



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109476133 B

(45) 授权公告日 2021.09.14

(21) 申请号 201780044561.3

(22) 申请日 2017.07.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109476133 A

(43) 申请公布日 2019.03.15

(30) 优先权数据
16180663.3 2016.07.21 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.01.18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/068023 2017.07.17

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/015341 EN 2018.01.25

(73) 专利权人 OMYA国际股份公司
地址 瑞士奥夫特林根

(72) 发明人 M·布鲁纳 C·希西格

P·布兰查德 C·R·P·鲁克斯

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

代理人 张力更

(51) Int.Cl.
B32B 27/20 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1564841 A, 2005.01.12
WO 2009052921 A1, 2009.04.30
EP 3028830 A1, 2016.06.08

审查员 王晓燕

权利要求书3页 说明书36页

(54) 发明名称

用作双轴取向聚丙烯膜的空化剂的碳酸钙

(57) 摘要

本发明涉及具有 $\leq 0.72\text{g/cm}^3$ 的密度的单层或多层双轴取向聚丙烯膜、生产该单层或多层双轴取向聚丙烯膜的方法、至少一种天然碳酸钙在该单层或多层双轴取向聚丙烯膜中作为空化剂的用途、包含该单层或多层双轴取向聚丙烯膜的制品以及用途。

1. 具有 $\leq 0.72\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度的单层或多层双轴取向聚丙烯膜,其中该膜的至少一个层包含基于该层的总重量计为79.0-95.0%重量范围的量的至少一种聚丙烯以及5.0-21.0%重量范围的量的至少一种天然碳酸钙,其中该至少一种天然碳酸钙具有 $3.2\mu\text{m}$ - $8.0\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} 。

2. 权利要求1的单层或多层双轴取向聚丙烯膜,其中该膜的包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层包含

a) 基于该层的总重量计为82.0-93.0%重量范围的量的该至少一种聚丙烯,和/或

b) 基于该层的总重量计为7.0-18.0%重量范围的量的该至少一种天然碳酸钙。

3. 权利要求1或2的单层或多层双轴取向聚丙烯膜,其中该至少一种聚丙烯选自丙烯均聚物,丙烯无规共聚物,三元聚合物。

4. 权利要求1或2的单层或多层双轴取向聚丙烯膜,其中该至少一种聚丙烯具有

a) 根据ISO 1133,在 230°C , 2.16kg 下确定的范围为 0.01 - $20\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动速率MFR,和/或

b) 根据ISO 1183确定的范围为 $0.880\text{g}/\text{cm}^3$ - $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

5. 权利要求1或2的单层或多层双轴取向聚丙烯膜,其中该至少一种天然碳酸钙为研磨天然碳酸钙。

6. 权利要求1或2的单层或多层双轴取向聚丙烯膜,其中该至少一种天然碳酸钙为大理石和/或石灰石和/或白垩。

7. 权利要求1或2的单层或多层双轴取向聚丙烯膜,其中该至少一种天然碳酸钙具有

a) $3.5\mu\text{m}$ - $8.0\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} ,和/或

b) $\leq 50.0\mu\text{m}$ 的顶切粒子尺寸 d_{98} ,和/或

c) 根据ISO 9277使用氮和BET法测量的 0.5 - $150\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(BET)。

8. 权利要求1或2的单层或多层双轴取向聚丙烯膜,其中该至少一种天然碳酸钙为经表面处理天然碳酸钙,其包含在该至少一种天然碳酸钙的表面上的处理层,该处理层包含

i. 一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物和/或一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物,和/或

ii. 至少一种饱和脂族线性或支化羧酸及其盐性反应产物,和/或

iii. 至少一种脂族醛和/或其盐性反应产物,和/或

iv. 至少一种单取代琥珀酸酐和/或其盐性反应产物,该单取代琥珀酸酐由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成,和/或

v. 至少一种聚二烷基硅氧烷,和/或

vi. 根据i.至v.的材料的混合物。

9. 权利要求8的单层或多层双轴取向聚丙烯膜,其中在该至少一种天然碳酸钙的表面上的该处理层包含至少一种饱和脂族线性或支化羧酸及其盐性反应产物;和/或至少一种单取代琥珀酸酐和/或其盐性反应产物,该单取代琥珀酸酐由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成。

10. 权利要求8的单层或多层双轴取向聚丙烯膜,其中该经表面处理天然碳酸钙包含基于该至少一种天然碳酸钙的总干重计为 0.05 - 2.3% 重量的量的处理层。

11. 权利要求1或2的单层或多层双轴取向聚丙烯膜,其中该膜的包含至少一种聚丙烯和天然碳酸钙的层进一步包含至少一种添加剂,选自空化剂,抗氧化剂,除酸剂,加工助剂,抗静电添加剂,挤出助剂,成核剂,光稳定剂,荧光增白剂,蓝色染料,抗结块剂,白色颜料及其混合物,其被分散在该至少一种聚丙烯中。

12. 权利要求11的单层或多层双轴取向聚丙烯膜,其中该膜的包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层包含基于该层的总重量计为0.1-30.0%重量范围的量的该至少一种添加剂。

13. 权利要求1或2的单层或多层双轴取向聚丙烯膜,其中该膜具有

a) $\leq 0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,和/或

b) $\geq 40\%$ 的不透明度。

14. 生产根据权利要求1-13任一项所述的单层或多层双轴取向聚丙烯膜的方法,包括以下步骤:

a) 提供包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的组合物,以及

b) 由步骤a)的该组合物形成膜,以及

c) 以任何顺序在纵向(MD)和横向(TD)上拉伸在步骤b)中获得的该膜,其中在纵向(MD)和横向(TD)上的拉伸顺序地或同时地进行,

其中该至少一种天然碳酸钙具有 $3.2\mu\text{m}$ - $8.0\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} 。

15. 权利要求14的方法,其中在步骤a)中提供的组合物是通过如下方式获得的母料:混合和/或捏合该至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙以形成混合物并且将所获得的混合物连续造粒。

16. 权利要求14或15的方法,其中在步骤a)中提供的组合物是母料,该母料包含基于该母料的总重量计为在 >30 和 85% 重量之间的量的该至少一种天然碳酸钙。

17. 权利要求14的方法,其中在步骤a)中提供的组合物是通过如下方式获得的配混物:混合和/或捏合该至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙以形成混合物并且将所获得的混合物连续造粒。

18. 权利要求14的方法,其中方法步骤a)和b)同时进行。

19. 权利要求14的方法,其中步骤a)的包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的组合物通过将该至少一种天然碳酸钙添加到该至少一种聚丙烯的聚合过程中而获得。

20. 至少一种天然碳酸钙在具有 $\leq 0.72\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度的单层或多层双轴取向聚丙烯膜中作为空化剂的用途,其中该至少一种天然碳酸钙具有 $3.2\mu\text{m}$ - $8.0\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} ,并且其中该膜的至少一个层包含基于该层的总重量计为 79.0 - 95.0% 重量范围的量的至少一种聚丙烯以及 5.0 - 21.0% 重量范围的量的至少一种天然碳酸钙。

21. 包含根据权利要求1-13任一项的单层或多层双轴取向聚丙烯膜的制品,其中该制品选自花外包装,烟外包装,CD外包装,可收缩膜,离型膜,扭结膜,无光膜,非电容膜,食品包装,柔性包装,糖块包装纸,卫生制品,标签,纺织品,文具用品,相册,信封,窗户,目录,手册,包装袋,地图,盒式录音带/录像带,工业胶带,层压金属化小册子目录,印刷层压材料,纸箱,化妆盒,餐厅菜单,电气制品。

22. 根据权利要求1-13任一项的单层或多层双轴取向聚丙烯膜在以下中的用途:花外包装,烟外包装,CD外包装,可收缩膜,离型膜,扭结膜,无光膜,非电容膜,食品包装,柔性包

装,糖块包装纸,卫生制品,标签,纺织品,文具用品,相册,信封,窗户,目录,手册,包装袋,地图,盒式录音带/录像带,工业胶带,层压金属化小册子目录,印刷层压材料,纸箱,化妆盒,餐厅菜单,电气制品。

用作双轴取向聚丙烯膜的空化剂的碳酸钙

技术领域

[0001] 本发明涉及具有 $\leq 0.72\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度的单层或多层双轴取向聚丙烯膜、生产该单层或多层双轴取向聚丙烯膜的方法、至少一种天然碳酸钙在该单层或多层双轴取向聚丙烯膜中作为空化剂的用途、包含该单层或多层双轴取向聚丙烯膜的制品以及用途。

背景技术

[0002] 双轴取向聚丙烯 (BOPP) 膜也被称为取向聚丙烯膜,被用在种类繁多的技术应用中,例如包装产品如食品包装,包装袋,柔性包装和糖块包装纸(candy bar wrappers),包装材料(wrappings),膜如可收缩膜,离型膜,扭结膜,无光膜和非电容膜,标签,纺织品,文具用品,相册,信封,窗户,目录,手册,地图,盒式录音带/录像带,工业胶带如压敏胶带,封箱胶带和屏蔽胶带,层压金属化小册子目录,印刷层压材料,纸箱,化妆盒,餐厅菜单,电气制品如电缆绝缘材料和电容器。

[0003] 众所周知,低密度制品可以通过添加空化剂(cavitating agent)来生产。例如,空隙通过如下方式获得:将约5-约50%重量的小有机或无机试剂或“夹杂物”(在本领域中被称作“空隙化(voiding)”或“空化(cavitation)”剂)引入基质聚合物中,并通过在至少一个方向上拉伸使该聚合物取向。在拉伸期间,小空穴或微空隙在空隙化剂周围形成。当空隙被引入到聚合物膜中时,所产生的空隙化膜不仅具有比非空隙化膜要低的密度,而且还变得不透明并且发展为纸状表面。这样的表面还具有可印性增加的优点;也即,与非空隙化膜相比,该表面能够以显著更大的容量接受许多油墨。在任一情况下,制品中小空穴/孔的生成导致密度的降低,不透明度和绝缘性能的提高,以及由于通过所述空隙的光散射的固有UV阻挡,而不需要单独的UV吸收剂。微空隙化制品具有额外的益处:更低的整体膜成本和更大的易分离性/可再利用性,尤其是在这些制品用于包装应用如标签中时(参见例如US 7297755B2)。

[0004] 原则上,空隙的形成基于在纵向拉伸期间在聚合物和空隙化剂之间的界面处的微裂纹的产生。在随后的横向拉伸期间,这些细的纵向裂纹被撕开而形成空气填充的、封闭的中空空间。因此,看起来合理的是,在同时取向期间空隙的产生比在顺序取向期间难度大得多。实际上,在实践中明显的是,在同时取向期间,常见的在聚丙烯中不相容的粒子如 CaCO_3 或PBT根本不产生空隙,或者仅在选择性粒子形状或粒子尺寸下产生空隙(参见例如W003/033574)。对于这种方法来说,因此而开发了借助于发泡剂产生空隙的替代技术。

[0005] 在本领域中,已经进行了多种尝试以通过添加有机或无机填料材料并且特别是含碳酸钙填料材料来改善聚丙烯膜的机械和光学性能。

[0006] 例如,US 2013/0086874 A1涉及不透明的、空化的取向聚丙烯膜,包含:至少一个芯层,其具有包含聚丙烯和各自基于该芯层材料的重量计为2%重量-30%重量的碳酸钙和0.5%重量-20%重量的增白剂的第一侧和第二侧;以及附着到该芯层的第一和第二侧的每一侧上的至少一个表层。W0 2011/068728 A1涉及多层不透明膜,其包含空化芯层、两个表层和至少一个在该芯层与该表层之一中间的连接层。W0 03/033574 A1涉及在其至少一个

层中包含粒子的同时取向的聚烯烃膜,在铸塑聚烯烃在MD和TD二者中同时拉伸时,所述粒子与所述层不相容而导致其中的空隙的引发,并且其中所述粒子包括:(i)具有至少2的平均纵横比 x/y 和最长粒子维度的平均尺寸大于约 $3\mu\text{m}$ 的粒子;和/或(ii)具有平均纵横比为约1、窄尺寸分布、平均粒子尺寸为约3至约 $10\mu\text{m}$ 的粒子,且其基本上不含尺寸大于约 $12\mu\text{m}$ 的粒子。该空隙化剂优选为平的薄片材料如云母。

[0007] W0 2010/039375 A1涉及包含至少第一层的膜,所述第一层具有聚丙烯、具有空化剂的聚丙烯以及单取向的高密度聚乙烯中的至少一种;所述第一层具有在 $0.2\text{--}0.96\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内的密度和在约 $0.5\text{--}80\mu\text{m}$ 范围内的厚度,其中所述膜所具有的冲击强度等于或小于 $0.236\text{cm}\times\text{kgf}/\mu\text{m}$ 。该第一层或第三层的空化剂包含以下物质中的至少之一:聚对苯二甲酸丁二酯、环状烯烃共聚物、玻璃球、沉淀碳酸钙、碳酸镁钙、白云石、硅酸盐、硫酸钡、炭黑、板岩粉、珍珠白、二氧化硅、水合氧化铝、高岭土、硅藻土、云母和滑石,所述空化剂具有约 $0.5\text{--}15\mu\text{m}$ 的粒子尺寸。

[0008] US 5,876,857 A涉及共挤出的双轴取向膜,其包括包含聚丙烯或聚丙烯混合物的基础层以及至少一个包含烯属聚合物的顶层。该顶层包含无机和/或有机粒子与脂族叔胺的组合。

[0009] US 5,498 474 A涉及多层聚丙烯膜,其包含在结构KZD中的基础层K、夹层Z和外层D。该基础层包含丙烯聚合物或丙烯聚合物混合物以及填料。该夹层包含丙烯聚合物或丙烯聚合物混合物和颜料。该外层是可热封的且含有无机和/或有机粒子与脂族叔胺的组合。US 5,326,625涉及可密封的、不透明的双轴取向的多层聚丙烯膜,其包含芯层和位于该芯层的一侧或两侧上的中间层以及位于该中间层或该芯层的一侧或两侧上的顶层,其中该芯层含有聚丙烯聚合物或聚丙烯混合物以及具有 $1\text{--}2\mu\text{m}$ 的平均粒径的碳酸钙。

[0010] Martin Brunner等人的Cavitation and Gloss, Packaging Films 3-2013,第6-8页涉及双轴取向聚丙烯膜。尤其是,据说为了获得 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的最低密度,碳酸钙的优化平均粒子尺寸为约 $2.5\text{--}3$ 微米。

[0011] 然而,持续需要提供比现有膜更好性能的BOPP膜,且特别在于提供结合低密度和高不透明度的BOPP膜。

[0012] 因此,提供结合低密度与高不透明度的BOPP膜的提供仍然是本领域技术人员感兴趣的。尤其是,希望提供下述这样的BOPP膜:该BOPP膜提供与传统的包含细碳酸钙(也即,具有重量中值粒子尺寸 $d_{50}<3.2\mu\text{m}$ 的碳酸钙)的BOPP膜相比更低的密度结合更高的不透明度。此外还希望将BOPP膜的机械性能和进一步的光学性能保持在高水平上。

发明内容

[0013] 因此,本发明的目的在于提供一种具有低密度的双轴取向聚丙烯(BOPP)膜。还希望提供一种双轴取向聚丙烯膜或相应的层,其所具有的密度低于使用重量中值粒子尺寸 d_{50} 为 $3.2\mu\text{m}$ 的碳酸钙作为空化剂的BOPP膜或相应的层典型地所达到的密度。因此,希望提供一种密度低于 $0.72\text{g}/\text{cm}^3$ 的双轴取向聚丙烯膜或层。此外,还希望提供一种具有不透明外观的双轴取向聚丙烯膜或层。尤其是希望提供一种双轴取向聚丙烯膜或相应的层,其所具有的不透明度高于使用重量中值粒子尺寸 $d_{50}<3.2\mu\text{m}$ 的碳酸钙作为空化剂的BOPP膜或相应的层典型地所达到的不透明度。还希望提供一种具有良好机械性能和进一步的光学性能的双轴

取向聚丙烯膜或层。

[0014] 本发明的另一个目的在于提供一种用于双轴取向聚丙烯膜或层的无机空化剂。还希望提供一种用于双轴取向聚丙烯膜或层的无机空化剂,其在聚丙烯膜/层应用中显示出良好的分散性能和配混性能。还希望提供一种用于双轴取向聚丙烯膜或层的无机空化剂,其赋予该膜或层低密度和高不透明度。还希望提供一种用于双轴取向聚丙烯膜或层的无机空化剂,其赋予良好的机械性能如拉伸强度、断裂伸长率或弹性模数。

[0015] 上述目的与其他目的通过如在独立权利要求中在本文中定义的主题来解决。

[0016] 根据本发明的一个方面,提供一种具有 $\leq 0.72\text{g/cm}^3$ 的密度的单层或多层双轴取向聚丙烯膜,其中该膜的至少一个层包含基于该层的总重量计为79.0-95.0%重量范围的量的至少一种聚丙烯以及5.0-21.0%重量范围的量的至少一种天然碳酸钙,其中该至少一种天然碳酸钙具有 $3.2\mu\text{m}$ - $8.0\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} 。

[0017] 根据进一步的方面,提供一种用于生产单层或多层双轴取向聚丙烯膜的方法,该方法包括以下步骤:

[0018] a) 提供包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的组合物,以及

[0019] b) 由步骤a)的该组合物形成膜,以及

[0020] c) 以任何顺序在纵向(MD)和横向(TD)上拉伸在步骤b)中获得的该膜,其中在纵向(MD)和横向(TD)上的拉伸顺序地或同时地进行,

[0021] 其中该至少一种天然碳酸钙具有 $3.2\mu\text{m}$ - $8.0\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} 。

[0022] 根据本发明的又另一个方面,提供至少一种天然碳酸钙在如本文定义的具有 $\leq 0.72\text{g/cm}^3$ 的密度的单层或多层双轴取向聚丙烯膜中作为空化剂的用途,其中该至少一种天然碳酸钙具有 $3.2\mu\text{m}$ - $8.0\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} 。

[0023] 根据本发明的再另一个方面,提供包含如本文定义的单层或多层双轴取向聚丙烯膜的制品,其中该制品选自花外包装,烟外包装,CD外包装,可收缩膜,离型膜,扭结膜,无光膜,非电容膜,食品包装,柔性包装,糖块包装纸,卫生制品,标签,纺织品,文具用品,相册,信封,窗户,目录,手册,包装袋,地图,盒式录音带/录像带,工业胶带,优选压敏胶带,封箱胶带,屏蔽胶带,层压金属化小册子目录,印刷层压材料,纸箱,化妆盒,餐厅菜单,电气制品,优选电缆绝缘材料和电容器。

[0024] 根据本发明的又再一个方面,提供如本文定义的单层或多层双轴取向聚丙烯膜在以下中的用途:花外包装,烟外包装,CD外包装,可收缩膜,离型膜,扭结膜,无光膜,非电容膜,食品包装,柔性包装,糖块包装纸,卫生制品,标签,纺织品,文具用品,相册,信封,窗户,目录,手册,包装袋,地图,盒式录音带/录像带,工业胶带,优选压敏胶带,封箱胶带,屏蔽胶带,层压金属化小册子目录,印刷层压材料,纸箱,化妆盒,餐厅菜单,电气制品,优选电缆绝缘材料和电容器。

[0025] 本发明的有利实施方案在本文中并且也在相应的从属权利要求中定义。

[0026] 根据本发明的一种实施方案,该膜的包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层包含a)基于该层的总重量计为82.0-93.0%重量且优选84.0-92.0%重量范围的量的该至少一种聚丙烯,和/或b)基于该层的总重量计为7.0-18.0%重量且优选8.0-16.0%重量范围的量的该至少一种天然碳酸钙。

[0027] 根据另一种实施方案,该至少一种聚丙烯选自丙烯均聚物,优选与乙烯的丙烯无

规共聚物,优选与乙烯和丁烯的三元聚合物,最优选地,该至少一种聚丙烯是丙烯均聚物。

[0028] 根据又另一种实施方案,该至少一种聚丙烯具有a) 根据ISO 1133 (230℃, 2.16kg) 确定的范围为0.01-20g/10min且最优选0.1-10g/10min的熔体流动速率(MFR),和/或b) 根据ISO 1183确定的范围为0.880g/cm³-0.920g/cm³且最优选0.890g/cm³-0.910g/cm³的密度。

[0029] 根据一种实施方案,该至少一种天然碳酸钙为研磨天然碳酸钙,优选为湿式或干式研磨天然碳酸钙,且最优选为干式研磨天然碳酸钙。

[0030] 根据另一种实施方案,该至少一种天然碳酸钙为大理石和/或石灰石和/或白垩。

[0031] 根据又另一种实施方案,该至少一种天然碳酸钙具有a) 3.5μm-8.0μm、更优选为3.5μm-7.2μm且最优选为4.0μm-6.8μm的重量中值粒子尺寸d₅₀,和/或b) ≤50.0μm、优选≤40.0μm且最优选≤35.0μm的顶切(top cut)粒子尺寸d₉₈,和/或c) 根据ISO 9277使用氮和BET法测量的0.5-150m²/g、优选为0.5-50m²/g、更优选为0.5-35m²/g且最优选为0.5-15m²/g的比表面积(BET)。

[0032] 根据一种实施方案,该至少一种天然碳酸钙为经表面处理天然碳酸钙,其包含在该至少一种天然碳酸钙的表面上的处理层,该处理层包含i) 一种或多种磷酸单酯及其盐性(salty)反应产物和/或一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物,和/或ii) 至少一种饱和脂族线性或支化羧酸及其盐性反应产物,和/或iii) 至少一种脂族醛和/或其盐性反应产物,和/或iv) 至少一种单取代琥珀酸酐和/或其盐性反应产物,该单取代琥珀酸酐由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成,和/或v) 至少一种聚二烷基硅氧烷,和/或vi) 根据i.至v.的材料混合物。

[0033] 根据本发明的另一种实施方案,在该至少一种天然碳酸钙的表面上的该处理层包含至少一种饱和脂族线性或支化羧酸及其盐性反应产物,优选地,该至少一种饱和脂族线性或支化羧酸选自以下物质构成的羧酸所构成的群组:戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、十九烷酸、花生酸、二十一烷酸、山萘酸、二十三烷酸、二十四烷酸及其混合物;和/或至少一种单取代琥珀酸酐和/或其盐性反应产物,该单取代琥珀酸酐由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成,最优选地,在该至少一种天然碳酸钙的表面上的该处理层包含硬脂酸及其盐性反应产物。

[0034] 根据又另一种实施方案,该经表面处理天然碳酸钙包含基于该至少一种天然碳酸钙的总干重计为0.05-2.3%重量、优选0.1-2.0%重量、更优选0.1-1.9%重量且最优选0.15至1.8%重量的量的处理层。

[0035] 根据一种实施方案,该膜的包含至少一种聚丙烯和天然碳酸钙的层进一步包含至少一种添加剂,选自空化剂,特别选自聚合物型空化剂,优选热塑性聚合物,更优选选自以下的交联剂所交联的:聚酮,聚砜,含氟聚合物,优选聚四氟乙烯,聚缩醛,离聚物,丙烯酸系树脂,优选聚甲基丙烯酸甲酯,聚苯乙烯树脂,聚氨酯,聚酰胺,聚碳酸酯,聚丙烯腈,聚对苯二甲酸乙二酯,聚对苯二甲酸丁二酯,以及共聚树脂及其混合物,和/或无机空化剂,优选选自无机填料(与该至少一种天然碳酸钙不同),颜料,固体微球,空心微球,金属,及其混合物,抗氧化剂,除酸剂,加工助剂,抗静电添加剂,挤出助剂,成核剂,光稳定剂,荧光增白剂,

蓝色染料,抗结块剂,白色颜料及其混合物,其被分散在该至少一种聚丙烯中。

[0036] 根据另一种实施方案,该膜的包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层包含基于该层的总重量计为0.1-30.0%重量、优选2.0-25.0%重量、更优选4.0-22.0%重量、甚至更优选5.0-20.0%重量、又更优选6.0至17%重量且最优选8.0-15.0%重量范围的量的该至少一种添加剂。

[0037] 根据又另一种实施方案,该膜、优选该膜的包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层具有a) $\leq 0.70\text{g/cm}^3$ 、优选 $\leq 0.68\text{g/cm}^3$ 、更优选 $\leq 0.65\text{g/cm}^3$ 、甚至更优选0.40-0.65g/cm³且最优选0.50-0.65g/cm³、例如范围在 ≥ 0.4 和 $< 0.62\text{g/cm}^3$ 之间的密度,和/或b) $\geq 40\%$ 、优选 $\geq 55\%$ 、甚至更优选 $\geq 60\%$ 且最优选 $\geq 65\%$ 的不透明度。

[0038] 根据该方法的一种实施方案,在步骤a)中提供的组合物是通过如下方式获得的母料:混合和/或捏合该至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙以形成混合物并且将所获得的混合物连续造粒(pelletizing)。

[0039] 根据该方法的另一种实施方案,在步骤a)中提供的组合物是母料,该母料包含基于该母料的总重量计为在 >30 和85%重量之间、优选35-80%重量且更优选40-75%重量的量的该至少一种天然碳酸钙。

[0040] 根据该方法的另一种实施方案,在步骤a)中提供的组合物是通过如下方式获得的配混物(compound):混合和/或捏合该至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙以形成混合物并且将所获得的混合物连续造粒。

[0041] 根据该方法的又另一种实施方案,方法步骤a)和b)同时进行,优选在于将该至少一种聚丙烯和该至少一种天然碳酸钙直接添加到挤出机中以进行步骤b)。

[0042] 根据该方法的一种实施方案,步骤a)的包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的组合物通过将该至少一种天然碳酸钙优选在之前或之后添加到该至少一种聚丙烯的聚合过程中而获得。

[0043] 该至少一种聚丙烯和该至少一种碳酸钙以及如果存在的话的其他任选添加剂可通过使用合适的混合机如Henschel混合机、超级混合机(super mixer)、转鼓混合机或类似混合机来进行混合。根据另一种实施方案,方法步骤a)和b)同时进行,优选在于将该至少一种聚丙烯和该至少一种碳酸钙直接添加到挤出机中以进行步骤b)。根据再又一种实施方案,步骤a)的包含至少一种聚丙烯和至少一种碳酸钙的组合物通过将该至少一种碳酸钙优选在之前或之后添加到该至少一种聚丙烯的聚合过程中而获得。

[0044] 应理解,出于本发明的目的,以下术语具有下述含义:

[0045] 术语“双轴取向(biaxially oriented)”聚丙烯膜表示该膜是双轴取向膜,也即该膜已经在纵向(MD)和横向(TD)上经受了拉伸过程,从而获得双轴取向聚合物。

[0046] 在本发明含义中的“膜(film)”是其所具有的中值厚度小于其长度和宽度的材料片或层。例如,术语“膜”可指具有3.2-500 μm 、优选4-400 μm 、更优选5-300 μm 且最优选6-250 μm 如8-150 μm 的中值厚度的材料片或层。该膜是单层或多层膜的形式。

[0047] “单层”膜是指仅由一层构成的膜。“多层”膜是指由彼此相邻的两个或多个层如两个至十个层、优选三个层构成的膜。如果该多层膜为三层膜,则该膜可具有膜结构A-B-A或A-B-C。在该多层膜中,芯层优选为空层化的。

[0048] 在本发明主旨中的术语“天然碳酸钙”是指天然存在形式的碳酸钙,开采自沉积岩

如石灰石或白垩,或者变质大理石岩,并且其通过湿式和/或干式处理如研磨、筛选和/或分级(例如借助于旋风器或分级器)进行加工。在本发明的一种实施方案中,该天然碳酸钙选自大理石、白垩、石灰石及其混合物。

[0049] 在本发明含义中的术语“低密度”是指具有 $\leq 0.72\text{g}/\text{cm}^3$ 、优选 $\leq 0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 、更优选 $\leq 0.68\text{g}/\text{cm}^3$ 、又更优选 $\leq 0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、甚至更优选 $0.40\text{--}0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 且最优选 $0.50\text{--}0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、例如在 ≥ 0.4 和 $< 0.62\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的范围的密度的单层或多层双轴取向聚丙烯膜或相应的层。

[0050] 出于本发明的目的,术语“高不透明度”是指具有 $\geq 40\%$ 、优选 $\geq 55\%$ 、甚至优选 $\geq 60\%$ 且最优选 $\geq 65\%$ 的不透明度的单层或多层双轴取向聚丙烯膜或相应的层。

[0051] 术语“聚合物组合物”是指包含至少一种添加剂(例如至少一种填料)以及至少一种聚丙烯材料的复合材料,其可用于聚合物产品的生产。

[0052] 术语“聚合物母料(polymer masterbatch)”(=或“母料”)是指具有优选至少或等于30%重量(基于组合物的总重量计)的相对高填料含量的组合物。“聚合物母料”可在加工期间添加到未填充或低填充的聚丙烯中,以达到较高的填料含量。尽管如此,具有优选低于30%重量(基于组合物的总重量计)的相对低填料含量的如先前定义的“聚合物组合物”(=或“组合物”)(并且其经常也被称作“聚合物配混物”(=或“配混物”))也可被直接用于聚合物产品的生产。因此,本文中所用的术语“聚合物组合物”(=组合物)包括“聚合物母料”以及“聚合物配混物”二者。

[0053] 在本发明含义中的术语碳酸钙的“比表面积”(以 m^2/g 为单位)使用本领域技术人员熟知的BET法(使用氮气作为吸附气体)确定(ISO 9277:2010)。该碳酸钙的总表面积(以 m^2 为单位)则通过处理之前的碳酸钙的质量(以g为单位)与该比表面积相乘来获得。

[0054] 在本文件的通篇中,碳酸钙的“粒子尺寸”通过其粒子尺寸的分布来描述。值 d_x 表示下述这样的直径:相对于该直径,x%重量的粒子具有小于 d_x 的直径。这意味着 d_{20} 值是指下述这样的粒子尺寸:其中所有粒子的20%重量小于该粒子尺寸,并且 d_{98} 值是指下述这样的粒子尺寸:其中所有粒子的98%重量小于该粒子尺寸。 d_{98} 值也被称作“顶切”。 d_{50} 值因而而是重量中值粒子尺寸,也即所有颗粒的50%重量小于该粒子尺寸,而剩余50%重量大于该粒子尺寸。出于本发明的目的,除非另外指明,否则该粒子尺寸被指定为重量中值粒子尺寸 d_{50} 。为确定重量中值粒子尺寸 d_{50} 值或顶切粒子尺寸 d_{98} 值,可使用美国Micromeritics公司的Sedigraph 5100或5120装置。方法及仪器为本领域技术人员所知且通常用于确定填料和颜料的颗粒尺寸。在0.1%重量 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的水溶液中进行测量。使用高速搅拌器及超声分散样品。

[0055] 出于本发明的目的,液体组合物的“固体含量”是在所有溶剂或水已经被蒸发之后剩余的材料量的量度。

[0056] 在本发明含义中的术语“悬浮液”或“浆料”包含不溶性固体和水以及任选的另外的添加剂,且通常包含大量的固体,并且因而与形成其的液体相比更为粘稠且可具有更高的密度。

[0057] 在本发明主旨中的“处理层”是指在该至少一种天然碳酸钙的表面上的表面处理剂的层,优选单层。该“处理层”包含作为表面处理剂的也即i.一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物和/或一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物,和/或ii.至少

一种饱和脂族线性或支化羧酸及其盐性反应产物,和/或iii.至少一种脂族醛和/或其盐性反应产物,和/或iv.至少一种单取代琥珀酸酐和/或其盐性反应产物,该单取代琥珀酸酐由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成,和/或v.至少一种聚二烷基硅氧烷,和/或vi.根据i.至v.的材料的混合物。

[0058] 当术语“包括或包含 (comprising)”在本说明书和权利要求书中被使用时,其并不排除其他未具体指出的具有主要或次要功能重要性的要素。出于本发明的目的,术语“由……构成 (consisting of)”被认为是术语“包括或包含 (comprising of)”的优选实施方案。如果在下文中定义一个组集 (group) 包括至少一定数目的实施方案,则这也被理解为公开了一个组集,其优选仅由这些实施方案构成。

[0059] 无论何处使用术语“包括或包含 (including)”或者“具有 (having)”,这些术语被认为等同于如上定义的“包括或包含 (comprising)”。

[0060] 在谈论单数名词时使用不定冠词或定冠词如“a”、“an”或“the”的情况下,这包括了该名词的复数,除非一些情况下另外具体指出。

[0061] 诸如“可获得 (obtainable)”或“可定义 (definable)”以及“获得 (的) (obtained)”或“定义 (的) (defined)”的术语可互换使用。这例如意味着,除非上下文另外明确指出,否则术语“获得 (的)”并不意味着指示例如一种实施方案必须通过例如术语“获得 (的)”之后的步骤序列来获得,虽然术语“获得 (的)”或“定义 (的)”总是包括此类限制性理解作为优选实施方案。

[0062] 本发明的单层或多层双轴取向聚丙烯膜具有 $\leq 0.72\text{g/cm}^3$ 的密度。该膜包含至少一个层,该层包含基于该层的总重量计为79.0-95.0%重量的量的至少一种聚丙烯以及5.0-21.0%重量的量的至少一种天然碳酸钙。该至少一种天然碳酸钙具有 $3.2\mu\text{m}$ - $8.0\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} 。

[0063] 在下文中将更详细地阐述本发明产品的细节和优选实施方案。应理解,这些技术细节和实施方案也适用于生产所述单层或多层双轴取向聚丙烯膜的本发明方法,以及该单层或多层双轴取向聚丙烯膜和该至少一种天然碳酸钙的本发明用途。

[0064] 聚丙烯

[0065] 本发明的单层或多层双轴取向聚丙烯膜包含至少一个层,该层包含至少一种聚丙烯。应理解,该至少一种聚丙烯并不限于特定材料,只要该聚合物适合用于制备单层或多层双轴取向聚丙烯膜。本领域技术人员将根据该单层或多层双轴取向聚丙烯膜的所需应用选择聚丙烯。

[0066] 本发明的一个要求为:该至少一种聚丙烯与该至少一种天然碳酸钙存在于同一层中。因此,该至少一种天然碳酸钙被分散于该至少一种聚丙烯中。

[0067] 因此,多层双轴取向聚丙烯膜包含至少一个层,该层包含该至少一种聚丙烯与该至少一种天然碳酸钙。若该多层双轴取向聚丙烯膜包含两个或多个包含聚丙烯与至少一种天然碳酸钙的层,则应理解,该两个或多个层可相同或不同,例如可在该至少一种聚丙烯和该至少一种天然碳酸钙的类型或量上不同。

[0068] 应理解,术语“至少一种”聚丙烯意指聚丙烯包含一种或多种类型的聚丙烯,优选由一种或多种类型的聚丙烯构成。

[0069] 因此应指出,该至少一种聚丙烯可为一种类型的聚丙烯。另外可选地,该至少一种聚丙烯可为两种或多种类型的聚丙烯的混合物。例如,该至少一种聚丙烯可为两种或三种类型的聚丙烯(如两种类型的聚丙烯)的混合物。

[0070] 在本发明的一种实施方案中,该至少一种聚丙烯包含一种类型的聚丙烯,优选由一种类型的聚丙烯构成。

[0071] 一般而言,术语“聚丙烯”是指丙烯均聚物、丙烯无规共聚物和/或三元聚合物。

[0072] 术语“丙烯均聚物”是指基本上、即由至少99.0%重量、更优选至少99.5%重量的丙烯单元构成的聚丙烯。应理解,该丙烯均聚物可包含最高达0.90%重量、优选最高达0.50%重量、更优选0.20-0.50%重量范围的量的乙烯单元。

[0073] 若该聚丙烯为丙烯无规共聚物,则其包含可与丙烯共聚的单体,也即除丙烯以外的 α -烯烃,例如共聚单体,如乙烯或 C_4 至 C_{10} α -烯烃。优选地,该丙烯无规共聚物优选包含选自以下的可与丙烯共聚的单体,特别是由其构成:乙烯、1-丁烯和1-己烯。更优选地,该丙烯无规共聚物仅包含可衍生自乙烯和丙烯的单元。

[0074] 该丙烯无规共聚物中的共聚单体含量优选低于30.0%重量或更优选等于或低于25.0%重量。例如,基于该丙烯无规共聚物的总重量计,该共聚单体含量优选为1.0-30.0%重量、更优选在高于1.5至25.0%重量的范围内且甚至更优选在2.0-20.0%重量的范围内且最优选为7.5至15.0%重量。

[0075] 若该聚丙烯为三元聚合物,则其包含可与丙烯共聚的两种不同单体,也即除丙烯以外的 α -烯烃,例如共聚单体,如乙烯和/或 C_4 至 C_{10} α -烯烃。优选地,该三元聚合物包含选自以下的可与丙烯共聚的两种单体,特别是由其构成:乙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯。更优选地,该三元聚合物仅包含可衍生自乙烯、1-丁烯和丙烯的单元。

[0076] 应理解,该至少一种聚丙烯优选为丙烯均聚物。

[0077] 根据一种实施方案,该至少一种聚丙烯、优选聚丙烯均聚物具有根据ISO 1183确定的在 $0.880\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 且最优选在 $0.890\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.910\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围的密度。

[0078] 额外地或者另外可选地,该至少一种聚丙烯、优选聚丙烯均聚物的根据ISO 1133 (230°C, 2.16kg) 确定的熔体流动速率(MFR) 优选在0.01-20g/10min且最优选在0.1-10g/10min的范围内。

[0079] 在一种实施方案中,该至少一种聚丙烯、优选聚丙烯均聚物具有根据ISO 1183确定的在 $0.880\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 且最优选在 $0.890\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.910\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围的密度,以及根据ISO 1133 (230°C, 2.16kg) 确定的在0.01-20g/10min且最优选在0.1-10g/10min的范围的熔体流动速率(MFR)。

[0080] 另外可选地,该至少一种聚丙烯、优选聚丙烯均聚物具有根据ISO 1183确定的在 $0.880\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 且最优选在 $0.890\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.910\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围的密度,以及根据ISO 1133 (230°C, 2.16kg) 确定的在0.01-20g/10min且最优选在0.1-10g/10min的范围的熔体流动速率(MFR)。

[0081] 本发明的一个要求为:该单层或多层双轴取向聚丙烯膜的包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层包含基于该层的总重量计为79.0-95.0%重量范围的量的该至少一种聚丙烯。

[0082] 根据一种实施方案,该膜的包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层包含

基于该层的总重量计为82.0-93.0%重量且优选在84.0-92.0%重量范围的量的该至少一种聚丙烯。

[0083] 天然碳酸钙

[0084] 本发明的该单层或多层双轴取向聚丙烯膜的该至少一个层还包含至少一种天然碳酸钙。

[0085] 该至少一种天然碳酸钙优选为研磨天然碳酸钙。更确切地,该至少一种天然碳酸钙、优选研磨天然碳酸钙为湿式或干式研磨天然碳酸钙。优选地,该至少一种天然碳酸钙、优选研磨天然碳酸钙为干式研磨天然碳酸钙。

[0086] 通常,该研磨步骤可例如在使得细化主要由使用辅助体冲击产生的条件下,用任何传统研磨装置进行,也即在以下的一种或多种中进行:球磨机、棒磨机、振动研磨机、轧碎机、离心冲击研磨机、立式珠磨机、磨碎机、销棒粉碎机、锤磨机、粉磨机、撕碎机、去块机、切割机(knife cutter)或本领域技术人员已知的其他此类设备。

[0087] 在该至少一种天然碳酸钙是湿式研磨天然碳酸钙的情况下,该湿式研磨步骤可在使得发生自体研磨的条件下和/或通过水平球磨和/或本领域技术人员已知的其他此类方法来进行。由此获得的经加工的研磨天然碳酸钙可通过众所周知的方法,例如通过絮凝、过滤或强制蒸发(在干燥之前)来洗涤并脱水。后续干燥步骤可在单一步骤(如喷雾干燥)中进行,或者在至少两个步骤中进行,例如对湿式研磨天然碳酸钙施以第一加热步骤以将相关水分含量降至基于该至少一种湿式研磨天然碳酸钙的总干重计为不大于约0.5%重量的水平。该碳酸钙的残留总水分含量可通过卡耳费瑟库仑滴定法,在烘箱中在195℃下解吸水分且使用干燥N₂在100ml/min下使其连续通入KF库仑计(Mettler Toledo coulometric KF Titrator C30,与Mettler烘箱D0 0337组合)持续10min来测量。残留总水分含量可使用校准曲线确定并且还可考虑10min不具有样品的气流的盲区。可通过向该至少一种湿式研磨天然碳酸钙施以第二加热步骤来进一步降低残留总水分含量。在所述干燥通过多于一个干燥步骤进行的情况下,该第一步骤可通过在热空气流中加热来进行,而第二和另外的干燥步骤优选通过间接加热来进行,其中相应容器中的气氛包含表面处理剂。还常见地,该至少一种湿式研磨天然碳酸钙进行选矿步骤(如浮选、漂白或磁性分离步骤)以移除杂质。

[0088] 在另一优选实施方案中,该至少一种研磨天然碳酸钙是在水平球磨机中进行研磨并且随后通过使用公知的喷雾干燥方法进行干燥的材料。

[0089] 在本发明的含义中,该至少一种天然碳酸钙优选为研磨天然碳酸钙,更优选地,该至少一种天然碳酸钙为干式研磨天然碳酸钙。

[0090] 该天然碳酸钙被理解为是指天然存在形式的碳酸钙,开采自沉积岩如石灰石或白垩,或者变质大理石岩,并且其通过湿式处理如研磨、筛选和/或分级(例如借助于旋风器或分级器)进行加工。在本发明的一种实施方案中,该至少一种天然碳酸钙为大理石和/或石灰石和/或白垩。优选地,该至少一种天然碳酸钙为大理石和/或石灰石。

[0091] 在一种优选的实施方案中,该至少一种天然碳酸钙为大理石、更优选为干式研磨大理石。

[0092] 应理解,该至少一种天然碳酸钙中碳酸钙的量基于该至少一种天然碳酸钙的总干重计为至少50%重量、优选至少80%重量且最优选至少95%重量。例如,该至少一种天然碳酸钙中碳酸钙的量基于该至少一种天然碳酸钙的总干重计为97-100%重量并且更优选

98.50-99.95%重量。

[0093] 该至少一种天然碳酸钙优选为颗粒状材料的形式,并且具有比传统上用在该单层或多层双轴取向聚丙烯膜中的更大的中值粒子尺寸。已经令人惊讶地发现,大粒子尺寸的碳酸钙导致与高不透明度结合的特别低的密度。此外,与较细的碳酸钙相比,这样的粗碳酸钙是有优势的,因为其生产所需的能量较少。因此,本发明的一个具体要求为:该至少一种天然碳酸钙具有 $3.2\mu\text{m}$ - $8.0\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} 。

[0094] 例如,该至少一种天然碳酸钙具有 $3.5\mu\text{m}$ - $8.0\mu\text{m}$ 、更优选为 $3.5\mu\text{m}$ - $7.2\mu\text{m}$,且最优选为 $4.0\mu\text{m}$ - $6.8\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} 。在一种实施方案中,该至少一种天然碳酸钙具有 $3.5\mu\text{m}$ - $6.8\mu\text{m}$ 、优选 $4.0\mu\text{m}$ - $6.8\mu\text{m}$ 且最优选为 $4.5\mu\text{m}$ - $6.8\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} 。

[0095] 优选地,该至少一种天然碳酸钙具有 $\leq 50.0\mu\text{m}$ 、优选 $\leq 40.0\mu\text{m}$ 且最优选 $\leq 35.0\mu\text{m}$ 的顶切粒子尺寸(d_{98})。

[0096] 在一种实施方案中,该至少一种天然碳酸钙的重量中值粒子尺寸 d_{50} 值和顶切值(d_{98})满足特定比例。例如,该至少一种天然碳酸钙具有0.1至0.27、优选0.12至0.27且最优选0.14至0.27的重量中值粒子尺寸 d_{50} 值与顶切值(d_{98})的比例 $[d_{50}/d_{98}]$ 。

[0097] 在一种实施方案中,该至少一种天然碳酸钙具有

[0098] i) $3.2\mu\text{m}$ - $8.0\mu\text{m}$ 、优选为 $3.5\mu\text{m}$ - $8.0\mu\text{m}$ 、更优选为 $3.5\mu\text{m}$ - $7.2\mu\text{m}$ 且最优选为 $4.0\mu\text{m}$ - $6.8\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} ;以及

[0099] ii) $\leq 50.0\mu\text{m}$ 、优选 $\leq 40.0\mu\text{m}$ 且最优选 $\leq 35.0\mu\text{m}$ 的顶切粒子尺寸(d_{98})。

[0100] 例如,该至少一种天然碳酸钙具有

[0101] i) $4.0\mu\text{m}$ - $6.8\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} ,以及

[0102] ii) $\leq 35.0\mu\text{m}$ 的顶切粒子尺寸 d_{98} 。

[0103] 在一种实施方案中,该至少一种天然碳酸钙具有

[0104] i) $3.5\mu\text{m}$ - $6.8\mu\text{m}$ 、优选 $4.0\mu\text{m}$ - $6.8\mu\text{m}$ 且最优选 $4.5\mu\text{m}$ - $6.8\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} ,以及

[0105] ii) $\leq 50.0\mu\text{m}$ 、优选 $\leq 40.0\mu\text{m}$ 且最优选 $\leq 35.0\mu\text{m}$ 的顶切粒子尺寸(d_{98})。

[0106] 例如,该至少一种天然碳酸钙具有

[0107] i) $4.5\mu\text{m}$ - $6.8\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} ,以及

[0108] ii) $\leq 35.0\mu\text{m}$ 的顶切粒子尺寸 d_{98} 。

[0109] 优选地,该至少一种天然碳酸钙具有根据ISO 9277使用氮和BET法测量的 0.5 至 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、优选为 0.5 至 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选为 0.5 至 $35\text{m}^2/\text{g}$ 且最优选 0.5 至 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。

[0110] 在本发明一种实施方案中,该至少一种天然碳酸钙优选为具有 $3.2\mu\text{m}$ - $8.0\mu\text{m}$ 、优选为 $3.5\mu\text{m}$ - $8.0\mu\text{m}$ 、更优选为 $3.5\mu\text{m}$ - $7.2\mu\text{m}$ 且最优选为 $4.0\mu\text{m}$ - $6.8\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} 的大理石。在这种情况下,该大理石优选具有根据ISO 9277使用氮和BET法测量的 0.5 至 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、优选为 0.5 至 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选为 0.5 至 $35\text{m}^2/\text{g}$ 且最优选为 0.5 至 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。额外地或者另外可选地,该大理石优选具有 $\leq 50.0\mu\text{m}$ 、优选 $\leq 40.0\mu\text{m}$ 且最优选 $\leq 35.0\mu\text{m}$ 的顶切粒子尺寸 d_{98} 。

[0111] 在本发明的一种另外可选的实施方案中,该至少一种天然碳酸钙优选为具有 $3.5\mu\text{m}$ - $6.8\mu\text{m}$ 、优选为 $4.0\mu\text{m}$ - $6.8\mu\text{m}$ 且最优选为 $4.5\mu\text{m}$ - $6.8\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} 的大理石。在这种情况下,该大理石优选具有根据ISO 9277使用氮和BET法测量的 0.5 至 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、优选

0.5至50m²/g、更优选0.5至35m²/g且最优选0.5至15m²/g的BET比表面积。额外地或者另外可选地,该大理石优选具有≤50.0μm、优选≤40.0μm且最优选≤35.0μm的顶切粒子尺寸d₉₈。

[0112] 根据本发明,该至少一种天然碳酸钙具有基于该至少一种天然碳酸钙的总干重量计为≤1%重量的残留水分含量。取决于该至少一种天然碳酸钙,该至少一种天然碳酸钙具有基于该至少一种天然碳酸钙的总干重量计为0.01-1%重量、优选0.01-0.2%重量、更优选0.02-0.15%重量且最优选0.04-0.15%重量的残留总水分含量。

[0113] 例如,在使用研磨且喷雾干燥的大理石作为该至少一种天然碳酸钙的情况下,该至少一种天然碳酸钙的残留总水分含量基于该至少一种天然碳酸钙的总干重量计优选为0.01-0.1%重量、更优选为0.02至0.08%重量且最优选为0.04至0.07%重量。

[0114] 应理解,该至少一种天然碳酸钙可为经表面处理或未经处理的天然碳酸钙。

[0115] 本发明人令人惊讶地发现,与未经处理的天然碳酸钙相比,如果该至少一种天然碳酸钙为经表面处理天然碳酸钙,则可以进一步降低BOPP膜的密度并且可以进一步提高该膜的不透明度,优选地,本发明的单层或多层双轴取向聚丙烯膜优选包含经表面处理天然碳酸钙。

[0116] 因此,根据一种实施方案,该至少一种天然碳酸钙为经表面处理天然碳酸钙。

[0117] 应理解,经表面处理天然碳酸钙进一步包含在该至少一种天然碳酸钙的表面上的处理层。该处理层包含

[0118] i. 一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物和/或一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物,和/或

[0119] ii. 至少一种饱和脂族线性或支化羧酸及其盐性反应产物,和/或

[0120] iii. 至少一种脂族醛和/或其盐性反应产物,和/或

[0121] iv. 至少一种单取代琥珀酸酐和/或其盐性反应产物,该单取代琥珀酸酐由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成,和/或

[0122] v. 至少一种聚二烷基硅氧烷,和/或

[0123] vi. 根据i.至v.的材料的混合物。

[0124] 根据本发明的一种实施方案,该经表面处理天然碳酸钙包含在该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分上的处理层,其中该处理层包含一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物和/或一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物。

[0125] 在本发明含义中的术语“磷酸单酯”是指利用一个醇分子单酯化的正磷酸分子,所述醇分子选自在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30、优选C8至C22、更优选C8至C20并且最优选C8至C18的不饱和或饱和、支化或线性、脂族或芳族的醇。

[0126] 在本发明含义中的术语“磷酸二酯”是指利用两个醇分子二酯化的正磷酸分子,所述醇分子选自在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30、优选C8至C22、更优选C8至C20并且最优选C8至C18的相同或不同的不饱和或饱和、支化或线性、脂族或芳族的醇。

[0127] 在本发明含义中的术语“一种或多种磷酸单酯和/或一种或多种磷酸二酯的磷酸酯掺混物的盐性反应产物”是指通过天然碳酸钙与一种或多种磷酸单酯和一种或多种磷酸二酯和任选的磷酸接触所获得的产物。所述盐性(salty)反应产物在应用的一种或多种磷酸单酯和一种或多种磷酸二酯和任选的磷酸与位于该天然碳酸钙的表面处的反应性分子

之间形成。

[0128] 磷酸的烷基酯在工业中是众所周知的,特别用作表面活性剂、润滑剂和抗静电剂(Die Tenside;Kosswig und Stache,Carl Hanser Verlag München,1993年)。

[0129] 通过不同方法合成磷酸的烷基酯以及利用磷酸的烷基酯对矿物进行表面处理是本领域技术人员公知的,例如从以下文献获知:Pesticide Formulations and Application Systems:15th Volume;Collins HM,Hall FR,Hopkinson M,STP1268;1996年出版,US 3,897,519 A,US 4,921,990 A,US 4,350,645 A,US 6,710,199 B2,US 4,126,650 A,US 5,554,781 A,EP 1092000 B1以及WO 2008/023076 A1。

[0130] 应理解,表述“一种或多种”磷酸单酯意味着一种或多种类型的磷酸单酯可存在于该磷酸酯掺混物。

[0131] 因此应当指出,该一种或多种磷酸单酯可为一种类型的磷酸单酯。另外可选地,该一种或多种磷酸单酯可为两种或更多种类型的磷酸单酯的混合物。例如,该一种或多种磷酸单酯可为两种或三种类型的磷酸单酯的混合物,如两种类型的磷酸单酯的混合物。

[0132] 在本发明的一种实施方案中,该一种或多种磷酸单酯由利用一个醇酯化的正磷酸分子构成,所述醇选自在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30的不饱和或饱和、支化或线性、脂族或芳族的醇。例如,该一种或多种磷酸单酯由利用一个醇酯化的正磷酸分子构成,所述醇选自在醇取代基中具有碳原子总量为C8至C22、更优选C8至C20并且最优选C8至C18的不饱和或饱和、支化或线性、脂族或芳族的醇。

[0133] 在本发明的一种实施方案中,该一种或多种磷酸单酯由利用一个醇酯化的正磷酸分子构成,所述醇选自在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30的饱和并且支化或线性的脂族醇。例如,该一种或多种磷酸单酯由利用一个醇酯化的正磷酸分子构成,所述醇选自在醇取代基中具有碳原子总量为C8至C22、更优选C8至C20并且最优选C8至C18的饱和并且支化或线性的脂族醇。

[0134] 在本发明的一种实施方案中,该一种或多种磷酸单酯由利用一个醇酯化的正磷酸分子构成,所述醇选自在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30、优选C8至C22、更优选C8至C20并且最优选C8至C18的饱和并且线性的脂族醇。另外可选地,该一种或多种磷酸单酯由利用一个醇酯化的正磷酸分子构成,所述醇选自在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30、优选C8至C22、更优选C8至C20并且最优选C8至C18的饱和并且支化的脂族醇。

[0135] 在本发明的一种实施方案中,该一种或多种磷酸单酯选自己基磷酸单酯,庚基磷酸单酯,辛基磷酸单酯,2-乙基己基磷酸单酯,壬基磷酸单酯,癸基磷酸单酯,十一烷基磷酸单酯,十二烷基磷酸单酯,十四烷基磷酸单酯,十六烷基磷酸单酯,庚基壬基磷酸单酯,十八烷基磷酸单酯,2-辛基-1-癸基磷酸单酯,2-辛基-1-十二烷基磷酸单酯以及其混合物。

[0136] 例如,该一种或多种磷酸单酯选自2-乙基己基磷酸单酯,十六烷基磷酸单酯,庚基壬基磷酸单酯,十八烷基磷酸单酯,2-辛基-1-癸基磷酸单酯,2-辛基-1-十二烷基磷酸单酯以及其混合物。在本发明的一种实施方案中,该一种或多种磷酸单酯为2-辛基-1-十二烷基磷酸单酯。

[0137] 应理解,表述“一种或多种”磷酸二酯意味着一种或多种类型的磷酸二酯可存在于磷酸酯掺混物和/或经表面处理天然碳酸钙的处理层中。

[0138] 因此应当指出的是,该一种或多种磷酸二酯可为一种类型的磷酸二酯。另外可选

地,该一种或多种磷酸二酯可为两种或更多种类型的磷酸二酯的混合物。例如,该一种或多种磷酸二酯可为两种或三种类型的磷酸二酯的混合物,如两种类型的磷酸二酯的混合物。

[0139] 在本发明的一种实施方案中,该一种或多种磷酸二酯由利用两个醇酯化的正磷酸分子构成,所述醇选自在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30的不饱和或饱和、支化或线性、脂族或芳族的醇。例如,该一种或多种磷酸二酯由利用两个醇酯化的正磷酸分子构成,所述醇选自在醇取代基中具有碳原子总量为C8至C22、更优选C8至C20并且最优选C8至C18的不饱和或饱和、支化或线性、脂族或芳族的醇。

[0140] 应理解,用于酯化磷酸的两个醇可独立地选自相同或不同的在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30的不饱和或饱和、支化或线性、脂族或芳族的醇。换言之,该一种或多种磷酸二酯可包含衍生自相同醇的两个取代基或者该磷酸二酯分子可包含衍生自不同醇的两个取代基。

[0141] 在本发明的一种实施方案中,该一种或多种磷酸二酯由利用两个醇酯化的正磷酸分子构成,所述醇选自相同或不同的在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30的饱和并且线性或支化的脂族醇。例如,该一种或多种磷酸二酯由利用两个醇酯化的正磷酸分子构成,所述醇选自相同或不同的在醇取代基中具有碳原子总量为C8至C22、更优选C8至C20并且最优选C8至C18的饱和并且线性或支化的脂族醇。

[0142] 在本发明的一种实施方案中,该一种或多种磷酸二酯由利用两个醇酯化的正磷酸分子构成,所述醇选自相同或不同的在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30、优选C8至C22、更优选C8至C20并且最优选C8至C18的饱和并且线性的脂族醇。另外可选地,该一种或多种磷酸二酯由利用两个醇酯化的正磷酸分子构成,所述醇选自相同或不同的在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30、优选C8至C22、更优选C8至C20并且最优选C8至C18的饱和并且支化的脂族醇。

[0143] 在本发明的一种实施方案中,该一种或多种磷酸二酯选自己基磷酸二酯,庚基磷酸二酯,辛基磷酸二酯,2-乙基己基磷酸二酯,壬基磷酸二酯,癸基磷酸二酯,十一烷基磷酸二酯,十二烷基磷酸二酯,十四烷基磷酸二酯,十六烷基磷酸二酯,庚基壬基磷酸二酯,十八烷基磷酸二酯,2-辛基-1-癸基磷酸二酯,2-辛基-1-十二烷基磷酸二酯以及其混合物。

[0144] 例如,该一种或多种磷酸二酯选自2-乙基己基磷酸二酯,十六烷基磷酸二酯,庚基壬基磷酸二酯,十八烷基磷酸二酯,2-辛基-1-癸基磷酸二酯,2-辛基-1-十二烷基磷酸二酯以及其混合物。在本发明的一种实施方案中,该一种或多种磷酸二酯是2-辛基-1-十二烷基磷酸二酯。

[0145] 在本发明的一种实施方案中,该一种或多种磷酸单酯选自2-乙基己基磷酸单酯,十六烷基磷酸单酯,庚基壬基磷酸单酯,十八烷基磷酸单酯,2-辛基-1-癸基磷酸单酯,2-辛基-1-十二烷基磷酸单酯以及其混合物,并且该一种或多种磷酸二酯选自2-乙基己基磷酸二酯,十六烷基磷酸二酯,庚基壬基磷酸二酯,十八烷基磷酸二酯,2-辛基-1-癸基磷酸二酯,2-辛基-1-十二烷基磷酸二酯以及其混合物。

[0146] 例如,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分包含一种磷酸单酯及其盐性反应产物以及一种磷酸二酯及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物。在这种情况下,该一种磷酸单酯选自2-乙基己基磷酸单酯,十六烷基磷酸单酯,庚基壬基磷酸单酯,十八烷基磷酸单酯,2-辛基-1-癸基磷酸单酯以及2-辛基-1-十二烷基磷酸单酯,该一种磷酸二酯选自2-乙

基己基磷酸二酯,十六烷基磷酸二酯,庚基壬基磷酸二酯,十八烷基磷酸二酯,2-辛基-1-癸基磷酸二酯以及2-辛基-1-十二烷基磷酸二酯。

[0147] 如果该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分包含一种磷酸单酯及其盐性反应产物以及一种磷酸二酯及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物,则应理解,该一种磷酸单酯和该一种磷酸二酯的醇取代基优选相同。例如,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分包含2-乙基己基磷酸单酯及其盐性反应产物以及2-乙基己基磷酸二酯及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物。另外可选地,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分包含2-辛基-1-癸基磷酸单酯及其盐性反应产物以及2-辛基-1-癸基磷酸二酯及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物。另外可选地,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分包含十六烷基磷酸单酯及其盐性反应产物和十六烷基磷酸二酯及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物。另外可选地,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分包含十八烷基磷酸单酯及其盐性反应产物以及十八烷基磷酸二酯及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物。另外可选地,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分包含2-辛基-1-十二烷基磷酸单酯及其盐性反应产物以及2-辛基-1-十二烷基磷酸二酯及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物。

[0148] 在本发明的一种实施方案中,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分包含两种或更多种类型的磷酸单酯及其盐性反应产物以及两种或更多种磷酸二酯及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物。在这种情况下,该两种或更多种磷酸单酯选自2-乙基己基磷酸单酯,十六烷基磷酸单酯,庚基壬基磷酸单酯,十八烷基磷酸单酯,2-辛基-1-癸基磷酸单酯以及2-辛基-1-十二烷基磷酸单酯,该两种或更多种磷酸二酯选自2-乙基己基磷酸二酯,十六烷基磷酸二酯,庚基壬基磷酸二酯,十八烷基磷酸二酯,2-辛基-1-癸基磷酸二酯以及2-辛基-1-十二烷基磷酸二酯。

[0149] 在本发明的一种实施方案中,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分包含两种磷酸单酯及其盐性反应产物以及两种磷酸二酯及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物。例如,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分包含十六烷基磷酸单酯、十八烷基磷酸单酯、十六烷基磷酸二酯、十八烷基磷酸二酯及其盐性反应产物及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物。

[0150] 根据本发明的一种实施方案,在该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分上的磷酸酯掺混物包含特定摩尔比率的一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物对一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物。特别地,在该处理层和/或磷酸酯掺混物中的一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物对一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物的摩尔比率可为1:1至1:100。

[0151] 在本发明含义中的表述“一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物对一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物的摩尔比率”是指磷酸单酯分子的分子量总数及其盐性反应产物中磷酸单酯分子的分子量总数对磷酸二酯分子的分子量总数及其盐性反应产物中磷酸二酯分子的分子量总数。

[0152] 根据一种实施方案,磷酸酯掺混物中一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物对一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物的摩尔比率为1:1至1:100,优选1:1.1至1:80,更优选1:1.1至1:60,再更优选1:1.1至1:40,又更优选1:1.1至1:20并且最优选1:1.1至1:10。

[0153] 额外地或另外可选地,处理层的磷酸酯掺混物包含一种或多种磷酸单酯及其盐性

反应产物,其量基于一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物的摩尔总量计为1至50mol%。例如,处理层的磷酸酯掺混物包含一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物,其量基于一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物的摩尔总量计为10至45mol%。

[0154] 根据本发明的一种实施方案,

[0155] I) 该一种或多种磷酸单酯由利用一个醇分子单酯化的正磷酸分子构成,所述醇分子选自在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30、优选C8至C22、更优选C8至C20并且最优选C8至C18的不饱和或饱和、支化或线性、脂族或芳族的醇,和/或

[0156] II) 该一种或多种磷酸二酯由利用两个醇分子二酯化的正磷酸分子构成,所述醇分子选自在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30、优选C8至C22、更优选C8至C20并且最优选C8至C18的相同或不同的不饱和或饱和、支化或线性、脂族或芳族的脂肪醇。

[0157] 在本发明的一种实施方案中,处理层的磷酸酯掺混物进一步包含一种或多种磷酸三酯和/或磷酸及其盐性反应产物。

[0158] 在本发明含义中的术语“磷酸三酯”是指利用三个醇分子三酯化的正磷酸分子构成,所述醇分子选自在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30、优选C8至C22、更优选C8至C20并且最优选C8至C18的相同或不同的不饱和或饱和、支化或线性、脂族或芳族的脂肪醇。

[0159] 应理解,表述“一种或多种”磷酸三酯意味着一种或多种类型的磷酸三酯可存在于该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分上。

[0160] 因此应当指出,该一种或多种磷酸三酯可为一种类型的磷酸三酯。另外可选地,该一种或多种磷酸三酯可为两种或更多种类型的磷酸三酯的混合物。例如,该一种或多种磷酸三酯可为两种或三种类型的磷酸三酯的混合物,如两种类型的磷酸三酯的混合物。

[0161] 在本发明的一种实施方案中,该一种或多种磷酸三酯由利用三个醇酯化的正磷酸分子构成,所述醇选自在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30的相同或不同的、不饱和或饱和、支化或线性、脂族或芳族的醇。例如,该一种或多种磷酸三酯由利用三个醇酯化的正磷酸分子构成,所述醇选自在醇取代基中具有碳原子总量为C8至C22、更优选C8至C20并且最优选C8至C18的相同或不同的、不饱和或饱和、支化或线性、脂族或芳族的醇。

[0162] 应理解,用于酯化磷酸的三个醇可独立地选自在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30的不饱和或饱和、支化或线性、脂族或芳族的醇。换言之,该一种或多种磷酸三酯分子可包含衍生自相同醇的三个取代基或者该磷酸三酯分子可包含衍生自不同醇的三个取代基。

[0163] 在本发明的一种实施方案中,该一种或多种磷酸三酯由利用三个醇酯化的正磷酸分子构成,所述醇选自相同或不同的在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30的饱和并且线性或支化的脂族醇。例如,该一种或多种磷酸三酯由利用三个醇酯化的正磷酸分子构成,所述醇选自相同或不同的在醇取代基中具有碳原子总量为C8至C22、更优选C8至C20并且最优选C8至C18的饱和并且线性或支化的脂族醇。

[0164] 在本发明的一种实施方案中,该一种或多种磷酸三酯由利用三个醇酯化的正磷酸分子构成,所述醇选自在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30、优选C8至C22、更优选C8至C20并且最优选C8至C18的饱和并且线性的脂族醇。另外可选地,该一种或多种磷酸三酯由利用三个醇酯化的正磷酸分子构成,所述醇选自在醇取代基中具有碳原子总量为C6至C30、

优选C8至C22、更优选C8至C20并且最优选C8至C18的饱和并且支化的脂族醇。

[0165] 在本发明的一种实施方案中,该一种或多种磷酸三酯选自己基磷酸三酯,庚基磷酸三酯,辛基磷酸三酯,2-乙基己基磷酸三酯,壬基磷酸三酯,癸基磷酸三酯,十一烷基磷酸三酯,十二烷基磷酸三酯,十四烷基磷酸三酯,十六烷基磷酸三酯,庚基壬基磷酸三酯,十八烷基磷酸三酯,2-辛基-1-癸基磷酸三酯,2-辛基-1-十二烷基磷酸三酯以及其混合物。

[0166] 例如,该一种或多种磷酸三酯选自2-乙基己基磷酸三酯,十六烷癸基磷酸三酯,庚基壬基磷酸三酯,十八烷基磷酸三酯,2-辛基-1-癸基磷酸三酯,2-辛基-1-十二烷基磷酸三酯以及其混合物。

[0167] 在本发明的一种实施方案中,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分包含一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸三酯和任选的磷酸及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物。例如,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分包含一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸三酯和磷酸及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物。

[0168] 另外可选地,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分包含一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物以及任选的磷酸及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物。例如,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分包含一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物以及磷酸及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物。

[0169] 如果该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分含有包含一种或多种磷酸三酯的磷酸酯掺混物,则优选地,磷酸酯掺混物包含一种或多种磷酸三酯,其量基于一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸三酯以及磷酸及其盐性反应产物的摩尔总量计为 $\leq 10\text{mol}\%$ 。例如,该磷酸酯掺混物包含一种或多种磷酸三酯,其量基于一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸三酯以及磷酸及其盐性反应产物的摩尔总量计为 $\leq 8\text{mol}\%$,优选 $\leq 6\text{mol}\%$,以及更优选 $\leq 4\text{mol}\%$,如0.1至4 $\text{mol}\%$ 。

[0170] 额外地或另外可选地,如果该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分含有包含磷酸及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物,则优选地,该磷酸酯掺混物包含磷酸及其盐性反应产物,其量基于一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸三酯以及磷酸及其盐性反应产物的摩尔总量计为 $\leq 10\text{mol}\%$ 。例如,该磷酸酯掺混物包含磷酸及其盐性反应产物,其量基于一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸三酯以及磷酸及其盐性反应产物的摩尔总量计为 $\leq 8\text{mol}\%$,优选 $\leq 6\text{mol}\%$,以及更优选 $\leq 4\text{mol}\%$,如0.1至4 $\text{mol}\%$ 。

[0171] 如果该磷酸酯掺混物进一步包含磷酸及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸三酯,则因此优选地,该磷酸酯掺混物中基于一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物以及一种或多种磷酸三酯以及磷酸及其盐性反应产物的摩尔总量计,磷酸及其盐性反应产物比一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物比一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物比一种或多种磷酸三酯的摩尔比率为 $\leq 10\text{mol}\% : \leq$

40mol% : $\geq 40\text{mol}\%$: $\leq 10\text{mol}\%$ 。

[0172] 本发明含义中的表述“磷酸及其盐性反应产物比一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物比一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物比一种或多种磷酸三酯的摩尔比率”是指磷酸的分子量总数及其盐性反应产物中磷酸分子的分子量总数比磷酸单酯分子的分子量总数及其盐性反应产物中磷酸单酯分子的分子量总数比磷酸二酯分子的分子量总数及其盐性反应产物中磷酸二酯分子的分子量总数比磷酸三酯分子的分子量总数。

[0173] 应理解,该磷酸酯掺混物可包含通过使该至少一种天然碳酸钙与一种或多种磷酸单酯和一种或多种磷酸二酯和任选的磷酸接触而获得的盐性反应产物。在这种情况下,该磷酸酯掺混物优选包含盐性反应产物如磷酸单酯的一种或多种钙盐、镁盐和/或铝盐以及磷酸二酯的一种或多种钙盐、镁盐和/或铝盐以及任选的磷酸的一种或多种钙盐、镁盐和/或铝盐。优选地,该磷酸酯掺混物包含盐性反应产物如磷酸单酯的一种或多种钙盐和/或镁盐以及磷酸二酯的一种或多种钙盐和/或镁盐以及任选的磷酸的一种或多种钙盐和/或镁盐。

[0174] 在本发明的一种实施方案中,该一种或多种磷酸单酯和/或一种或多种磷酸二酯以及任选的磷酸可在制备该至少一种经表面处理天然碳酸钙之前通过一种或多种一价和/或二价和/或三价阳离子的氢氧化物和/或一种或多种一价和/或二价和/或三价阳离子的弱酸盐至少部分中和。一种或多种二价和/或三价阳离子的氢氧化物可选自 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 以及其混合物。

[0175] 额外地或另外可选地,如果该一种或多种磷酸单酯和/或一种或多种磷酸二酯以及任选的磷酸通过一价阳离子的一种或多种氢氧化物和/或一种或多种弱酸盐至少部分中和,则一价阳离子的量基于一种或多种磷酸单酯以及一种或多种磷酸二酯以及任选的磷酸中酸性基团的总摩尔数计优选为 $\leq 10\text{mol}\%$,用于进行中和的一价阳离子的该一种或多种氢氧化物和/或一种或多种弱酸盐可选自 LiOH , NaOH , KOH , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 以及其混合物。

[0176] 在本发明的一种实施方案中,用于部分中和一种或多种磷酸单酯和/或一种或多种磷酸二酯以及任选的磷酸的二价阳离子衍生自这种阳离子的弱酸盐,优选衍生自碳酸盐和/或硼酸盐,例如碳酸钙。

[0177] 在本申请含义中的术语“弱酸”是指布朗斯台德-洛瑞酸(**Brønsted**-Lowry acid),也即 H_3O^+ 离子提供者,特征为 $\text{pK}_a > 2$,优选4至7。

[0178] 因此,该处理层的磷酸酯掺混物可进一步包含盐性反应产物,例如一种或多种磷酸单酯的钙盐和/或镁盐以及一种或多种磷酸二酯的钙盐和/或镁盐以及任选的一种或多种磷酸的钙盐和/或镁盐。额外地或另外可选地,该处理层的磷酸酯掺混物进一步包含盐性反应产物,例如一种或多种磷酸单酯的铝盐以及一种或多种磷酸二酯的铝盐以及任选的一种或多种磷酸铝盐。额外地或另外可选地,该处理层的磷酸酯掺混物进一步包含盐性反应产物,例如一种或多种磷酸单酯的锂盐以及一种或多种磷酸二酯的锂盐以及任选的一种或多种磷酸锂盐。额外地或另外可选地,该处理层的磷酸酯掺混物进一步包含盐性反应产物,例如一种或多种磷酸单酯的钠盐以及一种或多种磷酸二酯的钠盐以及任选的一种或多种磷酸钠盐。额外地或另外可选地,该处理层的磷酸酯掺混物进一步包含盐性反应产物,例如一种或多种磷酸单酯的钾盐以及一种或多种磷酸二酯的钾盐以及任选的一种或多种磷酸

钾盐。

[0179] 如果一种或多种磷酸单酯和/或一种或多种磷酸二酯以及任选的磷酸通过一价阳离子的一种或多种氢氧化物和/或一种或多种弱酸盐至少部分中和,则处理层和/或磷酸酯掺混物优选包含基于一种或多种磷酸单酯以及一种或多种磷酸二酯以及任选的磷酸中酸性基团的摩尔总量计为 $\leq 10\text{mol}\%$ 的量的一价阳离子。

[0180] 在本发明的一种实施方案中,该处理层的磷酸酯掺混物可进一步包含另外的表面处理剂,其不对应于本发明的该一种或多种磷酸单酯,一种或多种磷酸二酯以及任选的一种或多种磷酸三酯和/或磷酸。

[0181] 在一种实施方案中,该一种或多种磷酸单酯和/或该一种或多种磷酸二酯对其盐性反应产物的摩尔比率为99.9:0.1至0.1:99.9,优选为70:30至90:10。

[0182] 在本发明含义中的表述“该一种或多种磷酸单酯和/或该一种或多种磷酸二酯对其盐性反应产物的摩尔比率”是指磷酸单酯分子的分子量总数和/或磷酸二酯分子的分子量总数对其盐性反应产物中磷酸单酯分子的分子量总数和/或其盐性反应产物中磷酸二酯分子的分子量总数。

[0183] 用于制备利用至少一种磷酸酯掺混物处理的经表面处理天然碳酸钙的方法以及用于涂布的合适化合物被描述于例如EP 2 770 017A1中,其因此以引用方式并入本文。

[0184] 根据本发明的另一种实施方案,该经表面处理天然碳酸钙包含在该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分上的处理层,其中该处理层包含至少一种饱和脂族线性或支化羧酸及其盐性反应产物。

[0185] 例如,该处理层包含具有碳原子总量为C4至C24的饱和脂族线性或支化羧酸和/或其盐性反应产物。

[0186] 在本发明含义中的术语饱和脂族线性或支化羧酸的“盐性反应产物”是指通过使该至少一种天然碳酸钙与该至少一种饱和脂族线性或支化羧酸接触而获得的产物。所述反应产物在应用的至少一种饱和脂族线性或支化羧酸的至少一部分与位于该至少一种天然碳酸钙的表面处的反应性分子之间形成。

[0187] 在本发明含义中的脂族羧酸可选自一种或多种线性链、支化链、饱和、不饱和和/或脂环族羧酸。优选地,该脂族羧酸为单羧酸,也即该脂族羧酸的特征在于存在单个羧基。所述羧基位于碳骨架的末端处。

[0188] 在本发明的一种实施方案中,该脂族线性或支化羧酸选自饱和非支化链羧酸,也即该脂族羧酸优选自由以下物质构成的羧酸群组:戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、十九烷酸、花生酸、二十一烷酸、山萘酸、二十三烷酸、二十四烷酸及其混合物。

[0189] 在本发明的另一种实施方案中,该脂族线性或支化羧酸选自辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸及其混合物。优选地,该脂族线性或支化羧酸选自辛酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸及其混合物。

[0190] 例如,该脂族线性或支化羧酸为辛酸或硬脂酸。优选地,该脂族线性或支化羧酸为硬脂酸。

[0191] 在一种实施方案中,该至少一种饱和脂族线性或支化羧酸对其盐性反应产物的摩尔比率为99.9:0.1至0.1:99.9、优选70:30至90:10。

[0192] 在本发明含义中的表述“该至少一种饱和脂族线性或支化羧酸对其盐性反应产物的摩尔比率”是指该饱和脂族线性或支化羧酸的分子量总合对该盐性反应产物中的饱和脂族线性或支化羧酸的分子量总数。

[0193] 根据本发明的另一种实施方案,该经表面处理天然碳酸钙包含在该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分上的处理层,其中该处理层包含至少一种脂族醛和/或其盐性反应产物。

[0194] 在这方面,该至少一种脂族醛表示表面处理剂且可选自任何线性、支化或脂环族的、取代或未取代的、饱和或不饱和的脂族醛。优选选择所述醛,以使得碳原子数大于或等于6并且更优选大于或等于8。此外,所述醛通常具有小于或等于14、优选小于或等于12以及更优选小于或等于10的碳原子数。在一种优选的实施方案中,脂族醛的碳原子数为6-14、优选6-12并且更优选6-10。

[0195] 在另一种优选实施方案,优选选择该至少一种脂族醛,以使得碳原子数为6-12、更优选6-9之间并且最优选8或9。

[0196] 该脂族醛可选自以下的脂族醛:己醛、(E)-2-己烯醛、(Z)-2-己烯醛、(E)-3-己烯醛、(Z)-3-己烯醛、(E)-4-己烯醛、(Z)-4-己烯醛、5-己烯醛、庚醛、(E)-2-庚烯醛、(Z)-2-庚烯醛、(E)-3-庚烯醛、(Z)-3-庚烯醛、(E)-4-庚烯醛、(Z)-4-庚烯醛、(E)-5-庚烯醛、(Z)-5-庚烯醛、6-庚烯醛、辛醛、(E)-2-辛烯醛、(Z)-2-辛烯醛、(E)-3-辛烯醛、(Z)-3-辛烯醛、(E)-4-辛烯醛、(Z)-4-辛烯醛、(E)-5-辛烯醛、(Z)-5-辛烯醛、(E)-6-辛烯醛、(Z)-6-辛烯醛、7-辛烯醛、壬醛、(E)-2-壬烯醛、(Z)-2-壬烯醛、(E)-3-壬烯醛、(Z)-3-壬烯醛、(E)-4-壬烯醛、(Z)-4-壬烯醛、(E)-5-壬烯醛、(Z)-5-壬烯醛、(E)-6-壬烯醛、(Z)-6-壬烯醛、(E)-7-壬烯醛、(Z)-7-壬烯醛、8-壬烯醛、癸醛、(E)-2-癸烯醛、(Z)-2-癸烯醛、(E)-3-癸烯醛、(Z)-3-癸烯醛、(E)-4-癸烯醛、(Z)-4-癸烯醛、(E)-5-癸烯醛、(Z)-5-癸烯醛、(E)-6-癸烯醛、(Z)-6-癸烯醛、(E)-7-癸烯醛、(Z)-7-癸烯醛、(E)-8-癸烯醛、(Z)-8-癸烯醛、9-癸烯醛、十一醛、(E)-2-十一烯醛、(Z)-2-十一烯醛、(E)-3-十一烯醛、(Z)-3-十一烯醛、(E)-4-十一烯醛、(Z)-4-十一烯醛、(E)-5-十一烯醛、(Z)-5-十一烯醛、(E)-6-十一烯醛、(Z)-6-十一烯醛、(E)-7-十一烯醛、(Z)-7-十一烯醛、(E)-8-十一烯醛、(Z)-8-十一烯醛、(E)-9-十一烯醛、(Z)-9-十一烯醛、10-十一烯醛、十二醛、(E)-2-十二烯醛、(Z)-2-十二烯醛、(E)-3-十二烯醛、(Z)-3-十二烯醛、(E)-4-十二烯醛、(Z)-4-十二烯醛、(E)-5-十二烯醛、(Z)-5-十二烯醛、(E)-6-十二烯醛、(Z)-6-十二烯醛、(E)-7-十二烯醛、(Z)-7-十二烯醛、(E)-8-十二烯醛、(Z)-8-十二烯醛、(E)-9-十二烯醛、(Z)-9-十二烯醛、(E)-10-十二烯醛、(Z)-10-十二烯醛、11-十二烯醛、十三醛、(E)-2-十三烯醛、(Z)-2-十三烯醛、(E)-3-十三烯醛、(Z)-3-十三烯醛、(E)-4-十三烯醛、(Z)-4-十三烯醛、(E)-5-十三烯醛、(Z)-5-十三烯醛、(E)-6-十三烯醛、(Z)-6-十三烯醛、(E)-7-十三烯醛、(Z)-7-十三烯醛、(E)-8-十三烯醛、(Z)-8-十三烯醛、(E)-9-十三烯醛、(Z)-9-十三烯醛、(E)-10-十三烯醛、(Z)-10-十三烯醛、(E)-11-十三烯醛、(Z)-11-十三烯醛、12-十三烯醛、十四醛、(E)-2-十四烯醛、(Z)-2-十四烯醛、(E)-3-十四烯醛、(Z)-3-十四烯醛、(E)-4-十四烯醛、(Z)-4-十四烯醛、(E)-5-十四烯醛、(Z)-5-十四烯醛、(E)-6-十四烯醛、(Z)-6-十四烯醛、(E)-7-十四烯醛、(Z)-7-十四烯醛、(E)-8-十四烯醛、(Z)-8-十四烯醛、(E)-9-十四烯醛、(Z)-9-十四烯醛、(E)-10-十四烯醛、(Z)-10-十四烯醛、(E)-11-十四烯醛、(Z)-11-十四烯醛、(E)-12-十四烯醛、(Z)-12-十

四烯醛、13-十四烯醛、以及其混合物。在一种优选的实施方案中，脂族醛选自己醛、(E)-2-己烯醛、(Z)-2-己烯醛、(E)-3-己烯醛、(Z)-3-己烯醛、(E)-4-己烯醛、(Z)-4-己烯醛、5-己烯醛、庚醛、(E)-2-庚烯醛、(Z)-2-庚烯醛、(E)-3-庚烯醛、(Z)-3-庚烯醛、(E)-4-庚烯醛、(Z)-4-庚烯醛、(E)-5-庚烯醛、(Z)-5-庚烯醛、6-庚烯醛、辛醛、(E)-2-辛烯醛、(Z)-2-辛烯醛、(E)-3-辛烯醛、(Z)-3-辛烯醛、(E)-4-辛烯醛、(Z)-4-辛烯醛、(E)-5-辛烯醛、(Z)-5-辛烯醛、(E)-6-辛烯醛、(Z)-6-辛烯醛、7-辛烯醛、壬醛、(E)-2-壬烯醛、(Z)-2-壬烯醛、(E)-3-壬烯醛、(Z)-3-壬烯醛、(E)-4-壬烯醛、(Z)-4-壬烯醛、(E)-5-壬烯醛、(Z)-5-壬烯醛、(E)-6-壬烯醛、(Z)-6-壬烯醛、(E)-7-壬烯醛、(Z)-7-壬烯醛、8-壬烯醛以及其混合物。

[0197] 在另一种优选的实施方案中，该至少一种脂族醛是饱和脂族醛。在此情况下，该脂族醛选自己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、十一醛、十二醛、十三醛、十四醛以及其混合物。优选地，呈饱和脂族醛形式的该至少一种脂族醛选自己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、十一醛、十二醛以及其混合物。例如，呈饱和脂族醛形式的该至少一种脂族醛选自辛醛、壬醛以及其混合物。

[0198] 如果根据本发明使用两种脂族醛如两种饱和脂族醛如辛醛和壬醛的混合物，则辛醛与壬醛的重量比为70:30至30:70以及更优选60:40至40:60。在本发明的一种特别优选的实施方案，辛醛与壬醛的重量比为约1:1。

[0199] 在本发明含义中的术语该至少一种脂族醛的“盐性反应产物”是指通过使该至少一种天然碳酸钙与该至少一种脂族醛接触而获得的产物。所述反应产物在应用的至少一种脂族醛的至少一部分与位于该至少一种天然碳酸钙的表面处的反应性分子之间形成。

[0200] 在一种实施方案中，该至少一种脂族醛对其盐性反应产物的摩尔比率为99.9:0.1至0.1:99.9、优选为70:30至90:10。

[0201] 在本发明含义中的表述“该至少一种脂族醛对其盐性反应产物的摩尔比率”是指该脂族醛的分子量总数对该盐性反应产物中的脂族醛的分子量总数。

[0202] 用于制备利用至少一种脂族醛处理的经表面处理天然碳酸钙的方法以及用于涂布的合适化合物被描述于例如EP 2 390 285 A1中，其因此以引用方式并入本文。

[0203] 根据本发明的另一种实施方案，该经表面处理天然碳酸钙包含在该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分上的处理层，其中该处理层包含至少一种单取代琥珀酸酐和/或其盐性反应产物，该单取代琥珀酸酐由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成。

[0204] 术语“琥珀酸酐”也被称作二氢-2,5-呋喃二酮、琥珀酸的酸酐或琥珀酰化氧，具有分子式C₄H₄O₃并且是琥珀酸的酸酐。

[0205] 在本发明含义中的术语“单取代”琥珀酸酐是指其中氢原子由另一取代基取代的琥珀酸酐。

[0206] 在本发明含义中的术语“单取代”琥珀酸是指其中氢原子由另一取代基取代的琥珀酸。

[0207] 术语该至少一种单取代琥珀酸酐的“盐性反应产物”是指通过使该至少一种天然碳酸钙与一种或多种单取代琥珀酸酐接触而获得的产物。所述盐性反应产物在由应用的单取代琥珀酸酐所形成的单取代琥珀酸与位于该至少一种天然碳酸钙的表面处的反应性分子之间形成。另外可选地，所述盐性反应产物在可任选地与该至少一种单取代琥珀酸酐存

在的单取代琥珀酸与位于该至少一种天然碳酸钙的表面处的反应性分子之间形成。

[0208] 例如,该至少一种天然碳酸钙的表面上的处理层包含至少一种单取代琥珀酸酐和/或其盐性反应产物,该单取代琥珀酸酐由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成。更优选地,该至少一种天然碳酸钙的表面上的处理层包含至少一种单取代琥珀酸酐和/或其盐性反应产物,该单取代琥珀酸酐由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30、优选C3至C20且最优选C4至C18的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成。

[0209] 用于制备利用至少一种单取代琥珀酸酐(由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成)处理的天然碳酸钙的方法以及用于涂布的合适化合物被例如描述于W02016/023937 A1和EP 2 722 368 A1中,它们因此以引用方式并入本文。

[0210] 根据本发明的另一种实施方案,该经表面处理天然碳酸钙包含在该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分上的处理层,其中该处理层包含至少一种聚二烷基硅氧烷。

[0211] 优选的聚二烷基硅氧烷被描述于例如US 2004/0097616 A1中。最优选的是聚二烷基硅氧烷,选自聚二甲基硅氧烷,优选硅灵(dimethicone),聚二乙基硅氧烷以及聚甲基苯基硅氧烷和/或其混合物。

[0212] 例如,该至少一种聚二烷基硅氧烷优选为聚二甲基硅氧烷(PDMS)。

[0213] 该至少一种聚二烷基硅氧烷优选以使得在该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分上的所述聚二烷基硅氧烷的总量小于1 000ppm、更优选小于800ppm且最优选小于600ppm的量存在。例如,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分上的该聚二烷基硅氧烷的总量为100-1 000ppm、更优选为200-800ppm且最优选为300-600ppm,例如400-600ppm。

[0214] 该至少一种天然碳酸钙的表面上的处理层优选包含至少一种饱和脂族线性或支化羧酸及其盐性反应产物,和/或至少一种单取代琥珀酸酐和/或其盐性反应产物,该单取代琥珀酸酐由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成。

[0215] 更优选地,该至少一种天然碳酸钙的表面上的处理层包含至少一种饱和脂族线性或支化羧酸及其盐性反应产物。最优选地,该至少一种天然碳酸钙的表面上的处理层包含硬脂酸及其盐性反应产物。例如,该至少一种天然碳酸钙的表面上的处理层由硬脂酸及其盐性反应产物构成。

[0216] 在一种实施方案中,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分上的处理层包含上述材料的混合物,优选两种材料的混合物。

[0217] 因此,后处理层可存在于该处理层上。

[0218] 在本发明含义中的“后处理层(after treatment layer)”是指可不同于该处理层的表面处理剂的层,优选单层,该“后处理层”位于该“处理层”上。

[0219] 在一种优选的实施方案中,该至少一种天然碳酸钙的表面处理以两个步骤进行,第一个步骤包括通过一种或多种磷酸单酯和/或一种或多种磷酸二酯的磷酸酯掺混物或者至少一种饱和脂族线性或支化羧酸或者至少一种脂族醛或者至少一种单取代琥珀酸酐(由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成)的处理以用于形成处理层,并且第二步骤包括通过至少一种聚二烷

基硅氧烷的处理以用于形成后处理层。

[0220] 在另一种实施方案中,该表面处理通过如下方式来进行:同时利用一种或多种磷酸单酯和/或一种或多种磷酸二酯的磷酸酯掺混物或者至少一种饱和脂族线性或支化羧酸或者至少一种脂族醛或者至少一种单取代琥珀酸酐(由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成)以及至少一种聚二烷基硅氧烷来处理该至少一种天然碳酸钙,以用于形成处理层。

[0221] 此外,该表面处理可通过如下方式来进行:首先利用聚二烷基硅氧烷并且随后利用一种或多种磷酸单酯和/或一种或多种磷酸二酯的磷酸酯掺混物或者至少一种饱和脂族线性或支化羧酸或者至少一种脂族醛或者至少一种单取代琥珀酸酐(由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成)来处理该至少一种天然碳酸钙。

[0222] 优选地,该后处理层包含至少一种聚二烷基硅氧烷。

[0223] 因此,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分上的处理层优选包含一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物和/或一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物,并且该后处理层包含至少一种聚二烷基硅氧烷。

[0224] 另外可选地,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分上的处理层包含至少一种饱和脂族线性或支化羧酸及其盐性反应产物,并且该后处理层包含至少一种聚二烷基硅氧烷。

[0225] 另外可选地,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分上的处理层包含至少一种脂族醛和/或其盐性反应产物,并且该后处理层包含至少一种聚二烷基硅氧烷。

[0226] 另外可选地,该至少一种天然碳酸钙的表面上的处理层包含至少一种单取代琥珀酸酐(由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成)和/或其盐性反应产物,并且该后处理层包含至少一种聚二烷基硅氧烷。

[0227] 更优选地,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分上的处理层包含以下物质,最优选由以下物质构成:至少一种饱和脂族线性或支化羧酸及其盐性反应产物或至少一种单取代琥珀酸酐(由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成)和/或其盐性反应产物,并且该后处理层包含以下物质,最优选由以下物质构成:至少一种聚二烷基硅氧烷。例如,该至少一种天然碳酸钙的表面的至少一部分上的处理层包含以下物质,最优选由以下物质构成:至少一种饱和脂族线性或支化羧酸及其盐性反应产物,并且该后处理层包含以下物质,最优选由以下物质构成:至少一种聚二烷基硅氧烷。

[0228] 根据一种实施方案,磷酸酯、一种或多种磷酸单酯的掺混物、一种或多种磷酸二酯或至少一种饱和脂族线性或支化羧酸、至少一种脂族醛或至少一种单取代琥珀酸酐的盐性反应产物为其一种或多种钙和/或镁盐。

[0229] 因此应理解,该至少一种经表面处理天然碳酸钙包含以下物质,且优选由以下物质构成:至少一种天然碳酸钙和处理层,该处理层包含

[0230] i. 一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物和/或一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物,和/或

[0231] ii.至少一种饱和脂族线性或支化羧酸及其盐性反应产物,和/或

[0232] iii.至少一种脂族醛和/或其盐性反应产物,和/或

[0233] iv.至少一种单取代琥珀酸酐和/或其盐性反应产物,该单取代琥珀酸酐由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成,和/或

[0234] v.至少一种聚二烷基硅氧烷,和/或

[0235] vi.根据i.至v.的材料的混合物。

[0236] 该处理层在所述至少一种天然碳酸钙的表面上形成。

[0237] 优选地,该经表面处理天然碳酸钙包含基于该至少一种天然碳酸钙的总干重计为0.05-2.3%重量的量的处理层。根据一种实施方案,该经表面处理天然碳酸钙包含基于该至少一种天然碳酸钙的总干重计为0.1-2.0%重量、更优选0.1-1.9%重量且最优选0.15-1.8%重量的量的处理层。

[0238] 该处理层优选特征在于,在该经表面处理天然碳酸钙的表面上的一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物和/或一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物、和/或至少一种饱和脂族线性或支化羧酸及其盐性反应产物、和/或至少一种脂族醛和/或其盐性反应产物、和/或至少一种单取代琥珀酸酐和/或其盐性反应产物(该单取代琥珀酸酐由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成)、和/或至少一种聚二烷基硅氧烷、和/或所述材料的混合物的总重量为0.05-1%重量/m²、更优选0.1-0.5%重量/m²且最优选为0.15-0.25%重量/m²该至少一种天然碳酸钙。

[0239] 在本发明的一种实施方案中,该处理层特征在于,在该经表面处理天然碳酸钙的表面上的一种或多种磷酸单酯及其盐性反应产物和/或一种或多种磷酸二酯及其盐性反应产物的磷酸酯掺混物、和/或至少一种饱和脂族线性或支化羧酸及其盐性反应产物、和/或至少一种脂族醛和/或其盐性反应产物、和/或至少一种单取代琥珀酸酐和/或其盐性反应产物(该单取代琥珀酸酐由利用选自在取代基中的碳原子总量为至少C2至C30的线性、支化、脂族和环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成)、和/或至少一种聚二烷基硅氧烷、和/或所述材料的混合物的总重量为0.1-5mg/m²、更优选为0.25-4.5mg/m²且最优选为1.0-4.0mg/m²该至少一种天然碳酸钙。

[0240] 优选地,该经表面处理天然碳酸钙优选特征为挥发起始温度 $\geq 250^{\circ}\text{C}$ 。例如,该经表面处理天然碳酸钙具有 $\geq 260^{\circ}\text{C}$ 或 $\geq 270^{\circ}\text{C}$ 的挥发起始温度。在一种实施方案中,该经表面处理天然碳酸钙特征为 250°C 至 400°C 、优选 260°C 至 400°C 且最优选 270°C 至 400°C 的挥发起始温度。

[0241] 额外地或者另外可选地,该经表面处理天然碳酸钙特征为在 $25-350^{\circ}\text{C}$ 的总挥发物质小于0.25%质量、并且优选小于0.23%质量,例如0.04-0.21%质量、优选为0.08-0.15%质量并且更优选0.1-0.12%质量。

[0242] 此外,该经表面处理天然碳酸钙特征为低水吸取敏感性。优选地,该经表面处理天然碳酸钙的水分吸取敏感性使得在约 $+23^{\circ}\text{C}$ ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) 温度下其总表面水分水平小于1mg/g干燥天然碳酸钙。例如,该经表面处理天然碳酸钙在处于 $+23^{\circ}\text{C}$ ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) 温度之后具有0.1-3.0mg/g、更优选0.2-2.5mg/g且最优选0.2-2.0mg/g干燥天然碳酸钙的水分吸取敏感性。

[0243] 为了实现在高不透明度下具有低密度(也即 $\leq 0.72\text{g}/\text{cm}^3$)的单层或多层双轴取向聚丙烯膜,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜的该至少一个层包含基于该层的总重量计为5.0-21.0%重量范围的量的该至少一种天然碳酸钙。

[0244] 根据一种实施方案,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜的该至少一个层包含基于该层的总重量计为7.0-18.0%重量且优选8.0-16.0%重量范围的量的该至少一种天然碳酸钙。

[0245] 根据本发明的一个方面,上述的该至少一种天然碳酸钙在具有 $\leq 0.72\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度的单层或多层双轴取向聚丙烯膜中被用作空化剂。

[0246] 单层或多层双轴取向聚丙烯膜

[0247] 根据本发明,提供一种单层或多层双轴取向聚丙烯膜,其中该膜的至少一个层包含基于该层的总重量计为79.0-95.0%重量范围的量的至少一种聚丙烯以及5.0-21.0%重量范围的量的至少一种天然碳酸钙,其中该至少一种天然碳酸钙具有 $3.2\mu\text{m}$ - $8.0\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} 。

[0248] 应理解,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜特别地以低密度为特征。因此,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层具有 $\leq 0.72\text{g}/\text{cm}^3$ 、优选 $\leq 0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 、更优选 $\leq 0.68\text{g}/\text{cm}^3$ 、又更优选 $\leq 0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、甚至更优选在 0.40 - $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围且最优选在 0.50 - $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围的密度。例如,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层具有 $< 0.62\text{g}/\text{cm}^3$ 、甚至更优选在 ≥ 0.4 和 $< 0.62\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的范围的密度。

[0249] 本发明的另一个优势在于该单层或多层双轴取向聚丙烯膜特别地以高不透明度为特征。应理解,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层具有 $\geq 40\%$ 、优选 $\geq 55\%$ 、甚至优选 $\geq 60\%$ 且最优选 $\geq 65\%$ 的不透明度。

[0250] 该单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层是有优势的,因为其在高不透明外观下具有特别低的密度。

[0251] 因此优选地,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层具有 $\leq 0.72\text{g}/\text{cm}^3$ 、优选 $\leq 0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 、更优选 $\leq 0.68\text{g}/\text{cm}^3$ 、又更优选 $\leq 0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、甚至更优选在 0.40 - $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围且最优选为 0.50 - $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、例如在 ≥ 0.4 和 $< 0.62\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的范围的密度,以及 $\geq 40\%$ 、优选 $\geq 55\%$ 、甚至优选 $\geq 60\%$ 且最优选 $\geq 65\%$ 的不透明度。

[0252] 根据一种实施方案,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层的中值厚度为 3.2 至 $500\mu\text{m}$ 、优选为 4 至 $400\mu\text{m}$ 、更优选为 5 至 $300\mu\text{m}$ 且最优选为 6 至 $250\mu\text{m}$ 、例如 8 至 $150\mu\text{m}$ 。

[0253] 根据一种实施方案,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层具有 3.2 至 $500\mu\text{m}$ 、优选为 4 至 $400\mu\text{m}$ 、更优选为 5 至 $300\mu\text{m}$ 且最优选为 6 至 $250\mu\text{m}$ 、例如 8 至 $150\mu\text{m}$ 的中值厚度,以及 $\leq 0.72\text{g}/\text{cm}^3$ 、优选 $\leq 0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 、更优选 $\leq 0.68\text{g}/\text{cm}^3$ 、又更优选 $\leq 0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、甚至更优选在 0.40 - $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围且最优选为 0.50 - $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、例如在 ≥ 0.4 和 $< 0.62\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的范围的密度。

[0254] 应理解,该双轴取向聚丙烯膜为单层或多层膜。

[0255] 在多层双轴取向聚丙烯膜的情况下,该膜由彼此相邻的两个或多个层如二至十个

层、优选三个层构成。若该多层膜为三层膜,则该膜优选具有膜结构A-B-A或A-B-C。在该多层膜中,芯层优选为空隙化的,也即包含至少一种聚丙烯膜以及至少一种天然碳酸钙的层。在一种实施方案中,该多层膜包含位于两个相邻层之间的阻隔层。在本申请含义中的“阻隔层(barrier layer)”是指扩散阻隔,例如氧和/或水蒸气阻隔和/或气体阻隔,其被用于保护被包装物品免于各种外部影响。

[0256] 该阻隔层可以是本领域中已知的适于此目的的任何材料。例如,该阻隔层可为铝层、 Al_2O_3 层、 SiO_x 层、乙烯-乙醇层、聚(乙醇)层、或聚偏二氯乙烯层及其混合物。

[0257] 应理解,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层的中值厚度可以在宽范围内变化,这取决于待生产的产品。

[0258] 例如,该包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层优选比其他个体层(也即不含有至少一种聚丙烯和/或至少一种天然碳酸钙的层)更厚。另外可选地,该包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层与其他个体层(也即不含有至少一种聚丙烯和/或至少一种天然碳酸钙、优选至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层)相比具有大致相同的厚度。

[0259] 优选地,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层具有3.2至500 μm 、优选为4至400 μm 、更优选为5至300 μm 且最优选为6至250 μm 、例如8至150 μm 的中值厚度。

[0260] 如果没有另外指出,则本文所述的机械和光学性能涉及的是根据在本文中下文所述的实施例部分(也即通过在所描述的条件上使用双轴实验室拉伸机(Model Maxi Grip 750S Bi-axial Laboratory Stretching Frame,来自德国的Dr.Collin GmbH))制备的包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层或膜。因此应理解,在不同条件下制备的包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层或膜的结果可能偏离在此限定的机械和光学性能。

[0261] 此外,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层是有优势的,因为该膜(尤其是该层)的机械性能被维持在高水平。

[0262] 例如,在 $\leq 0.72\text{g}/\text{cm}^3$ 、优选 $\leq 0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 、更优选 $\leq 0.68\text{g}/\text{cm}^3$ 、又更优选 $\leq 0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、甚至更优选在0.40-0.65 g/cm^3 的范围且最优选为0.50-0.65 g/cm^3 、例如在 ≥ 0.4 和 $< 0.62\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的范围的密度下,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层具有根据ISO 527-3测量的在70-200MPa的范围、更优选在75至190MPa的范围且最优选在80-180MPa的范围的纵向和横向上的拉伸强度。应理解,如果拉伸过程同时进行,则纵向和横向上的拉伸强度的值不会有显著差异。

[0263] 在一种实施方案中,在 $\leq 0.72\text{g}/\text{cm}^3$ 、优选 $\leq 0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 、更优选 $\leq 0.68\text{g}/\text{cm}^3$ 、又更优选 $\leq 0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、甚至更优选在0.40-0.65 g/cm^3 的范围且最优选为0.50-0.65 g/cm^3 、例如在 ≥ 0.4 和 $< 0.62\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的范围的密度下,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层具有根据ISO 527-3测量的在1 000-5 000MPa的范围、更优选在1 100-4 500MPa的范围且最优选在1 200-4 000MPa的范围的纵向和横向上的弹性模数。应理解,如果拉伸过程同时进行,则纵向和横向上的弹性模数的值不会有显著差异。

[0264] 在一种实施方案中,在 $\leq 0.72\text{g}/\text{cm}^3$ 、优选 $\leq 0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 、更优选 $\leq 0.68\text{g}/\text{cm}^3$ 、又更

优选 $\leq 0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、甚至更优选在 $0.40\text{--}0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围且最优选为 $0.50\text{--}0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、例如在 ≥ 0.4 和 $< 0.62\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的范围的密度下,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层具有根据ISO 527-3测定的在18至90%的范围、更优选在20-80%的范围且最优选在22至70%的范围的纵向和横向上的最大断裂伸长率。应理解,如果拉伸过程同时进行,则纵向和横向上的断裂伸长率的值不会有显著差异。

[0265] 此外应理解,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层是微孔的且具有良好光学性能。微孔度及良好光学性能可从以下关于水蒸汽透过率(WVTR)及例如 L^* 的数据推导出。

[0266] 术语“微孔的(microporous)”或“微孔度(microporosity)”是指这样的单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层:其能使蒸气或气体流过它们,使得它们是可透气的或具有透气性,同时抑制或阻止液体流过它们。

[0267] 该单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层的微孔度可通过其水蒸汽透过率测定。根据一种实施方案,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层具有根据ASTM E398、利用Lyssy L80-5000测量装置测量的低于 $100\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{天})$ 、优选为15至 $100\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{天})$ 的水蒸汽透过率(WVTR)。

[0268] 根据一种实施方案,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层优选在 $\leq 0.72\text{g}/\text{cm}^3$ 、优选 $\leq 0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 、更优选 $\leq 0.68\text{g}/\text{cm}^3$ 、又更优选 $\leq 0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、甚至更优选在 $0.40\text{--}0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围且最优选为 $0.50\text{--}0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、例如在 ≥ 0.4 和 $< 0.62\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的范围的密度下具有根据DIN 6174的60-100、优选为70-100且最优选80-98的 L^* 。

[0269] 根据一种实施方案,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜的包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层进一步包含至少一种添加剂,选自空化剂、抗氧化剂、除酸剂、加工助剂、抗静电添加剂、挤出助剂、成核剂、光稳定剂、荧光增白剂、蓝色染料、抗结块剂、白色颜料及其混合物,其被分散在该至少一种聚丙烯中。

[0270] 该单层或多层双轴取向聚丙烯膜的包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层包含基于该层的总重量计为0.1-30.0%重量、优选2.0-25.0%重量、更优选4.0-22.0%重量、甚至更优选5.0-20.0%重量、又更优选6.0-17%重量且最优选8.0-15.0%重量范围的量的该至少一种添加剂。

[0271] 在一种实施方案中,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜的包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层包含其量低于该至少一种天然碳酸钙的量的该至少一种添加剂。例如,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜的包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层包含基于该至少一种天然碳酸钙的总重量计为至少20%重量、至少30%重量且最优选至少50%重量的量的该至少一种添加剂,其低于该至少一种天然碳酸钙的量。

[0272] 因此,若该单层或多层双轴取向聚丙烯膜包含至少一种添加剂,则该至少一种添加剂优选与该至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙存在于同一层中。取决于添加剂的功能,其可以存在于外层中,例如UV稳定剂或抗结块剂。

[0273] 应理解,在该单层或多层双轴取向聚丙烯膜的包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层中另外的空化剂的存在是有优势的,因为其进一步改善在膜或层制备期间的

空隙的形成。然而,当该另外的空化剂是诸如聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的聚合物型空化剂时,它通常无助于增加该膜或层的不透明外观。

[0274] 可用的空化剂选自聚合物型空化剂,优选热塑性聚合物,更优选选自以下的交联剂所交联的:聚酮,聚砜,含氟聚合物,优选聚四氟乙烯,聚缩醛,离聚物,丙烯酸系树脂,优选聚甲基丙烯酸甲酯,聚苯乙烯树脂,聚氨酯,聚酰胺,聚碳酸酯,聚丙烯腈,聚对苯二甲酸乙二酯,聚对苯二甲酸丁二酯,以及共聚树脂及其混合物,和/或无机空化剂,优选选自无机填料(与该至少一种天然碳酸钙不同),颜料,固体微球,空心微球,金属,及其混合物。

[0275] 应注意,该聚合物型空化剂不溶于该至少一种聚丙烯。因此,该至少一种聚丙烯形成连续相,也即基质,而分散于其中的是热塑性聚合物,也即形成分散相。

[0276] 术语“与该至少一种天然碳酸钙不同”是指在种类或重量中值粒子尺寸 d_{50} 方面与该至少一种天然碳酸钙不同的无机填料。因此应理解,该无机填料还可以是具有 $<3.2\mu\text{m}$ 、例如在 ≥ 0.5 和 $<3.2\mu\text{m}$ 之间的重量中值粒子尺寸 d_{50} 的天然碳酸钙。

[0277] 优选地,与该至少一种天然碳酸钙不同的无机填料选自氧化铝,二氧化硅,二氧化钛,碱金属盐如碳酸钡,硫酸钙,硫酸钡及其混合物。

[0278] 与该至少一种天然碳酸钙不同的无机填料的重量中值粒子尺寸 d_{50} 优选低于该至少一种天然碳酸钙的重量中值粒子尺寸 d_{50} 。因此,与该至少一种天然碳酸钙不同的无机填料可具有在 $0.5\mu\text{m}$ 至 $<3.2\mu\text{m}$ 、优选 $0.5\mu\text{m}$ - $2.5\mu\text{m}$ 、更优选 $0.5\mu\text{m}$ - $1.8\mu\text{m}$ 且最优选 $0.6\mu\text{m}$ - $1.8\mu\text{m}$ 的范围的重量中值粒子尺寸 d_{50} 。

[0279] 在一种实施方案中,与该至少一种天然碳酸钙不同的无机填料选自滑石、氧化铝、二氧化硅、碱金属盐如碳酸钡、硫酸钙、硫酸钡及其混合物。在这种实施方案中,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜的包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层因而优选不含二氧化钛。

[0280] 优选地,固体微球或空心微球可由玻璃或陶瓷制成。

[0281] 额外地或者另外可选地,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜可额外地包含典型地用作待生产膜中的添加剂的添加剂。有利地,它们在熔化之前已被添加至聚合物或聚合物混合物中。另外可选地,所述添加剂可被添加至母料中。

[0282] 例如,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜包含选自以下的至少一种添加剂:抗氧化剂、除酸剂、加工助剂、抗静电添加剂、挤出助剂、成核剂、光稳定剂、荧光增白剂、蓝色染料、抗结块剂、白色颜料及其混合物。

[0283] 用于单层或多层双轴取向聚丙烯膜的合适抗氧化剂是酚类和亚磷酸酯抗氧化剂的掺混物,例如Lowinox BOPP 415(Addivant,Waldkraiburg,德国)、ALBlend 925P(SI Group,Pratteln,瑞士)。

[0284] 应理解,光稳定剂(其为UV稳定剂或UV吸收剂)为可以介入光诱导降解的物理和化学过程的化合物。炭黑和其他颜料可提供一定程度的保护以免于光的不利影响,但这些物质不适用于白色膜,因为它们会导致脱色或变色。仅适用于白色膜的添加剂是下述这样的有机化合物或有机金属化合物:其对于待稳定的膜来说不带来颜色或颜色变化,或者仅是极其低的水平上带来颜色或颜色变化。光稳定剂(其是合适的UV稳定剂)吸收至少70%、优选至少80%、尤其优选至少90%的波长范围为180-380nm、优选280-350nm的UV光。特别合适的是下述这些:其在260-300°C的温度范围内是热稳定的,也即不分解且不会引起气体的释

放。作为合适的UV稳定剂的光稳定剂的实例为2-羟基二苯甲酮、2-羟基苯并三唑、有机镍化合物、水杨酸酯、肉桂酸酯衍生物、间苯二酚单苯甲酸酯、草酰替苯胺、羟基苯甲酸酯、空间位阻胺和三嗪,优选为2-羟基苯并三唑和三嗪。最优选地,该光稳定剂选自苯并三唑和/或二苯甲酮。适合的苯并三唑和/或二苯甲酮的实例被描述于US8088848中,其因而以引用方式并入本文。使用的光稳定剂的量基于该膜(优选包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层)的总重量计典型地为10-50 000ppm、优选为20-30 000ppm且最优选为50-25 000ppm。

[0285] 存在于该膜(优选包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层)中的另外的添加剂如果需要的话是荧光增白剂(optical brightener)。根据本发明的荧光增白剂能够吸收在约360-380nm的波长范围内的UV辐射,并将其再次发射为可见、较长波长的蓝紫光。适合的荧光增白剂是双苯并噁唑、苯基香豆素和双硬脂基联苯,尤其是苯基香豆素,且尤其优选为三嗪-苯基香豆素(**Tinopal®**, BASF, Ludwigshafen, 德国)。所使用的荧光增白剂的量基于该膜(优选包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层)的总重量计典型地为10-50 000ppm、优选为20-30000ppm且最优选为50-25 000ppm。

[0286] 适合的白色颜料优选为二氧化钛、硫酸钡、碳酸钙、高岭土和二氧化硅,且优选提供的是二氧化钛和硫酸钡。二氧化钛粒子可由锐钛矿、或板钛矿或金红石构成,优选主要由金红石构成,其具有比锐钛矿更高的遮盖能力。在一种优选的实施方案中,95%重量的二氧化钛粒子为金红石。该白色颜料的重量中值粒子尺寸 d_{50} 典型地低于该至少一种天然碳酸钙的重量中值粒子尺寸 d_{50} ,并且因此该白色颜料不作为空隙化剂。优选地,该白色颜料的重量中值粒子尺寸 d_{50} 在0.10-0.30 μm 的范围内。该膜(优选包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层)中白色颜料的量基于该膜(优选包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层)的总重量计有用地为0.3-25%重量。

[0287] 额外地或者另外可选地,还可向该膜(优选包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层)中添加蓝色染料,优选可溶于聚丙烯中的蓝色染料,如果这是有用的话。例如,已证明成功的蓝色染料选自钴蓝、群青蓝和蒽醌染料,尤其是苏丹蓝2(BASF, Ludwigshafen, 德国)。使用的蓝色染料的量基于该膜(优选包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层)的总重量计典型地为10-10 000ppm、优选为20-5 000ppm且最优选50-1 000ppm。

[0288] 额外地或者另外可选地,还可向该膜(优选包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层)中添加抗结块剂,如果这是有用的话。典型的抗结块剂为无机和/或有机粒子,例如与包含至少一种天然碳酸钙的层不同的碳酸钙,无定形二氧化硅,滑石,碳酸镁,碳酸钡,硫酸钙,硫酸钡,磷酸锂,磷酸钙,磷酸镁,氧化铝,炭黑,二氧化钛和高岭土,或者交联的聚合物粒子,例如聚苯乙烯、丙烯酸酯、PMMA粒子或交联的有机硅。具有4.0-12 μm 、优选6-10 μm 的平均粒子尺寸(加权平均)的白云母也是特别适合的。如通常所知,云母由薄片状硅酸盐组成,其纵横比优选在5至50的范围。作为添加剂还可以选择两种及更多种不同抗结块剂的混合物,或者具有相同组成但具有不同粒子尺寸的抗结块剂的混合物。粒子可在挤出过程中以各自有利的浓度直接或通过母料添加至该膜各层的聚合物中。抗结块剂优选添加至外层,也即不含该至少一种天然碳酸钙的层。抗结块剂的量基于该膜(优选包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层)的总重量计通常为0.01-1%重量。

[0289] 成核剂可以是 α -成核剂或 β -成核剂。 α -成核剂优选选自二亚苄基山梨醇(例如1,3:2,4二亚苄基山梨醇),二亚苄基山梨醇衍生物,优选二甲基二亚苄基山梨醇(例如1,3:2,4二(甲基亚苄基)山梨醇),或取代的诺尼醇(nonitol)衍生物,如1,2,3,-三脱氧-4,6:5,7-双-0-[(4-丙基苯基)亚甲基]-诺尼醇,乙烯基环烷聚合物,乙烯基烷烃聚合物,及其混合物。应理解,包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层典型地含有不超过2000ppm、更优选1-2 000ppm并且更优选5-1 500ppm的成核剂。

[0290] 可使用在本领域中熟知的适合于待制备产品并且商业可得的任何抗氧化剂、除酸剂、加工助剂、抗静电添加剂和/或挤出助剂。

[0291] 应理解,该至少一种添加剂可存在于包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层中。在多层膜的情况下,该至少一种添加剂可存在于包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层中,和/或存在于另外的层的至少之一中。

[0292] 本发明的单层或多层双轴取向聚丙烯膜可通过本领域已知的任何方法生产。根据一种实施方案,生产单层或多层双轴取向聚丙烯膜的方法包括以下步骤:

[0293] a) 提供包含至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的组合物,以及

[0294] b) 由步骤a)的该组合物形成膜,以及

[0295] c) 以任何顺序在纵向(MD)和横向(TD)上拉伸在步骤b)中获得的该膜,其中在纵向(MD)和横向(TD)上的拉伸顺序地或同时地进行,

[0296] 其中该至少一种天然碳酸钙具有 $3.2\mu\text{m}$ - $8.0\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} 。

[0297] 方法步骤a)中提供的该至少一种聚丙烯及至少一种天然碳酸钙的组合物是通过如下方式获得的配混物:混合和/或捏合该至少一种聚丙烯及至少一种天然碳酸钙以形成混合物。该至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙以及如果存在的话的其他任选添加剂可通过使用适合的混合机如Henschel混合机、超级混合机、转鼓混合机或类似混合机来混合和/或捏合。配混步骤可利用适合的挤出机、优选通过双螺杆挤出机(同向或反向旋转)或通过任何其他适合的连续配混设备如连续共捏合机(Buss)、连续混合机(Farrel Pomini)、环形挤出机(Extricom)或类似装置来完成。来自挤出的连续聚合物块可通过利用水下造粒、偏心造粒以及水环造粒的(热切)模面(die face)造粒或者通过利用水下(冷切)线料造粒及传统的线料造粒来造粒,以将挤出的聚合物块形成丸粒。

[0298] 优选地,方法步骤a)中提供的该至少一种聚丙烯及至少一种天然碳酸钙的组合物是通过如下方式获得的配混物:混合和/或捏合该至少一种聚丙烯及至少一种天然碳酸钙以形成混合物并且将所获得的混合物连续造粒。例如,连续造粒在水下进行。

[0299] 任选地,该配混步骤也可使用密闭式(间歇)混合机如Banbury混合机(HF Mixing Group)或Brabender混合机(Brabender)或类似混合机以不连续或间歇过程进行。

[0300] 根据一种实施方案,该配混物包含基于该配混物的总重量计为 $\leq 30\%$ 重量、优选为0.5至30%重量且更优选为5至30%重量的至少一种天然碳酸钙。

[0301] 根据一种任选的实施方案,方法步骤a)中提供的该组合物进一步包含一种或多种上述的添加剂/配混物。

[0302] 根据一种实施方案,方法步骤a)中提供的该组合物为母料。根据一种优选的实施方案,该母料包含基于该母料的总重量计为在 >30 和85%重量之间、优选为35至80%重量且更优选为40-75%重量的至少一种天然碳酸钙。母料可为丸粒、珠粒或粒料的形式。

[0303] 应理解,该母料可通过如针对以上的配混物所描述的相同方法制备。因而,该母料优选通过如下方式获得:混合和/或捏合该至少一种聚丙烯及该至少一种天然碳酸钙以形成混合物。优选地,方法步骤a)中提供的该至少一种聚丙烯及该至少一种天然碳酸钙的组合物为通过如下方式获得的母料:混合和/或捏合该至少一种聚丙烯及该至少一种天然碳酸钙以形成混合物并且将所获得的混合物连续造粒。

[0304] 应注意的是,该配混物与该母料的不同之处在于该配混物在进一步加工期间不被稀释。也就是说,该母料在进一步加工期间被稀释。

[0305] 本发明的发明人发现,在母料中使用本发明的至少一种天然碳酸钙可导致均匀填充的单层或多层双轴取向聚丙烯膜,并且因此导致在高不透明度下特别低的密度。

[0306] 该母料优选在进行方法步骤b)之前与相同或不同的聚丙烯(如在母料中用作基质)和/或上述的至少一种添加剂混合。根据一种优选的实施方案,母料在进行方法步骤b)之前与相同的聚丙烯(如在母料中用作基质)混合。

[0307] 在一种实施方案中,将该至少一种添加剂添加至母料中。

[0308] 另外可选地,步骤a)的包含至少一种聚丙烯及至少一种天然碳酸钙的组合物通过将至少一种天然碳酸钙添加到该至少一种聚丙烯的聚合过程而获得。也就是说,步骤a)的包含至少一种天然碳酸钙的组合物通过将至少一种天然碳酸钙在之前或期间或之后添加到至少一种聚丙烯的聚合过程而获得。例如,步骤a)的包含至少一种聚丙烯及至少一种天然碳酸钙的组合物是通过将至少一种天然碳酸钙在之前或在之后、优选之后添加到至少一种聚丙烯的聚合过程而获得。因而,可将步骤a)的包含至少一种聚丙烯及至少一种天然碳酸钙的组合物提供为即用型组合物。

[0309] 方法步骤b)可通过任何用于制备聚合物膜的公知技术来进行。适合的膜挤出技术的实例为吹制膜挤出或铸膜挤出。优选地,方法步骤b)通过铸膜挤出进行。

[0310] 因此,方法步骤b)优选为挤出过程。

[0311] 在用于形成膜的优选的挤出过程中,方法步骤a)中提供的该至少一种聚丙烯及该至少一种天然碳酸钙的熔融组合物通过槽模(slot die)挤出并且以基本上无定形预制膜(prefilm)的形式在冷却辊上骤冷。

[0312] 在方法步骤c)中,以任何顺序在纵向(MD)及横向(TD)上拉伸在方法步骤b)中获得的该膜。

[0313] 例如,重新加热并且在纵向(MD)和横向(TD)上;或在横向(TD)和纵向(MD)上;或在纵向(MD)、横向(TD)上且又在纵向(MD)和/或横向(TD)上拉伸在方法步骤b)中获得的该膜。优选地,重新加热并且在纵向(MD)及横向(TD)上拉伸在方法步骤b)中获得的该膜。

[0314] 因而,在步骤c)中在纵向(MD)及横向(TD)上的拉伸可顺序地、同时地、或利用LISIM方法或其组合来进行。优选地,在步骤c)中在纵向(MD)及横向(TD)上的拉伸是顺序地进行。

[0315] 拉伸步骤c)可通过任何在本领域中已知的手段进行。用于执行拉伸步骤c)的这种方法和装置在本领域中是已知的,例如已知的LISIM或MESIM方法(机械同时拉伸)。LISIM步骤详细叙述于EP 1112167和EP 0785858中,其以引用方式并入本文。MESIM方法描述于US 2006/0115548中,其同样以引用方式并入本文。例如,同时双轴拉伸过程可通过间歇类型的双轴拉伸机器如Model Maxi Grip 750S(来自Dr.Collin GmbH,德国)或Brückner Karo IV

(来自Brückner Maschinenbau GmbH&Co.KG,德国)执行。这种拉伸过程使得膜由于分子取向而呈各向异性。

[0316] 如果需要的话,在纵向(MD)上第一次拉伸可以与在横向(TD)上拉伸同时进行(同时拉伸)。然后冷却并卷绕膜。

[0317] 在拉伸步骤期间,聚丙烯可从该至少一种天然碳酸钙的表面剥离,由此在单层或多层双轴取向聚丙烯膜中形成空隙。

[0318] 拉伸可通过一个步骤或通过多个步骤进行。根据一种实施方案,方法步骤c)进行1-10次。

[0319] 拉伸倍率决定高拉伸下的膜断裂以及所获得的膜的透气性与水蒸汽透过率,并且希望避免如此过高的拉伸倍率以及过低的拉伸倍率。根据一种实施方案,在方法步骤c)中,在步骤b)中获得的膜将在每个方向上被拉伸至3-12倍、更优选为4-11倍、最优选为4-5倍的拉伸倍率。

[0320] 优选地,进行拉伸步骤c)在于以如下方式拉伸在步骤b)中获得的膜:

[0321] a)以3-10、优选为4-8的拉伸比在纵向(MD)上;和/或

[0322] b)以4-12、优选为4-11的拉伸比在横向(TD)上。

[0323] 根据一种实施方案,方法步骤c)是在120-180℃、更优选在130-160℃的拉伸温度范围下进行。

[0324] 在该双轴取向聚丙烯膜为多层双轴取向聚丙烯膜的情况下,该膜可以通过共挤出或通过拉伸步骤c)之前或之后层压数层(挤出层压)来制备。优选地,该多层双轴取向聚丙烯膜是通过在拉伸步骤c)之后层压数层来制备。在一种实施方案中,在该多层双轴取向聚丙烯膜的数层之间引入阻隔层。例如,该多层双轴取向聚丙烯膜包含位于两相邻的层之间的铝层、 Al_2O_3 层、 SiO_x 层、乙烯乙烯醇层、聚(乙烯醇)层、或聚偏二氯乙烯层及其混合物。因而,该双轴取向聚丙烯膜可通过在层压步骤添加阻隔层来制备。

[0325] 本申请的发明人发现,根据本申请的单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含该至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层具有低密度,尤其是密度低于使用具有 $<3.2\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} 的碳酸钙作为空化剂的双轴拉伸膜或层典型地达到的密度。此外,该双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含该至少一种聚丙烯及至少一种天然碳酸钙的层具有不透明外观,尤其是密度低于使用具有 $<3.2\mu\text{m}$ 的重量中值粒子尺寸 d_{50} 的碳酸钙作为空化剂的双轴拉伸膜或层典型地达到的密度。此外,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜、尤其是包含该至少一种聚丙烯和至少一种天然碳酸钙的层提供良好的机械性能如拉伸强度、断裂伸长率、或弹性模数及其他光学性能。

[0326] 根据本申请的单层或多层双轴取向聚丙烯膜可用在许多不同的应用中。根据一种实施方案,该单层或多层双轴取向聚丙烯膜用于花外包装、烟外包装、CD外包装、可收缩膜,离型膜,扭结膜,无光膜,非电容膜,食品包装,柔性包装,糖块包装纸,卫生制品,标签,纺织品,文具用品,相册,信封,窗户,目录,手册,包装袋,地图,盒式录音带/录像带,工业胶带,优选压敏胶带,封箱胶带,屏蔽胶带,层压金属化小册子目录,印刷层压材料,纸箱,化妆盒,餐厅菜单,电气制品,优选电缆绝缘材料和电容器。

[0327] 根据本申请进一步的方面,提供一种包含根据本申请的单层或多层双轴取向聚丙烯膜的制品,其中该制品选自花外包装、烟外包装、CD外包装、可收缩膜,离型膜,扭结膜,无

光膜,非电容膜,食品包装,柔性包装,糖块包装纸,卫生制品,标签,纺织品,文具用品,相册,信封,窗户,目录,手册,包装袋,地图,盒式录音带/录像带,工业胶带,优选压敏胶带,封箱胶带,屏蔽胶带,层压金属化小册子目录,印刷层压材料,纸箱,化妆盒,餐厅菜单,电气制品,优选电缆绝缘材料和电容器。

具体实施方式

[0328] 基于旨在示例本发明的某些实施方案且并非限制性的以下实施例将可以更好地理解本发明的范围与益处。

[0329] 实施例

[0330] 1测定方法以及材料

[0331] 以下描述了实施例中实施的测量方法与材料。

[0332] MFR

[0333] 根据ISO 1133 (230°C, 2.16kg负载) 测量熔体流动速率MFR。

[0334] MVR

[0335] 根据ISO 1133 (250°C/2.16kg) 测量熔体体积速率MVR。

[0336] 结晶温度 T_c

[0337] 在Mettler-Toledo“Polymer DSC Instrument (Mettler-Toledo (Schweiz) GmbH, 瑞士)”上通过差示扫描量热法(DSC) 测量结晶温度。在10°C/min的冷却和30°C-225°C之间的加热扫描期间获得结晶曲线。结晶温度获取为吸热峰和放热峰。

[0338] 粒子尺寸

[0339] 包含研磨碳酸钙的未经处理的填料材料的粒子分布使用来自美国Micromeritics公司的Sedigraph 5120来测量。方法和仪器是本领域技术人员已知的且常见地用于确定填料与颜料的颗粒尺寸。在包含0.1%重量 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的水溶液中进行测量。使用高速搅拌器及超声分散样品。

[0340] 比表面积(BET)

[0341] 在本文件通篇中,使用本领域技术人员所公知的BET方法(使用氮气作为吸附气体) 确定填料材料的比表面积(以 m^2/g 为单位) (ISO 9277:2010)。

[0342] 灰分含量

[0343] 以(%重量)为单位的母料及膜的灰分含量是通过在焚烧坩埚内样品的焚烧而确定,该焚烧坩埚被置于在570°C下的焚烧炉内持续2小时。灰分含量测量为剩余无机残留物的总量。

[0344] 膜厚

[0345] 膜厚使用数字测量滑片Mitutoyo IP 66 (Mitutoyo Europe GmbH, Neuss, 德国) 确定。测量值以 μm 表示。

[0346] 膜或层的密度

[0347] 密度由测试片确定,由此切割并在分析天平上称重精确面积的膜(100mm×100mm)。通过获取定位在整个膜表面上的九次厚度测量结果来确定平均膜厚度。计算密度并以(g/cm^3)表示。也可以从这些值计算以 m^2/kg 为单位的平均收率和以 g/m^2 为单位的单位重量。

[0348] 白度Ry

[0349] 使用Datacolor Elrepho光谱仪(Datacolor AG,瑞士)测量比色值,根据DIN 53163测量Ry,以及根据DIN 6174确定CIELAB色差L*、a*和b*。

[0350] 60° (20°, 85°) 光泽度

[0351] 在60°下测量光泽度,另外也可以在20°或85°下测量。所有测量结果根据ISO2813使用三角度光泽计(Byk-Gardner GmbH,德国)完成。

[0352] 不透明度

[0353] 不透明度的测量结果根据DIN 53146通过使用Byk-Gardner Spectro-Guide (Byk-Gardner GmbH,德国)测量在黑色和白色基板上的膜样品的白度来完成。不透明度是两种测量结果的对比率。单位为百分比%,且完全不透明的材料将具有100%的不透明度值。

[0354] 透射率

[0355] 透光率(透明度)是总透射光与入射光的量的比。根据ASTM D1003使用haze-guard plus测试设备(Byk Gardener,德国)测量透光率。

[0356] 拉伸强度

[0357] 根据ISO 527-3在Zwick/Roell Allround Z020设备(Zwick GmbH&Co.KG,德国)上测试所生产的膜样品的拉伸性能。在纵向(MD)和横向(TD)上所获取的样品上进行拉伸测试。针对每个配制剂测试至少五个样品并且计算平均值。记录拉伸模数[MPa]、拉伸强度[MPa]、以及断裂伸长率[%]。膜样品的样品尺寸为15mm×170mm且测试长度为5cm。

[0358] 最大断裂伸长率

[0359] 根据ISO 527-3进行断裂伸长率的确定。膜试样宽度为15mm且测试长度为5cm。

[0360] 拉伸E-模数(Tensile E-modulus) (弹性模数)

[0361] 根据ISO 527-3进行拉伸E-模数的确定。膜试样宽度为15mm且测试长度为5cm。E-模数对应于在0.02%和2%伸长率的点之间的拉伸测试曲线的倾角。

[0362] 水蒸汽透过率(WVTR)

[0363] 聚丙烯膜的WVTR值根据ASTM E398利用Lyssy L80-5000测量装置(PBI-Dansensor A/S,丹麦)测量。

[0364] 2材料

[0365] CC1(本发明):天然研磨碳酸钙,从瑞士Omya International AG可商购(d_{50} :5 μ m; d_{98} :20 μ m),经基于该天然研磨碳酸钙的总重量计为0.5%重量的硬脂酸(从Sigma-Aldrich, Croda可商购)表面处理。BET:2.1m²/g。

[0366] CC2(本发明):天然研磨碳酸钙,从瑞士Omya International AG可商购(d_{50} :5 μ m; d_{98} :30 μ m),未经表面处理。BET:2.1m²/g。

[0367] CC3(对比):天然研磨碳酸钙,从瑞士Omya International AG可商购(d_{50} :3 μ m; d_{98} :12.5 μ m),未经表面处理。BET:2m²/g。

[0368] CC4(对比):天然研磨碳酸钙,从瑞士Omya International AG可商购(d_{50} :1.4 μ m; d_{98} :5 μ m;<1 μ m的粒子的含量=28%),经基于该天然研磨碳酸钙的总重量计为0.7%重量的硬脂酸(从Sigma-Aldrich,Croda可商购)表面处理。BET:5.1m²/g。

[0369] P1(对比):聚对苯二甲酸乙二酯(PET),Valox 334,从荷兰Sabic可商购,105cm³/10min的MVR(250°C/2.16kg)(ISO 1133;根据技术数据表)。

[0370] P2 (对比): 聚对苯二甲酸乙二酯 (PET), Valox 3104, 从荷兰Sabic可商购, $40\text{cm}^3/10\text{min}$ 的MVR ($250^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$) (ISO 1133; 根据技术数据表)。

[0371] P3 (对比): 聚对苯二甲酸乙二酯 (PET), Valox 195, 从荷兰Sabic可商购, 82000mPas 的熔体粘度 (根据Sabic方法确定) (根据技术数据表)。

[0372] P01 (聚合物基质): 聚丙烯均聚物, Dow PP H-358-02, $2.1\text{g}/10\text{min}$ 的MFR (230°C , 2.16kg), $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度 (根据技术数据表), 从瑞士Dow Europe可商购。

[0373] 3实施例

[0374] 实施例1-母料的制备

[0375] 在实验室规模的Buss捏合机 (来自瑞士Buss AG的Buss PR46) 上连续地制备含有碳酸钙填料CC1-CC4和聚合物P1-P3以及P01的聚丙烯母料。所制备的母料的组成以及填料含量汇总于下表1中。通过灰分含量确定精确的填料含量。

[0376] 表1: 所制备的母料的组成以及填料含量

[0377]	母料	填料或 PBT	填料含量 [%重量] ^{a)}	灰分含量 [%重量]
	MB1 (本发明)	CC1	70	68.4
	MB2 (本发明)	CC2	70	69.7
	MB3 (对比)	CC3	70	69.8
	MB4 (对比)	CC4	70	68.7
	MB5 (对比)	P1	70	-
	MB6 (对比)	P2	70	-
	MB7 (对比)	P3	70	-

[0378] ^{a)} 指填料或PBT与P01的总量, 这代表30%重量的P01。

[0379] 实施例2-聚丙烯铸膜的制备

[0380] 利用带有直径为30mm宽的T形模具和具有温度控制冷却辊的卷绕系统的双螺杆挤出机在Collin实验室膜管线 (Dr. Collin GmbH, 德国) 上制备铸膜。将冷却辊保持与T形模具20mm, 以生产具有约为 $1500\mu\text{m}$ 的厚度的聚丙烯片。挤出机和模具温度贯穿整个实验是一致的。模具温度设定在 250°C ; 管线速度为 $0.8\text{m}/\text{min}$ 。将母料或聚合物与纯聚合物P01混合以获得具有表2中所提供的浓度的铸膜。

[0381] 表2: 所制备的铸膜的组成和性能

[0382]

膜样品	母料或聚合物	填料含量 [%重量]	灰分含量 [%重量]
1 (对比)	无	0	0
2 (本发明)	MB1	15	15.3
3 (本发明)	MB1	20	19.5
4 (本发明)	MB2	15	14.0
5 (本发明)	MB2	20	19.0
6 (对比)	MB3	15	14.2
7 (对比)	MB3	20	19.0
8 (对比)	MB4	15	14.7
9 (对比)	MB4	20	18.2
10 (对比)	MB5	6	-
11 (对比)	MB5	8	-
12 (对比)	MB6	6	-
13 (对比)	MB6	8	-
14 (对比)	MB7	6	-
15 (对比)	MB7	8	-

[0383] 表2中所示的所有膜均为具有视觉上良好外观、以良好质量生产的铸膜。

[0384] 实施例3-双轴取向聚丙烯膜的制备

[0385] 使用双轴实验室拉伸机 (Model Maxi Grip 750S Bi-axial Laboratory Stretching Frame, 来自德国Dr.Collin GmbH) 拉伸铸膜。尺寸为135mm×135mm且膜厚为约1500μm (表2中所提供的精确值) 的铸膜用9×9夹子夹持并通过红外线系统加热至135℃ (在铸膜表面测量)。拉制之前的预热时间在145℃下固定90秒, 然后利用导致速度为250mm/s x 250mm/s的6 000mm/s² x 6 000mm/s²的加速度通过同时双轴拉伸将膜拉伸至最终拉伸比。在拉伸至最终尺寸之后, 通过风扇将膜立即空气冷却至室温, 并且然后从拉伸机中取出。拉制膜至目标拉制比4.6×4.6 (360%×360%)。对于所有样品拉伸比和温度保持不变。

[0386] 所获得的取向膜的物理、光学与阻隔性能概述于表3中。

[0387] 表3中所示的结果证实了本发明的取向聚丙烯膜具有良好的质量、降低的密度以及高不透明度。本发明的膜还具有高白度、良好的阻隔性能及良好的机械性能。

[0388] 通过比较表3中所示的结果, 可看出当使用根据权利要求1的粗碳酸钙时, 令人惊讶地获得较低的膜密度 (参见实施例2至5, $d_{50}=5.0\mu\text{m}$), 然而使用较细的碳酸钙则导致较高的膜密度 (参见对比例6和7, $d_{50}=3.0\mu\text{m}$)。本发明实施例2至5显示了在0.58和0.70g/cm³之

间的膜密度,并且不仅优于使用较细碳酸钙的对比例,而且还优于使用有机空化剂的对比例。

[0389] 此外,从表3可以总结出,在考虑到针对所有膜的通常偏差下,膜厚及WVTR大致相同且在BOPP膜的通常范围内。当使用经表面处理碳酸钙时,还引人注目的是不透明度的显著改善(参见实施例2和3)。

[0390] 表3:所制备的双轴取向聚丙烯膜的物理、光学与阻隔性能

[0391]

样品	膜厚[μm]	密度 [g/cm ³]	不透明度 [%]	60°光泽度 第一侧 [GU] [#]	60°光泽度 第二侧 [GU] [#]	亮度 Ry [%]	CIE Lab L* [-]	WVTR [g/(m ² ·天)]
1 (对比)	36	0.89	13	81	100	2	90	15
2 (本发明)	45	0.61	71	40	42	53	91	20
3 (本发明)	39	0.58	72	26	49	57	92	28
4 (本发明)	30	0.70	43	30	49	32	91	32
5 (本发明)	32	0.61	46	22	50	35	92	39
6 (对比)	44	0.78	45	24	29	34	92	25
7 (对比)	31	0.73	54	23	33	42	92	27
8 (对比)	30	0.91	30	30	32	22	92	19
9 (对比)	33	0.86	62	25	28	48	92	18
10 (对比)	38	0.96	22	43	43	15	92	16
11 (对比)	24	0.89	16	24	31	17	92	25
12 (对比)	36	0.96	17	50	54	11	92	39
13 (对比)	36	0.96	16	21	23	13	92	39
14 (对比)	18	0.86	15	16	23	10	92	35
15 (对比)	17	0.83	15	10	17	11	93	41

[0392] [#]:光泽度单位。