结果。在这种情形下，优选使用 2~3 种具有较大摩尔数的加成氧化烯的化合物、具有中等摩尔数的化合物和具有较小摩尔数的化合物。由于这种组合可在基于长链烷基的亲油性与基于聚氧化烯基团的亲水性间进行平衡，从而使防模糊剂迁移至膜表面，而润湿性能得到适当调节，可得到长效性能及优异的初始性能。使用多种加合物的实例是，具有 20 摩尔加成氧化烯的加合物、具有 10 摩尔加成氧化烯的加合物和具有 5 摩尔加成氧化烯的加合物的混合物。在这些混合物中，可选择两种或三种加合物组合使用。各组份的混合比例并无限制，可以进行适当选择。但是，一般说来，当使用具有较大摩尔数的加成氧化烯的加合物、具有中等摩尔数的加成氧化烯的加合物和具有较小摩尔数的加成氧化烯的化合物进行组合使用时，它们通常可以相同的量使用。

以 100 重量份合成树脂重量计，组份(a)的掺入总量为 0.3~3 重量份，优选 0.5~2 重量份。

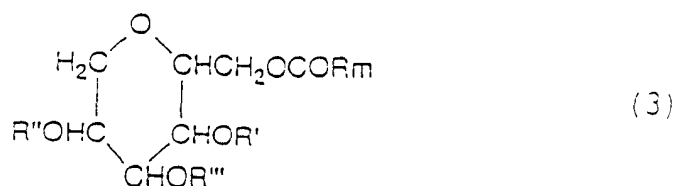
用作组份(a)的褐煤酸蜡酯或其氧化烯加合物的实例应包括下式(1)~(5)表示的化合物：



脱水山梨醇单、二或三褐煤酸酯



聚亚氧烷基乙二醇褐煤酸酯



脱水山梨醇单、二或三褐煤酸酯的聚氧化烯加合物



甘油单、二或三褐煤酸酯



甘油单、二或三褐煤酸酯的聚氧化烯加合物

在上式中, Rm 表示主要由 C₂₃~C₃₃ 褐煤酸衍生的烷基, R 表示 RmCO- 或 H, R' 表示 RmCO-、H 或 (-Alk-O-)_{n1}H, R'' 表示 RmCO-、H 或 (-Alk-O-)_{n2}H, R''' 表示 RmCO- 或 (-Alk-O-)_{n3}H, Alk 表示 (CH₂)_n (其中, n 表示 2 或 4) 或亚丙基, N 和 n₁+n₂+n₃ 分别为等于或小于 50 的整数, N、n₁、n₂、n₃ 为等于或大于 1 的整数。

在用作组份(a)的褐煤酸蜡酯或其氧化烯加合物中, 优选的化合物是: 包含褐煤酸蜡单酯作为主要组份的脱水山梨醇褐煤酸酯和其氧化乙烯、氧化丙烯或氧化丁烯加合物; 包含褐煤酸蜡单酯作为主要组份的甘油褐煤酸酯和其氧化乙烯、氧化丙烯或氧化丁烯加合物; 褐煤酸蜡的聚乙二醇酯、聚丙二醇酯或聚丁二醇酯等。在这些化合物中, 特别优选包含褐煤酸蜡单酯作为主要组份的脱水山梨醇褐煤酸酯的氧化乙烯加合物, 包含褐煤酸蜡单酯的甘油褐煤酸酯的氧化乙烯加合物以及褐煤酸的氧化乙烯加合物。

另一方面, 可以使用任一种阴离子化合物、阳离子化合物、两性化合物和非离子化合物作为防雾剂加入作为含氟表面活性剂的组份(c)。用于本发明的含氟表面活性剂的典型实例如下:

(I) 含氟阴离子表面活性剂

(1) -COOM 型

(2) -OSO₃M 型(3) -SO₃M 型(4) -OPO(OM)₂ 型

在上式中, Rf 表示氟代烷基, 其中, 烷基的所有或部分氢原子被氟原子取代, B 代表 -CO- 或 -SO₂-, R' 表示氢原子或低级烷基, Y 表示 C₂₋₆ 烷基, M 表示氢原子、-NH₄、碱金属或碱土金属。

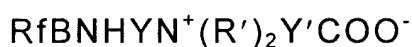
(II) 含氟阳离子表面活性剂

(1) -NR'R'' · HX 型

(2) -N⁺R'R''R''' · X⁻ 型

在上式中, Rf、B、R' 和 Y 与前述定义相同 R'' 和 R''' 分别表示氢原子或低级烷基, HX 表示一种酸, X 表示卤原子或酸根。

(III) 含氟两性表面活性剂

(1) -N⁺(R')₂-COO⁻ 型

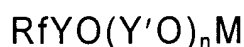
在上式中, Rf、B、Y 和 R' 与前述定义相同, Y' 表示 C₁₋₃₀ 的亚烷基。

(IV) 含氟非离子表面活性剂

(1) 醇型



(2) 醚型



在上式中, Rf、Y、Y'和M与前述定义相同, n表示1~50的整数。

在上述的含氟表面活性剂中, 优选如下所示的那些, 它们中的一些用于实施例与比较例中。

(i) RfSO_3K (其中, Rf表示 C_{8-12} 全氟烷基)

如: Fulorad FC-95 (由 Sumitomo 3M K.K. 生产)

Fulorad FC-98 (由 Sumitomo 3M K.K. 生产)

(ii) $\text{RfCONH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{I}^-$

如: Fulorad FC-135 (由 Sumitomo 3M K.K. 生产)

(iii) $\text{RfCONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{COO}^-$

(iv) $\text{Rf}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (其中, n 为 5~50)

如: Fulorad FC-170C (由 Sumitomo 3M K.K. 生产)

Fluowet OTN (由 Hoechst AG 生产)

以 100 重量份合成树脂计, 这些含氟表面活性剂的掺入量优选 0.05~2 重量份, 更优选 0.1~0.5 重量份。如果其含量小于 0.05 重量份, 可能导致不能提供有效的防雾作用, 如果多于 2 重量份, 则会产生膜变白或渗出现象, 导致表面发粘, 灰尘易于粘附于其上。含氟表面活性剂可单独使用或以两种或多种的混合物使用。

在本发明中, 酯或其氧化烯加合物的组份(a)与含氟表面活性剂的组份(b)组合使用可提供优异的防模糊性和防雾性, 这种性能可持续很长一段时间。但是, 当公知的防模糊剂用来替换组份(a)时, 不能实现长期的防模糊性, 而当不使用含氟表面活性剂的组份(b)时, 也不能达到足够的防雾作用。进而, 主要由组份(a)所实现的防模糊效果通过组合使用含氟表面活性剂而得以协同增强, 此外, 仅由含氟表面活性剂所达到的防雾作用由因与酯或其氧化烯加合物的组份(a)组合使用而得到增强。这些均通过实验得到证实。

除了上述组份(a)和(b)之外, 还可选择性地加入以下的组份(c): 脱水山梨醇与包含 12~22 个碳原子的高级脂肪酸的酯、甘油与包含 12~22 个碳原子的高级脂肪酸的酯或它们的氧化烯加合物,

这些物质的实例如：脱水山梨醇化合物如脱水山梨醇单月桂酸酯、脱水山梨醇单棕榈酸酯、脱水山梨醇单硬脂酸酯、脱水山梨醇单油酯，和它们的聚氧化烯加合物；甘油化合物如甘油单月桂酸酯、甘油单棕榈酸酯、甘油单硬脂酸酯、甘油单油酯，和它们的聚氧乙烯加合物。

加入组份(c)的目的是进一步改善初始防模糊性和防模糊性与防雾性的持久性。当组份(c)与具有低摩尔数加成的氧化烯的褐煤酸酯组合使用时，这种改善非常显著。以组份(a)与组份(c)的总量计，组份(c)的含量优选为 0.3~3 重量份，更优选 0.5~2 重量份。至于单独使用的组份(c)，与褐煤酸衍生物一起，其用量通常为 0.1~1 重量份，优选 0.2~0.7 重量份。

至于适用于本发明农用覆盖材料的农用合成树脂膜中采用的树脂，可以使用任一种用于该用途的树脂。其典型实例为：氯乙烯型树脂如聚氯乙烯；乙烯型树脂如聚乙烯和乙烯/乙酸乙烯酯共聚物；丙烯树脂。其中，优选氯乙烯型树脂和乙烯型树脂。但是，本发明中所采用的合成树脂并不限于这些树脂。

在本发明的农用合成树脂膜中，可以掺入常规采用的各种树脂用添加剂，如润滑剂、抗静电剂、耐气候老化改进剂(紫外线吸收剂、受阻胺光稳定剂等)、增塑剂、抗氧化剂(包括热稳定剂)、染料和颜料，以常规用量使用。本发明的效果不因这些成份的加入而变差，反之，各种树脂添加剂的作用也不会被损害。

本发明的合成树脂膜可按照已知的方法如挤出法(T形模挤出法、吹胀成型法等)、压延机辊成型法等生产。膜厚度最好调节至 50~300 μm 。

最佳实施方式

参考下述实施例，对本发明进行更详细的描述，但它们并不构成对本发明的限制。

实施例 1

将 1.5 重量份脱水山梨醇单褐煤酸酯(脱水山梨醇与褐煤酸蜡的酯)与 5 摩尔环氧乙烷的加合物、 0.3 重量份全氟乙醇($\text{RfCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{Rf} = \text{C}_{6-12}$)与环氧乙烷的加合物(含氟非离子表面活性剂, F-1)加至 100 重量份的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(乙酸乙烯酯含量: 14%; Evaflex P-1403)中, 将其在双轴挤出机中进行捏合, 然后使用压延机辊膜成型机形成厚 100- μm 的膜。将该膜铺展至实验用温室带框架的倾斜天花板表面上, 在其外部通过覆盖恒温水容器而构成, 以观察水滴沉积至膜内表面的状态以及在内表面附近雾形成的状态。在下述方式进行加速实验并观察和评价防模糊剂和防雾性, 所得结果列于表 2。

[加速实验方法]

将掺入防模糊剂和防雾剂的树脂形成的膜样品固定于框架上, 使其循环浸入一星期的 60 °C 热水和放置于 60 °C 的炉中一星期, 总的周期为 45 天或 90 天。然后, 将膜样品放置在上述实验用温室的倾斜天花板表面上, 目视观察水滴在膜内表面的沉积以及在膜内表面附近雾形成的状态。在该加速实验中, 根据温度每增加 10 °C 相应于膜老化速度两倍, 45 天实验和 90 天实验分别相当于约 1 年和 2 年。

[观察和评价防模糊性与防雾性的方法]

当早晨和夜晚水温较低时, 调节盛水容量的温度为 40 °C, 通过眼睛观察水滴的沉积状态和雾形成状态。这种用眼睛的观察进行 3 天。除了当观察至雾产生时, 将盛水容器单独留下。

按照下述标准对防模糊性和雾形成进行评价。

水滴沉积:

◎ 在膜的内表面上无水滴沉积, 几乎观察不到模糊。

◎/○ 有极少量水滴沉积, 但几乎观察不到模糊。

○ 有极少量水滴沉积, 可观察到模糊。

- △有大水滴沉积,可观察到模糊。
 ×有大量小水滴沉积,可观察到明显的模糊。

雾产生:

- ◎几乎观察不到雾产生。
 ○观察到很少量的雾产生。
 △清楚地观察到雾产生。
 ×很明显地观察到雾产生。

实施例 2~29, 32~37

按照实施例 1 相同的方式制备合成树脂膜,只是用表 1 列出的各种化合物及用量来代替 1.5 重量份脱水山梨醇单褐煤酸酯与 5 摩尔环氧乙烷的加合物和 0.3 重量份全氟乙醇($\text{RfCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{Rf} = \text{C}_{6-12}$)与环氧乙烷的加合物。按照实施例 1 所述相同的加速实验方法和对防模糊性与防雾性的观察与评价方法对膜进行评价,结果列于表 2。

另外,在下表的组份(a)或(c)栏中,“RmSb”表示脱水山梨醇单褐煤酸酯,“RmSb EO 1 mol”、“RmSb EO 5 mols”、“RmSb EO 10 mols”、“RmSb EO 20 mols”、“RmSb EO 30 mols”、“RmSb EO 50 mols”分别表示脱水山梨醇单褐煤酸酯与 1 摩尔、5 摩尔、10 摩尔、20 摩尔、30 摩尔或 50 摩尔环氧乙烷的加合物,“Rm2Sb EO 5 mols”、“Rm2Sb EO 10 mols”、“Rm2Sb EO 20 mols”分别表示脱水山梨醇二褐煤酸酯与 5 摩尔、10 摩尔或 20 摩尔环氧乙烷的加合物,“Rm3Sb EO 5 mols”、“Rm3Sb EO 10 mols”、“Rm3Sb EO 20 mols”分别表示脱水山梨醇三褐煤酸酯与 5 摩尔、10 摩尔或 20 摩尔环氧乙烷的加合物;“RmGly”表示甘油单褐煤酸酯,“Rm3Gly”表示甘油三褐煤酸酯,“RmGly EO 1 mol”、“RmGly EO 5 mols”、“RmGly EO 10 mols”、“RmGly EO 20 mols”、“RmGly EO 30 mols”、“RmGly EO 50 mols”分别表示甘油单褐煤酸酯与 1 摩尔、5 摩尔、10 摩尔、20 摩尔、30 摩尔或 50 摩尔环氧乙烷的

加合物,“Rm2Gly EO 5 mols”、“Rm2Gly EO 10 mols”、“Rm2Gly EO 20 mols” 分别表示甘油二褐煤酸酯与 5 摩尔、 10 摩尔或 20 摩尔环氧乙烷的加合物;“RmEO 5 mols”、“RmEO 20 mols”、“RmEO 50 mols”表示褐煤酸与 5 摩尔、 20 摩尔或 50 摩尔环氧乙烷的加合物。

在组份(b)栏中,“F-2”表示式 $R_f\text{COOK}$ 的含氟阴离子表面活性剂(其中, R_f 表示 C_{8-12} 氟代烷基),“F-3”表示式 $R_f\text{CONH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{I}^-$ 的含氟阳离子表面活性剂(其中, R_f 表示 C_{8-12} 氟代烷基, n 表示 1~3)。

表中的“phr”表示重量份数/每 100 重量份的树脂。

实施例 30

按照实施例 1 相同的方式制备合成树脂膜,只是用作为组份(a)和(c)的 0.5 重量份脱水山梨醇单褐煤酸酯与 5 摩尔环氧乙烷的加合物及 0.5 重量份脱水山梨醇单褐煤酸酯与 10 摩尔环氧乙烷的加合物和 0.5 重量份脱水山梨醇单硬脂酸酯与环氧乙烷的加合物(StSb EOn)代替实施例 1 采用的 1.5 重量份脱水山梨醇单褐煤酸酯与 5 摩尔环氧乙烷的加合物。按照实施例 1 所述相同的加速实验方法和对防模糊性与防雾性的观察与评价方法对膜进行评价,结果列于表 2。

实施例 31

按照实施例 1 相同的方式制备合成树脂膜,只是用作为组份(a)和(c)的 0.5 重量份脱水山梨醇单褐煤酸酯与 5 摩尔环氧乙烷的加合物及 0.5 重量份脱水山梨醇单褐煤酸酯与 10 摩尔环氧乙烷的加合物和 0.5 重量份脱水山梨醇单月桂酸酯与环氧乙烷的加合物(LaSb EOn)代替实施例 1 采用的 1.5 重量份脱水山梨醇单褐煤酸酯与 5 摩尔环氧乙烷的加合物。按照实施例 1 所述相同的加速实验方法和对防模糊性与防雾性的观察与评价方法对膜进行评价,结果列于表 2。

表 1

实施 例号	组份(a)或(c)			添加量(phr)			组份(b)	添加量 (phr)
	第一组份	第二组份	第三组份	第一 组份	第二 组份	第三 组份	含氟 SAA	
1	RmSb EO 5 mol	—	—	1.50	0.00	0.0	F-1	0.30
2	RmSb EO 10 mol	—	—	1.50	0.00	0.0	F-1	0.30
3	RmSb EO 20 mol	—	—	1.50	0.00	0.0	F-1	0.30
4	RmSb EO 5 mol	RmSb EO 10 mol	—	0.75	0.75	0.0	F-2	0.30
5	RmSb EO 5 mol	RmSb EO 20 mol	—	0.75	0.75	0.0	F-2	0.30
6	RmSb EO 10 mol	RmSb EO 20 mol	—	0.75	0.75	0.0	F-2	0.30
7	RmSb EO 5 mol	RmSb EO 10 mol	RmSb EO 20 mol	0.50	0.50	0.5	F-1	0.30
8	RmSb EO 1 mol	RmSb EO 20 mol	RmSb EO 50 mol	0.50	0.50	0.5	F-1	0.30
9	RmSb EO 1 mol	RmSb EO 10 mol	RmSb EO 30 mol	0.50	0.50	0.5	F-1	0.30
10	RmGly EO 5 mol	—	—	1.50	0.00	0.0	F-1	0.30
11	RmGly EO 10 mol	—	—	1.50	0.00	0.0	F-1	0.30
12	RmGly EO 5 mol	—	—	1.50	0.00	0.0	F-1	0.30
13	RmGly EO 5 mol	RmGly EO 10 mol	—	0.75	0.75	0.0	F-2	0.30
14	RmGly EO 5 mol	RmGly EO 20 mol	—	0.75	0.75	0.0	F-2	0.30
15	RmGly EO 10 mol	RmGly EO 20 mol	—	0.75	0.75	0.0	F-2	0.30
16	RmGly EO 5 mol	RmGly EO 10 mol	RmGly EO 20 mol	0.50	0.50	0.5	F-1	0.30
17	RmGly EO 1 mol	RmGly EO 20 mol	RmGly EO 50 mol	0.50	0.50	0.5	F-1	0.30
18	RmGly EO 1 mol	RmGly EO 10 mol	RmGly EO 30 mol	0.50	0.50	0.5	F-1	0.30
19	RmSb	RmEO 5 mol	RmEO 20 mol	0.50	0.50	0.5	F-1	0.30
20	RmSb	RmEO 20 mol	RmEO 50 mol	0.50	0.50	0.5	F-1	0.30
21	RmSb	RmEO 5 mol	RmEO 20 mol	0.50	0.50	0.5	F-2	0.30
22	RmGly	RmEO 5 mol	RmEO 20 mol	0.50	0.50	0.5	F-1	0.30
23	RmGly	RmEO 20 mol	RmEO 50 mol	0.50	0.50	0.5	F-1	0.30
24	RmGly	RmEO 5 mol	RmEO 20 mol	0.50	0.50	0.5	F-2	0.30
25	RmSb EO 5 mol	RmSb EO 10 mol	RmSb EO 20 mol	0.10	0.10	0.1	F-1	0.30
26	RmSb EO 5 mol	RmSb EO 10 mol	RmSb EO 20 mol	1.00	1.00	1.0	F-1	0.30
27	RmSb EO 5 mol	RmSb EO 10 mol	RmSb EO 20 mol	0.50	0.50	0.5	F-1	0.05
28	RmSb EO 5 mol	RmSb EO 10 mol	RmSb EO 20 mol	0.50	0.50	0.5	F-1	2.00
29	RmSb EO 5 mol	RmSb EO 10 mol	RmSb EO 20 mol	0.50	0.50	0.5	F-3	0.30
30	RmSb EO 5 mol	RmSb EO 10 mol	StSb EOn	0.50	0.50	0.5	F-1	0.30
31	RmSb EO 5 mol	RmSb EO 10 mol	LaSb EOn	0.50	0.50	0.5	F-1	0.30
32	Rm2Sb EO 5 mol	Rm2Sb EO 10 mol	Rm2Sb EO 20 mol	0.50	0.50	0.5	F-1	0.30
33	Rm3Sb EO 5 mol	Rm3Sb EO 10 mol	Rm3Sb EO 20 mol	0.50	0.50	0.5	F-1	0.30
34	Rm2Gly EO 5 mol	Rm2Gly EO 10 mol	Rm2Gly EO 20 mol	0.50	0.50	0.5	F-1	0.30
35	Rm3Gly	—	—	1.50	0	0	F-1	0.30
36	RmSb	—	—	1.50	0	0	F-1	0.30
37	RmGly	—	—	1.50	0	0	F-1	0.30

表 2

实施 例号	初始阶段		60℃下 45 天加速实验		60℃下 90 天加速实验	
	防模糊性	防雾性	防模糊性	防雾性	防模糊性	防雾性
1	△	◎	○	◎	○	◎
2	△	◎	○	◎	○	◎
3	◎	◎	◎/○	◎	△	◎
4	△	◎	○	◎	○	◎
5	△	◎	○	◎	△	◎
6	◎/○	◎	◎/○	◎	○	◎
7	◎/○	◎	◎	◎	○	◎
8	◎	◎	○	◎	○	◎
9	◎	◎	○	◎	○	◎
10	△	◎	○	◎	○	◎
11	△	◎	○	◎	○	◎
12	○	◎	○	◎	△	◎
13	△	◎	○	◎	○	◎
14	△	◎	○	◎	△	◎
15	◎/○	◎	○	◎	△	◎
16	◎/○	◎	◎/○	◎	○	◎
17	◎	◎	○	◎	△	◎
18	◎	◎	○	◎	△	◎
19	○	◎	○	◎	○	◎
20	◎	◎	○	◎	△	◎
21	○	◎	○	◎	○	◎
22	○	◎	○	◎	○	◎
23	◎	◎	○	◎	△	◎
24	○	◎	○	◎	○	◎
25	○	◎	○	◎	△	◎
26	◎	◎	◎	◎	◎	◎
27	◎/○	○	◎	△	◎	△
28	◎/○	◎	◎	◎	◎	◎
29	◎/○	◎	◎	◎	◎	◎
30	◎/○	◎	◎	◎	◎	◎
31	◎/○	◎	◎	◎	◎	◎
32	◎/○	◎	◎	◎	◎	◎
33	◎/○	◎	◎	◎	◎	◎
34	◎/○	◎	◎/○	◎	◎	◎
35	△	◎	△	◎	△	◎
36	△	◎	△	◎	△	◎
37	△	◎	△	◎	△	◎

比较例 1~6

按照实施例 1 相同的方式制备合成树脂膜,只是用表 3 列出的组份(a)和组份(b)栏的化合物及用量来代替 1.5 重量份脱水山梨醇单硬脂酸酯与 5 摩尔环氧乙烷的加合物和 0.3 重量份全氟乙醇($\text{RfCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{Rf} = \text{C}_{6-12}$)与环氧乙烷的加合物。按照实施例 1 所述相同的加速实验方法和对防模糊性与防雾性的观察与评价方法对膜进行评价,结果列于表 4。

相应地,在表 3 的组份(a)栏中,“StSb”表示脱水山梨醇单硬脂酸酯,“StSb EO 1 mol”、“StSb EO 5 mols”、“StSb EO 10 mols”、“StSb EO 20 mols”、“StSb EO 30 mols”、“StSb EO 50 mols”分别表示脱水山梨醇单硬脂酸酯与 1 摩尔、5 摩尔、10 摩尔、20 摩尔、30 摩尔或 50 摩尔环氧乙烷的加合物,“StGly”表示甘油单硬脂酸酯,“StGly EO 5 mols”、“StGly EO 10 mols”、“StGly EO 20 mols”、“StGly EO 30 mols”、“StGly EO 50 mols”分别表示甘油单硬脂酸酯与 1 摩尔、5 摩尔、10 摩尔、20 摩尔、30 摩尔或 50 摩尔环氧乙烷的加合物。

比较例 7

按照实施例 1 相同的方式制备合成树脂膜,只是用各 0.5 重量份的脱水山梨醇单硬脂酸酯分别与 5 摩尔、10 摩尔和 20 摩尔环氧乙烷的加合物(总共 1.5 重量份),不使用含氟表面活性剂。按照实施例 1 所述相同的加速实验方法和对防模糊性与防雾性的观察与评价方法对膜进行评价,结果列于表 4。

比较例 8

按照实施例 1 相同的方式制备合成树脂膜,只是用 0.3 重量份的 F-1 作为含氟表面活性剂,不使用组份(a)。按照实施例 1 所述相同的加速实验方法和对防模糊性与防雾性的观察与评价方法对膜进行评价,结果列于表 4。

表 3

比较 例号	组份(a)			添加量(phr)			组份 (b)	添加量 (phr)
	第一组份	第二组份	第三组份	第一 组份	第二 组份	第三 组份	含氟 SAA	
1	StSb EO 5 mol	StSb EO 10 mol	StSb EO 20 mol	0.5	0.5	0.5	F-1	0.3
2	StSb EO 1 mol	StSb EO 20 mol	StSb EO 50 mol	0.5	0.5	0.5	F-1	0.3
3	StSb	StSb EO 5 mol	StSb EO 20 mol	0.5	0.5	0.5	F-1	0.3
4	StSb	StSb EO 20 mol	StSb EO 50 mol	0.5	0.5	0.5	F-1	0.3
5	StGly	StGly EO 5 mol	StGly EO 20 mol	0.5	0.5	0.5	F-1	0.3
6	StGly	StGly EO 20 mol	StGly EO 50 mol	0.5	0.5	0.5	F-1	0.3
7	RmSb EO 5 mol	RmSb EO 10 mol	RmSb EO 20 mol	0.5	0.5	0.5	—	0
8	—	—	—	0	0	0	F-1	0.3

表 4

比较 例号	初始阶段		60℃下 45 天加速实验		60℃下 90 天加速实验	
	防模糊性	防雾性	防模糊性	防雾性	防模糊性	防雾性
1	◎	○	△	○	×	○
2	◎	○	△	○	△	○
3	○	○	△	○	×	○
4	○	○	△	○	△	○
5	○	○	△	○	×	○
6	○	○	△	○	△	○
7	◎/○	×	○	×	△	×
8	×	△	×	△	×	△

本发明的优点

从以上的描述可以看出，按照本发明可得到适宜用作温室内等农业覆盖材料的农用合成树脂膜，从开始铺展阶段，其就显示出优异的防模糊性和防雾性，并且具有长期优异的性能。

工业实用性

从以上的描述可以看出，按照本发明的农用合成树脂膜适宜用作温室内等农业覆盖材料。