

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041237**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.09.29

(51) Int. Cl. *A01G 9/22* (2006.01)

(21) Номер заявки
202191842

(22) Дата подачи заявки
2020.01.16

(54) **ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ ЭКРАН ДЛЯ ТЕПЛИЦЫ**

(31) **1950063-6**

(56) **WO-A1-2017207568**

(32) **2019.01.18**

WO-A1-2015181007

(33) **SE**

WO-A1-2015090548

(43) **2021.11.30**

WO-A1-2013117696

(86) **PCT/EP2020/051050**

(87) **WO 2020/148399 2020.07.23**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АБ ЛЮДВИГ СВЕНССОН (SE)

(72) Изобретатель:
Виден Сара, Асплунд Даниель (SE)

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)**

(57) В изобретении раскрыт экран для теплицы, содержащий полосы (11) из пленочного материала, которые соединены между собой системой нитей из поперечных нитей (12, 14, 18) и продольных нитей (13а, 13b; 15; 19) посредством процесса вязания, основывающего или плетения для формирования непрерывного продукта. Пленочный материал содержит высокопрозрачную, двуосноориентированную, устойчивую к УФ-излучению и огнестойкую полиэфирную пленку, которая по меньшей мере с одной стороны снабжена покрытием, уменьшающим отражение видимого света. Экран для теплицы особенно подходит для выращивания растений с высокими требованиями к освещению.

B1

041237

041237

B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к экрану для теплицы такого типа, который содержит множество гибких полос из пленки, соединенных между собой каркасом из нитей посредством процесса вязания, основывающегося или переплетения с образованием непрерывного продукта. В частности, изобретение относится к энергосберегающему экрану для теплицы, подходящему для выращивания сельскохозяйственных культур, с высокими требованиями к светопропусканию. Экран имеет особые свойства прозрачности, высокую устойчивость к ультрафиолетовому излучению и хорошую огнестойкость. Изобретение также относится к способу производства полиэфирной пленки и экрана для теплиц, а также к их использованию в теплицах.

Уровень техники

Целью защищенного выращивания растений в теплицах является, среди прочего, изменение природной среды для повышения урожайности, улучшения качества продукции, сохранения ресурсов и расширения производственных площадей и увеличения циклов урожая. В зависимости от расположения теплицы и выращиваемой в ней культуры, урожай нужно защищать в течение всего или части года для предотвращения вредного воздействия, из-за которого снижается урожайность.

Один из известных типов экранов для теплиц содержит множество гибких полос из пленочного материала, расположенных параллельно, и которые посредством процесса вязания, основывающегося или переплетения и системы нитей соединены между собой с образованием непрерывного продукта, в котором полосы образуют основную часть площади поверхности продукта. Такой экран для теплицы известен, например, из EP 0109951. Другие примеры экранов этого типа описаны в FR 2071064, EP 1342824 и в WO 2008/091192. Полосы из гибкого материала могут быть сделаны из выбранных пленочных материалов, обеспечивающих желательные свойства в отношении пропускания и отражения света и/или тепла.

Экраны для теплиц часто используют для энергосбережения, затенения и регулирования температуры во время выращивания сельскохозяйственных культур в теплицах. Такие экраны должны соответствовать ряду требований. С одной стороны, достаточное количество света должно проходить через экраны и достигать растений для обеспечения фотосинтетической активности в дневные часы. С другой стороны, в ночное время и ранние утренние часы экран для теплицы должен удерживать тепло, поднимающееся от земли из-за конвекции внутри теплицы, как за счет отражения, так и за счет повторного излучения. Без экрана для теплицы потребление энергии в теплице возрастает, и создание идеального климата является затруднительным.

Экран для теплицы имеет особое значение в ранние утренние часы из-за необходимости быстрого достижения оптимальной температуры для роста растений, одновременно обеспечивая максимальное количество света для обеспечения высокой фотосинтетической активности без использования избыточного количества энергии для обогрева. Однако утром солнце находится под небольшим углом к горизонту, и поэтому отражение света на поверхности экрана намного выше, чем в более поздние часы, когда солнце поднимается выше над горизонтом. Чтобы решить эту проблему, пленки, используемые в экранах, преимущественно снабжены антибликовым/антиотражающим покрытием, которое позволяет солнечным лучам проникать в теплицу при меньших углах падения, и за счет этого улучшается фотосинтетическая активность также в ранние утренние часы.

Экран для теплицы также должен иметь хорошую устойчивость к ультрафиолетовому излучению, с гарантией использования не менее 5 лет в теплице без значительного пожелтения, охрупчивания, растрескивания поверхности или серьезного снижения прозрачности или механических свойств. Кроме того, пожары в теплицах являются потенциальной опасностью и могут привести к значительному экономическому ущербу в случае аварии. Следовательно, еще одним важным свойством экрана для теплицы является высокая устойчивость к воспламенению для предотвращения возникновения и слишком быстрого распространения огня.

В EP 3064549 описана огнестойкая двуслоноориентированная полиэфирная пленка, содержащая частицы антипирена на основе диметилфосфината/диэтилфосфината алюминия. Указанные частицы включены в экструдированные слои и имеют средний размер 2-3 мкм. Однако эти частицы имеют тенденцию снижать прозрачность и увеличивать матовость пленки.

В EP 1368405 описано несколько фосфорсодержащих антипиренов, таких как DOPO (CAS 35948-25-5) и его производные, для использования в двуслоноориентированных полиэфирных пленках. Данные добавки приводят к образованию проницаемой пленки. Производные DOPO, которые полимеризуются в основной цепи полиэфира, являются предпочтительными для процесса экструзии полиэфира, но при нанесении антибликового покрытия на одну или обе стороны таких стабилизированных пленок может значительно ухудшиться огнестойкость всей конструкции.

В EP 1441001 поверх полиэфирной пленки, покрытой с двух сторон, наносят отдельный огнезащитный слой для улучшения огнестойкости этого слоистого материала. Указанный огнезащитный слой состоит из газообразующего материала, такого как гидроксид магния. Гидроксид магния также применяют в качестве покрытия на полиэфирной пленке, описанной в EP 1527110, но слой материала с гидроксидом магния (гидроксидом алюминия) эффективен только при определенной толщине и несовместим с поточными производственными процессами, в которых имеется ограничение по толщине покрытия.

Кроме того, гидроксид магния несовместим с экструдруемым ПЭТ, поскольку он расщепляет полимерную цепь и значительно снижает вязкость ПЭТ. Таким образом не получить стабильный процесс.

В EP3251841 описана стабилизированная в отношении УФ-излучения двуслоенная полиэфирная пленка с прозрачностью по меньшей мере 93,5% и антибликовым/антиотражающим покрытием по меньшей мере с одной стороны. В полиэфирную основную пленку включены огнезащитные добавки, но подразумевают, что ниже определенной концентрации частиц нет необходимости в антипирене. Однако, как показывает опыт, когда подходящие антибликовые покрытия, такие как акриловые, полиуретановые или силиконовые покрытия, наносят по меньшей мере на одну сторону такой пленки, огнестойкость пленки резко снижается.

Пленки, описанные в предшествующем уровне техники, не соответствуют оптическим требованиям по прозрачности по меньшей мере 93,5% и матовости менее 8% и/или требованиям огнестойкости. Системы, содержащие частицы, способствуют потускнению конечного слоистого материала и снижению его прозрачности. Кроме того, известные антибликовые покрытия ухудшают огнестойкость всей конструкции, особенно, когда их наносят на обе стороны пленки. Удивительно, что стабилизация горения только основной пленки, а не покрытия, или низкая общая концентрация частиц в основной пленке не компенсируют отрицательные характеристики горения антибликового покрытия.

Сущность изобретения

Цель настоящего изобретения состояла в том, чтобы преодолеть недостатки предшествующего уровня техники и предложить экран для теплицы с антибликовым/антиотражающим покрытием, которое позволит солнечным лучам проникать в теплицу и улучшить фотосинтетическую активность также во время ранних утренних часов или когда солнечный свет падает под небольшим углом. При этом пленка должна иметь прозрачность не менее 93,5%, матовость не более 8% и соответствовать требованиям для характеристик горения (что означает пониженную воспламеняемость по сравнению с покрытыми нестабилизированными полиэфирными пленками). Кроме того, важно, чтобы пленка не разрушалась и не теряла своих огнезащитных свойств в течение ее срока эксплуатации в теплице.

Этой цели достигают с помощью экрана для теплицы, содержащего полосы из пленочного материала, которые соединены между собой системой нитей из поперечных и продольных нитей посредством процесса вязания, основывания или переплетения с образованием непрерывного продукта. По меньшей мере, некоторые из указанных полос содержат пленочный материал в виде одно- или многослойной основной пленки, которая снабжена, по меньшей мере, первым антибликовым/антиотражающим покрытием на первой поверхности основной пленки. Пленочный материал имеет прозрачность не менее 93,5% при измерении согласно ASTM-D1003-61, а общее количество частиц составляет <0,5 мас.% в расчете на общую массу пленки.

По меньшей мере, первое антибликовое/антиотражающее покрытие имеет толщину в сухом состоянии от 60 до 130 нм и содержит по меньшей мере один полимер на основе акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты, и содержит по меньшей мере один алкилфосфонатный и/или олигоалкилфосфонатный антипирен, и содержит фосфор в количестве от 2 до 18 мас.% в расчете на общую массу пленки.

Экран для теплицы, описанный в данной заявке, имеет матовость менее 8% и удовлетворительные характеристики горения для 3 или менее образцов из 5 в испытании на горение, проведенном в соответствии с EN ISO 9773:1998/A1:2003, как до, так и после атмосферного старения.

Краткое описание чертежей

Примеры устройства экранов для теплиц описаны ниже со ссылкой на прилагаемые чертежи.

На фиг. 1 в увеличенном масштабе показана часть основыванного экрана согласно одному воплощению.

На фиг. 2 показана часть основыванного экрана согласно другому воплощению.

На фиг. 3 в увеличенном масштабе показана часть тканого экрана.

На фиг. 4 показана часть тканого экрана в соответствии с дополнительным воплощением.

Подробное описание изобретения

Экраны для теплиц, описанные в данной заявке, содержат полосы из пленочного материала, которые соединены между собой системой нитей из поперечных и продольных нитей посредством процесса вязания, основывания или переплетения с образованием непрерывного продукта, как будет описано ниже. Полосы из пленки, составляющие материал экрана, состоят из одно- или многослойной полиэфирной пленки (далее также называемой основной пленкой), снабженной добавками, и покрытия (далее также называемого антибликовым/антиотражающим покрытием), которое наносят на по меньшей мере одну поверхность, предпочтительно на обе поверхности основной пленки.

Термины "слои" и "покрытия" будут использоваться далее, но важно отметить, что существует различие между "слоями" и "покрытием", причем под "слоем" понимают экструдированный или соэкструдированный слой полиэфирной пленки, состоящей в основном из полиэфира (например, основной слой, промежуточный слой или покровный слой), а "покрытие" наносят на одну или обе поверхности основной пленки (где основная пленка необязательно представляет собой одно- или многослойную полиэфирную пленку) в виде раствора или дисперсии, а затем высушивают на ней; покрытия можно наносить "в пото-

ке", то есть во время фактического процесса производства пленки, или в режиме "офлайн", то есть после производства пленки.

Основная пленка

Общая толщина пленки составляет по меньшей мере 10 мкм и не более 40 мкм. Общая толщина пленки предпочтительно составляет по меньшей мере 11, 12, 13 или 14 мкм и не более 35, 30, 29, 28, 27, 26, 25, 24 или 23 мкм и в идеале по меньшей мере 14,5 мкм и не более 20 мкм. Если общая толщина пленки составляет меньше 10 мкм, то механическая прочность пленки уже не является достаточной, чтобы без избыточной деформации при растяжении выдерживать напряжения, возникающие во время использования экрана в теплице. При толщине более 40 мкм пленка становится слишком жесткой, и, когда экран не используют и он смотан, образующийся "рулон экрана" становится избыточно большим, и, соответственно, отбрасывает слишком большую тень.

Пленка содержит основной слой В. Однослойные пленки состоят только из основного слоя В, а в случае воплощения многослойной пленки основная пленка состоит из основного слоя В и по меньшей мере одного дополнительного слоя, который в соответствии с его положением в пленке называют промежуточным слоем (когда есть по меньшей мере один дополнительный слой на каждой из двух поверхностей) или внешним слоем (где этот слой образует внешний слой пленки). В случае воплощения многослойной пленки толщина основного слоя В по меньшей мере составляет сумму толщин других слоев. Предпочтительно толщина основного слоя В составляет по меньшей мере 55% от общей толщины пленки и в идеале по меньшей мере 63% от общей толщины пленки.

Толщина других слоев, предпочтительно внешних слоев, составляет по меньшей мере 0,5 мкм, предпочтительно по меньшей мере 0,6 мкм и в идеале по меньшей мере 0,7 мкм. Толщина внешних слоев составляет менее 3 мкм, предпочтительно менее 2,5 мкм и в идеале менее 1,5 мкм. При толщине менее 0,5 мкм стабильность процесса снижается, что может повлиять на однородность толщины внешнего слоя. Достижение очень хорошей стабильности обработки начинается при толщине 0,7 мкм. Такие дополнительные слои также называют в данной заявке соэкструдированными слоями.

Если внешние слои становятся слишком толстыми, то рентабельность снижается, поскольку для сохранения хороших свойств (в частности, устойчивости к УФ-излучению) регенераты следует добавлять только в основной слой В, а если толщина основного слоя слишком мала по сравнению с общей толщиной пленки, процент регенератов, которые должны быть добавлены к этому слою, чтобы завершить цикл регенерации, тогда является избыточным. Кроме того, из-за того, что состав основного слоя оказывает нежелательное влияние на такие свойства, как устойчивость к УФ-излучению и прозрачность, поскольку внешние слои часто содержат частицы для улучшения скольжения (улучшение сматываемости). Такие частицы могут привести к потере прозрачности из-за обратного рассеяния, и, если доля таких частиц становится избыточной во внешних слоях, то значительно труднее достичь высокой прозрачности пленки.

УФ-стабилизация основной пленки

Пленка, предназначенная для использования в теплице, должна иметь низкий коэффициент пропускания света в диапазоне длин волн от ниже 370 нм до 300 нм. Предпочтительно коэффициент пропускания составляет менее 40%, предпочтительно менее 30% и в идеале менее 15% для каждой длины волны в указанном диапазоне. Однако прозрачность для света в диапазоне длин волн от 390 до 400 нм должна быть больше 20%, предпочтительно больше 30% и в идеале больше 40%, потому что этот диапазон длин волн весьма эффективен для фотосинтеза, и избыточная фильтрация в этом диапазоне длин волн негативно повлияет на рост растений.

Низкая проницаемость для УФ-света достигается за счет добавления органического УФ-стабилизатора. Низкая проницаемость для УФ-света также защищает необязательно присутствующий антипирен от быстрого разрушения и сильного пожелтения. Органический УФ-стабилизатор, используемый в описанной в данной заявке пленке, выбирают из группы, состоящей из триазинов, бензотриазолов или бензоксазинов. Особое предпочтение в данной заявке отдают триазинам, потому что, среди прочего, они обладают хорошей термической стабильностью при температурах обработки от 275 до 310°C, обычных для ПЭТ, и демонстрируют небольшие потери из-за выделения газа из пленки. В частности, подходит для использования 2-(4,6-дифенил-1,3,5-триазин-2-ил)-5-(гексил)оксифенол (TINUVIN® 1577). Наибольшее предпочтение в данной заявке отдают 2-(240-гидроксифенил)-4,6-бис(4-фенилфенил)триазинам, которые продает, например, компания BASF под торговым наименованием TINUVIN 1600™. Если используют эти соединения, предпочтительная низкая прозрачность для света с длиной волны ниже 370 нм может быть достигнута даже при относительно небольших концентрациях стабилизатора с одновременным достижением относительно высокой прозрачности при длинах волн более 390 нм.

Поэтому основная пленка, то есть основной слой В, или, в случае многослойной пленки, по меньшей мере один внешний слой, предпочтительно оба внешних слоя, содержат по меньшей мере один органический УФ-стабилизатор. Количество УФ-стабилизаторов, добавленных к внешнему слою (слоям) или к однослойной пленке, составляет от 0,3 до 3%, предпочтительно от 0,75 до 2,8 мас.%, в расчете на

массу соответствующего слоя. Внешние слои в идеале содержат от 1,2 до 2,5 мас.% УФ-стабилизатора. Предпочтительно в многослойной пленке УФ-стабилизатор также присутствует в основном слое, наряду с внешними слоями. Содержание УФ-стабилизатора, в мас.%, в указанном основном слое, в таком случае, предпочтительно ниже, чем во внешнем слое (слоях). Указанные выше количества во внешнем слое (слоях) относятся к производным триамина. Если УФ-стабилизатор из группы бензотриазолов или бензоксазионов используют в некоторой степени или полностью вместо производного триамина, то доля заменяемого триамина компонента должна быть заменена 1,5-кратным количеством бензотриазольного компонента или бензоксазинового компонента. Таким образом, пленку защищают от охрупчивания и пожелтения, и при этом растения и оборудование в теплице также защищены от УФ-излучения.

Добавки для улучшения сматываемости экрана

Основной слой, а также внешний слой (слои) могут содержать частицы для улучшения сматываемости. Эти неорганические или органические частицы представляют собой, например, карбонат кальция, апатит, диоксид кремния, оксид алюминия, диоксиды кремния, оксид алюминия, сшитый полистирол, сшитый полиметилметакрилат (ПММА), цеолиты и другие силикаты, такие как силикаты алюминия, полидиметилсилоксан (ПДМС) или совместимые белые пигменты, такие как TiO_2 или $BaSO_4$.

Однако многие забелющие полимеры, а также некоторые полиэфиры, такие как, например, полипропилен, циклоолефиновые сополимеры (ЦОС), полиэтилен, несшитый полистирол и т.д., несовместимы с основным компонентом пленки и должны предпочтительно присутствовать в количествах менее 0,1 мас.% (в расчете на массу пленки) и, в идеале, совсем отсутствовать (т.е. 0 мас.%), потому что эти частицы сильно снижают прозрачность и могут оказывать серьезное отрицательное влияние на свойства горения пленки. Кроме того, они имеют тенденцию вызывать сильное пожелтение под воздействием УФ-излучения и, следовательно, потребуются значительные дополнительные количества УФ-стабилизатора, что значительно ухудшит рентабельность.

Из-за негативного воздействия забелющих частиц матирующие частицы, такие как частицы диоксида кремния, предпочтительно добавляют во внешние слои для улучшения сматываемости пленки. Преимущество использования частиц диоксида кремния состоит в том, что они имеют небольшой эффект снижения прозрачности. Доля этих или других частиц в любом слое не должна составлять более 3 мас.%, предпочтительно менее 1 мас.% и в идеале менее 0,2 мас.% в каждом слое, в расчете в каждом случае от общей массы соответствующего слоя.

В случае воплощения многослойной пленки эти частицы предпочтительно добавляют только к одному или обоим внешним слоям, и только небольшая их часть попадает в основной слой вследствие добавления регенераторов. Таким образом, снижение прозрачности из-за частиц, необходимых для улучшения сматываемости, является минимальным. В одном предпочтительном воплощении с хорошей сматываемостью по меньшей мере один внешний слой содержит по меньшей мере 0,07 мас.% матирующих частиц.

Добавляемые частицы, такие как забеливающие частицы или матирующие агенты, могут ухудшать огнезащитные свойства двуосноориентированной пленки в целом. В зависимости от совместимости частицы с полимерной матрицей вокруг частиц во время растяжения пленки могут образовываться полости. Чем менее совместимы частицы с полимерной матрицей, тем больше полостей может образоваться. Воздух может мигрировать в такие полости и, в случае пожара, добавлять кислород в огонь, усугубляя пожар. По этой причине преимущественно свести к минимуму использование добавляемых частиц в пленках, где имеют значение характеристики горения. Исключения составляют частицы антипирена, подобные тем, которые описаны в предшествующем уровне техники. Это является причиной того, почему долю частиц, таких как забеливающие частицы (ZnO , TiO_2 , $BaSO_4$) или матирующие агенты (ПММА, SiO_2 , полидиметилсилоксан (PDMSQ)), предпочтительно ограничивают до максимум 0,5 мас.% (в расчете на общую массу пленки).

Антибликовые/антиотражающие покрытия

Прозрачность пленки достигают, если исходные материалы, добавки и/или частицы, описанные в данной заявке, используют в указанных пропорциях. Однако увеличение прозрачности достигают, в основном, с помощью антибликовых/антиотражающих покрытий, присутствующих на одной или обеих внешних сторонах пленки.

Пленочный материал по настоящему изобретению имеет по меньшей мере на одной поверхности покрытие из материала, который имеет более низкий показатель преломления, чем основная полиэфирная пленка (то есть единственный основной слой В или многослойная полиэфирная пленка). Показатель преломления покрытия составляет менее 1,64, предпочтительно менее 1,60 и в идеале не менее 1,58 для длины волны 589 нм в продольном направлении пленки.

Покрытие по настоящему изобретению содержит по меньшей мере два компонента, в частности по меньшей мере один акриловый компонент и компонент, который служит для стабилизации пламени. Эти компоненты описаны ниже.

Подходящие акриловые компоненты описаны, например, в EP-A-0144948. Покрытия на основе акрилата являются предпочтительными, потому что они не склонны к выделению компонентов покрытия или расслоению частей покрытия при использовании в теплице. Особенно подходят полиакрилаты. Для

достижения хороших оптических свойств можно также использовать силиконы, полиуретаны или поливинилацетаты в качестве антибликового/антиотражающего покрытия. Однако было показано, что характеристики горения акрилатов были наилучшими и поэтому акрилаты были выбраны в качестве материала покрытия для дальнейшего улучшения огнестойкости пленки.

Акриловый компонент по настоящему изобретению состоит из по существу по меньшей мере 50 мас.% одного или более полимеризованных акриловых и/или метакриловых мономеров.

Акриловый компонент предпочтительно состоит из сложного эфира акриловой или метакриловой кислоты, в частности сложного алкилового эфира, алкильная группа которого содержит до десяти атомов углерода, например метильная, этильная, н-пропильная, изопропильная, н-бутильная, изобутильная, трет-бутильная, гексильная, 2-этилгексильная, гептильная и н-октильная группы. Наиболее предпочтительными усилителями адгезии являются сополимеры алкилакрилата, например этилакрилата или бутилакрилата с алкилметакрилатом, например метилметакрилатом, в частности, в равных молярных долях и в общем количестве от 70 до 95 мас.%. Акрилатный сомономер в таких акриловых/метакриловых комбинациях предпочтительно присутствует в количестве от 15 до 65 молярных процентов (мол.%), а метакрилатный сомономер предпочтительно присутствует в количестве обычно на 5-20 мол.% больше, чем количество акрилатного сомономера. Метакрилат предпочтительно вводится в количестве от 35 до 85 мол.% в акриловой/метакриловой комбинации.

В дополнительном воплощении акриловый компонент может содержать дополнительные сомомеры в количестве от 0 до 15 мас.%, которые подходят для образования межмолекулярного сшивания под действием повышенной температуры.

Подходящими сомономерами, способными образовывать поперечные связи, являются, например, N-метилолакриламид, N-метилолметакриламид и соответствующие простые эфиры; эпоксидные материалы, такие как, например, глицидилакрилат, глицидилметакрилат и аллилглицидиловый эфир; мономеры, содержащие карбоксильные группы, такие как, например, кротоновая кислота, итаконовая кислота или акриловая кислота; ангидриды, например, малеиновый ангидрид или итаконовый ангидрид; гидроксилсодержащие мономеры, такие как, например, аллиловый спирт и гидроксиэтил- или гидроксипропилакрилат или метакрилат; амиды, такие как, например, акриламид, метакриламид или амид малеиновой кислоты, и изоцианаты, такие как, например, винилизоцианат или аллилизотиоцианат.

Из указанных выше сомономеров предпочтение отдают N-метилолакриlamиду и N-метилолметакриlamиду, прежде всего потому, что сополимерные цепи, содержащие один из этих мономеров, способны под действием повышенных температур конденсироваться друг с другом и, таким образом, образовывать желаемые межмолекулярные поперечные связи. Для сополимеров, содержащих другие функциональные мономеры, необходимо приготовить смеси из по меньшей мере двух сополимеров с разными функциональными сомономерами для достижения желаемого сшивания, например, смешивая сополимер акриловой/кротоновой кислоты с акриловым сополимером, содержащим в качестве функциональных групп изоцианатные, эпоксидные или N-метилольные группы, способные реагировать с кислотными функциональными группами.

Другие конкретные комбинации таких смешанных акриловых сополимеров включают сополимеры с мономерами, содержащими эпоксидные группы в качестве функциональных групп, в комбинации с сополимерами, содержащими мономеры, содержащие в качестве функциональных групп аминогруппу, ангидридную группу кислоты, карбоксильную, гидроксильную или N-метилольную группы; сополимеры, содержащие мономеры, содержащие в качестве функциональных групп N-метилольную или N-метилолэфирную группы, в комбинации с сополимерами, содержащими мономеры, содержащие в качестве функциональных групп карбоксильную, гидроксильную группы или аминогруппу; сополимеры с мономерами, содержащими изоцианатные группы в качестве функциональных групп, в сочетании с сополимерами, содержащими мономеры, содержащие карбоксильную или гидроксильную группы в качестве функциональных групп, и т.д. Предпочтительно функциональные мономеры, содержащиеся в смешанных сополимерных системах, присутствуют в приблизительно эквимольных количествах.

Акриловые сополимеры также можно интерполимеризовать с не более 49 мас.

% одного или более не содержащих галогенов, неакриловых, моноэтиленненасыщенных мономеров. Подходящими сомономерами являются, например, диалкилмалеаты, такие как, например, диоктилмалеат, диизооктилмалеат и дибутилмалеат, сложный виниловый эфир версатиковой кислоты, винилацетат, стирол, акрилонитрил и т.п.

Предпочтительные композиции сшиваемых смешанных сополимеров для целей настоящего изобретения представляют собой смеси в соотношении примерно 50:50 (мас.%) сополимера этилакрилата/метилметакрилата/кротоновой кислоты с сополимером этилакрилата/метилметакрилата/глицидилакрилата; смеси сополимера этилакрилата/метилметакрилата/метакриламида с сополимером этилакрилата/метилметакрилата/N-метилолакриламида; или композиции на основе сополимеров этилакрилата/метилметакрилата/N-метилолакриламида, например сополимеры, содержащие от 50 до 99 мас.% акриловых и/или метакриловых мономеров, от 0 до 49 мас.% моноэтиленненасыщенного мономера и от 1 до 15 мас.% N-метилолакриламида. Особое предпочтение отдают использованию сополимеров, которые содержат от 70 до 95 мас.% акриловых и/или метакриловых мономеров, от 0 до 25 мас.% моноэти-

ленненасыщенного мономера и от 5 до 10 мас.% N-метилоакриламида.

Кроме того, в дополнение к акрилатному компоненту можно использовать отличающийся по структуре сшивающий агент, такой как продукт конденсации меламина или мочевины с формальдегидом. Однако их содержание в покрытии должно составлять не более 3 мас.% (в пересчете на высушенную композицию покрытия), в частности потому, что отличающиеся по структуре сшивающие агенты, имеющие высокое содержание азота (например, меламин), при регенерации могут вызывать пожелтение ПЭТ пленки.

В предпочтительном воплощении высушенное акрилатное покрытие содержит менее 10 мас.%, более предпочтительно менее 5 мас.% и в идеале менее 1 мас.% повторяющихся звеньев, содержащих ароматический структурный элемент. При содержании повторяющихся звеньев, содержащих ароматический структурный элемент, выше 10 мас.%, происходит заметное ухудшение устойчивости покрытия к атмосферным воздействиям.

Стабилизация покрытия против воспламеняемости

Как обсуждалось выше, нанесение известных антибликовых покрытий на внешние поверхности полиэфирной пленки, по-видимому, ухудшает огнестойкость всей конструкции пленки. Можно было бы ожидать, что очевидным решением этой проблемы в этом случае было бы добавление частиц антипирена также в основную пленку для уменьшения воспламеняемости всего слоистого материала. Однако оказалось, что стабилизация против воспламеняемости одно- или многослойной пленки, покрытой известными антибликовыми/антиотражающими покрытиями, не устранит отрицательных свойств горения этих покрытий.

Кроме того, хотя образец, не подвергшийся атмосферному старению, в котором есть только основная пленка, но нет антибликового/антиотражающего покрытия (покрытий) было стабилизировано против воспламеняемости, первоначально прошел испытание на воспламеняемость, тот же образец неожиданно не выдержал того же испытания после атмосферного старения. Негативное влияние антибликового/антиотражающего покрытия (покрытий) на воспламеняемость, по-видимому, усиливается после воздействия (УФ) света и воды.

Кроме того, как обсуждалось выше, при добавлении антипиренных добавок в виде частиц к полиэфирным пленкам возникает тенденция к помутнению и понижению коэффициента пропускания света и, следовательно, это не является подходящим решением проблемы воспламеняемости.

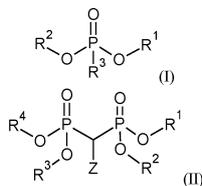
Неожиданно добавление антипирена, описанного в данной заявке, только к антибликовому/антиотражающему покрытию (покрытиям) стабилизировало всю слоистую конструкцию, так что дополнительная стабилизация пленки не требуется. Компоненты покрытия, описанные в данной заявке, подходят для нанесения антибликового/антиотражающего покрытия и могут быть нанесены по меньшей мере на одну поверхность, но предпочтительно их наносят на обе поверхности основной пленки. Кроме того, покрытие (покрытия), которое включает по меньшей мере один из антипиренов, описанных ниже, является относительно тонким по сравнению с основной пленкой, но ухудшается воспламеняемость всего слоистого материала по сравнению с не имеющей покрытия основной пленкой. Улучшенная огнестойкость сохраняется как в случае не подвергшейся атмосферному старению пленки, так и пленки, подвергшейся атмосферному старению.

Следует отметить, что в принципе можно также добавлять антипирен к основной пленке, при этом антибликовое/антиотражающее покрытие (покрытия) также стабилизируют антипиреном. Однако этот подход не улучшает огнестойкость слоистого материала настолько, чтобы это перевесило экономические аспекты.

Образцы пленки, изготовленные в соответствии с данным описанием, где по меньшей мере одна, предпочтительно обе, поверхности основной пленки были покрыты антибликовым/антиотражающим покрытием, содержащим по меньшей мере один антипирен, описанный ниже, прошли испытание на воспламеняемость как до, так и после атмосферного старения. Такой образец горит менее чем в 3 из 5 образцов до отметки 125 мм после первого воспламенения (см. методы испытаний ниже). Сама основная пленка может содержать антипирен или не содержать антипирена.

Антибликовое/антиотражающее покрытие содержит один или более антипиренов, которые улучшают результат испытания на воспламенение всей полиэфирной основной пленки.

Антипирен по настоящему изобретению предпочтительно имеет следующие структуры (I) и/или (II):



В структурах выше R^1 , R^2 , R^3 и R^4 независимо друг от друга могут представлять следующие радикальные группы: H; линейный алкил $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ ($n = 0-7$); изопропил; изо- или трет-бутил; линейные алкиловые спирты $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OH}$ ($n = 0-3$), изопропиловый спирт или линейные алкиловые кисло-

ты/сложные эфиры алкиловых кислот со структурой $-(\text{CH}_2)_n\text{-COOR}^5$ ($\text{R}^5 = \text{H}$; $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ($n = 0-3$)), где по меньшей мере одна радикальная группа ($\text{R}^1\text{-R}^4$) не является H.

Z представляет собой остаток из следующих групп: H; линейный алкил $-(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_3$ ($n = 0-10$); изо-пропил; изо- или трет-бутил; линейные алкиловые спирты $-(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{-OH}$ ($n = 0-5$); изопропиловые спирты или линейные алкиловые кислоты/сложные эфиры алкиловых кислот структуры $-(\text{CH}_2)_n\text{-COOR}^5$ ($\text{R}^5 = \text{H}$; $-(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_3$ ($n = 0-3$)).

Особенно предпочтительные антипирены включают соединения на основе фосфорорганических соединений. Однако фенилзамещенные фосфатные соединения, такие как трифенилфосфат, бисфенол А бис(дифенилфосфат) (CAS 5945-33-5) или олигомерные соединения гексафеноксидотрифосфазена (CAS 28212-48-8), могут вызывать проблемы во время производства, поскольку в процессе экструзии ПЭТ может выделяться фенол и, следовательно, они несовместимы с ПЭТ.

Поэтому предпочтительными являются соединения олиго- и/или алкиловых эфиров фосфоновой кислоты или фосфорной кислоты. Эти соединения могут растворяться в полимерной матрице антибликового/антиотражающего покрытия и, в отличие от внедренных частиц, не вызывают отражения или преломления света. Показатель преломления полученного покрытия после добавления таких антипиренов находится в предпочтительном диапазоне. Кроме того, они совместимы со способом изготовления. Показатель преломления алкилфосфоната ниже 1,500, предпочтительно ниже 1,480 и особенно предпочтительно ниже 1,470. Если показатель преломления используемого алкилфосфоната слишком высок, антиотражающий эффект всего покрытия уменьшается, и прозрачность пленки становится слишком низкой.

Предпочтительными соединениями являются алкилфосфонаты и/или олигоалкилфосфонаты (предпочтительно с молекулярной массой ≤ 1000 г/моль). Однако полиалкилфосфонат неэффективен в качестве антипирена, поскольку он недостаточно мигрирует в полимерную матрицу антибликового/антиотражающего покрытия в условиях процесса изготовления. Следовательно, он недостаточно связывается с полимерной матрицей и может стираться с поверхности пленки.

Предпочтительным алкилфосфонатом является Rucosoat FR2200 от компании Rudolf Chemie.

Доля фосфора в антибликовом/антиотражающем покрытии составляет от 2 до 18 мас.%, предпочтительно от 3 до 17 мас.% и наиболее предпочтительно от 4 до 16 мас.%, в расчете на общую массу каждого покрытия. Если доля антипирена по отношению к антибликовому/антиотражающему компоненту ниже указанных выше пределов, огнестойкость всего слоистого материала становится слишком низкой. Если доля антипирена слишком высока, антипирен не растворяется в полимерной матрице антибликового/антиотражающего покрытия достаточно хорошо и может выпотевать во время производства и/или во время применения. Это также может вызывать стирание покрытия с поверхности.

Следует отметить, что такие соединения, как фосфат аммония, гидроксид алюминия или гидроксид магния, также могут улучшать огнезащитные характеристики слоистой структуры, но они имеют склонность оказывать негативное влияние на оптические свойства пленки и поэтому их предпочтительно не используют.

В зависимости от размера частиц добавленных соединений мутность может повышаться, а прозрачность может снижаться. Гидроксид алюминия и гидроксид магния, которые описаны в EP 1441001, действуют путем образования воды и, следовательно, чтобы быть эффективными, необходима определенная концентрация. Пленки, которые содержат большое количество указанных частиц, также имеют склонность быть очень мутными и имеют низкую проницаемость для света. Кроме того, прямая экструзия с полиэфиром затруднена, поскольку такие соединения способствуют гидролитической деградации полимера. Если пленку производят из регенератов, то частицы, которые присутствуют только в покрытиях, в конечном итоге окажутся при экструзии с полиэфиром. Описанная гидролитическая деградация снижает вязкость сложного полиэфира, обращение с которым будет затруднено в процессе производства. В предпочтительном способе производства также используют регенераты, и одну или обе поверхности пленки "в потоке" покрывают покрытием по настоящему изобретению для возможности производить пленки экономически выгодно.

Дополнительные компоненты покрытия

Кроме того, в покрытие можно добавлять вплоть до 10 мас.% добавок. К ним относятся поверхностно-активные вещества (ионные, неионные и амфотерные), защитные коллоиды, УФ-стабилизаторы, пеногасители и биоциды. В качестве поверхностно-активных веществ особенно подходят SDS (додецилсульфат натрия), поверхностно-активные вещества на основе полиэтиленгликоля с $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ ацильным хвостом (разветвленным или неразветвленным) и полярной головой с $-(\text{CH}_2\text{-O})_n\text{R}$ (где $n = 8-100$ и $\text{R} = \text{-OH}$, -CH_3 или $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), такие как: Lutensol AT50 или Tergitol.

В особенно предпочтительном воплощении покрытие содержит по меньшей мере 1 мас.% УФ-стабилизатора в пересчете на сухую массу, причем особое предпочтение отдают Tinuvin 479 или Tinuvin 5333-DW (BASF, Людвигсхафен, Германия). Менее предпочтительными являются HALS (светостабилизаторы на основе стерически затрудненных аминов), поскольку во время регенерации (повторного использования остатков пленки от производства) они приводят к заметному пожелтению материала и, следовательно, к снижению прозрачности.

Толщина покрытия

Толщина антибликового/антиотражающего покрытия (покрытий) в сухом состоянии составляет в каждом случае по меньшей мере 60 нм, предпочтительно по меньшей мере 70 нм и, в частности, по меньшей мере 78 нм, и составляет не более 130 нм, предпочтительно не более 115 нм и в идеале не более 110 нм. Таким образом достигают идеального увеличения прозрачности в желательном диапазоне длин волн. Преимущественно толщина покрытия составляет более 87 нм, и, в частности, более 95 нм. В этом предпочтительном воплощении толщина покрытия предпочтительно составляет менее 115 нм, а в идеале менее 110 нм.

В пределах такого узкого диапазона толщины не только прозрачность увеличивается до близкой к оптимальной, но увеличивается и отражение ультрафиолетового излучения и излучения в синей области спектра по сравнению с остальной частью видимого спектра. С одной стороны, это экономит УФ-стабилизатор, но, в частности, также приводит к сдвигу соотношения синий/красный в сторону красного. Это улучшает рост растений, увеличивает цветение и плодоношение и снижает частоту задержки роста растений из-за недостаточного освещения.

Поверхность пленки, противоположная первому антибликовому/антиотражающему покрытию, описанному выше, также предпочтительно снабжена антибликовой модификацией. В предпочтительном воплощении это такое же антибликовое покрытие, ко которое нанесено на вторую поверхность пленки, противоположную первой поверхности пленки. Это второе покрытие соответствует описанию покрытия, нанесенного на первую поверхность, и в одном предпочтительном воплощении оно такое же, как и первое покрытие, с точки зрения материала и толщины покрытия.

Покрытие (покрытия) предпочтительно наносят на пленку "в потоке" перед поперечным растяжением с помощью известных способов (например, валька обратной глубокой печати или бруска Мейера), предпочтительно из водной дисперсии.

Для получения антиотражающего покрытия все компоненты могут быть представлены либо в сухом виде, либо без примесей (т.е. в нерастворенном или недиспергированном состоянии), а затем их диспергируют (или растворяют) в водной среде, или каждый по отдельности предварительно диспергируют или растворяют в водной среде и после этого загружают, смешивают и при необходимости разбавляют водой. Было показано, что, если каждый компонент диспергируют по отдельности или используют в растворе, предпочтительно, если полученную смесь (антиотражающее покрытие) гомогенизируют с помощью мешалки в течение не менее 10 минут перед ее использованием. Было показано, что, если компоненты используют в состоянии без примесей (то есть в нерастворенном или недиспергированном состоянии), особенно предпочтительно, если во время диспергирования прикладывают высокие сдвиговые усилия с использованием соответствующих способов гомогенизации.

В зависимости от типа нанесения/способа нанесения, то есть "в потоке" (например, обратная печать, брусок Мейера и т.д.) или в режиме "оф-лайн" (например, прямая печать), неводная фракция дисперсии предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 35 мас.% и более предпочтительно в диапазоне от 10 до 30 мас.%.

Величины прозрачности >95,3%, которые особенно предпочтительны согласно настоящему изобретению, могут быть достигнуты с помощью антиотражающего покрытия, нанесенного на обе поверхности пленки.

Способ производства

Полимеры на основе сложных полиэфиров для отдельных слоев производят путем поликонденсации либо дикарбоновых кислот и диола, либо сложных эфиров дикарбоновых кислот, предпочтительно диметиловых эфиров, и диола. Подходящие полиэфиры предпочтительно имеют стандартное значение вязкости (SV) в диапазоне от 500 до 1300, где отдельные значения менее важны, но среднее значение SV используемых исходных материалов должно быть больше 700 и предпочтительно больше 750.

Частицы, а также УФ-стабилизаторы могут быть добавлены до завершения производства полиэфира. Для этого частицы диспергируют в диоле, необязательно измельчают, декантируют и/или фильтруют и добавляют в реактор либо на стадии (пере)этерификации, либо на стадии поликонденсации. В предпочтительной методике концентрированная полиэфирная маточная смесь, содержащая частицы или добавки, может быть получена с использованием двухшнекового экструдера и разбавлена не содержащим частиц полиэфиром во время экструзии пленки. При этом было обнаружено, что лучше избегать маточных смесей, содержащих менее 30 мас.% полиэфира. В частности, маточные смеси, содержащие частицы SiO₂, должны содержать не более 20 мас.% SiO₂ (из-за риска гелеобразования). Другая возможность заключается в добавлении частиц и добавок непосредственно во время экструзии пленки в двухшнековый экструдер.

Было обнаружено, что при использовании одношнековых экструдеров сложные полиэфиры лучше предварительно сушить. При использовании двухшнекового экструдера с зоной дегазации стадию сушки можно не проводить.

Полиэфир или полиэфирная смесь слоя или отдельных слоев в случае многослойных пленок сначала сжимают и ожижают в экструдерах. Затем расплав(ы) формируют в плоские пленки расплава в фильере для моно- или соэкструзии, проталкивая их через щелевую фильеру и вытягивая на охлаждаемом вал-

ке и затем на одном или нескольких развертывающих валках, где материал охлаждается и затвердевает.

Пленка по настоящему изобретению является дуосоориентированной, т.е. растянута по двум осям. Чаще всего дуосную ориентацию пленки проводят последовательно. Ориентацию в данной заявке предпочтительно выполняют сначала в продольном направлении (то есть в машинном направлении = MD), а затем в поперечном направлении (TD), то есть перпендикулярно машинному направлению. Ориентацию в продольном направлении можно осуществлять с помощью двух валков, вращающихся с разными скоростями, соответствующими желаемой степени вытяжки. В процессе поперечной ориентации обычно используют соответствующую ширильную раму.

Температура, при которой выполняют вытяжку, может меняться в пределах относительно широкого диапазона и зависит от желаемых свойств пленки. Вытяжку в продольном направлении обычно проводят в диапазоне температур от 80 до 130°C (температура нагрева от 80 до 130°C), а вытяжку в поперечном направлении обычно проводят в диапазоне температур от 90°C (начало вытяжки) до 140°C (конец вытяжки). Степень вытяжки в продольном направлении находится в диапазоне от 2,5:1 до 4,5:1, предпочтительно от 2,8:1 до 3,4:1. При степени вытяжки выше 4,5 происходит значительное снижение обрабатываемости (разрыв). Степень вытяжки в поперечном направлении обычно находится в диапазоне от 2,5:1 до 5,0:1, предпочтительно от 3,2:1 до 4:1. При степени вытяжки в поперечном направлении выше 4,8 происходит значительное снижение обрабатываемости (разрыв), и, следовательно, этого предпочтительно избегать. Было обнаружено, что для достижения желаемых свойств пленки температура вытяжки (в MD и TD) находится преимущественно ниже 125°C и предпочтительно ниже 118°C.

Перед вытяжкой в поперечном направлении на одну или обе поверхности пленки могут быть в потоке нанесены покрытия с помощью по существу известных способов. Покрытие, наносимое в потоке, предпочтительно может служить для нанесения покрытия в целью увеличения прозрачности (антиотражающее). Во время последующего термоотверждения пленку выдерживают при температуре от 150 до 250°C в течение периода времени от 0,1 до 10 с при растяжении и для достижения предпочтительных значений усадки и относительного удлинения, ослабляют в поперечном направлении по меньшей мере на 1%, предпочтительно по меньшей мере на 3 % и особенно предпочтительно по меньшей мере на 4%. Такое ослабление предпочтительно осуществляют в диапазоне температур от 150 до 190°C.

Для уменьшения прогиба прозрачности температура в первой зоне отверждения предпочтительно должна быть ниже 220°C и особенно предпочтительно ниже 190°C. Кроме того, по той же причине, по меньшей мере 1%, предпочтительно по меньшей мере 2% от общей степени поперечной вытяжки предпочтительно должны относиться к первой зоне отверждения, где обычно не происходит дальнейшего растяжения. Затем пленку сматывают обычным способом.

В особенно экономичном способе производства полиэфирной пленки используют повторно используемый/регенерированный материал в количестве до 70 мас.% по отношению к общей массе пленки. Повторно используемый материал можно добавлять в экструзию полимера, не оказывая негативного воздействия на физические свойства пленки.

В одном воплощении на пленку наносят покрытие с помощью офлайн-технологии на дополнительной стадии способа, которую осуществляют после производства пленки. В этом случае для нанесения антибликового/антиотражающего покрытия на поверхность пленки можно использовать передний валик для глубокой печати. Верхние пределы (т.е. максимальное влажное нанесение) устанавливают, исходя из условий способа и вязкости покрывающей дисперсии, и определяют их верхние пределы, исходя из обрабатываемости покрывающей дисперсии.

Применение

Пленки, описанные в данной заявке, имеют высокую прозрачность, устойчивы к УФ-излучению и возгоранию и по меньшей мере на одной стороне имеют покрытие, которое снижает отражение видимого света. Благодаря этим характеристикам они прекрасно подходят в качестве конвекционных барьеров с высокой прозрачностью, в частности, для производства энергосберегающих листовых материалов для теплиц. Пленочный материал, описанный в данной заявке, для этой цели разрезают на узкие полосы, из которых в сочетании с полиэфирными нитями (которые также должны быть устойчивыми к УФ-излучению) получают тканое полотно/плетеный экран, описанный ниже, который затем подвешивают в теплице. Полосы из пленки, описанные в данной заявке, можно комбинировать с полосами из других пленок (в частности, с пленками со светорассеивающим эффектом). В качестве альтернативы, пленку как таковую (без текстиля) можно устанавливать в теплице.

На фиг. 1-4 показаны экраны 10 для теплицы, которые согласно изобретению содержат множество узких пленочных полос 11, удерживаемых вместе нитевым каркасом 12, 13а, 13b; 14, 15; 18, 19. Полосы предпочтительно вплотную состыковываются, так что образуют, по существу, непрерывную поверхность. Во всех воплощениях расстояние между полосами было расширено для ясности, чтобы на чертежах была видна система нитей. Экран имеет продольное направление у и поперечное направление х, при этом полосы 11 проходят в продольном направлении у. В некоторых воплощениях полосы 11 могут проходить также в поперечном направлении х. Типичная ширина полос составляет от 2 мм до 10 мм.

На фиг. 1 полосы пленки соединены между собой с помощью метода основывания, как описано в

EP 0109951. Нитевой каркас содержит основные нити 12, образующие петли или стежки и проходящие, в основном, в продольном направлении у. Основные нити 12 соединены друг с другом уточными нитями 13a и 13b, проходящими через полосы из пленки.

На фиг. 1 показан пример сетчатого узора для полотна, изготовленного методом основвязания, в котором используют четыре направляющих гребёнки: одна для полос 11, две для соединительных нитей 13a и 13b, проходящих поперечно относительно полос из пленки, и одна для продольных основных нитей 12.

Пространство между полосами 11 пленки сильно было расширено, чтобы сделать сетчатый узор ясным. Обычно полосы 11 пленки вплотную состыкованы. Продольные основные нити 12 расположены на одной стороне экрана, изнаночной, в то время как поперечные соединительные нити 13a и 13b расположены на обеих сторонах полотна, лицевой и изнаночной. Термин "поперечный" в этом отношении не ограничивается направлением, перпендикулярным продольному направлению, но означает, что соединительные нити 13a и 13b проходят через полосы 11 пленки, как показано на чертежах. Соединение между продольными уточными нитями и поперечными нитями осуществляется на изнаночной стороне полотна. Таким образом, полосы пленки можно состыковать вплотную, не ограничиваясь продольными уточными нитями.

Продольные уточные нити 12 на фиг. 1 проходят непрерывно и в сплошной манере вдоль противоположных краев соседних полос пленки в виде ряда вязаных стежков, в виде так называемой открытой петельной цепочки.

Поперечные нити 13a и 13b проходят над и под полосами из пленки в одном и том же месте, то есть напротив друг друга, чтобы прочно захватить полосы из пленки. Каждая вязаная петля в продольных основных нитях 12 имеет две такие поперечные нити 13a и 13b, сцепленные с ней.

На фиг. 2 показан другой пример сетчатого узора для полотна, подобного полотну, показанному на фиг. 1. Разница состоит в том, что поперечные нити 13a и 13b проходят через одну и вторую полосу 11 пленки попеременно.

На фиг. 3 показан тканый экран, в котором полосы 11 пленки соединены между собой основными нитями 14, проходящими в продольном направлении у, и переплетены с уточными нитями 15, проходящими поперек полос из пленки, главным образом в поперечном направлении х.

На фиг. 4 показано другое воплощение тканого экрана, описанного в патенте США US 5288545, содержащего полосы 11 пленки (основные полосы), проходящие в продольном направлении у, и полосы 11' пленки (уточные полосы), проходящие в поперечном направлении х. Уточные полосы 11', проходящие в поперечном направлении, могут, как показано на фиг. 4, всегда находиться на одной и той же стороне основных полос 11, проходящих в продольном направлении, или могут чередоваться на лицевой и изнаночной сторонах основных продольных полос 11. Основные и уточные полосы 11 и 11' удерживаются вместе с помощью нитяного каркаса, включающего продольные и поперечные нити 18 и 19. Экран может включать открытые участки, свободные от полос, для снижения накопления тепла под экраном.

Описание методов испытаний

Для характеристики сырья и пленок использовали следующие методы испытаний.

Спектры в УФ/видимой области спектра или пропускание при длине волны х

Пропускание пленок при определенных длинах волн измеряли на двухлучевом спектрофотометре LAMBDA® 12 или 35UV/Vis производства Perkin Elmer, США. Большой образец пленки размером примерно (3 × 5) см помещали на плоский держатель образца перпендикулярно измерительному лучу относительно пути луча. Измерительный луч проходит через интегрирующую сферу размером 50 мм в направлении детектора, где определяется интенсивность прозрачности пленки при желательной длине волны. Фоновой средой был воздух.

Прозрачность и матовость

Прозрачность и матовость пленки измеряли в соответствии со стандартом ASTM-D1003-61 с помощью HazegardHazemeter XL-21 1 производства БУК-Gardner (Везель, Германия).

УФ-стабильность

УФ-стабильность определяли, как описано в DE69731750 на с. 8 (заявка DE для WO9806575), время атмосферного старения составляло 2000 ч, а не 1000 ч, а значением предела прочности при растяжении (UTS) указывали в % от исходного значения.

SV (стандартная вязкость)

Стандартную вязкость (SV) в разбавленном растворе измеряли методом, основанным на DIN 53726, часть 3, в вискозиметре Ubbelohde при (25 ± 0,05)°C. Дихлоруксусную кислоту (ДХУ) использовали в качестве растворителя. Концентрация растворенного полимера составляла 1 г полимера/100 мл чистого растворителя. Для растворения полимера требовался 1 ч при 60°C. По истечении этого времени, если образцы не растворились полностью, осуществляли до двух попыток растворения, в каждом случае в течение 40 мин при 80°C, а затем растворы центрифугировали в течение 1 ч при скорости вращения 4100 об/мин. Безразмерное значение SV определяют, как показано ниже по относительной вязкости:

$$(\eta_{rel} = \eta / \eta_s):$$

$$SV = (\eta_{rel} - 1) \times 1000$$

Долно частиц в пленке или полимере определяли методом озоления и корректировали путем соответствующего увеличения исходной массы, то есть

$$\text{Исходная масса} = \frac{(\text{Исходная масса, соответствующая } 100\% \text{-ному полимеру})}{[(100 - \text{содержание частиц, в мас. } \%) \times 0.01]}$$

Определение показателя преломления в зависимости от длины волны

Показатель преломления пленочной основы и нанесенного покрытия определяли как функцию длины волны с помощью спектроскопической эллипсометрии: J.A.Woollam et al, Overview of variable-angle spectroscopic ellipsometry (VASE): I. Basic theory and typical applications, Proc. SPIE Vol. CR72, p. 3-28, Optical Metrology, Ghanim A. Al-Jumaily; Ed.

Сначала анализируют основу пленки без покрытия или модифицированной соэкструдированной стороны. Отражение обратной стороны подавляют с помощью наждачной бумаги с наименьшим возможным диаметром частиц (например, P1000) для придания шероховатости обратной стороне пленки. Затем пленку подвергают измерению с помощью спектроскопического эллипсометра, в данном случае M-2000 производства J.A.Woollam Co., Inc., снабженного вращающимся компенсатором. Машинное направление (MD) образца параллельно световому лучу. Длина волны, используемая для измерения, находится в диапазоне от 370 до 1000 нм; углы измерения 65, 70 и 75°.

Затем используют модель для моделирования эллипсометрических данных ψ и Δ .

Модель Коши

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

(длина волны λ в мкм) подходит для этой цели в данном случае. Параметры А, В и С варьируют таким образом, чтобы данные обеспечивали наилучшее возможное соответствие с ψ и Δ в измеренном спектре. Достоверность модели можно проверить, используя значение среднеквадратичной ошибки (MSE), которая сравнивает модель с измеренными данными ($\psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$), и она должна быть наименьшей возможной.

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{3n - m} \sum_{i=1}^n [(N_{E,i} - N_{G,i})^2 + (C_{E,i} - C_{G,i})^2 + (S_{E,i} - S_{G,i})^2]} \cdot 1000$$

где n = количество длин волн, m = количество удовлетворяющих параметров,

$$N = \cos(2\psi), C = \sin(2\lambda)\cos(\Delta), S = \sin(2\psi)\sin(\Delta) [1]$$

Параметры Коши А, В и С, полученные для основной пленки, позволяют рассчитать показатель преломления n в зависимости от длины волны с достоверностью в диапазоне измерений от 370 до 1000 нм.

Аналогичным образом можно проанализировать покрытие или модифицированный соэкструдированный слой. Параметры основы пленки теперь уже известны и должны оставаться постоянными в процессе моделирования. Измерение покрытия соэкструдированного слоя также требует придания шероховатости обратной стороне пленки, как описано выше. Модель Коши также может быть использована в данной заявке для описания показателя преломления как функции длины волны. Однако соответствующий слой теперь присутствует на известной основе, и это учитывают в соответствующем программном обеспечении для проведения оценки (CompleteEASE или WVase). Толщина слоя влияет на получаемый спектр и ее должны учитывать в процессе моделирования.

Показатель преломления n_D жидкого материала

Для определения показателя преломления жидкости используют рефрактометр Аббе.

Аппарат должен иметь температуру 23°C. Жидкость наносят пипеткой на хорошо очищенную призму. Всю поверхность призмы покрывают жидкостью. Затем накладывают вторую призму и плотно прижимают. Верхний винт с насеченной головкой регулируют, глядя при этом в окуляр рефрактометра, пока не появится четкая граница перехода от яркого к темному. Затем резко выраженную линию перехода смешивают с помощью второго винта с насеченной головкой, пока она не окажется в перекрестии тени окуляра. Теперь на шкале индикатора можно считать показатель преломления.

Испытание на горение

Испытание на горение проводят в соответствии с методом испытаний, описанным в документе Plastics - Determination of burning behaviour of thin flexible vertical specimens in contact with a small-flame ignition source - Amendment 1 Specimens (EN ISO 9773:1998/Amd 1:2003). Образцы выдерживают в течение одного дня при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности $(50 \pm 5)\%$. В отношении данного изобретения особую озабоченность вызывает вопрос, горит ли образец до отметки 125 мм или нет. Результат испытания также содержит информацию о том, достиг ли образец этой отметки после первого или второго воспламенения или не достиг вообще. Для каждой пленки испытание проводят на пяти образцах.

Примеры

В приведенных в данной заявке примерах и сравнительных примерах используют следующие ис-

ходные материалы:

ПЭТ1 = полиэтилентерефталат, изготовленный из этиленгликоля и терефталевой кислоты, со значением SV 820 и содержанием DEG (содержание диэтиленгликоля в качестве мономера) 0,9 мас. %.

ПЭТ2 = полиэтилентерефталат со значением SV 730, содержащий бис(2-гидроксиэтиловый) эфир (6-оксодибензо[с,е]-[1,2]оксафосфорин-6-илметил)янтарной кислоты (например, соединение является стабилизатором пламени, которое обычно добавляют при экструзии в виде маточной смеси (см. EP 1368405) в качестве сомономера, при этом полученное содержание фосфора в полимере составляет 18000 ppm (млн долей).

ПЭТ3 = полиэтилентерефталат, изготовленный из этиленгликоля и диметилтерефталата, со значением SV 820 и содержанием DEG (содержание диэтиленгликоля в качестве мономера) 0,9 мас.%, содержащий 1,5 мас.% Sylobloc 46 с d50 2,5 мкм. Изготовлен с помощью способа с очищенной терефталевой кислотой (РТА). Катализатор представляет собой титанилоксалат калия с 18 ppm титана. Катализатор перэтерификации представляет собой ацетат цинка.

ПЭТ4 = полиэтилентерефталат со значением SV 700, содержащий 20 мас. % TINUVIN® 1577. Состав УФ-стабилизатора следующий: 2-(4,6-дифенил-1,3,5-триазин-2-ил)-5-(гексил)оксифенол (TINUVTN® 1577 от BASF, Людвигсхафен, Германия). TINUVIN® 1577 имеет температуру плавления 149°C и термически стабилен при 330°C.

Пример 1.

Покрывающие слои (А) и (С) полиэфирной пленки:

Смесь 10% ПЭТ4, 7,2% ПЭТ3 и 82,8% ПЭТ1

Основной слой (В) полиэфирной пленки:

Смесь 90% ПЭТ1 и 10% ПЭТ4

Покрытие (нанесенное на соэкструдированные покрывающие слои (А) и (С) полиэфирной пленки):

В качестве антипирена растворяют в воде 13 мас.% алкилфосфоната (RUCO-COAT FR2200, Rudolf Chemie). рН доводят путем добавления раствора аммиака до 7,5-8,0. При перемешивании добавляют водную дисперсию акрилата с концентрацией 10 мас.% (EP-A-0144948, пример 1 с поверхностно-активным веществом SDS и Tergitol 15-S-40).

Перечисленные исходные материалы расплавляли в каждом случае в экструдере на слой при 292°C и экструдировали через трехслойную щелевую фильеру на вытяжной валок с температурой 50°C. Полученную аморфную предварительную пленку затем сначала растягивали в продольном направлении. Удлиненную пленку обрабатывали коронным разрядом, а затем наносили покрытие методом обратной глубокой печати, используя описанный состав для покрытия, на первую поверхность пленки. С помощью второго вала обратной глубокой печати можно обрабатывать вторую поверхность пленки. После этого пленку сушили при 100°C и вытягивали в поперечном направлении. После этого осуществляют термоотверждение и сматывание пленки. Конечная толщина пленки составляет 19 мкм (каждый покрывающий слой А и С имеет толщину 1 мкм). Условия отдельных стадий приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры процесса производства ПЭТ для примера 1

Продольная вытяжка (MD)	Температура предварительного нагрева	75-115	°C
	Температура вытяжки	115	°C
	Степень вытяжки	3,8	
Поперечная вытяжка (TD)	Температура предварительного нагрева	100	°C
	Температура вытяжки	112	°C
	Степень вытяжки	3,9	
Термоотверждение	Температура	237 - 150	°C
	Длительность	3	с
	Отпуск при TD при 200-150 °C	5	%
	Температура 1 участка	170	°C

Толщина покрытия, нанесенного на одну или две поверхности пленки, составляет 80 нм каждая. Свойства пленок описаны в табл. 3.

Примеры 2-4 и сравнительные примеры 1-10:

Процесс производства для других примеров и сравнительных примеров такой же, как описан для примера 1. Составы основной пленки, соэкструдированных слоев и покрытий указаны в табл. 2.

Сравнительный пример 4.

Покрывающая дисперсия для сравнительного примера 4 состоит из 7,5 мас.% полиуретана Neogez R600 от DSM и 7,5 мас.% оксазолинового сшивающего агента Epocros WS-700 от Sumitomo.

Сравнительный пример 5.

Покрывающая дисперсия для сравнительного примера 5 состоит из силиконового покрытия, описанного в примере 1 EP-A-0769540.

Сравнительные примеры 6 и 7.

Покрывающие дисперсии для сравнительных примеров 6 и 7 состоят из акрилата, описанного в EP-A-0144948, и фосфата аммония (Exolit AP420 от Clariant, 45 мас.%, водная дисперсия).

Таблица 2. Составы для примеров и сравнительных примеров

	Пр. 1	Пр. 2	Пр. 3	Пр. 4	Ср. Пр. 1	Ср. Пр. 2	Ср. Пр. 3	Ср. Пр. 4	Ср. Пр. 5	Ср. Пр. 6	Ср. Пр. 7	Ср. Пр. 8	Ср. Пр. 9	Ср. Пр. 10
Состав пленки														
Сокзструд. слой А	1 мкм	1 мкм	1 мкм	1 мкм	1 мкм	1 мкм	1 мкм	1 мкм	1 мкм	1 мкм				
ПЭТ4 (%)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
ПЭТ3 (%)	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
ПЭТ1 (%)	82,8	82,8	82,8	82,8	82,8	82,8	82,8	82,8	82,8	82,8	82,8	82,8	74,8	74,8
ПЭТ2 (%)													8,0	8,0
Основной слой	17 мкм	17 мкм	17 мкм	17 мкм	17 мкм	17 мкм	17 мкм	17 мкм	17 мкм	17 мкм				
ПЭТ4 (%)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
ПЭТ2 (%)													8,0	8,0
ПЭТ1 (%)	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	82,0	82,0
Сокзструд. слой С'	1 мкм	1 мкм	1 мкм	1 мкм	1 мкм	1 мкм	1 мкм	1 мкм	1 мкм	1 мкм				
ПЭТ4 (%)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
ПЭТ3 (%)	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
ПЭТ1 (%)	82,8	82,8	82,8	82,8	82,8	82,8	82,8	82,8	82,8	82,8	82,8	82,8	74,8	74,8
ПЭТ2 (%)													8,0	8,0
Состав покрытия														
Нанесение покрытия на поверхность А или А&С	А&С	А&С	А&С	А	Нет покрытия	А	А&С	А&С	А	А&С	А&С	А&С	Нет покрытия	А&С
Акрилат	10	5	15	10		15	15				13	10		15
Алкилфосфонат	13	25	5	15										
Фосфат аммония										2	5			
Полиуретан								7,5						
Оксазолиновый сшивающий агент								7,5						
Силикон, как в EP-A-0769540									14					
Доля Р мас. % в антибликовом покрытии	10,7%	15,8%	4,8%	11,4%										
Толщина сухого покрытия (нм) (для каждой стороны, если покрытие нанесено на обе стороны пленки)	80	80	105	80	0	80	80	80	105	80	80	0	60	60

Таблица 3. Характеристики для примеров и сравнительных примеров

	Пр. 1	Пр. 2	Пр. 3	Пр. 4	Ср. Пр. 1	Ср. Пр. 2	Ср. Пр. 3	Ср. Пр. 4	Ср. Пр. 5	Ср. Пр. 6	Ср. Пр. 7	Ср. Пр. 8	Ср. Пр. 9	Ср. Пр. 10
Показатель преломления n_p покрытия при 589 нм в MD	1,503	1,483	1,522	1,523	-/-	1,508	1,508	1,475	1,410	1,510	1,509	-/-	1,508	1,508
Прозрачность [%]	96,5	95,6	96,4	93,5	90,4	93,3	96,2	95,3	94,4	95,6	94,1	90,8	94,8	94,7
Матовость [%]	3,94	4,01	3,53	2,00	3,87	4,66	5,72	7,09	2,4	8,54	27,1	2,3	3,5	3,5
Испытание на горение перед атмосферным старением														
Число образцов, доражающих до отметки после 1-го и 2-го воспламенений	5	4	5	5	3	5	5	4	5	5	4	5	5	5
Число образцов, доражающих до отметки после 1-го воспламенения	0	0	2	2	0	3	4	4	5	2	2	0	2	3
Испытание на горение после атмосферного старения														
Число образцов, доражающих до отметки после 1-го и 2-го воспламенений	5	5	5	5	4	5	5	5	5				5	5
Число образцов, доражающих до отметки после 1-го воспламенения	1	0	2	3	1	2	5	5	5				4	4

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Экран для теплицы, содержащий полосы (11) из пленочного материала, которые соединены между собой системой нитей из поперечных нитей (12, 14, 18) и продольных нитей (13а, 13б; 15; 19) посредством процесса вязания, основывания или переплетения с образованием непрерывного продукта, и по меньшей мере часть указанных полос (11) содержит пленочный материал в виде одно- или многослойной полиэфирной основной пленки, снабженной по меньшей мере одним антибликовым/антиотражающим покрытием на первой поверхности основной пленки, указанный пленочный материал имеет прозрачность по меньшей мере 93,5%, а общее количество частиц составляет менее 0,5 мас.% в расчете на общую массу пленочного материала, отличающийся тем, что указанное, по меньшей мере, первое антибликовое/антиотражающее покрытие имеет толщину в сухом состоянии от 60 до 130 нм, и содержит по меньшей мере один полимер на основе акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты, и содержит по меньшей мере один алкилфосфонатный и/или олигоалкилфосфонатный антипирен, и содержит фосфор в количестве от 2 до 18 мас.% в расчете на общую массу покрытия.

2. Экран для теплицы по п.1, в котором указанная основная пленка снабжена вторым антибликовым/антиотражающим покрытием на второй поверхности пленки.

3. Экран для теплицы по п.2, в котором показатель преломления антибликового/антиотражающего покрытия (покрытий) ниже, чем показатель преломления основной пленки, и составляет менее 1,64, предпочтительно менее 1,60 и наиболее предпочтительно менее 1,58 при длине волны 589 нм при изменении в машинном направлении (MD) пленки.

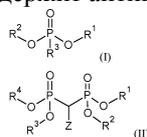
4. Экран для теплицы по п.1, в котором указанный акриловый компонент состоит из по меньшей мере 50 мас.% одного или более полимеризованных акриловых и/или метакриловых мономеров.

5. Экран для теплицы по п.4, в котором указанный акриловый компонент состоит из сложного эфира акриловой или метакриловой кислоты, предпочтительно сложного алкилового эфира, алкильная группа которого содержит до десяти атомов углерода, более предпочтительно из алкилакрилата вместе с алкилметакрилатом.

6. Экран для теплицы по любому из пп.4, 5, в котором указанный акриловый компонент содержит дополнительные сомомеры в количестве от 0 до 15 мас.%, способные к образованию межмолекулярного сшивания под действием повышенной температуры.

7. Экран для теплицы по любому из предшествующих пунктов, в котором высушенное антибликовое/антиотражающее покрытие (покрытия) содержит менее 10 мас.% повторяющихся звеньев, содержащих ароматический структурный элемент.

8. Экран для теплицы по любому из предшествующих пунктов, в котором антибликовое/антиотражающее покрытие (покрытия) содержит антипирен со следующей структурой (I) и/или (II):



в которых R^1 , R^2 , R^3 и R^4 независимы друг от друга и могут представлять собой H; линейный алкил со структурой $-(CH_2)_n-CH_3$ ($n = 0-7$); изопропил; изо- или трет-бутил; линейные алкиловые спирты со структурой $-(CH_2)_n-CH_2-OH$ ($n = 0-3$), изопропиловый спирт или линейные алкиловые кислоты/сложные эфиры алкиловых кислот со структурой $-(CH_2)_n-COOR^5$ ($R^5 = H$; $-(CH_2)_n-CH_3$ ($n = 0-3$)), где по меньшей мере одна радикальная группа R^1-R^4 не является H, и

Z может быть выбран из группы H; линейного алкила со структурой $-(CH_2)_n-CH_3$ ($n = 0-10$); изопропила; изо- или трет-бутила; линейных алкиловых спиртов со структурой $-(CH_2)_n-CH_2-OH$ ($n = 0-5$); изопропиловых спиртов или линейных алкиловых кислот/сложных эфиров алкиловых кислот со структурой $-(CH_2)_n-COOR^5$ ($R^5 = H$; $-(CH_2)_n-CH_3$ ($n = 0-3$)).

9. Экран для теплицы по п.8, в котором антипирен представляет собой олиго- и/или алкиловый эфир фосфорной кислоты или фосфоновой кислоты.

10. Экран для теплицы по любому из пп.8, 9, в котором доля фосфора в антибликовом/антиотражающем покрытии (покрытиях) составляет от 3 до 17 мас.%, предпочтительно от 4 до 16 мас.% в расчете на общую массу антибликового/антиотражающего покрытия.

11. Экран для теплицы по любому из предшествующих пунктов, в котором толщина антибликового/антиотражающего покрытия (покрытий) в каждом случае составляет по меньшей мере 70 нм, предпочтительно по меньшей мере 78 нм, и составляет не более 115 нм и в идеале не более 110 нм.

12. Экран для теплицы по любому из предшествующих пунктов, в котором общая толщина пленки составляет по меньшей мере 10 мкм и не более 40 мкм, предпочтительно общая толщина пленки составляет по меньшей мере 11, 12, 13 или 14 мкм и не более 35, 30, 29, 28, 27, 26, 25, 24 или 23 мкм.

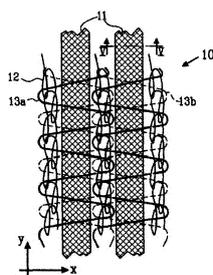
13. Экран для теплицы по любому из предшествующих пунктов, в котором основная пленка содержит основной слой В и один или более дополнительных слоев, указанные дополнительные слои имеют толщину по меньшей мере 0,5 мкм, предпочтительно по меньшей мере 0,6 мкм и наиболее предпочтительно по меньшей мере 0,7 мкм, указанная толщина составляет менее 3 мкм, предпочтительно менее 2,5 мкм и наиболее предпочтительно менее 1,5 мкм.

14. Экран для теплицы по любому из предшествующих пунктов, в котором указанная основная пленка содержит УФ-стабилизатор, выбранный из группы, состоящей из триазинов, бензотриазолов или бензоксазионов, по меньшей мере в одном слое основной пленки в концентрации от 0,3 до 3 мас.% в расчете на массу соответствующего слоя.

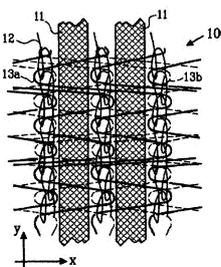
15. Экран для теплицы по любому из предшествующих пунктов, в котором основная пленка содержит матирующие частицы, выбранные из группы, состоящей из сшитого полиметилметакрилата (PMMA), SiO_2 и полидиметилсилоксана (PDMSQ), в концентрации менее 3 мас.% в расчете на общую массу каждого слоя, для улучшения сматываемости пленки.

16. Экран для теплицы по п.15, в котором по меньшей мере один внешний слой основной пленки содержит по меньшей мере 0,07 мас.% матирующих частиц.

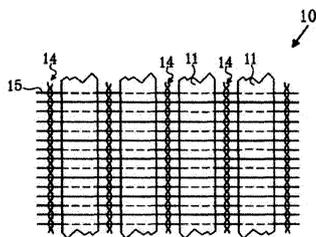
17. Применение экрана для теплицы по пп.1-16 в теплице для улучшения фотосинтетической активности также в ранние утренние часы или когда солнечный свет имеет малый угол падения.



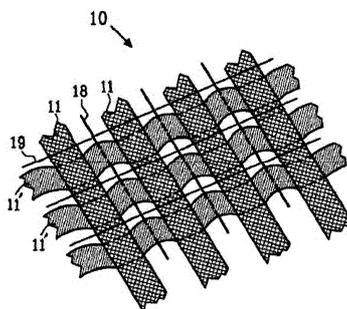
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

