



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201803931 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：106122391

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 04 日

(51)Int. Cl.：

C08L23/12 (2006.01)

C08K3/26 (2006.01)

C08K9/04 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

C08J9/00 (2006.01)

B29C55/12 (2006.01)

B29K23/00 (2006.01)

B29K105/04 (2006.01)

B29L7/00 (2006.01)

(30)優先權：2016/07/21

歐洲專利局

16 180 663.3

(71)申請人：歐米亞國際公司 (瑞士) OMYA INTERNATIONAL AG (CH)

瑞士

(72)發明人：布魯那 馬汀 BRUNNER, MARTIN (CH)；海西傑 克里斯多福 HIRSIGER,

CHRISTOPH (CH)；布蘭切特 皮爾 BLANCHARD, PIERRE (FR)；羅克斯 克里

斯多福 瑞內 皮爾 ROUX, CHRISTOPHE RENE PIERRE (FR)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 85 頁

(54)名稱

用作雙軸延伸聚丙烯膜空化劑之碳酸鈣

CALCIUM CARBONATE AS CAVITATION AGENT FOR BIAXIALLY ORIENTED
POLYPROPYLENE FILMS

(57)摘要

本發明關於具有 $\leq 0.72\text{g/cm}^3$ 的密度之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜、生產單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之方法、至少一種天然碳酸鈣於單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜中作為空化劑之用途、包含單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之物件及其用途。

The present invention relates to a mono or multi-layer biaxially oriented polypropylene film having a density of $\leq 0.72\text{ g/cm}^3$, a process for producing the mono or multi-layer biaxially oriented polypropylene film, the use of at least one natural calcium carbonate as cavitation agent in the mono or multi-layer biaxially oriented polypropylene film, an article comprising the mono or multi-layer biaxially oriented polypropylene film as well as the uses.

發明摘要

※ 申請案號：106122391

※ 申請日：106/07/04

※IPC 分類：

G08L 23/12 (2006.01)

G08K 3/26 (2006.01)

G08K 9/04 (2006.01)

G08J 5/18 (2006.01)

G08J 9/00 (2006.01)

B29C 55/12 (2006.01)

B29K 23/00 (2006.01)

B29K 105/04 (2006.01)

B29L 7/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用作雙軸延伸聚丙烯膜空化劑之碳酸鈣

CALCIUM CARBONATE AS CAVITATION AGENT FOR BIAXIALLY
ORIENTED POLYPROPYLENE FILMS

【中文】

本發明關於具有 $\leq 0.72 \text{ g/cm}^3$ 的密度之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜、生產單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之方法、至少一種天然碳酸鈣於單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜中作為空化劑之用途、包含單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之物件及其用途。

【英文】

The present invention relates to a mono or multi-layer biaxially oriented polypropylene film having a density of $\leq 0.72 \text{ g/cm}^3$, a process for producing the mono or multi-layer biaxially oriented polypropylene film, the use of at least one natural calcium carbonate as cavitation agent in the mono or multi-layer biaxially oriented polypropylene film, an article comprising the mono or multi-layer biaxially oriented polypropylene film as well as the uses.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用作雙軸延伸聚丙烯膜空化劑之碳酸鈣

CALCIUM CARBONATE AS CAVITATION AGENT FOR BIAXIALLY
ORIENTED POLYPROPYLENE FILMS

【0001】 本發明關於具有 $\leq 0.72 \text{ g/cm}^3$ 的密度之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜、生產單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之方法、至少一種天然碳酸鈣於單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜中作為空化劑之用途、包含單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之物件及其用途。

【0002】 雙軸延伸聚丙烯(BOPP)膜，亦稱為延伸聚丙烯膜，用於廣泛技術應用，諸如包裝產品，諸如食物包裝、包裝袋、可撓性包裝和糖果包裝紙、包裝紙、諸如收縮膜之膜、離形膜、扭結膜、霧面膜和非電容膜、標籤、紡織品、文具用品、相冊、信封、窗戶、目錄、手冊、地圖、卡式錄音帶/錄影帶、工業膠帶(諸如壓敏膠帶、封箱膠帶及遮罩膠帶等)、層壓金屬化小冊子目錄、印刷層壓片、紙箱、化妝盒、餐廳菜單及電器物件(諸如電纜絕緣和電容器)。

【0003】 已知低密度物件可以藉由空化劑(cavitating agent)的添加來生產。舉例而言，藉由將約5至約50 wt%的小有機或無機試劑或「夾雜物」(本領域中稱為「孔洞劑(voiding agent)」或「空化劑(cavitation agent)」)併入基質聚合物中得到孔洞，並於至少一個方向拉伸來延伸聚合

物。在拉伸期間，小空穴或微孔在孔洞劑周圍形成。將孔洞引入聚合物膜時，所形成的孔洞膜不僅具有比非孔洞膜（non-voided film）更低的密度，而且變得不透明並且發展為紙狀表面。這樣的表面還具有增加可印性的優點；也就是說，與非孔洞膜相比，該表面能夠以相當大的容量接受許多油墨。在任一情況下，在物件中產生小的空穴/孔導致密度的降低、不透明度和絕緣特性的提高，以及由於藉由孔洞的光散射、而不需要單獨的 UV 吸收劑之固有 UV 阻擋。微孔洞物件具有更低的整體膜成本和更容易的分離/可再利用性等附加益處，特別是當這些物件用於包裝應用中，舉例而言，諸如標籤（參見如 US 7297755 B2）。

【0004】 原則上，孔洞的形成是基於在縱向拉伸期間，在聚合物和孔洞劑間界面的微裂紋的產生。在隨後的橫向拉伸過程中，這些細長的縱向裂紋被拉開而形成空氣填充的、封閉的空心空間。因此，似乎合理的是，在同時延伸期間產生孔洞比在順序延伸期間難度大得多。實際上，在實作中明顯的是，在同時延伸期間，常見與聚丙烯不相容的顆粒（諸如 CaCO_3 或 PBT）根本不產生孔洞，或者僅在選擇性顆粒形狀或顆粒尺寸下產生孔洞（參見如 WO03/033574）。因此，為此方法而開發了藉由發泡劑產生孔洞的替代技術。

【0005】 在本領域中，已經進行了數次嘗試，藉由添加有機或無機填料材料，特別是含碳酸鈣填料材料，來改善聚丙烯膜的機械和光學性質。

【0006】 舉例而言，US 2013/0086874 A1 關於不透明的、空化的延伸聚丙烯膜，其包含：至少一個芯層，其具有包含聚丙烯的第一側和第二

側，以及各基於該芯層材料之重量計，2 wt%至 30 wt%的碳酸鈣與 0.5 wt%至 20 wt%的增白劑；及附著在該芯層的各第一側和第二側上之至少一個表層。WO 2011/068728 A1 關於多層不透明膜，其包括空化芯層、兩層表層和至少一層在該芯層和其中一層該表層中間的連接層。WO 03/033574 A1 關於在其至少一個層中包含顆粒的同時延伸聚烯烴膜，當鑄聚烯烴模在 MD 和 TD 兩者中同時拉伸，且其中該顆粒包含：(i) 具有至少 2 的平均長寬比 x/y 、和最長顆粒尺寸的平均尺寸大於約 3 μm 的顆粒；及/或 (ii) 具有平均長寬比為約 1、尺寸分佈窄、平均粒度為約 3 至約 10 μm ，且其基本上不含大於約 12 μm 的顆粒之顆粒時，與該層不相容之該顆粒造成其中的孔洞引發。孔洞劑較佳為諸如雲母之平薄層材料。

【0007】 WO 2010/039375 A1 關於包括至少具有聚丙烯、具有空化劑的聚丙烯及單延伸高密度聚乙烯中的至少一種之第一層之膜；該第一層具有在 0.2 至 0.96 g/cm^3 的範圍之密度與在約 0.5 至 80 μm 的範圍之厚度，其中該膜的衝擊強度等於或小於 0.236 $\text{cm}\times\text{kgf}/\mu\text{m}$ 。第一層或第三層的空化劑包含以下至少一者：聚對酞酸丁二酯、環烯烴共聚物、玻璃球、沉澱碳酸鈣、碳酸鎂鈣、白雲石、矽酸鹽、硫酸鋇、碳黑、板岩粉、珍珠白、矽石、水化氧化鋁、高嶺土、矽藻土、雲母及滑石，該空化劑具有約 0.5 至約 15 μm 之粒徑。

【0008】 US 5,876,857 A 關於共擠出的雙軸延伸膜，其包括包含聚丙烯或聚丙烯混合物之基層，以及至少一個包含烯烴聚合物的頂層。頂層包含無機及/或有機顆粒與三級脂族胺之組合。

【0009】 US 5,498 474 A 關於多層聚丙烯膜，其包含結構 KZD 中的

基層 K、間層 Z 和外層 D。基層包括丙烯聚合物或丙烯聚合物混合物與填料。間層包括丙烯聚合物或丙烯聚合物混合物與顏料。外層係可熱封且含有無機及/或有機顆粒與三級脂族胺之組合。US 5,326,625 關於可密封、不透明的雙軸延伸多層聚丙烯膜，其包含芯層和位於該芯層的一側或兩側上的中間層以及位於該中間層或該芯層的一側或兩側上的頂層，其中該芯層含有聚丙烯聚合物或聚丙烯混合物、和具有 1 至 2 μm 之平均粒徑的碳酸鈣。

【0010】 Martin Brunner 等人之空化和光澤，包裝膜 3-2013，第 6 至 8 頁關於雙軸延伸聚丙烯膜。尤其，據說為了得到 0.5 g/cm^3 的最低密度，碳酸鈣的最佳平均粒徑為約 2.5 至 3 微米。

【0011】 然而，持續需要提供比現有的膜更好性能的 BOPP 膜，且特別是提供結合低密度和高不透明度的 BOPP 膜。

【0012】 因此，提供結合低密度與高不透明度之 BOPP 膜仍然是熟諳此技藝者感興趣的。尤其，與習知的包含細碳酸鈣（亦即，具有重量中值粒徑 $d_{50} < 3.2 \mu\text{m}$ 的碳酸鈣）的 BOPP 膜相比，欲提供結合較低密度與較高不透明度的 BOPP 膜。此外，欲保持 BOPP 膜之機械性質和進一步的光學性質於高水平。

【0013】 因此，本發明的目的是提供一種具有低密度的雙軸延伸聚丙烯（BOPP）膜。還期望提供一種雙軸延伸聚丙烯膜或相應的層，其具有低於以下之密度：用碳酸鈣（具有 $3.2 \mu\text{m}$ 的重量中值粒徑 d_{50} ）作為空化劑的 BOPP 膜或相應的層典型地達成之密度。因此，期望提供一種具有密度

低於 0.72 g/cm^3 之雙軸延伸聚丙烯膜或層。此外，還期望提供一種具有不透明外觀之雙軸延伸聚丙烯膜或層。尤其，期望提供一種雙軸延伸聚丙烯膜或相應的層，其具有高於以下之不透明度：用碳酸鈣（具有 $< 3.2 \text{ } \mu\text{m}$ 的重量中值粒徑 d_{50} ）作為空化劑的 BOPP 膜或相應的層典型地達成之不透明度。還期望提供一種具有良好機械性質和進一步光學性質之雙軸延伸聚丙烯膜或層。

【0014】 本發明的另一個目的是提供一種用於雙軸延伸聚丙烯膜或層之無機空化劑。還期望提供一種用於雙軸延伸聚丙烯膜或層的無機空化劑，其在該聚丙烯膜/層應用中顯示出良好的分散性質和混練性質。還期望提供一種用於雙軸延伸聚丙烯膜或層的無機空化劑，其賦予該膜或層低密度和高不透明度。還期望提供一種用於雙軸延伸聚丙烯膜或層的無機空化劑，其賦予良好的機械性質，諸如抗張強度、斷裂伸長率或彈性模數。

【0015】 上述目的與其他目的藉由本文中獨立項定義的請求標的而解決。

【圖式簡單說明】

無

【0016】 根據本發明的一個態樣，提供一種具有 $\leq 0.72 \text{ g/cm}^3$ 的密度之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，其中該膜之至少一層包含基於該層之總重量計，量在 79.0 至 95.0 wt% 的範圍之至少一種聚丙烯，與量在 5.0 至 21.0 wt% 的範圍之至少一種天然碳酸鈣，其中該至少一種天然碳酸鈣具有 $3.2 \text{ } \mu\text{m}$ 至 $8.0 \text{ } \mu\text{m}$ 之重量中值粒徑 d_{50} 。

【0017】 根據進一步態樣，提供一種生產單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之方法，該方法包含以下步驟：

- a) 提供包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之組成物，及
- b) 從步驟 a) 之該組成物形成膜，及
- c) 以任何順序在縱向 (MD) 和橫向 (TD) 上拉伸在步驟 b) 中得到之該膜，其中在縱向 (MD) 和橫向 (TD) 上的拉伸是順序地或同時地進行，

其中該至少一種天然碳酸鈣具有 $3.2\ \mu\text{m}$ 至 $8.0\ \mu\text{m}$ 之重量中值粒徑 d_{50} 。

【0018】 根據本發明之又另一個態樣，提供一種至少一種天然碳酸鈣之用途，其在如本發明定義之具有 $\leq 0.72\ \text{g/cm}^3$ 的密度之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜中用作空化劑，其中該至少一種天然碳酸鈣具有 $3.2\ \mu\text{m}$ 至 $8.0\ \mu\text{m}$ 之重量中值粒徑 d_{50} 。

【0019】 根據本發明又另一個態樣，提供一種包含如本發明定義之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之物件，其中該物件係選自由以下組成之群：花外包裝、菸外包裝、CD 外包裝、可收縮膜、離形膜、扭結膜、霧面膜、非電容膜、食物包裝、可撓性包裝、糖果包裝紙、衛生物件、標籤、紡織品、文具用品、相冊、信封、窗戶、目錄、手冊、包裝袋、地圖、卡式錄音帶/錄影帶、工業膠帶（較佳為壓敏膠帶、封箱膠帶及遮罩膠帶）、層壓金屬化小冊子目錄、印刷層壓片、紙箱、化妝盒、餐廳菜單及電器物件（較佳為電纜絕緣和電容器）。

【0020】 根據本發明又另一個態樣，提供一種如本發明定義之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜於以下之用途：花外包裝、菸外包裝、CD 外

包裝、可收縮膜、離形膜、扭結膜、霧面膜、非電容膜、食物包裝、可撓性包裝、糖果包裝紙、衛生物件、標籤、紡織品、文具用品、相冊、信封、窗戶、目錄、手冊、包裝袋、地圖、卡式錄音帶/錄影帶、工業膠帶（較佳為壓敏膠帶、封箱膠帶及遮罩膠帶）、層壓金屬化小冊子目錄、印刷層壓片、紙箱、化妝盒、餐廳菜單及電器物件（較佳電纜絕緣和電容器）。

【0021】 本發明有利的具體實例定義於本文以及相對應的根據申請專利範圍附屬項中。

【0022】 根據本發明的一個具體實例，膜之包含至少一種聚丙烯和至少一種天然碳酸鈣之層包含 a) 基於該層之總重量計，量在 82.0 至 93.0 wt% 且較佳在 84.0 至 92.0 wt% 的範圍之該至少一種聚丙烯，及/或 b) 基於該層之總重量計，量在 7.0 至 18.0 wt% 且較佳為 8.0 至 16.0 wt% 的範圍之該至少一種天然碳酸鈣。

【0023】 根據另一個具體實例，至少一種聚丙烯選自以下之群：丙烯均聚物；丙烯隨機共聚物，較佳與乙烯；以及三元聚合物，較佳與乙烯和丁烯，至少一種聚丙烯最佳為丙烯均聚物。

【0024】 根據又另一個具體實例，至少一種聚丙烯具有 a) 根據 ISO 1133 (230°C, 2.16 kg) 決定之在 0.01 至 20 g/10 min 且最佳在 0.1 至 10 g/10 min 的範圍之熔體流動速率 (MFR)，及/或 b) 根據 ISO1183 決定之在 0.880 g/cm³ 至 0.920 g/cm³ 且最佳在 0.890 g/cm³ 至 0.910 g/cm³ 的範圍之密度。

【0025】 根據一個具體實例，至少一種天然碳酸鈣為研磨天然碳酸鈣，較佳為濕式或乾式研磨天然碳酸鈣，且最佳為乾式研磨天然碳酸鈣。

【0026】 根據另一個具體實例，至少一種天然碳酸鈣為大理石及/或石灰石及/或白堊。

【0027】 根據又另一個具體實例，至少一種天然碳酸鈣具有 a) 3.5 μm 至 8.0 μm 、更佳為 3.5 μm 至 7.2 μm 且最佳為 4.0 μm 至 6.8 μm 之重量中值粒徑 d_{50} ，及/或 b) $\leq 50.0 \mu\text{m}$ 、較佳 $\leq 40.0 \mu\text{m}$ 且最佳 $\leq 35.0 \mu\text{m}$ 之頂切粒徑 d_{98} ，及/或 c) 根據 ISO 9277、使用氮和 BET 方法測定之 0.5 至 150 m^2/g 、較佳為 0.5 至 50 m^2/g 、更佳為 0.5 至 35 m^2/g 且最佳為 0.5 至 15 m^2/g 之比表面積 (BET)。

【0028】 根據一個具體實例，至少一種天然碳酸鈣為經表面處理天然碳酸鈣，其包含該至少一種天然碳酸鈣表面上之處理層，其包含 i) 一或多種磷酸單酯與其鹽性反應產物、及/或一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物；及/或 ii) 至少一種飽和脂族直鏈或分支鏈羧酸及其鹽性反應產物；及/或 iii) 至少一種脂族醛及/或其鹽性反應產物；及/或 iv) 至少一種經單取代丁二酸酐及/或其鹽性反應產物，該經單取代丁二酸酐由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：在取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30 之直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團；及/或 v) 至少一種聚二烷基矽氧烷；及/或 vi) 根據 i.至 v.之材料之混合物。

【0029】 根據本發明另一個具體實例，至少一種天然碳酸鈣表面上之處理層包含至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸及其鹽性反應產物，至少一種飽和脂族直鏈或分支鏈羧酸較佳選自由以下組成之羧酸組成之群：戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕櫚酸、十七酸、硬脂酸、十九酸、二十酸、二十一

酸、二十二酸、二十三酸、二十四酸及其混合物；及/或至少一種經單取代丁二酸酐及/或其鹽性反應產物，該經單取代丁二酸酐由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：在取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30 之直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團，至少一種天然碳酸鈣表面上之處理層最佳包含硬脂酸及其鹽性反應產物。

【0030】 根據又另一個，經表面處理天然碳酸鈣包含基於，以至少一種天然碳酸鈣之總乾重計，量在 0.05 至 2.3 wt%、較佳在 0.1 至 2.0 wt%、更佳在 0.1 至 1.9 wt%且最佳在 0.15 至 1.8 wt%的範圍之處理層。

【0031】 根據一個具體實例，膜之包含至少一種聚丙烯和天然碳酸鈣之層進一步包含至少一種選自包含以下之群之添加劑：空化劑，特別是選自聚合空化劑，較佳為熱塑性聚合物，更佳以選自由以下組成之群之交聯劑交聯：聚酮、聚砜、含氟聚合物（較佳為聚四氟乙烯）、聚縮醛、離子聚合物、丙烯酸樹脂（較佳為聚甲基丙烯酸甲酯）、聚苯乙烯樹脂、聚胺甲酸酯、聚醯胺、聚碳酸酯、聚丙烯腈、聚對酞酸乙二酯、聚對酞酸丁二酯、及共聚樹脂及其混合物；及/或無機空化劑，較佳選自無機填料（與該至少一種天然碳酸鈣不同）、顏料、固體微球、空心微球、金屬及其混合物；抗氧化劑；去酸劑；加工助劑；抗靜電添加劑；擠出助劑；成核劑；光穩定劑；光學增亮劑；藍色染料；抗結塊劑；白色顏料及其混合物，其分散在該至少一種聚丙烯中。

【0032】 根據另一個具體實例，膜之包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層包含基於該層之總重量計，量在 0.1 至 30.0 wt%、較佳在 2.0 至 25.0 wt%、更佳在 4.0 至 22.0 wt%、甚至更佳在 5.0 至 20.0 wt%、

又更佳在 6.0 至 17 wt%且最佳在 8.0 至 15.0 wt%的範圍之至少一種添加劑。

【0033】 根據又另一個具體實例，膜，較佳為膜之包含至少一種聚丙烯和至少一種天然碳酸鈣之層，具有 a) $\leq 0.70 \text{ g/cm}^3$ 、較佳 $\leq 0.68 \text{ g/cm}^3$ 、更佳 $\leq 0.65 \text{ g/cm}^3$ 、甚至更佳在 0.40 至 0.65 g/cm^3 且最佳在 0.50 至 0.65 g/cm^3 的範圍（例如在 ≥ 0.4 和 $< 0.62 \text{ g/cm}^3$ 間的範圍）之密度，及/或 b) $\geq 40 \%$ 、較佳 $\geq 55 \%$ 、甚至更佳為 $\geq 60 \%$ 且最佳為 $\geq 65 \%$ 之不透明度。

【0034】 根據方法之一個具體實例，於步驟 a) 中提供的組成物為母料，其係得自於混合及/或捏合至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣以形成混合物，以及連續地造粒所得到的該混合物。

【0035】 根據方法之一個具體實例，於步驟 a) 中提供的組成物為母料，其包含基於該母料的總重量計，量為 > 30 和 85 wt%之間、較佳為 35 至 80 wt%且更佳為 40 至 75 wt%之至少一種天然碳酸鈣。

【0036】 根據方法之另一個具體實例，於步驟 a) 中提供的組成物為混練物 (compound)，其係得自於混合及/或捏合至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣以形成混合物，以及連續地造粒所得到的該混合物。

【0037】 根據方法之又另一個具體實例，方法步驟 a) 與 b) 同時進行，較佳將至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣直接添加至擠出機中以進行步驟 b)。

【0038】 根據方法之一個具體實例，步驟 a) 之包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣的組成物係藉由將該至少一種天然碳酸鈣，較佳在之前或之後，添加至該至少一種聚丙烯之聚合程序得到。

【0039】 至少一種聚丙烯、和至少一種碳酸鈣以及（若存在）其他視需要的添加劑，可藉由使用適合混合機（例如 Henschel 混合機、超級混合機、滾筒型混合機或類似者）進行混合。根據另一個具體實例，方法步驟 a）與 b）同時進行，較佳將至少一種聚丙烯和至少一種碳酸鈣直接添加至擠出機中以進行步驟 b）。根據方法之再又另一個具體實例，步驟 a）之包含至少一種聚丙烯和至少一種碳酸鈣的組成物係藉由將該至少一種碳酸鈣，較佳在之前或之後，添加到該至少一種聚丙烯之聚合程序得到。

【0040】 應理解，出於本發明的目的，以下用語具有下述意義：

【0041】 用語「雙軸延伸（biaxially oriented）」聚丙烯膜意指膜係雙軸延伸膜，亦即膜已經在縱向（MD）和橫向（TD）上經受拉伸程序，從而得到雙軸延伸聚合物。

【0042】 本發明含義中，「膜（film）」為具有相較於其長度與寬度為小的中值厚度的材料片或層。例如，用語「膜」可意指具有 3.2 至 500 μm 、較佳為 4 至 400 μm 、更佳為 5 至 300 μm 且最佳為 6 至 250 μm （例如 8 至 150 μm ）之中值厚度的材料片或層。膜是單層或多層膜的形式。

【0043】 「單層」膜指僅由一層組成之膜。「多層」膜指由二或多層組成之膜，諸如彼此相鄰的二至十層、較佳為三層。若多層膜為三層膜，該膜可具有 A-B-A 或 A-B-C 之膜結構。在多層膜中，芯層較佳為孔洞化的。

【0044】 用語「天然碳酸鈣（natural calcium carbonate）」在本發明主旨指天然存在形式之碳酸鈣，其自諸如石灰石或白堊之沉積岩或自變質大理石岩開採，且經諸如研磨、篩選及/或乾式或濕式細分（例如藉由旋風器

或分級器)之處理。本發明一個具體實例中，天然碳酸鈣係選自包含以下之群：大理石、白堊、石灰石及其混合物。

【0045】 用語「低密度 (low density)」在本發明意指單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜或相對應的層，其具有 $\leq 0.72 \text{ g/cm}^3$ 、較佳 $\leq 0.70 \text{ g/cm}^3$ 、更佳 $\leq 0.68 \text{ g/cm}^3$ 、又更佳 $\leq 0.65 \text{ g/cm}^3$ 、甚至更佳在 0.40 至 0.65 g/cm^3 且最佳在 0.50 至 0.65 g/cm^3 的範圍 (例如在 ≥ 0.4 和 $< 0.62 \text{ g/cm}^3$ 間的範圍) 之密度。

【0046】 出於本發明之目的，用語「高不透明度 (high opacity)」指單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜或相對應的層，其具有 $\geq 40 \%$ 、較佳 $\geq 55 \%$ 、甚至較佳 $\geq 60 \%$ 且最佳 $\geq 65 \%$ 之不透明度。

【0047】 用語「聚合物組成物 (polymer composition)」指包含至少一種添加劑 (例如至少一種填料) 以及至少一種聚丙烯材料的複合材料，其可用於聚合物產物的生產。

【0048】 用語「聚合物母料 (polymer masterbatch)」 (=或「母料」 (masterbatch)) 關於具有相對高填料含量的組成物、較佳為至少或等於 $30 \text{ wt}\%$ (基於該組成物總重量計)。「聚合物母料」可在加工期間添加至未填充或低填充聚丙烯，以達到較高填料含量。儘管如此，如先前定義的「聚合物組成物」 (=或「組成物」) [具有相對低填料含量、較佳為低於 $30 \text{ wt}\%$ (基於該組成物總重量計)，且通常亦被稱為「聚合物混練物」 (=或「混練物」)] 亦可直接用於聚合物產物的生產。據上所述，本發明所用之用語「聚合物組成物」 (=組成物) 包含「聚合物母料」以及「聚合物混練物」二者。

【0049】 本發明含義中，用語碳酸鈣的「比表面積 (specific surface

area)」(m²/g)係使用熟諳此技藝人士所習知之以氮氣為吸附氣體的 BET 方法 (ISO 9277:2010) 加以決定。碳酸鈣的總面積 (m²) 係接著得自於將比表面積乘上處理前之碳酸鈣質量 (g)。

【0050】 在整個本發明文件中，碳酸鈣之「粒徑」由其粒徑分佈描述。 d_x 值表示直徑中相對於其有 x wt% 之粒子具有小於 d_x 之直徑者。此意謂 d_{20} 值為粒徑中所有粒子之 20 wt% 小於該粒徑者，且 d_{98} 值為粒徑中所有粒子之 98 wt% 小於該粒徑者。此 d_{98} 值亦被命名為「頂切」。因此 d_{50} 值為重量中值粒徑，亦即，所有顆粒之 50 wt% 小於該顆粒尺寸，而剩餘的 50 wt% 小於該顆粒尺寸。除非另外指明，否則出於本發明之目的，粒徑表示為重量中值粒徑 d_{50} 。為決定重量中值粒徑 d_{50} 值或頂切粒徑 d_{98} 值，可使用美國 Micromeritics 公司 () 之 Sedigraph 5100 或 5120 裝置。方法與儀器係為熟諳此技藝人士所習知，且常被用於決定填料與顏料的粒度。測定係在 0.1 wt% Na₄P₂O₇ 水溶液中進行。樣本藉使用高速攪拌器與超音波加以分散。

【0051】 基於本發明的目的，液體組成物的「固體含量」為在所有溶劑或水蒸發後，殘留的材料量測定。

【0052】 本發明含義中，「懸浮物」或「漿料」包含不可溶固體及水，以及視需要進一步的添加劑，且通常含有大量固體，且因此更黏並可能比由其形成的液體具有更高密度。

【0053】 本發明主旨中，「處理層」指層，較佳為至少一種天然碳酸鈣表面上的單層表面處理劑。「處理層」包含作為表面處理劑，亦即 i. 一或多種磷酸單酯與其鹽性反應產物、及/或一或多種磷酸二酯與其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物；及/或 ii. 至少一種飽和脂族直鏈或分支鏈羧酸與其鹽性

反應產物；及/或 iii.至少一種脂族醛及/或其鹽性反應產物；及/或 iv.至少一種經單取代丁二酸酐及/或其鹽性反應產物，該經單取代丁二酸酐由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：在取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30 之直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團；及/或 v.至少一種聚二烷基矽氧烷；及/或 vi.根據 i.至 v.之材料之混合物。

【0054】 本發明敘述及申請專利範圍所用之用語「包含 (comprising)」，並不排除其他主要或次要功能重要性的非特定元件。出於本發明之目的，用語「由…組成 (consisting of)」被視為用語「包含」的較佳具體實例。如果在後文中，一個群被定義為包含至少某數目的具體實例，此亦應理解為揭示較佳僅由此等具體實例組成的一個群。

【0055】 每當使用用語「包括 (including)」或「具有 (having)」時，這些用語必須相當於先前定義的「包含 ()」。

【0056】 除非另外具體規定，否則當使用不定冠詞或定冠詞（例如「一 (a/an)」）來指一個單數名詞時，此包括該名詞之複數。

【0057】 如「可得到 (obtainable)」或「可定義 (definable)」及「得到 (obtained)」或「定義 (defined)」之用語可互換使用。此意謂著除非上下文另外明確規定，否則用語「得到」不意欲指示例如：具體實例必須藉由例如用語「得到」之前的步驟順序獲得，即使用語「得到」或「定義」始終以較佳具體實例來包括此有限理解。

【0058】 本發明的單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜具有 $\leq 0.72 \text{ g/cm}^3$ 之密度。膜包含至少一層，其包含基於該層之總重量計，量在 79.0 至 95.0 wt%的範圍之至少一種聚丙烯，與量在 5.0 至 21.0 wt%的範圍之至少一種天

然碳酸鈣。至少一種天然碳酸鈣具有 3.2 μm 至 8.0 μm 之重量中值粒徑 d_{50} 。

【0059】 以下本發明詳細內容以及較佳具體實例會更詳細敘述產物。應理解的是，此等技術詳細內容以及具體實例亦適用於生產單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜的本發明方法，以及單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜與至少一種天然碳酸鈣之本發明用途。

聚丙烯

【0060】 本發明的單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜包含至少一層，其包含至少一種聚丙烯。可理解的是，只要聚合物適合用於製備單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，至少一種聚丙烯就不受限於特定材料。熟諳此技藝人士將根據單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之所需應用選擇聚丙烯。

【0061】 本發明一個要件為至少一種聚丙烯與至少一種天然碳酸鈣存在於同一層。因此，至少一種天然碳酸鈣分散於至少一種聚丙烯中。

【0062】 因此，多層雙軸延伸聚丙烯膜包含至少一層，其包含至少一種聚丙烯與至少一種天然碳酸鈣。若多層雙軸延伸聚丙烯膜包含二或多個包含聚丙烯與至少一種天然碳酸鈣之層，則可理解的是，該二或多個層可為相同或不同，例如可在至少一種聚丙烯與至少一種天然碳酸鈣的類型或量上不同。

【0063】 可理解的是，術語「至少一種 (at least one)」聚丙烯意指聚丙烯包含一或多種類型的聚丙烯，較佳由一或多種類型的聚丙烯組成。

【0064】 因此，應注意至少一種聚丙烯可為一種類型之聚丙烯。或者，至少一種聚丙烯可為兩或多種類型聚丙烯的混合物。舉例而言，至少

一種聚丙烯可為兩或三種類型聚丙烯（如兩種類型的聚丙烯）的混合物。

【0065】 在本發明的一個具體實例中，至少一種聚丙烯包含一種類型的聚丙烯，較佳由一種類型的聚丙烯組成。

【0066】 一般而言，術語「聚丙烯（polypropylene）」指丙烯均聚物、丙烯隨機共聚物及/或三元聚合物。

【0067】 術語「丙烯均聚物（propylene homopolymer）」關於實質上（亦即至少 99.0 wt%、更佳為至少 99.5 wt%）由丙烯單元組成之聚丙烯。可理解的是，丙烯均聚物可含量達 0.90 wt%、較佳達 0.50 wt%、更佳在 0.20 至 0.50 wt% 的範圍之乙烯單元。

【0068】 若聚丙烯為丙烯隨機共聚物，其包含可與丙烯共聚合之單體，亦即除丙烯以外的 α 烯烴，例如：諸如乙烯或 C_4 至 C_{10} α 烯烴之共聚單體。丙烯隨機共聚物較佳包含可與丙烯共聚合之單體，特別是由其組成，該可與丙烯共聚合之單體選自由乙烯、1-丁烯與 1-己烯組成之群。更佳地，丙烯隨機共聚物僅包含可衍生自乙烯和丙烯的單元。

【0069】 丙烯隨機共聚物中的共聚單體含量較佳低於 30.0 wt%、或更佳等於或低於 25.0 wt%。舉例而言，基於丙烯隨機共聚物的總重量計，共聚單體含量較佳為 1.0 至 30.0 wt%、更佳在高於 1.5 至 25.0 wt% 的範圍、且甚至更佳在 2.0 至 20.0 wt% 的範圍且最佳為 7.5 至 15.0 wt%。

【0070】 若聚丙烯為三元聚合物，其包含可與丙烯共聚合之兩種不同單體，亦即除丙烯以外的 α 烯烴，例如：諸如乙烯及/或 C_4 至 C_{10} α 烯烴之共聚單體。較佳地，三元聚合物包含可與丙烯共聚合之兩種單體，特別是由其組成，該可與丙烯共聚合之兩種單體選自由乙烯、1-丁烯、1-己

烯與 1-辛烯組成之群。更佳地，三元聚合物僅包含可衍生自乙烯、1-丁烯和丙烯的單元。

【0071】 可理解的是，至少一種聚丙烯較佳為丙烯均聚物。

【0072】 根據一個具體實例，至少一種聚丙烯，較佳聚丙烯均聚物，具有根據 ISO 1183 決定的在 0.880 g/cm^3 至 0.920 g/cm^3 與最佳在 0.890 g/cm^3 至 0.910 g/cm^3 的範圍之密度。

【0073】 另外或替代地，關於至少一種聚丙烯、較佳丙烯均聚物之根據 ISO 1133（ 230°C ， 2.16 kg ）決定的熔體流動速率（MFR），其較佳在 0.01 至 20 g/10 min 且最佳在 0.1 至 10 g/10 min 的範圍。

【0074】 在一個具體實例中，至少一種聚丙烯，較佳丙烯均聚物，具有根據 ISO 1183 決定的在 0.880 g/cm^3 至 0.920 g/cm^3 與最佳在 0.890 g/cm^3 至 0.910 g/cm^3 的範圍之密度，以及根據 ISO 1133（ 230°C ， 2.16 kg ）決定的在 0.01 至 20 g/10 min 且最佳在 0.1 至 10 g/10 min 的範圍之熔體流動速率（MFR）。

【0075】 或者，至少一種聚丙烯，較佳丙烯均聚物，具有根據 ISO 1183 決定的在 0.880 g/cm^3 至 0.920 g/cm^3 與最佳在 0.890 g/cm^3 至 0.910 g/cm^3 的範圍之密度，以及根據 ISO 1133（ 230°C ， 2.16 kg ）決定的在 0.01 至 20 g/10 min 且最佳在 0.1 至 10 g/10 min 的範圍之熔體流動速率（MFR）。

【0076】 本發明的一個要件為單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之包含至少一種聚丙烯與至少一種天然碳酸鈣之層包含基於該層之總重量計，量在 79.0 至 $95.0 \text{ wt\%}$ 的範圍之該至少一種聚丙烯。

【0077】 根據一個具體實例，膜之包含至少一種聚丙烯與至少一種

天然碳酸鈣之層包含基於該層之總重量計，量在 82.0 至 93.0 wt% 且較佳在 84.0 至 92.0 wt% 的範圍之至少一種聚丙烯。

【0078】 天然碳酸鈣

【0079】 本發明之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之至少一層亦包含至少一種天然碳酸鈣。

【0080】 至少一種天然碳酸鈣較佳為研磨天然碳酸鈣。更精確地，至少一種天然碳酸鈣，較佳為研磨天然碳酸鈣，為濕式或乾式研磨天然碳酸鈣。較佳地，至少一種天然碳酸鈣，較佳為研磨天然碳酸鈣，為乾式研磨天然碳酸鈣。

【0081】 一般而言，研磨步驟可以用任何習知研磨裝置、在例如使得粉碎主要由與第二物體之撞擊產生的條件下進行，亦即於以下一或多者中進行：球磨機、棒磨機、振動磨機、輥碎機、離心撞擊磨機、豎直砂磨機、磨粉機、針磨機、錘磨機、磨粉機、撕碎機、碎料機、刀切割機或熟諳此技藝者已知之其他此類設備。

【0082】 在至少一種天然碳酸鈣為濕式研磨天然碳酸鈣的情況下，濕式研磨步驟可在使得發生自體研磨及/或藉由水平球磨研磨之條件下、及/或熟諳此技藝者已知之其他此類方法來進行。因此得到的經處理研磨天然碳酸鈣可經習知方法洗滌以及脫水，例如藉絮凝、過濾或乾燥前強迫蒸發。乾燥的後續步驟可在單一步驟（諸如噴霧乾燥）實現，或以至少二步驟實現，例如藉對濕式研磨天然碳酸鈣施用第一加熱步驟以減少到一定程度的相關水分含量，其基於至少一種該濕式研磨天然碳酸鈣之總乾重量計不大於約 0.5 wt%。碳酸鈣的殘留總水分含量可藉 Karl Fischer Coulometric

滴定方法測定，在 195°C 烘箱吸附水分以及將其連續通至使用 100 ml/min 的乾燥 N₂ 達 10 min 之 KF Coulometer (Mettler Toledo Coulometric KF Titrator C30，合併 Mettler 烘箱 DO 0337)。殘留總水分含量可以校正曲線決定，以及亦可考量沒有樣品的 10 min 氣流盲測。殘留總水分含量可進一步藉對至少一種濕式研磨天然碳酸鈣施用第二加熱步驟而減少。如果該乾燥係藉一道以上乾燥步驟進行，第一步驟可在熱空氣流中加熱而實現，而第二及進一步乾燥步驟係較佳藉間接加熱而實現，其中相應容器內之氛圍包含表面處理劑。亦常見者為使至少一種濕式研磨天然碳酸鈣經受精選步驟（諸如浮選、漂白或磁性分離步驟）以除去雜質。

【0083】 在另一個較佳具體實例中，至少一種研磨天然碳酸鈣為在水平球磨機中經研磨的材料，以及接著藉使用習知噴霧乾燥方法乾燥。

【0084】 在本發明含義中，至少一種天然碳酸鈣較佳為研磨天然碳酸鈣，至少一種天然碳酸鈣更佳為乾式研磨天然碳酸鈣。

【0085】 天然碳酸鈣理解為自諸如石灰石或白堊之沉積岩或自變質大理石岩開採，且經諸如研磨、篩選及/或濕式細分（例如藉由旋風器或分級器）之處理加工的天然存在形式之碳酸鈣。在本發明一個具體實例中，至少一種天然碳酸鈣為大理石及/或石灰石及/或白堊。較佳地，至少一種天然碳酸鈣為大理石及/或石灰石。

【0086】 在一個較佳具體實例中，至少一種天然碳酸鈣為大理石、更佳為乾式研磨大理石。

【0087】 可理解的是，至少一種天然碳酸鈣的碳酸鈣的量，以該至少一種天然碳酸鈣之總乾重計，為至少 50 wt%、較佳為至少 80 wt% 且最佳

為至少 95 wt%。舉例而言，至少一種天然碳酸鈣的碳酸鈣的量，以該至少一種天然碳酸鈣之總乾重計，在 97 和 100 wt%之間、且更佳在 98.50 和 99.95 wt%之間。

【0088】 至少一種天然碳酸鈣較佳為顆粒材料形式且具有比習知用在單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜中者來的大的中值粒徑。令人驚訝地發現，大粒徑的碳酸鈣導致結合特別低的密度和高不透明度。此外，與較細的碳酸鈣相比，這樣的粗碳酸鈣是有優勢的，因為其生產所需的能量較少。因此，本發明的一個具體要求為至少一種天然碳酸鈣具有 3.2 μm 至 8.0 μm 之重量中值粒徑 d_{50} 。

【0089】 舉例而言，至少一種天然碳酸鈣具有 3.5 μm 至 8.0 μm 、更佳為 3.5 μm 至 7.2 μm ，且最佳為 4.0 μm 至 6.8 μm 之重量中值粒徑 d_{50} 。在一個具體實例中，至少一種天然碳酸鈣具有 3.5 μm 至 6.8 μm 、較佳 4.0 為 μm 至 6.8 μm 且最佳為 4.5 μm 至 6.8 μm 之重量中值粒徑 d_{50} 。

【0090】 較佳地，至少一種天然碳酸鈣具有 ≤ 50.0 μm 、較佳 ≤ 40.0 μm 且最佳 ≤ 35.0 μm 之頂切粒徑 (d_{98})。

【0091】 在一個具體實例中，至少一種天然碳酸鈣的重量中值粒徑 d_{50} 與頂切粒徑 (d_{98}) 滿足特定比例。舉例而言，至少一種天然碳酸鈣具有 0.1 至 0.27、較佳為 0.12 至 0.27，且最佳為 0.14 至 0.27 之重量中值粒徑 d_{50} 數值與頂切粒徑 (d_{98}) 之比例 $[d_{50}/d_{98}]$ 。

【0092】 在一個具體實例中，至少一種天然碳酸鈣具有

- i) 3.2 μm 至 8.0 μm 、較佳為 3.5 μm 至 8.0 μm 、更佳為 3.5 μm 至 7.2 μm 且最佳為 4.0 μm 至 6.8 μm 之重量中值粒徑 d_{50} ；以及

ii) $\leq 50.0 \mu\text{m}$ 、較佳 $\leq 40.0 \mu\text{m}$ 且最佳 $\leq 35.0 \mu\text{m}$ 之頂切粒徑 (d_{98})。

【0093】 舉例而言，至少一種天然碳酸鈣具有

i) $4.0 \mu\text{m}$ 至 $6.8 \mu\text{m}$ 的重量中值粒徑 d_{50} ，以及

ii) $\leq 35.0 \mu\text{m}$ 的頂切粒徑 d_{98} 。

【0094】 在一個具體實例中，至少一種天然碳酸鈣具有

i) $3.5 \mu\text{m}$ 至 $6.8 \mu\text{m}$ 、較佳 $4.0 \mu\text{m}$ 至 $6.8 \mu\text{m}$ 、且最佳 $4.5 \mu\text{m}$ 至 $6.8 \mu\text{m}$ 之重量中值粒徑 d_{50} ，以及

ii) $\leq 50.0 \mu\text{m}$ 、較佳 $\leq 40.0 \mu\text{m}$ 且最佳 $\leq 35.0 \mu\text{m}$ 之頂切粒徑 (d_{98})。

【0095】 舉例而言，至少一種天然碳酸鈣具有

i) $4.5 \mu\text{m}$ 至 $6.8 \mu\text{m}$ 的重量中值粒徑 d_{50} ，以及

ii) $\leq 35.0 \mu\text{m}$ 的頂切粒徑 d_{98} 。

【0096】 較佳地，至少一種天然碳酸鈣具有根據 ISO 9277、使用氮和 BET 方法測定之 0.5 至 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、較佳為 0.5 至 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更佳為 0.5 至 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 且最佳 0.5 至 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積。

【0097】 在本發明一個具體實例中，至少一種天然碳酸鈣較佳為具有 $3.2 \mu\text{m}$ 至 $8.0 \mu\text{m}$ 、較佳為 $3.5 \mu\text{m}$ 至 $8.0 \mu\text{m}$ 、更佳為 $3.5 \mu\text{m}$ 至 $7.2 \mu\text{m}$ ，且最佳為 $4.0 \mu\text{m}$ 至 $6.8 \mu\text{m}$ 之重量中值粒徑 d_{50} 之大理石。在這種情況下，大理石較佳具有根據 ISO 9277、使用氮和 BET 方法測定之 0.5 至 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、較佳為 0.5 至 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更佳為 0.5 至 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 、且最佳為 0.5 至 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積。另外或替代地，大理石較佳具有 $\leq 50.0 \mu\text{m}$ 、較佳 $\leq 40.0 \mu\text{m}$ 且最佳 $\leq 35.0 \mu\text{m}$ 之頂切粒徑 d_{98} 。

【0098】 在本發明一個替代的具體實例中，至少一種天然碳酸鈣較

佳為具有 3.5 μm 至 6.8 μm 、較佳為 4.0 μm 至 6.8 μm ，且最佳為 4.5 μm 至 6.8 μm 之重量中值粒徑 d_{50} 之大理石。在這種情況下，大理石較佳具有根據 ISO 9277、使用氮和 BET 方法測定之 0.5 至 150 m^2/g 、較佳 0.5 至 50 m^2/g 、更佳 0.5 至 35 m^2/g ，且最佳 0.5 至 15 m^2/g 之 BET 比表面積。另外或替代地，大理石較佳具有 $\leq 50.0 \mu\text{m}$ 、較佳 $\leq 40.0 \mu\text{m}$ 且最佳 $\leq 35.0 \mu\text{m}$ 之頂切粒徑 d_{98} 。

【0099】 根據本發明，至少一種天然碳酸鈣具有基於該至少一種天然碳酸鈣之總乾重量計 $\leq 1 \text{ wt\%}$ 的殘留水分含量。視至少一種天然碳酸鈣而定，至少一種天然碳酸鈣具有基於該至少一種天然碳酸鈣之總乾重量計，在 0.01 至 1 $\text{wt\%}$ 、較佳在 0.01 至 0.2 $\text{wt\%}$ 、更佳在 0.02 至 0.15 $\text{wt\%}$ 且最佳在 0.04 至 0.15 $\text{wt\%}$ 的殘留總水分含量。

【0100】 舉例而言，如果使用研磨且噴霧乾燥的大理石作為至少一種天然碳酸鈣，至少一種天然碳酸鈣的殘留總水分含量基於該至少一種天然碳酸鈣的總乾重量計，較佳為 0.01 至 0.1 $\text{wt\%}$ 、更佳為 0.02 至 0.08 $\text{wt\%}$ 且最佳為 0.04 至 0.07 $\text{wt\%}$ 。

【0101】 可理解的是，至少一種天然碳酸鈣可為經表面處理或未經處理之天然碳酸鈣。

【0102】 本發明人令人驚訝地發現，與未經處理的天然碳酸鈣相比，如果至少一種天然碳酸鈣為經表面處理天然碳酸鈣，則可以進一步降低 BOPP 膜的密度並且可以進一步提高膜的不透明度，較佳地，本發明之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜較佳包含經表面處理天然碳酸鈣。

【0103】 因此，根據一個具體實例，至少一種天然碳酸鈣為經表面

處理天然碳酸鈣。

【0104】 可理解的是，經表面處理天然碳酸鈣進一步包含至少一種天然碳酸鈣表面上的處理層。處理層包含

- i. 一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、及/或一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物；及/或
- ii. 至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸及其鹽性反應產物；及/或
- iii. 至少一種脂族醛及/或其鹽性反應產物；及/或
- iv. 至少一種經單取代丁二酸酐及/或其鹽性反應產物，該經單取代丁二酸酐由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：在取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30 之直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團；及/或
- v. 至少一種聚二烷基矽氧烷；及/或
- vi. 根據 i.至 v.之材料之混合物。

【0105】 根據本發明一個具體實例，經表面處理天然碳酸鈣包含在至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面上的處理層，其中該處理層包含一或多種磷酸單酯與其鹽性反應產物、及/或一或多種磷酸二酯與其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物。

【0106】 在本發明之含義中，用語「磷酸單酯（phosphoric acid mono-ester）」指用一個選自以下之醇分子單酯化之正磷酸（o-phosphoric acid）分子：醇取代基中具有碳原子總量為 C6 至 C30、較佳為 C8 至 C22、更佳為 C8 至 C20 且最佳為 C8 至 C18 的不飽和或飽和、分支鏈或直鏈，以及脂族或芳族醇。

【0107】 在本發明之含義中，用語「磷酸二酯（phosphoric acid di-

ester)」指用兩個選自以下之醇分子二酯化之正磷酸分子：醇取代基中具有碳原子總量為 C6 至 C30、較佳為 C8 至 C22、更佳為 C8 至 C20 且最佳為 C8 至 C18 的相同或不同、不飽和或飽和、分支鏈或直鏈，以及脂族或芳族醇。

【0108】 在本發明含義中，用語「一或多種磷酸單酯、及/或一或多種磷酸二酯之磷酸酯摻合物之鹽性反應產物 (salty reaction products of a phosphoric acid ester blend of one or more phosphoric acid mono-esters and/or one or more phosphoric acid di-esters)」指藉由使天然碳酸鈣與以下接觸得到的產物：一或多種磷酸單酯、和一或多種磷酸二酯及視情況的磷酸。鹽性反應產物形成於在天然碳酸鈣表面上所施用的一或多種磷酸單酯、和一或多種磷酸二酯、和視情況的磷酸以及反應性分子之間。

【0109】 磷酸烷基酯在工業中係熟知的，尤其作為界面活性劑、潤滑劑以及靜電防止劑 (Die Tenside; Kosswig und Stache, Carl Hanser Verlag München, 1993)。

【0110】 藉由不同的方法合成磷酸烷基酯、以及用磷酸烷基酯對礦物進行表面處理是熟諳此技藝者所熟知的，例如農藥調配物與應用系統：第 15 卷，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 及 WO 2008/023076 A1。

【0111】 可理解，「一或多種」磷酸單酯的表達意指磷酸酯摻合物中可存在一或多種類型之磷酸單酯。

【0112】 因此，應注意的是，一或多種磷酸單酯可為一種類型之磷

酸單酯。或者，一或多種磷酸單酯可為二或多種類型之磷酸單酯之混合物。舉例而言，一或多種磷酸單酯可為二或三種類型之磷酸單酯（如兩種類型之磷酸單酯）之混合物。

【0113】 在本發明之一個具體實例中，一或多種磷酸單酯由經一個選自以下之醇酯化的正磷酸分子組成：醇取代基中具有碳原子總量為 C6 至 C30 之不飽和或飽和、分支鏈或直鏈，以及脂族或芳族醇。舉例而言，一或多種磷酸單酯由經一個選自以下之醇酯化的正磷酸分子組成：醇取代基中具有碳原子總量為 C8 至 C22、更佳為 C8 至 C20 且最佳為 C8 至 C18 之不飽和或飽和、分支鏈或直鏈，以及脂族或芳族醇。

【0114】 在本發明一個具體實例中，一或多種磷酸單酯由經一個選自以下之醇酯化的正磷酸分子組成：醇取代基中具有碳原子總量為 C6 至 C30 之飽和、直鏈或分支鏈，以及脂族醇。舉例而言，一或多種磷酸單酯由經一個選自以下之醇酯化之正磷酸分子組成：醇取代基中具有碳原子總量為 C8 至 C22、更佳為 C8 至 C20 且最佳為 C8 至 C18 之飽和、直鏈或分支鏈，以及脂族醇。

【0115】 在本發明一個具體實例中，一或多種磷酸單酯由經一個選自以下之醇酯化之正磷酸分子組成：醇取代基中具有碳原子總量為 C6 至 C30、較佳為 C8 至 C22、更佳為 C8 至 C20、且最佳為 C8 至 C18 之飽和直鏈脂族醇。或者，一或多種磷酸單酯由經一個選自以下之醇酯化之正磷酸分子組成：醇取代基中具有碳原子總量為 C6 至 C30、較佳為 C8 至 C22、更佳為 C8 至 C20 且最佳為 C8 至 C18 之飽和分支鏈脂族醇。

【0116】 在本發明一個具體實例中，一或多種磷酸單酯選自包含以

下之群：己基磷酸單酯、庚基磷酸單酯、辛基磷酸單酯、2-乙基己基磷酸單酯、壬基磷酸單酯、癸基磷酸單酯、十一基磷酸單酯、十二基磷酸單酯、十四基磷酸單酯、十六基磷酸單酯、庚基壬基磷酸單酯、十八基磷酸單酯、2-辛基-1-癸基磷酸單酯、2-辛基-1-十二基磷酸單酯及其混合物。

【0117】 舉例而言，一或多種磷酸單酯選自包含以下之群：2-乙基己基磷酸單酯、十六基磷酸單酯、庚基壬基磷酸單酯、十八基磷酸單酯、2-辛基-1-癸基磷酸單酯、2-辛基-1-十二基磷酸單酯及其混合物。在本發明一個具體實例中，一或多種磷酸單酯為 2-辛基-1-十二基磷酸單酯。

【0118】 可理解，「一或多種」磷酸二酯的表達意指意指在經表面處理天然碳酸鈣及/或磷酸酯摻合物之處理層中可存在一或多種類型之磷酸二酯。

【0119】 因此，應注意，一或多種磷酸二酯可為一種類型之磷酸二酯。或者，一或多種磷酸二酯可為二或多種類型之磷酸二酯之混合物。舉例而言，一或多種磷酸二酯可為二或三種類型之磷酸二酯（如兩種類型之磷酸二酯）之混合物。

【0120】 在本發明一個具體實例中，一或多種磷酸二酯由經兩個選自以下之醇酯化之正磷酸分子組成：醇取代基中具有碳原子總量為 C6 至 C30 之不飽和或飽和、分支鏈或直鏈，以及脂族或芳族醇。舉例而言，一或多種磷酸二酯由經兩個選自以下之脂肪醇酯化之正磷酸分子組成：醇取代基中具有碳原子總量為 C8 至 C22、更佳為 C8 至 C20 且最佳為 C8 至 C18 的不飽和或飽和、分支鏈或直鏈，以及脂族或芳族醇。

【0121】 可理解的是，用於酯化磷酸之兩種醇可獨立地選自醇取代

基中具有碳原子總量為 C6 至 C30 之相同或不同、不飽和或飽和、分支鏈或直鏈，以及脂族或芳族醇。換言之，一或多種磷酸二酯可包含衍生自相同醇之兩個取代基，或磷酸二酯分子可包含衍生自不同醇之兩個取代基。

【0122】 在本發明一個具體實例中，一或多種磷酸二酯由經兩個選自以下之醇酯化之正磷酸分子組成：醇取代基中具有碳原子總量為 C6 至 C30 之相同或不同、飽和、且直鏈或分支鏈，以及脂族醇。舉例而言，一或多種磷酸二酯由經兩個選自以下之醇酯化之正磷酸分子組成：醇取代基中具有碳原子總量為 C8 至 C22、更佳為 C8 至 C20 且最佳為 C8 至 C18 之相同或不同、飽和、且直鏈或分支鏈，以及脂族醇。

【0123】 在本發明一個具體實例中，一或多種磷酸二酯由經兩個選自以下之醇酯化之正磷酸分子組成：醇取代基中具有碳原子總量為 C6 至 C30、較佳為 C8 至 C22、更佳為 C8 至 C20 且最佳為 C8 至 C18 之相同或不同的飽和直鏈脂族醇。或者，一或多種磷酸二酯由經兩個選自以下之醇酯化之正磷酸分子組成：醇取代基中具有碳原子總量為 C6 至 C30、較佳為 C8 至 C22、更佳為 C8 至 C20 且最佳為 C8 至 C18 之相同或不同的飽和分支鏈脂族醇。

【0124】 在本發明一個具體實例中，一或多種磷酸二酯選自包含以下之群：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、十一基磷酸二酯、十二基磷酸二酯、十四基磷酸二酯、十六基磷酸二酯、庚基壬基磷酸二酯、十八基磷酸二酯、2-辛基-1-癸基磷酸二酯、2-辛基-1-十二基磷酸二酯及其混合物。

【0125】 舉例而言，一或多種磷酸二酯選自包含以下之群：2-乙基

己基磷酸二酯、十六基磷酸二酯、庚基壬基磷酸二酯、十八基磷酸二酯、2-辛基-1-癸基磷酸二酯、2-辛基-1-十二基磷酸二酯及其混合物。在本發明一個具體實例中，一或多種磷酸二酯為 2-辛基-1-十二基磷酸二酯。

【0126】 在本發明一個具體實例中，一或多種磷酸單酯選自包含以下之群：2-乙基己基磷酸單酯、十六基磷酸單酯、庚基壬基磷酸單酯、十八烷磷酸單酯、2-辛基-1-癸基磷酸單酯、2-辛基-1-十二基磷酸單酯及其混合物，且一或多種磷酸二酯選自包含以下之群：2-乙基己基磷酸二酯、十六基磷酸二酯、庚基壬基磷酸二酯、十八基磷酸二酯、2-辛基-1-癸基磷酸二酯、2-辛基-1-十二基磷酸二酯及其混合物。

【0127】 舉例而言，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面包含一種磷酸單酯及其鹽性反應產物、與一種磷酸二酯及其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物。在此情況下，一種磷酸單酯選自包含以下之群：2-乙基己基磷酸單酯、十六基磷酸單酯、庚基壬基磷酸單酯、十八基磷酸單酯、2-辛基-1-癸基磷酸單酯及 2-辛基-1-十二基磷酸單酯；一種磷酸二酯選自包含以下之群：2-乙基己基磷酸二酯、十六基磷酸二酯、庚基壬基磷酸二酯、十八基磷酸二酯、2-辛基-1-癸基磷酸二酯及 2-辛基-1-十二基磷酸二酯。

【0128】 若至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面包含一種磷酸單酯及其鹽性反應產物、與一種磷酸二酯及其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物，則可理解的是，一種磷酸單酯與一種磷酸二酯之醇取代基較佳為相同的。舉例而言，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面包含 2-乙基己基磷酸單酯及其鹽性反應產物、與 2-乙基己基磷酸二酯及其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物。或者，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面包含 2-辛基-1-

癸基磷酸單酯及其鹽性反應產物、與 2-辛基-1-癸基磷酸二酯及其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物。或者，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面包含十六基磷酸單酯及其鹽性反應產物、與十六基磷酸二酯及其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物。或者，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面包含十八基磷酸單酯及其鹽性反應產物、與十八基磷酸二酯及其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物。或者，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面包含 2-辛基-1-十二基磷酸單酯及其鹽性反應產物、與 2-辛基-1-十二基磷酸二酯及其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物。

【0129】 在本發明一個具體實例中，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面包含二或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、與二或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物。在此情況下，二或多種磷酸單酯選自包含以下之群：2-乙基己基磷酸單酯、十六基磷酸單酯、庚基壬基磷酸單酯、十八基磷酸單酯、2-辛基-1-癸基磷酸單酯及 2-辛基-1-十二基磷酸單酯；二或多種磷酸二酯選自包含以下之群：2-乙基己基磷酸二酯、十六基磷酸二酯、庚基壬基磷酸二酯、十八基磷酸二酯、2-辛基-1-癸基磷酸二酯及 2-辛基-1-十二基磷酸二酯。

【0130】 在本發明一個具體實例中，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面包含兩種磷酸單酯及其鹽性反應產物、與兩種磷酸二酯及其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物。舉例而言，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面包含十六基磷酸單酯、十八基磷酸單酯、十六基磷酸二酯、十八基磷酸二酯及其鹽性反應產物及其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物。

【0131】 根據本發明之一個具體實例，至少一種天然碳酸鈣之至少

一部分表面上之磷酸酯摻合物包含特定莫耳比之一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、以及一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物。特別是，處理層及/或磷酸酯摻合物中的一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、與一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物之莫耳比可為 1:1 至 1:100。

【0132】 在本發明之含義中，措辭「一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、與一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物之莫耳比 () molar ratio of the one or more phosphoric acid mono-ester and salty reaction products thereof to the one or more phosphoric acid di-ester and salty reaction products thereof」指磷酸單酯分子的分子量總和、及其鹽性反應產物中的磷酸單酯分子的分子量總和，比上磷酸二酯分子的分子量總和、及其鹽性反應產物中的磷酸二酯分子的分子量總和。

【0133】 根據一個具體實例，在磷酸酯摻合物中，一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、與一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物之莫耳比為 1:1 至 1:100、較佳為 1:1.1 至 1:80、更佳為 1:1.1 至 1:60、甚至更佳為 1:1.1 至 1:40、又甚至更佳為 1:1.1 至 1:20 且最佳為 1:1.1 至 1:10。

【0134】 另外或替代地，以一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、與一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物之莫耳總和計，處理層之磷酸酯摻合物含量為 1 至 50 mol% 之一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物。舉例而言，以一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、與一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物之莫耳總和計，處理層之磷酸酯摻合物含量為 10 至 45 mol% 之一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物。

【0135】 根據本發明一個具體實例，

- I) 一或多種磷酸單酯由經一個選自以下之醇分子單酯化的正磷酸分子組成：在醇取代基中具有碳原子總量為 C6 至 C30、較佳為 C8 至 C22、更佳為 C8 至 C20 且最佳為 C8 至 C18 之不飽和或飽和、分支鏈或直鏈，以及脂族或芳族醇；及/或
- II) 一或多種磷酸二酯由經兩個選自以下之醇分子二酯化之正磷酸分子組成：在醇取代基中具有碳原子總量為 C6 至 C30、較佳為 C8 至 C22、更佳為 C8 至 C20 且最佳 C8 至 C18 之相同或不同、不飽和或飽和、分支鏈或直鏈，以及脂族或芳族脂肪醇。

【0136】 在本發明一個具體實例中，處理層之磷酸酯摻合物進一步包含一或多種磷酸三酯，及/或磷酸及其鹽性反應產物。

【0137】 在本發明之含義中，用語「磷酸三酯（phosphoric acid tri-ester）」指經三個選自以下之醇分子三酯化的正磷酸分子：在醇取代基中具有碳原子總量為 C6 至 C30、較佳為 C8 至 C22、更佳為 C8 至 C20 且最佳為 C8 至 C18 之相同或不同、不飽和或飽和、分支鏈或直鏈，以及脂族或芳族醇。

【0138】 可理解，「一或多種」磷酸三酯的表達意指在至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面上可存在一或多種類型之磷酸三酯。

【0139】 因此，應注意的是，一或多種磷酸三酯可為一種磷酸三酯。或者，一或多種磷酸三酯可為二或多種類型之磷酸三酯之混合物。舉例而言，一或多種磷酸三酯可為二或三種類型之磷酸三酯（如兩種類型之磷酸三酯）之混合物。

【0140】 在本發明一個具體實例中，一或多種磷酸三酯由經三種選自以下之醇酯化的正磷酸分子組成：醇取代基中具有碳原子總量為 C6 至 C30 之相同或不同、不飽和或飽和、分支鏈或直鏈，以及脂族或芳族醇。舉例而言，一或多種磷酸三酯由經三種選自以下之醇酯化之正磷酸分子組成：醇取代基中具有碳原子總量為 C8 至 C22、更佳為 C8 至 C20 且最佳為 C8 至 C18 之相同或不同、不飽和或飽和、分支鏈或直鏈，以及脂族或芳族脂肪醇。

【0141】 可理解的是，用於酯化磷酸之三種醇可獨立地選自醇取代基中具有碳原子總量為 C6 至 C30 之不飽和或飽和、分支鏈或直鏈、以及脂族或芳族醇。換言之，一或多種磷酸三酯分子可包含衍生自相同醇之三個取代基，或磷酸三酯分子可包含衍生自不同醇之三個取代基。

【0142】 在本發明一個具體實例中，一或多種磷酸三酯由經三種選自以下之醇酯化的正磷酸分子組成：醇取代基中具有碳原子總量為 C6 至 C30 之相同或不同、飽和、且直鏈或分支鏈，以及脂族醇。舉例而言，一或多種磷酸三酯由經三種選自以下之醇酯化之正磷酸分子組成：醇取代基中具有碳原子總量為 C8 至 C22、更佳為 C8 至 C20 且最佳為 C8 至 C18 之相同或不同、飽和、且直鏈或分支鏈，以及脂族醇。

【0143】 在本發明一個具體實例中，一或多種磷酸三酯由經三種選自以下之醇酯化之正磷酸分子組成：醇取代基中具有碳原子總量為 C6 至 C30、較佳為 C8 至 C22、更佳為 C8 至 C20 且最佳為 C8 至 C18 之飽和直鏈脂族醇。或者，一或多種磷酸三酯由經三種選自以下之醇酯化之正磷酸分子組成：醇取代基中具有碳原子總量為 C6 至 C30、較佳為 C8 至 C22、更

佳為 C8 至 C20 且最佳為 C8 至 C18 之飽和分支鏈脂族醇。

【0144】 在本發明一個具體實例中，一或多種磷酸三酯選自包含以下之群：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、十二基磷酸三酯、十四基磷酸三酯、十六基磷酸三酯、庚基壬基磷酸三酯、十八基磷酸三酯、2-辛基-1-癸基磷酸三酯、2-辛基-1-十二基磷酸三酯及其混合物。

【0145】 舉例而言，一或多種磷酸三酯選自包含以下之群：2-乙基己基磷酸三酯、十六基磷酸三酯、庚基壬基磷酸三酯、十八基磷酸三酯、2-辛基-1-癸基磷酸三酯、2-辛基-1-十二基磷酸三酯及其混合物。

【0146】 在本發明之一個具體實例中，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面包含一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、與一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物、與一或多種磷酸三酯，以及視情況的磷酸及其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物。舉例而言，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面包含一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、與一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物，以及一或多種磷酸三酯和磷酸及其等鹽性反應產物之磷酸酯摻合物。

【0147】 或者，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面包含一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、與一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物、與視情況的磷酸及其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物。舉例而言，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面包含一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、與一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物，以及磷酸及其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物。

【0148】 若至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面包含磷酸酯摻合物，該磷酸酯摻合物包含一或多種磷酸三酯，則較佳地以一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、與一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物與，以及一或多種磷酸三酯與磷酸及其等鹽性反應產物之莫耳總和計，磷酸酯摻合物含量為 $\leq 10 \text{ mol\%}$ 之一或多種磷酸三酯。舉例而言，以一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、與一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物，以及一或多種磷酸三酯與磷酸及其等鹽性反應產物之莫耳總和計，磷酸酯摻合物含量為 $\leq 8 \text{ mol\%}$ 、較佳 $\leq 6 \text{ mol\%}$ 、且更佳 $\leq 4 \text{ mol\%}$ （如 0.1 至 4 mol%）之一或多種磷酸三酯。

【0149】 另外或替代地，若至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面包含磷酸酯摻合物，該磷酸酯摻合物包含磷酸及其鹽性反應產物，則較佳地以一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、與一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物，以及一或多種磷酸三酯與磷酸及其等鹽性反應產物之莫耳總和計，磷酸酯摻合物含量為 $\leq 10 \text{ mol\%}$ 之磷酸及其鹽性反應產物。舉例而言，以一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、與一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物，以及一或多種磷酸三酯與磷酸及其等鹽性反應產物之莫耳總和計，磷酸酯摻合物含量為 $\leq 8 \text{ mol\%}$ 、較佳 $\leq 6 \text{ mol\%}$ 、且更佳 $\leq 4 \text{ mol\%}$ （如 0.1 至 4 mol%）之磷酸及其鹽性反應產物。

【0150】 若磷酸酯摻合物進一步包含磷酸及其鹽性反應產物，以及一或多種磷酸三酯，則因此較佳地以一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、與一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物，以及一或多種磷酸三酯與磷酸及其等鹽性反應產物之莫耳總和計，磷酸酯摻合物中磷酸及其鹽性反應

產物比上一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物，比上一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物，比上一或多種磷酸三酯之莫耳比為 $\leq 10 \text{ mol\%} : \leq 40 \text{ mol\%} : \geq 40 \text{ mol\%} : \leq 10 \text{ mol\%}$ 。

【0151】 在本發明之含義中，措辭「磷酸及其鹽反應產物比上一或多種磷酸單酯及其鹽反應產物，比上一或多種磷酸二酯及其鹽反應產物，比上一或多種磷酸三酯之莫耳比 (molar ratio of the phosphoric acid and salty reaction products thereof to the one or more phosphoric acid mono-ester and salty reaction products thereof to the one or more phosphoric acid di-ester and salty reaction products thereof to the one or more phosphoric acid tri-ester)」指磷酸之分子量總和及其鹽反應產物中之磷酸分子之分子量總和，比上磷酸單酯分子之分子量總和及其鹽反應產物中之磷酸單酯分子之分子量總和，比上磷酸二酯分子之分子量總和及其鹽反應產物中之磷酸二酯分子之分子量總和，比上磷酸三酯分子之分子量總和。

【0152】 可理解的是，磷酸酯摻合物可包含使至少一種天然碳酸鈣與一或多種磷酸單酯、一或多種磷酸二酯及視情況的磷酸接觸得到的鹽性反應產物。在此情況下，磷酸酯摻合物較佳包含諸如以下之鹽性反應產物：磷酸單酯之一或多種鈣、鎂及/或鋁鹽；及磷酸二酯之一或多種鈣、鎂及/或鋁鹽；以及視情況的磷酸之一或多種鈣、鎂及/或鋁鹽。較佳地，磷酸酯摻合物包含諸如以下之鹽性反應產物：磷酸單酯之一或多種鈣及/或鎂鹽；及磷酸二酯之一或多種鈣及/或鎂鹽；以及視情況的磷酸之一或多種鈣及/或鎂鹽。

【0153】 在本發明一個具體實例中，在製備至少一種天然碳酸鈣之

前，一或多種磷酸單酯、及/或一或多種磷酸二酯及視情況的磷酸可藉由單價；及/或二價及/或三價陽離子之一或多種氫氧化物、及/或單價；及/或二價及/或三價陽離子之一或多種弱酸鹽至少部分中和。二價及/或三價陽離子之一或多種氫氧化物可選自 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及其混合物。

【0154】 另外或替代地，若一或多種磷酸單酯、及/或一或多種磷酸二酯，以及視情況的磷酸藉由單價陽離子之一或多種氫氧化物及/或一或多種弱酸鹽至少部分中和，則以一或多種磷酸單酯、及一或多種磷酸二酯，以及視情況的磷酸中之酸基之莫耳總和計，單價陽離子之量較佳 ≤ 10 mol%，用以中和之單價陽離子之一或多種氫氧化物及/或一或多種弱酸鹽可選自 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 K_2CO_3 及其混合物。

【0155】 在本發明一個具體實例中，用於部分中和一或多種磷酸單酯、及/或一或多種磷酸二酯，以及視情況的磷酸的二價陽離子衍生自此等陽離子之弱酸鹽，較佳來自碳酸鹽及/或硼酸鹽，諸如碳酸鈣。

【0156】 在本申請案之含義中，用語「弱酸 (weak acid)」指特徵在於 $\text{pK}_a > 2$ 、較佳為 4 至 7 之布朗斯特洛瑞酸 (Bronsted-Lowry acid)，亦即 H_3O^+ 離子提供者。

【0157】 因此，處理層之磷酸酯摻合物可進一步包含諸如以下之鹽反應產物：磷酸單酯之一或多種鈣及/或鎂鹽、及磷酸二酯之一或多種鈣及/或鎂鹽，以及視情況的磷酸之一或多種鈣及/或鎂鹽。另外或替代地，處理層之磷酸酯摻合物進一步包含諸如以下之鹽反應產物：磷酸單酯之一或多種鋁鹽、及磷酸二酯之一或多種鋁鹽，以及視情況的磷酸之一或多種鋁

鹽。另外或替代地，處理層之磷酸酯摻合物進一步包含諸如以下之鹽反應產物：磷酸單酯之一或多種鋰鹽、及磷酸二酯之一或多種鋰鹽，以及視情況的磷酸之一或多種鋰鹽。另外或替代地，處理層之磷酸酯摻合物進一步包含諸如以下之鹽反應產物：磷酸單酯之一或多種鈉鹽、及磷酸二酯之一或多種鈉鹽，以及視情況的磷酸之一或多種鈉鹽。另外或替代地，處理層之磷酸酯摻合物進一步包含諸如以下之鹽反應產物：磷酸單酯之一或多種鉀鹽、及磷酸二酯之一或多種鉀鹽，以及視情況的磷酸之一或多種鉀鹽。

【0158】 若一或多種磷酸單酯、及/或一或多種磷酸二酯，以及視情況的磷酸藉由單價陽離子之一或多種氫氧化物及/或一或多種弱酸鹽至少部分中和，則處理層及/或磷酸酯摻合物較佳包含以一或多種磷酸單酯、及一或多種磷酸二酯，以及視情況的磷酸中之酸基之莫耳總和計，量為 ≤ 10 mol%之單價陽離子。

【0159】 在本發明一個具體實例中，處理層之磷酸酯摻合物可進一步包含不與本發明之一或多種磷酸單酯、一或多種磷酸二酯，以及視情況的一或多種磷酸三酯及/或磷酸對應的額外表面處理劑。

【0160】 在一個具體實例中，一或多種磷酸單酯及/或一或多種磷酸二酯比上其鹽性反應產物之莫耳比為 99.9 : 0.1 至 0.1 : 99.9、較佳為 70 : 30 至 90 : 10。

【0161】 在本發明之含義中，措辭「一或多種磷酸單酯及/或一或多種磷酸二酯比上其鹽性反應產物之莫耳比 (molar ratio of the one or more phosphoric acid mono-ester and/or the one or more phosphoric acid di-ester to the salty reaction products thereof)」指磷酸單酯分子的分子量總和及/或磷酸二酯

分子的分子量總合，比上其鹽性反應產物中之磷酸單酯分子之分子量總和，及/或其鹽性反應產物中之磷酸二酯分子的分子量總和。

【0162】 以至少一種磷酸酯摻合物與用於塗布的適合化合物處理，以製備經表面處理天然碳酸鈣之方法，敘述於例如 EP 2 770 017 A1 中，其因此以引用方式併入本文。

【0163】 根據本發明另一個具體實例，經表面處理天然碳酸鈣包含在至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面上的處理層，其中該處理層包含至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸，以及其鹽性反應產物。

【0164】 舉例而言，處理層包含具有碳原子總量為 C4 至 C24 之飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸，及/或其鹽性反應產物。

【0165】 在本發明之含義中，用語飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸之「鹽性反應產物」指藉由使天然碳酸鈣與至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸接觸所得到的產物。該反應產物在所施用之至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸之至少一部分、與位於至少一種天然碳酸鈣表面的反應性分子之間形成。

【0166】 在本發明之含義中，脂族羧酸可選自一或多種直鏈、分支鏈、飽和、不飽和及/或脂環族羧酸。較佳地，脂族羧酸為單羧酸，亦即，脂族羧酸之特徵在於存在單個羧基。該羧基位於碳骨架之末端。

【0167】 在本發明一個具體實例中，脂族的直鏈或分支鏈羧酸選自飽和非分支鏈羧酸，亦即，脂族羧酸較佳選自由以下組成之羧酸之群：戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕櫚酸、十七酸、硬脂酸、十九酸、二十酸、二十一酸、二

十二酸、二十三酸、二十四酸及其混合物。

【0168】 在本發明另一個具體實例中，脂族直鏈或分支鏈羧酸選自由以下組成之群：辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、二十酸及其混合物。較佳地，脂族直鏈或分支鏈羧酸選自由以下組成之群：辛酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸及其混合物。

【0169】 舉例而言，脂族的直鏈或分支鏈羧酸為辛酸或硬脂酸。較佳地，脂族的直鏈或分支鏈羧酸為硬脂酸。

【0170】 在一個具體實例中，至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸比上其鹽性反應產物的莫耳比為 99.9：0.1 至 0.1：99.9、較佳為 70：30 至 90：10。

【0171】 在本發明之含義中，措辭「至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸比上其鹽性反應產物之莫耳比 (molar ratio of the at least one saturated aliphatic linear or branched carboxylic acid to the salty reaction product (s) thereof)」指飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸的分子量總合，比上其鹽性反應產物中之飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸之分子量總和。

【0172】 根據本發明另一個具體實例，經表面處理天然碳酸鈣包含在至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面上的處理層，其中該處理層包含至少一種脂族醛及/或其鹽性反應產物。

【0173】 在這方面，至少一種脂族醛代表表面處理劑，且可選自任何直鏈、分支鏈或脂環族、經取代或未經取代及飽和或不飽和脂族醛。較佳選擇該醛以使得碳原子數大於或等於 6 且更佳大於或等於 8。此外，該醛通常具有低於或等於 14、較佳低於或等於 12 且更佳低於或等於 10 的碳

原子數。在一個較佳的具體實例中，脂族醛的碳原子數在 6 至 14 之間、較佳在 6 至 12 之間且更佳在 6 至 10 之間。

【0174】 在另一個較佳的具體實例中，較佳選擇至少一種脂族醛以使得碳原子數在 6 至 12 之間、更佳在 6 至 9 之間且最佳為 8 或 9。

【0175】 脂族醛可選自由以下之脂族醛組成之群：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、13-十四烯醛及其混合物。在一個較佳的具體實例中，脂族醛選自由以下組成之群：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-壬烯醛及其混合物。

【0176】 在另一個較佳的具體實例中，至少一種脂族醛為飽和脂族醛。在此情況下，脂族醛選自由以下組成之群：己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、十一醛、十二醛、十三醛、十四醛及其混合物。較佳地，呈飽和脂族醛形式的至少一種脂族醛選自由以下組成之群：己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、十一醛、十二醛及其混合物。例如，呈飽和脂族醛形式的至少一種脂族醛選自辛醛、壬醛及其混合物。

【0177】 如果根據本發明使用兩種脂族醛（例如兩種飽和脂族醛，諸如辛醛和壬醛）的混合物，則辛醛和壬醛的重量比為 70：30 至 30：70、且更佳為 60：40 至 40：60。在本發明的一個尤其較佳的具體實例中，辛醛和壬醛的重量比為約 1：1。

【0178】 在本發明之含義中，用語至少一種脂族醛之「鹽性反應產物」指藉由使天然碳酸鈣與至少一種脂族醛接觸所得到的產物。該反應產物在所施用之至少一種脂族醛之至少一部分、與位於至少一種天然碳酸鈣表面的反應性分子之間形成。

【0179】 在一個具體實例中，至少一種脂族醛比上其鹽性反應產物的莫耳比為 99.9：0.1 至 0.1：99.9、較佳為 70：30 至 90：10。

【0180】 在本發明之含義中，措辭「至少一種脂族醛比上其鹽性反應產物之莫耳比（molar ratio of the at least one aliphatic aldehyde to the salty reaction product (s) thereof）」指脂族醛的分子量總合，比上其鹽性反應產物中之脂族醛之分子量總和。

【0181】 以至少一種脂族醛與用於塗布的適合化合物處理以製備經表面處理天然碳酸鈣之方法敘述於例如 EP 2 390 285 A1 中，其因此以引用方式併入本文。

【0182】 根據本發明另一個具體實例，經表面處理天然碳酸鈣包含在至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面上的處理層，其中該處理層包含至少一種經單取代丁二酸酐及/或鹽性其反應產物，該經單取代丁二酸酐由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30 的直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團。

【0183】 用語「丁二酸酐（succinic anhydride）」（亦稱為二氫-2,5-呋喃二酮、琥珀酸酐（succinic acid anhydride）或丁二醯基氧化物）具有分子式 $C_4H_4O_3$ 且為丁二酸的酸酐。

【0184】 在本發明含義中，用語「經單取代（mono-substituted）」丁二酸酐指丁二酸酐，其中氫原子經另一個取代基取代。

【0185】 在本發明含義中，用語「經單取代」丁二酸指丁二酸，其中氫原子經另一個取代基取代。

【0186】 在本發明之含義中，用語至少一種經單取代丁二酸酐之「鹽性反應產物」指藉由使至少一種天然碳酸鈣與一或多種經單取代丁二酸酐接觸所得到的產物。該鹽性反應產物形成在經單取代丁二酸與位於至

少一種天然碳酸鈣表面的反應性分子之間形成，該經單取代丁二酸由所施用之經單取代丁二酸酐形成。或者，該鹽性反應產物在經單取代丁二酸與位於至少一種天然碳酸鈣表面的反應性分子之間，該經單取代丁二酸可視情況與至少一種經單取代丁二酸酐一起存在。

【0187】 舉例而言，至少一種天然碳酸鈣表面上的處理層包含至少一種經單取代丁二酸酐及/或其鹽性反應產物，該經單取代的丁二酸酐由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30 的直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團。更佳地，至少一種天然碳酸鈣表面上的處理層包含至少一種經單取代丁二酸酐及/或其鹽性反應產物，該經單取代的丁二酸酐由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30、較佳為 C3 至 C20 且最佳為 C4 至 C18 之直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團。

【0188】 以至少一種經單取代丁二酸酐（由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：在取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30 之直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團）與用於塗布之適合化合物處理，以製備天然碳酸鈣之方法敘述於例如 WO2016/023937 A1 及 EP 2 722 368 A1 中，其因此以引用方式併入本文。

【0189】 根據本發明另一個具體實例，經表面處理天然碳酸鈣包含在至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面上的處理層，其中該處理層包含至少一種聚二烷基矽氧烷。

【0190】 較佳的聚二烷基矽氧烷敘述於例如 US 2004/0097616 A1 中。最佳為聚二烷基矽氧烷，其選自由以下組成之群：聚二甲基矽氧烷、

較佳為矽靈（dimethicone）、聚二烷基矽氧烷、及聚甲基苯基矽氧烷及/或其混合物。

【0191】 舉例而言，至少一種聚二烷基矽氧烷較佳為聚二甲基矽氧烷（PDMS）。

【0192】 至少一種聚二烷基矽氧烷較佳以使得至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面上之該聚二烷基矽氧烷之總量小於 1 000 ppm、更佳小於 800 ppm 且最佳小於 600 ppm 之量存在。舉例而言，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面上之聚二烷基矽氧烷之總量為 100 至 1 000 ppm、更佳為 200 至 800 ppm、且最佳為 300 至 600 ppm（例如 400 至 600 ppm）。

【0193】 至少一種天然碳酸鈣表面上的處理層較佳包含至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸及其鹽性反應產物，及/或至少一種經單取代丁二酸酐及/或其鹽性反應產物，該經單取代的丁二酸酐由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：在取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30 之直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團。

【0194】 更佳地，至少一種天然碳酸鈣表面上的處理層包含至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸及其鹽性反應產物。最佳地，至少一種天然碳酸鈣表面上的處理層包含硬脂酸及其鹽性反應產物。舉例而言，至少一種天然碳酸鈣表面上的處理層由硬脂酸及其鹽性反應產物組成。

【0195】 在一個具體實例中，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面上的處理層包含前述材料之混合物、較佳為兩種材料之混合物。

【0196】 因此，後處理層可存在於處理層之上。

【0197】 在本發明含義中，「後處理層（after treatment layer）」指一

個層，較佳為可與處理層不同之單層表面處理劑，「後處理層」位於「處理層」之上。

【0198】 在一個較佳具體實例中，至少一種天然碳酸鈣之表面處理以兩步驟進行，第一步驟包含用以下處理以形成處理層：一或多種磷酸單酯及/或一或多種磷酸二酯之磷酸酯摻合物；或至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸；或至少一種脂族醛；以及至少一種經單取代丁二酸酐，其由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：在取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30 之直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團，且第二步驟包含以至少一種聚二烷基矽氧烷處理以形成後處理層。

【0199】 在另一個具體實例中，藉由同時用以下處理至少一種天然碳酸鈣以形成處理層來進行表面處理：一或多種磷酸單酯及/或一或多種磷酸二酯之磷酸酯摻合物；或至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸；或至少一種脂族醛；或至少一種經單取代丁二酸酐，其由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：在取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30 之直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團；以及至少一種聚二烷基矽氧烷。

【0200】 此外，可藉由用以下處理至少一種天然碳酸鈣來進行表面處理：首先為聚二烷基矽氧烷，且隨後為一或多種磷酸單酯及/或一或多種磷酸二酯之磷酸酯摻合物；或至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸；或至少一種脂族醛；以及至少一種經單取代丁二酸酐，其由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：在取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30 之直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團。

【0201】 較佳地，後處理層包含至少一種聚二烷基矽氧烷。

【0202】 因此，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面上之處理層較佳包含一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、及/或一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物，且後處理層包含至少一種聚二烷基矽氧烷。

【0203】 或者，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面上的處理層包含至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸及其鹽性反應產物，且後處理層包含至少一種聚二烷基矽氧烷。

【0204】 或者，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面上的處理層包含至少一種脂族醛及/或其鹽性反應產物，且後處理層包含至少一種聚二烷基矽氧烷。

【0205】 或者，至少一種天然碳酸鈣之表面上的處理層包含至少一種經單取代丁二酸酐及/或其鹽性反應產物，該經單取代丁二酸酐由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：在取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30 之直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團；且後處理層包含至少一種聚二烷基矽氧烷。

【0206】 更佳地，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面上的處理層包含以下、最佳由以下組成：至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸及其鹽性反應產物；或至少一種經單取代丁二酸酐及/或其鹽性反應產物，該經單取代丁二酸酐由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：在取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30 之直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團，且後處理層包含至少一種聚二烷基矽氧烷，更佳為由其組成。舉例而言，至少一種天然碳酸鈣之至少一部分表面上的處理層包含至少一種飽和脂族的

直鏈或分支鏈羧酸及其鹽性反應產物，最佳由其組成，且後處理層包含至少一種聚二烷基矽氧烷，更佳由其組成。

【0207】 根據一個具體實例，磷酸酯、一或多種磷酸單酯之摻合物、一或多種磷酸二酯或至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸、至少一種脂族醛、或至少一種經單取代丁二酸酐之鹽性反應產物為其一或多種鈣及/或鎂鹽。

【0208】 因此，可理解的是，至少一種經表面處理天然碳酸鈣包含以下、且較佳由以下組成：至少一種天然碳酸鈣與處理層，其包含

- i. 一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、及/或一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物；及/或
- ii. 至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸及其鹽性反應產物；及/或
- iii. 至少一種脂族醛及/或其鹽性反應產物；及/或
- iv. 至少一種經單取代丁二酸酐及/或其鹽性反應產物，該經單取代丁二酸酐由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：在取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30 之直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團；及/或
- v. 至少一種聚二烷基矽氧烷；及/或
- vi. 根據 i.至 v.之材料之混合物。

【0209】 處理層係在至少一種天然碳酸鈣表面上形成。

【0210】 較佳地，經表面處理天然碳酸鈣包含以至少一種天然碳酸鈣之總乾重計，量為 0.05 至 2.3 wt%之處理層。根據一個具體實例，經表面處理天然碳酸鈣包含以至少一種該天然碳酸鈣之總乾重計，量為 0.1 至

2.0 wt%、更佳為 0.1 至 1.9 wt%且最佳為 0.15 至 1.8 wt%之處理層。

【0211】 處理層較佳特徵在於，經表面處理天然碳酸鈣表面上之以下：一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、及/或一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物；及/或至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸及其鹽性反應產物；及/或至少一種脂族醛及/或其鹽性反應產物；及/或至少一種經單取代丁二酸酐及/或其鹽性反應產物，該經單取代丁二酸酐由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：在取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30 之直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團；及/或至少一種聚二烷基矽氧烷；及/或該等材料之混合物，其總重量為至少一種該天然碳酸鈣之 0.05 至 1 wt%/m²、更佳為 0.1 至 0.5 wt%/m²且最佳為 0.15 至 0.25 wt%/m²。

【0212】 在本發明一個具體實例中，處理層較佳特徵在於，經表面處理天然碳酸鈣表面上之以下：一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、及/或一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物；及/或至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸及其鹽性反應產物；及/或至少一種脂族醛及/或其鹽性反應產物；及/或至少一種經單取代丁二酸酐及/或其鹽性反應產物，該經單取代丁二酸酐由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：在取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30 之直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團；及/或至少一種聚二烷基矽氧烷；及/或該等材料之混合物，其總重量為至少一種該天然碳酸鈣之 0.1 至 5 mg/m²、更佳為 0.25 至 4.5 mg/m²且最佳為 1.0 至 4.0 mg/m²。

【0213】 較佳地，經表面處理天然碳酸鈣較佳特徵為揮發起始溫度 ≥ 250°C。舉例而言，經表面處理天然碳酸鈣具有 ≥ 260°C 或 ≥ 270°C 之揮發

起始溫度。在一個具體實例中，經表面處理天然碳酸鈣特徵為 250°C 至 400°C、較佳 260°C 至 400°C 且最佳 270°C 至 400°C 之揮發起始溫度。

【0214】 另外或替代地，經表面處理天然碳酸鈣特徵為在 25 與 350°C 之間的總揮發物質小於 0.25 質量%、以及較佳小於 0.23 質量%，諸如 0.04 至 0.21 質量%、較佳為 0.08 至 0.15 質量%及更佳 0.1 至 0.12 質量%。

【0215】 此外，經表面處理天然碳酸鈣特徵為低水分吸收感受性。較佳地，經表面處理天然碳酸鈣的水分吸收感受性使得在約+23°C ($\pm$ 2°C) 溫度下，其總表面水分水平小於乾燥天然碳酸鈣之 1 mg/g。舉例而言，經表面處理天然碳酸鈣在到+23°C ($\pm$ 2°C) 溫度後，具有乾燥天然碳酸鈣之 0.1 至 3.0 mg/g、更佳為 0.2 至 2.5 mg/g 且最佳為 0.2 至 2.0 mg/g 之水分吸收感受性。

【0216】 為了達到於高不透明度下具有低密度（亦即 $\leq 0.72 \text{ g/cm}^3$ ）之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之至少一層包含基於該層之總重量計，量在 5.0 至 21.0 wt%的範圍之至少一種天然碳酸鈣。

【0217】 根據一個具體實例，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之至少一層包含基於該層之總重量計，量在 7.0 至 18.0 wt%、且較佳在 8.0 至 16.0 wt%的範圍之至少一種天然碳酸鈣。

【0218】 根據本發明一種態樣，前述之至少一種天然碳酸鈣於具有 $\leq 0.72 \text{ g/cm}^3$ 之密度的單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜中用作空化劑。

單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜

【0219】 根據本發明，提供一種單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，其

中該膜之至少一層包含基於該層之總重量計，量在 79.0 至 95.0 wt% 的範圍之至少一種聚丙烯，與量在 5.0 至 21.0 wt% 的範圍之至少一種天然碳酸鈣，其中該至少一種天然碳酸鈣具有 3.2 μm 至 8.0 μm 之重量中值粒徑 d_{50} 。

【0220】 可理解的是，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜特別特徵為低密度。因此，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，具有 $\leq 0.72 \text{ g/cm}^3$ 、較佳 $\leq 0.70 \text{ g/cm}^3$ 、更佳 $\leq 0.68 \text{ g/cm}^3$ 、又更佳 $\leq 0.65 \text{ g/cm}^3$ 、甚至更佳在 0.40 至 0.65 g/cm^3 的範圍且最佳在 0.50 至 0.65 g/cm^3 的範圍之密度。舉例而言，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，具有 $< 0.62 \text{ g/cm}^3$ 、甚至更佳在 ≥ 0.4 和 $< 0.62 \text{ g/cm}^3$ 間的範圍之密度。

【0221】 本發明另一個優勢在於單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜特別特徵為高不透明度。可理解的是，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，具有 $\geq 40 \%$ 、較佳 $\geq 55 \%$ 、甚至較佳 $\geq 60 \%$ 且最佳 $\geq 65 \%$ 之不透明度。

【0222】 單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，其優勢在於具有在高不透明外觀下之特別低密度。

【0223】 因此，較佳地，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，具有 $\leq 0.72 \text{ g/cm}^3$ 、較佳 $\leq 0.70 \text{ g/cm}^3$ 、更佳 $\leq 0.68 \text{ g/cm}^3$ 、又更佳 $\leq 0.65 \text{ g/cm}^3$ 、甚至更佳在 0.40 至 0.65 g/cm^3 的範圍且最佳為 0.50 至 0.65 g/cm^3 （例如在 ≥ 0.4 和 $< 0.62 \text{ g/cm}^3$ 間的範

圍)之密度,以及 $\geq 40\%$ 、較佳 $\geq 55\%$ 、甚至較佳 $\geq 60\%$ 且最佳 $\geq 65\%$ 之不透明度。

【0224】 根據一個具體實例,單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜(尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層)之中值厚度為 3.2 至 500 μm 、較佳為 4 至 400 μm 、更佳為 5 至 300 μm 且最佳為 6 至 250 μm (例如 8 至 150 μm)。

【0225】 根據一個具體實例,單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜,尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層,具有 3.2 至 500 μm 、較佳為 4 至 400 μm 、更佳為 5 至 300 μm 且最佳為 6 至 250 μm (例如 8 至 150 μm) 之中值厚度,以及 $\leq 0.72\text{ g/cm}^3$ 、較佳 $\leq 0.70\text{ g/cm}^3$ 、更佳 $\leq 0.68\text{ g/cm}^3$ 、又更佳 $\leq 0.65\text{ g/cm}^3$ 、甚至更佳在 0.40 至 0.65 g/cm^3 的範圍且最佳為 0.50 至 0.65 g/cm^3 (例如在 ≥ 0.4 和 $< 0.62\text{ g/cm}^3$ 間的範圍)之密度。

【0226】 可理解的是,雙軸延伸聚丙烯膜為單層或多層膜。

【0227】 在多層雙軸延伸聚丙烯膜的情況下,膜由二或多層組成,諸如二至十層、較佳為三層,它們彼此相鄰。若多層膜為三層膜,該膜較佳具有 A-B-A 或 A-B-C 之膜結構。在多層膜中,芯層較佳為孔洞化的,亦即包含至少一種聚丙烯膜以及至少一種天然碳酸鈣之層。在一個具體實例中,多層膜包含位於兩個相鄰的層之間的阻隔層。在本發明含義中,「阻隔層(barrier layer)」指擴散阻隔,例如氧氣阻隔、及/或水蒸氣阻隔及/或氣體阻隔,其用於保護包裝物品以免於各種外部影響。

【0228】 阻隔層可以是本領域已知的適於此目的之任何材料。舉例而言,阻隔層可為鋁層、 Al_2O_3 層、 SiO_x 層、乙烯-乙烯醇層、聚(乙烯醇)

層、或聚二氯亞乙烯層及其混合物。

【0229】 可理解的是，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜（尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層）之中值厚度可以在寬廣的範圍內變化，其取決於待生產的產品。

【0230】 舉例而言，包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層較佳地比其它單獨層（亦即不含有至少一種聚丙烯及/或至少一種天然碳酸鈣的層）更厚。或者，包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層與其它單獨層（亦即不含有至少一種聚丙烯及/或至少一種天然碳酸鈣、較佳至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣的層）一起的厚度大致相同。

【0231】 較佳地，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，具有 3.2 至 500 μm 、較佳為 4 至 400 μm 、更佳為 5 至 300 μm 且最佳為 6 至 250 μm （例如 8 至 150 μm ）之中值厚度。

【0232】 如果沒有另外指出，則本發明所述的機械和光學性質是指根據本發明所闡述的以下實施例部分〔亦即藉由在所描述的條件下使用雙軸實驗室拉伸機（Model Maxi Grip 750S Bi-axial Laboratory Stretching Frame, from Dr. Collin GmbH, Germany）〕製備、包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層或膜。因此，可理解的是，在不同條件下製備之包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層或膜的結果，可能偏離本發明界定之機械和光學性質。

【0233】 此外，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜（尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層）的優勢在於膜（尤其是層）之機械

性質維持在高水平。

【0234】 舉例而言，於 $\leq 0.72 \text{ g/cm}^3$ 、較佳 $\leq 0.70 \text{ g/cm}^3$ 、更佳 $\leq 0.68 \text{ g/cm}^3$ 、又更佳 $\leq 0.65 \text{ g/cm}^3$ 、甚至更佳在 0.40 至 0.65 g/cm^3 的範圍且最佳為 0.50 至 0.65 g/cm^3 （例如在 ≥ 0.4 和 $< 0.62 \text{ g/cm}^3$ 間的範圍）之密度下，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，具有根據 ISO 527-3 測定之在 70 至 200 MPa 的範圍、更佳在 75 至 190 MPa 的範圍且最佳在 80 至 180 MPa 的範圍之縱向及橫向上的抗張強度。可理解的是，如果拉伸程序同時進行，縱向及橫向上的抗張強度之值不會有顯著差異。

【0235】 在一個具體實例中，於 $\leq 0.72 \text{ g/cm}^3$ 、較佳 $\leq 0.70 \text{ g/cm}^3$ 、更佳 $\leq 0.68 \text{ g/cm}^3$ 、又更佳 $\leq 0.65 \text{ g/cm}^3$ 、甚至更佳在 0.40 至 0.65 g/cm^3 的範圍且最佳為 0.50 至 0.65 g/cm^3 （例如在 ≥ 0.4 和 $< 0.62 \text{ g/cm}^3$ 間的範圍）之密度下，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，具有根據 ISO 527-3 測定之在 $1\ 000$ 至 $5\ 000 \text{ MPa}$ 的範圍、更佳在 $1\ 100$ 至 $4\ 500 \text{ MPa}$ 的範圍且最佳在 $1\ 200$ 至 $4\ 000 \text{ MPa}$ 的範圍之縱向及橫向上的彈性模數。可理解的是，如果拉伸程序同時進行，縱向及橫向上的彈性模數之值不會有顯著差異。

【0236】 在一個具體實例中，於 $\leq 0.72 \text{ g/cm}^3$ 、較佳 $\leq 0.70 \text{ g/cm}^3$ 、更佳 $\leq 0.68 \text{ g/cm}^3$ 、又更佳 $\leq 0.65 \text{ g/cm}^3$ 、甚至更佳在 0.40 至 0.65 g/cm^3 的範圍且最佳為 0.50 至 0.65 g/cm^3 （例如在 ≥ 0.4 和 $< 0.62 \text{ g/cm}^3$ 間的範圍）之密度下，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，具有根據 ISO 527-3 測定之在 18 至 90% 的範圍、更佳

在 20 至 80 % 的範圍、且最佳在 22 至 70 % 的範圍之縱向及橫向上的最大斷裂伸長率。可理解的是，如果拉伸程序同時進行，縱向及橫向上的斷裂伸長率之值不會有顯著差異。

【0237】 此外，可理解的是，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，為微孔的且具有良好光學性質。微孔度及良好光學性質可從以下關於水蒸氣傳輸率（WVTR）及例如 L* 的數據推導出。

【0238】 用語「微孔的（microporous）」或「微孔度（microporosity）」指單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，其能使蒸氣或氣體流過它們，使得它們是可透氣的或具有透氣性，同時抑制或阻止穿過他們的液體流。

【0239】 單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜（尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層）之微孔度可藉由其水蒸氣傳輸率測定。根據一個具體實例，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，具有根據 ASTM E398、以 Lyssy L80-5000 測定裝置測定之低於 100 g/（m²天）、較佳為 15 至 100 g/（m²天）之水蒸氣傳輸率（WVTR）。

【0240】 根據一個具體實例，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，於 ≤ 0.72 g/cm³、較佳 ≤ 0.70 g/cm³、更佳 ≤ 0.68 g/cm³、又更佳 ≤ 0.65 g/cm³、甚至更佳在 0.40 至 0.65 g/cm³ 的範圍且最佳為 0.50 至 0.65 g/cm³（例如在 ≥ 0.4 和 < 0.62 g/cm³ 間的範圍）之密度下，具有根據 DIN 6174 之 60 至 100、較佳為 70 至 100 且最佳

80 至 98 之 L*。

【0241】 根據一個具體實例，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，進一步包含選自包含以下之群之至少一種添加劑：空化劑、抗氧化劑、去酸劑、加工助劑、抗靜電添加劑、擠出助劑、成核劑、光穩定劑、光學增亮劑、藍色染料、抗結塊劑、白色顏料及其混合物，其分散在至少一種聚丙烯中。

【0242】 單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，其包含以基於該層之總重量計，量在 0.1 至 30.0 wt%、較佳在 2.0 至 25.0 wt%、更佳在 4.0 至 22.0 wt%、甚至更佳在 5.0 至 20.0 wt%、又更佳在 6.0 至 17 wt%且最佳在 8.0 至 15.0 wt%的範圍之至少一種添加劑。

【0243】 在一個具體實例中，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，其包含至少一種添加劑，其量低於至少一種天然碳酸鈣的量。舉例而言，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，其包含基於該至少一種天然碳酸鈣之總重量計，量為至少 20 wt%、至少 30 wt%且最佳至少 50 wt%之至少一種添加劑，其低於該至少一種天然碳酸鈣的量。

【0244】 因此，若單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜包含至少一種添加劑，則該至少一種添加劑較佳與至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣存在於同一層。取決於添加劑的功能，其可以存在於外層中，例如 UV 穩定劑或抗結塊劑。

【0245】 可理解的是，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之包含至少一

種聚丙烯與至少一種天然碳酸鈣之層中，存在額外的空化劑的優勢在於其進一步改善在膜或層的製備期間之孔洞的形成。然而，當額外的空化劑是像聚對酞酸丁二酯（PBT）的聚合物者時，它通常無助於增加膜或層的不透明外觀。

【0246】 可用的空化劑選自聚合空化劑，其較佳為熱塑性聚合物，更佳以選自由以下組成之群之交聯劑交聯：聚酮、聚砜、氟聚合物（較佳為聚四氟乙烯）、聚縮醛、離子聚合物、丙烯酸樹脂（較佳為聚甲基丙烯酸甲酯）、聚苯乙烯樹脂、聚胺甲酸酯、聚醯胺、聚碳酸酯、聚丙烯腈、聚對酞酸乙二酯、聚對酞酸丁二酯、及共聚樹脂及其混合物；及/或無機空化劑，其較佳選自無機填料（與至少一種天然碳酸鈣不同）、顏料、固體微球、空心微球、金屬及其混合物。

【0247】 應注意的是，聚合空化劑不溶於至少一種聚丙烯。因此，至少一種聚丙烯形成連續相，亦即基質，而熱塑性聚合物分散於其中，亦即形成分散相。

【0248】 用語「與至少一種天然碳酸鈣不同（different from the at least one natural calcium carbonate）」指一種在種類或重量中值粒徑 d_{50} 上與至少一種天然碳酸鈣不同之無機填料。因此，可理解的是，無機填料亦可為具有 $< 3.2 \mu\text{m}$ （例如在 ≥ 0.5 和 $< 3.2 \mu\text{m}$ 之間）之重量中值粒徑 d_{50} 之天然碳酸鈣。

【0249】 較佳地，與至少一種天然碳酸鈣不同之無機填料選自由以下組成之群：氧化鋁、矽石、二氧化鈦、鹼金屬鹽（諸如碳酸鋇、硫酸鈣、硫酸鋇）及其混合物。

【0250】 與至少一種天然碳酸鈣不同之無機填料的重量中值粒徑 d_{50} 較佳低於該至少一種天然碳酸鈣之重量中值粒徑 d_{50} 。因此，與至少一種天然碳酸鈣不同之無機填料可具有在 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $< 3.2\ \mu\text{m}$ 、較佳在 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $2.5\ \mu\text{m}$ 、更佳在 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $1.8\ \mu\text{m}$ 且最佳在 $0.6\ \mu\text{m}$ 至 $1.8\ \mu\text{m}$ 的範圍之重量中值粒徑 d_{50} 。

【0251】 在一個具體實例中，與至少一種天然碳酸鈣不同之無機填料選自由以下組成之群：滑石、氧化鋁、矽石、鹼金屬鹽（諸如碳酸鋇、硫酸鈣、硫酸鋇）及其混合物。在此具體實例中，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，其因此較佳不含二氧化鈦。

【0252】 較佳地，固體微球或空心微球可由玻璃或陶瓷製成。

【0253】 另外或替代地，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜可額外地包含添加劑，其典型地用作待生產的膜中的添加劑。有利地，它們在熔化之前已被添加至聚合物或聚合物混合物中。或者，該添加劑可被添加至母料中。

【0254】 舉例而言，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜包含選自由以下組成之群之至少一種添加劑：抗氧化劑、去酸劑、加工助劑、抗靜電添加劑、擠出助劑、成核劑、光穩定劑、光學增亮劑、藍色染料、抗結塊劑、白色顏料及其混合物。

【0255】 用於單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜的適合抗氧化劑是酚樹酯和亞磷酸酯抗氧化劑的摻合物，諸如 Lowinox BOPP 415（Addivant, Waldkraiburg, Germany）、ALBlend 925P（SI Group, Pratteln Switzerland）。

【0256】 可理解的是，光穩定劑（其為 UV 穩定劑或 UV 吸收劑）為可以介入光誘發降解之物理和化學過程的化合物。碳黑及其他顏料可提供一些程度的保護以免於光的不良影響，但這些物質不適用於白色膜，因為它們會導致脫色或變色。適用於白色膜的唯一添加劑是有機化合物或有機金屬化合物，其對待穩定的膜不造成或僅造成極低程度的顏色或顏色變化。光穩定劑（適合的 UV 穩定劑）吸收至少 70%、較佳至少 80% 及尤其較佳至少 90% 的 UV 光，其波長範圍在 180 至 380 nm、較佳在 280 至 350 nm 的範圍。特別適合者為在 260 至 300°C 的溫度範圍內是熱穩定的那些，亦即不分解且不會引起氣體的釋放。光穩定劑（適合的 UV 穩定劑）的實例為 2-羥基二苯基酮、2-羥基苯并三唑、有機鎳化合物、水楊酸酯、桂皮酸酯衍生物、間苯二酚單苯甲酸酯、草醯苯胺、羥基苯甲酸酯及立體障礙胺與三吡，較佳為 2-羥基苯并三唑與三吡。最佳地，光穩定劑選自苯并三唑及/或二苯基酮。適合的苯并三唑及/或二苯基酮的實例敘述於 US8088848 中，其因此引用方式併入本文。使用之光穩定劑的量基於膜（較佳為包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層）之總重量計，典型地為 10 至 50 000 ppm、較佳為 20 至 30 000 ppm 且最佳為 50 至 25 000 ppm。

【0257】 如果需要的話，存在膜（較佳為包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層）中的進一步添加劑，是光學增亮劑。根據本發明之光學增亮劑能夠吸收在約 360 至 380 nm 的波長範圍內的紫外線輻射，並再次將此發射成可見、較長波長的藍紫光。適合的光學增亮劑是雙苯並噁唑類、苯基香豆素類和雙硬脂基聯苯類，尤其是苯基香豆素，且尤其較佳為三吡-苯基香豆素（Tinopal®, BASF, Ludwigshafen, Germany）。所使用的光

學增亮劑的量基於膜（較佳為包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層）之總重量計，典型地為 10 至 50 000 ppm、較佳為 20 至 30 000 ppm 且最佳為 50 至 25 000 ppm。

【0258】 適合的白色顏料較佳為二氧化鈦、硫酸鋇、碳酸鈣、高嶺土與矽石，且提供之較佳者是二氧化鈦與硫酸鋇。二氧化鈦粒子可由銳鈦礦、或板鈦礦或金紅石組成、較佳主要由金紅石組成，其具有比銳鈦礦更高的遮蓋能力。在較佳的具體實例中，95 wt%的二氧化鈦粒子為金紅石。白色顏料的重量中值粒徑 d_{50} 典型地低於至少一種天然碳酸鈣的重量中值粒徑 d_{50} ，且白色顏料因此不作為孔洞劑。較佳地，白色顏料的重量中值粒徑 d_{50} 在 0.10 至 0.30 的範圍。膜（較佳為包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層）中白色顏料的量基於該膜（較佳為包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層）之總重量計，有用地為 0.3 至 25 wt%。

【0259】 另外或替代地，如果這是有用的，亦可添加藍色染料、較佳可溶於聚丙烯之藍色染料至膜（較佳為包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層）中。舉例而言，已證明成功的藍色染料選自鈷藍、群青藍和蔥醌染料，尤其是蘇丹藍 2（BASF, Ludwigshafen, Germany）。使用之藍色染料的量基於膜（較佳為包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層）之總重量計，典型地為 10 至 10 000 ppm、較佳為 20 至 5 000 ppm 且最佳 50 至 1 000 ppm。

【0260】 另外或替代地，如果這是有用的，亦可添加抗結塊劑至膜（較佳為包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層）中。典型的抗結塊劑為無機粒子及/或有機粒子，例如不同於包含至少一種天然碳酸鈣之

層之碳酸鈣、非晶矽石、滑石、碳酸鎂、碳酸鋇、硫酸鈣、硫酸鋇、磷酸鋇、磷酸鈣、磷酸鎂、氧化鋁、碳黑、二氧化鈦及高嶺土；或交聯聚合物粒子，例如聚苯乙烯、丙烯酸酯、PMMA 粒子或交聯聚矽氧。具有 4.0 至 12 μm 、較佳為 6 至 10 μm 之平均粒徑（加權平均）的白雲母也是特別適合的。如通常所知，雲母由類片狀矽酸鹽組成，其長寬比較佳在 5 至 50 的範圍。也可以選擇二或多種不同抗結塊劑混合物、或具有相同組成但不同粒徑的抗結塊劑混合物作為添加劑。粒子可在擠出過程中以各自有利的濃度直接（或藉由母料）添加至膜各層的聚合物中。抗結塊劑較佳添加至外層，亦即不含至少一種天然碳酸鈣之層。抗結塊劑的量基於膜（較佳為包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層）之總重量計，通常為 0.01 至 1 wt%。

【0261】 成核劑可為 α 成核劑或 β 成核劑。 α 成核劑較佳選自包含以下之群：二亞苳基山梨醇（例如 1,3:2,4 二亞苳基山梨醇）；二亞苳基山梨醇衍生物，較佳為二甲基二亞苳基山梨醇（例如 1,3:2,4 二（甲基亞苳基）山梨醇）；或經取代諾尼醇（nonitol）衍生物，諸如 1,2,3,-三去氧-4,6:5,7-雙-O-[(4-丙基苳基)亞甲基]-諾尼醇；乙烯基環烷聚合物；乙烯基烷聚合物及其混合物。可理解的是，包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層典型地含有不超過 2000 ppm、更佳為 1 至 2 000 ppm 及更佳為 5 至 1 500 ppm 之成核劑。

【0262】 可使用本領域熟知、適用於待製備產品適合及市售可得之任何抗氧化劑、去酸劑、加工助劑、抗靜電添加劑及/或擠出助劑。

【0263】 可理解的是，至少一種添加劑可存在於包含至少一種聚丙

烯及至少一種天然碳酸鈣之層中。在多層膜的情況下，至少一種添加劑可存在於包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層中，及/或存在於額外層之至少一層中。

【0264】 本發明的單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜可藉由本領域已知之任何方法生產。根據一個具體實例，一種生產單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之方法包含以下步驟：

- a) 提供包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之組成物；及
- b) 從步驟 a) 之該組成物形成膜；及
- c) 以任何順序在縱向 (MD) 和橫向 (TD) 上拉伸在步驟 b) 中得到之該膜，其中在縱向 (MD) 和橫向 (TD) 上的拉伸是順序地或同時地進行，

其中該至少一種天然碳酸鈣具有 3.2 μm 至 8.0 μm 之重量中值粒徑 d_{50} 。

【0265】 方法步驟 a) 中提供的至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之組成物可為混練物 (compound)，其係得自於混合及/或捏合至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣以形成混合物。至少一種聚丙烯、及至少一種碳酸鈣以及 (若存在) 其他視情況的添加劑可藉由使用適合混合機 (例如 Henschel 混合機、超級混合機、滾筒型混合機或類似者) 混合及/或捏合。混練步驟可使用適合擠出機、較佳藉雙螺桿擠出機 (同向或反向旋轉) 或藉任何其他適合的連續混練設備 (例如連續共捏合機 (Buss)、連續混合機 (Farrel Pomini)、環擠出機 (Extricom) 或類似者) 完成。來自擠出的連續聚合物團可藉使用水中造粒、偏心造粒以及水環造粒的 (熱切) 模具面 (die face) 造粒進行造粒，或藉使用 (冷切) 水中絞股 (strand) 造粒

及習知絞股造粒的絞股造粒進行造粒，而將擠出聚合物團形成丸粒。

【0266】 較佳地，方法步驟 a) 中提供的至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之組成物可為混練物 (compound)，其係得自於混合及/或捏合至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣以形成混合物，以及連續地造粒所得到的該混合物。舉例而言，連續地造粒在水中進行。

【0267】 視情況地，混練步驟亦可使用密閉 (批次) 混合機 [例如 Banbury 混合機 (HF Mixing Group)]、或 Brabender 混合機 (Brabender) 或其類似者，以不連續或批次程序進行。

【0268】 根據一個具體實例，混練物包含基於該混練物的總重量計，量為 ≤ 30 wt%、較佳為 0.5 至 30 wt% 且更佳為 5 至 30 wt% 之至少一種天然碳酸鈣。

【0269】 根據視情況的具體實例，方法步驟 a) 中提供的組成物進一步包含一或多種前述的添加劑/混練物。

【0270】 根據一個具體實例，方法步驟 a) 中提供的組成物為母料。根據較佳的具體實例，母料包含基於該母料的總重量計，量在 > 30 和 85 wt% 之間、較佳為 35 至 80 wt% 且更佳為 40 至 75 wt% 之至少一種天然碳酸鈣。母料可為丸粒、珠粒或顆粒形式。

【0271】 可理解的是，母料可藉由前述用於混練物之相同方法製備。因此，母料較佳得自於混合及/或捏合至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣以形成混合物。較佳地，方法步驟 a) 中提供的至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之組成物為母料，其係得自於混合及/或捏合至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣以形成混合物，以及連續地造粒所得到的該

混合物。

【0272】 應注意的是，混練物與母料的不同之處在於混練物在進一步加工期間不被稀釋。也就是說，母料在進一步加工期間被稀釋。

【0273】 本發明之發明人發現，在母料中使用本發明之至少一種天然碳酸鈣可導致均勻填充的單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，從而在高不透明度下導致特別低的密度。

【0274】 母料較佳在進行方法步驟 b) 之前與相同或不同的聚丙烯（在母料中作為基質使用）、及/或如前述之至少一種添加劑混合。根據較佳的具體實例，母料在進行方法步驟 b) 之前與相同的聚丙烯（在母料中作為基質使用）混合。

【0275】 在一個具體實例，至少一種添加劑可被添加至母料中。

【0276】 或者，步驟 a) 之包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣的組成物，其係藉由將至少一種天然碳酸鈣添加到至少一種聚丙烯之聚合程序得到。也就是說，步驟 a) 之包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣的組成物，其係藉由在之前、或在期間或在之後將至少一種天然碳酸鈣添加到至少一種聚丙烯之聚合程序得到。舉例而言，步驟 a) 之包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣的組成物，其係藉由在之前或在之後，較佳在之後，將至少一種天然碳酸鈣添加到至少一種聚丙烯之聚合程序得到。因此，可提供步驟 a) 之包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之組成物作為即用型組成物。

【0277】 方法步驟 b) 可藉由任何用於製備聚合物膜的習知技術加以實現。適合膜擠出技術的實例為吹製膜擠出或鑄膜擠出。較佳地，方法

步驟 b) 藉由鑄膜擠出進行。

【0278】 因此，方法步驟 b) 較佳為擠出程序。

【0279】 用於形成膜的較佳擠出程序中，方法步驟 a) 提供的至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之融熔組成物係透過縫模 (slot die) 擠出，且以基本上非晶形預製片 (prefilm) 的形式在冷卻輥上淬熄。

【0280】 在方法步驟 c) 中，以任何順序在縱向 (MD) 及橫向 (TD) 上拉伸於方法步驟 b) 中得到的膜。

【0281】 舉例而言，重新加熱，並在縱向 (MD) 和橫向 (TD) 上；或在橫向 (TD) 和縱向 (MD) 上；或在縱向 (MD)、橫向 (TD) 且又縱向 (MD) 及/或橫向 (TD) 上，拉伸於方法步驟 b) 中得到的膜。較佳地，重新加熱，並在縱向 (MD) 及橫向 (TD) 上拉伸於方法步驟 b) 中得到的膜。

【0282】 因此，在縱向 (MD) 及橫向 (TD) 上的步驟 c) 之拉伸可順序地、同時地、或藉由 LISIM 方法或其組合來進行。較佳地，在縱向 (MD) 及橫向 (TD) 上的步驟 c) 之拉伸係順序地進行。

【0283】 拉伸步驟 c) 可藉任何本領域習知手段實現。用於進行拉伸步驟 c) 的此種方法和裝置在本領域中是已知的，例如已知的 LISIM 或 MESIM 方法 (機械同時拉伸)。LISIM 程序詳細敘述於 EP 1112167 和 EP 0785858 中，其透過引用併入本文。MESIM 方法敘述於 US 2006/0115548 中，其同樣透過引用併入本文。舉例而言，同時雙軸拉伸程序可藉由批次型雙軸拉伸機器〔諸如 Model Maxi Grip 750S (來自 Dr. Collin GmbH, Germany) 或 Brückner Karo IV (來自 Brückner Maschinenbau GmbH & Co.

KG, Germany)。這種拉伸程序使得膜由於分子取向而呈各向異性。

【0284】 若需要的話，縱向（MD）上第一次拉伸可以與橫向（TD）上拉伸同時進行（同時拉伸）。然後冷卻並捲繞膜。

【0285】 在拉伸步驟期間，聚丙烯可從至少一種天然碳酸鈣的表面分層，藉此在單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜形成孔洞。

【0286】 拉伸可藉一個步驟或藉數個步驟進行。根據一個具體實例，方法步驟 c) 進行 1 至 10 次。

【0287】 拉伸倍率決定高拉伸下的膜斷裂以及所得到的膜的透氣性與水蒸氣傳輸，因此希望能夠避免過高的拉伸倍率以及過低的拉伸倍率。根據一個具體實例，在方法步驟 c) 中，於步驟 b) 中得到的膜將在每個方向上被拉伸至 3 至 12 倍、更佳為 4 至 11 倍及最佳為 4 至 5 倍的拉伸倍率。

【0288】 較佳地進行拉伸步驟 c)，以拉伸於步驟 b) 得到的膜如下

- a) 在縱向（M）上拉伸比為 3 至 10、較佳為 4 至 8；及/或
- b) 在橫向（M）上拉伸比為 4 至 12、較佳為 4 至 11。

【0289】 根據一個具體實例，方法步驟 c) 係在 120 至 180°C、更佳在 130 至 160°C 的的拉伸溫度範圍下進行。

【0290】 在雙軸延伸聚丙烯膜為多層雙軸延伸聚丙烯膜的情況下，可以藉由共擠出或藉由在拉伸步驟 c) 之前或之後層壓數層（擠出層壓）來製備膜。較佳地，多層雙軸延伸聚丙烯膜係藉由在拉伸步驟 c) 之後層壓數層來製備。在一個具體實例中，在多層雙軸延伸聚丙烯膜之數層之間引入阻隔層。舉例而言，多層雙軸延伸聚丙烯膜包含鋁層、 Al_2O_3 層、 SiO_x

層、乙烯-乙烯醇層、聚（乙烯醇）層、或聚二氯亞乙烯層及其混合物，其位於兩相鄰的層之間。因此，雙軸延伸聚丙烯膜可藉由在層壓步驟增加阻隔層來製備。

【0291】 本發明之發明人發現，根據本發明之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，具有低密度，特別是低於以下之密度：用碳酸鈣（具有 $< 3.2 \mu\text{m}$ 的重量中值粒徑 d_{50} ）作為空化劑的雙軸延伸膜或層典型地達成之密度。此外，雙軸延伸聚丙烯膜，尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，具有不透明外觀，特別是低於以下之密度：用碳酸鈣（具有 $< 3.2 \mu\text{m}$ 的重量中值粒徑 d_{50} ）作為空化劑的雙軸延伸膜或層典型地達成之密度。此外，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，尤其是包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之層，提供良好機械性質，諸如抗張強度、斷裂伸長率、或彈性模數及其他光學性質。

【0292】 根據本發明之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜可於多種不同應用中使用。根據一個具體實例，單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜用於以下：花外包裝、菸外包裝、CD 外包裝、可收縮膜、離形膜、扭結膜、霧面膜、非電容膜、食物包裝、可撓性包裝、糖果包裝紙、衛生物件、標籤、紡織品、文具用品、相冊、信封、窗戶、目錄、手冊、包裝袋、地圖、卡式錄音帶/錄影帶、工業膠帶（較佳為壓敏膠帶、封箱膠帶及遮罩膠帶）、層壓金屬化小冊子目錄、印刷層壓片、紙箱、化妝盒、餐廳菜單及電器物件（較佳為電纜絕緣和電容器）。

【0293】 根據本發明進一步的態樣，提供一種包含單層或多層雙軸

延伸聚丙烯膜之物件，其中該物件係選自由以下組成之群：花外包裝、菸外包裝、CD 外包裝、可收縮膜、離形膜、扭結膜、霧面膜、非電容膜、食物包裝、可撓性包裝、糖果包裝紙、衛生物件、標籤、紡織品、文具用品、相冊、信封、窗戶、目錄、手冊、包裝袋、地圖、卡式錄音帶/錄影帶、工業膠帶（較佳為壓敏膠帶、封箱膠帶及遮罩膠帶）、層壓金屬化小冊子目錄、印刷層壓片、紙箱、化妝盒、餐廳菜單及電器物件（較佳為電纜絕緣和電容器）。

【0294】 基於以下實施例將更能理解本發明的範圍與利益，該等實施例意欲例示本發明特定具體實例，且係非限制性的。

實施例

1 測定方法以及材料

【0295】 以下敘述實施例中實施的測定方法與材料。

MFR

【0296】 根據 ISO 1133（230°C, 2.16 kg 負載）測定熔體流動速率 MFR。

MVR

【0297】 根據 ISO 1133（250°C/2.16 kg）測定熔體體積速率 MVR。
結晶溫度 T_c

【0298】 在 Mettler-Toledo「聚合物 DSC 儀器（Mettler-Toledo（Schweiz）GmbH, Switzerland）」上透過示差掃描量熱法（DSC）測定結晶溫度。在 10°C/min 的冷卻和 30°C 至 225°C 之間的加熱掃描期間得到結晶曲線。取結晶溫度作為吸熱峰和放熱峰。

粒徑

【0299】 未經處理的包含研磨碳酸鈣填料材料的粒子分佈係使用來自 Micromeritics 公司 (USA) 的 Sedigraph 5120 加以測定。方法與儀器係為熟諳此技藝者所習知，且常被用於決定填料與顏料的粒度。測定係在包含 0.1 wt% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 之水溶液中進行。樣本藉使用高速攪拌器與超音波加以分散。

比表面積 (BET)

【0300】 在本發明文件中，填料材料的比表面積 (m^2/g) 係使用熟諳此技藝者所習知之 BET 方法 (使用氮氣作為吸附氣體) 加以決定 (ISO 9277:2010)。

灰分含量

【0301】 母料及膜的灰分含量 [wt %] 係藉焚燒坩堝內樣品的焚燒決定，該焚燒坩堝被置於 570°C 之焚燒爐內達 2 小時。灰分含量經測定為殘留無機殘留物之總量。

膜厚

【0302】 膜厚係使用數位測量滑片 Mitutoyo IP 66 (Mitutoyo Europe GmbH, Neuss, Germany) 決定。測定值以 μm 表示。

膜或層之密度

【0303】 密度由試驗片決定，藉此切割並在分析天平上稱重精確面積的膜 ($100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$)。藉由在整個膜表面上取九個厚度測定來決定平均膜厚度。計算密度並以 $[\text{g}/\text{cm}^3]$ 表示。也可以從這些值計算平均產率 (m^2/kg) 和單位重量 (g/m^2)。

亮度 Ry

【0304】 使用 Datacolor Elrepho 光譜儀 (Datacolor AG, Switzerland) 測定比色值、根據 DIN 53163 測定 Ry，以及根據 DIN 6174 決定 CIELAB 色差 L^* 、 a^* 和 b^* 。

60° (20°, 85°) 光澤度

【0305】 在 60° 下測定光澤度，另外也可以在 20° 或 85° 下測定。所有測定係根據 ISO 2813、使用三角度光澤度儀 (Byk-Gardner GmbH, Germany) 完成。

不透明度

【0306】 根據 DIN 53146 完成不透明度的測定，其係藉由使用 Byk-Gardner Spectro-Guide (Byk-Gardner GmbH, Germany) 測定黑色和白色基板上的膜樣品的白度。不透明度是兩種測定的對比率。單位為百分比%，且完全不透明的材料將具有 100 % 的不透明度值。

穿透率

【0307】 光穿透率 (透明度) 是總透射光比上入射光量的比值。根據 ASTM D1003、使用 using haze-guard plus (Byk Gardener, Germany) 試驗設備測定光穿透率。

抗張強度

【0308】 根據 ISO 527-3、在 Zwick/Roell Allround Z020 設備 (Zwick GmbH & Co. KG, Germany) 上測試所生產的膜樣品的抗張性能。對在縱向 (MD) 和橫向 (TD) 上所取的樣品進行抗張試驗。每個調配物至少測試五個樣品，並計算平均值。張力模數以 [MPa] 表示，抗張強度以 [MPa] 表

示，而斷裂伸長率則以[%]表示。膜樣品的樣品尺寸為 15 mm×170 mm，且測試長度為 5 cm。

最大斷裂伸長率

【0309】 根據 ISO 527-3 進行斷裂伸長率的決定。膜試樣寬為 15 mm 且測試長度為 5 cm。

抗張 E 模數 (Tensile E-modulus) (彈性模數)

【0310】 根據 ISO 527-3 進行抗張 E 模數的決定。膜試樣寬為 15 mm 且測試長度為 5 cm。E 模數對應於在 0.02% 和 2% 伸長率的點之間的抗張試驗曲線傾角。

水蒸氣傳輸率 (WVTR)

【0311】 聚丙烯膜的 WVTR 值係根據 ASTM E398、使用 Lyssy L80-5000 (PBI-Dansensor A/S, Denmark) 測定裝置測定。

2 材料

【0312】 CC1 (本發明)：天然研磨碳酸鈣，由 Omya International AG, Switzerland 市售可得 (d_{50} ：5 μm ； d_{98} ：20 μm)，經基於該天然研磨碳酸鈣之總重量計為 0.5 wt % 之硬脂酸 (由 Sigma-Aldrich, Croda 市售可得) 表面處理。BET：2.1 m^2/g 。

【0313】 CC2 (本發明)：天然研磨碳酸鈣，由 Omya International AG, Switzerland 市售可得 (d_{50} ：5 μm ； d_{98} ：30 μm)，未經表面處理。BET：2.1 m^2/g 。

【0314】 CC3 (比較)：天然研磨碳酸鈣，由 Omya International AG, Switzerland 市售可得 (d_{50} ：3 μm ； d_{98} ：12.5 μm)，未經表面處理。BET：2

m²/g。

【0315】 CC4 (比較): 天然研磨碳酸鈣, 由 Omya International AG, Switzerland 市售可得 (d_{50} : 1.4 μm ; d_{98} : 5 μm ; < 1 μm 之顆粒的含量 =28%), 經基於該天然研磨碳酸鈣之總重量計為 0.7 wt %之硬脂酸 (由 Sigma-Aldrich, Croda 市售可得) 表面處理。BET: 5.1 m²/g。

【0316】 P1 (比較): 聚對酞酸乙二酯 (PET), Valox 334, 由 Sabic, the Netherlands 市售可得, MVR (250°C/2.16 kg) 105 cm³/10 min (ISO 1133; 根據技術資料表)。

【0317】 P2 (比較): 聚對酞酸乙二酯 (PET), Valox 3104, 由 Sabic, the Netherlands 市售可得, MVR (250°C/2.16 kg) 40 cm³/10 min (ISO 1133; 根據技術資料表)。

【0318】 P3 (比較): 聚對酞酸乙二酯 (PET), Valox 195, 由 Sabic, the Netherlands 市售可得, 熔體黏度 82 000 mPas (根據 Sabic 方法決定) (根據技術資料表)。

【0319】 PO1 (聚合物基質): 聚丙烯均聚物, Dow PP H-358-02, MFR 2.1 g/10 min (230°C, 2.16 kg), 密度 0.90 g/cm³ (根據技術資料表), 由 Dow Europe, Switzerland 市售可得。

3 實施例

實施例 1-母料的製備

【0320】 於實驗室規模的 Buss 捏合機 (來自 Buss AG, Switzerland 的 Buss PR46) 上連續製備聚丙烯母料, 其含有碳酸鈣填料 CC1 至 CC4, 以及

聚合物 P1 至 P3 與 PO1。製備的母料的組成物含量以及填料含量編輯於以下表 1。藉灰分含量決定精確的填料含量。

表 1：製備的母料的組成物含量以及填料含量

母料	填料或 PBT	填料含量 [wt%] ^{a)}	灰分含量 [wt%]
MB1（本發明）	CC1	70	68.4
MB2（本發明）	CC2	70	69.7
MB3（比較的）	CC3	70	69.8
MB4（比較的）	CC4	70	68.7
MB5（比較的）	P1	70	-
MB6（比較的）	P2	70	-
MB7（比較的）	P3	70	-

^{a)} 係指填料或 PBT、和 PO1 的總量，這代表 30 wt%的 PO1。

實施例 2-製備聚丙烯鑄膜

【0321】 以直徑為 30 mm 寬的 T 形模具和具有溫度控制冷卻輥的卷取系統、使用雙螺桿擠出機在 Collin 實驗室膜生產線（Dr. Collin GmbH, Germany）上製備鑄膜。將冷卻輥與 T 形模具保持 20 mm，以製成厚度約為 1 500 μm 的聚丙烯片。擠出機和模具溫度在整個實驗中是一致的。模具溫度設定在 250°C；生產線速度為 0.8 m/min。將母料或聚合物與純聚合物 PO1 混合，以得到具有表 2 所提供的濃度的鑄膜。

表 2：所製備的鑄膜之組成與性質

膜樣品	母料或聚合物	填料含量 [wt%]	灰分含量 [wt%]
1（比較）	無	0	0
2（本發明）	MB1	15	15.3
3（本發明）	MB1	20	19.5
4（本發明）	MB2	15	14.0
5（本發明）	MB2	20	19.0
6（比較的）	MB3	15	14.2
7（比較的）	MB3	20	19.0
8（比較的）	MB4	15	14.7
9（比較的）	MB4	20	18.2
10（比較的）	MB5	6	-
11（比較的）	MB5	8	-
12（比較的）	MB6	6	-
13（比較的）	MB6	8	-
14（比較的）	MB7	6	-
15（比較的）	MB7	8	-

【0322】 表 2 中所示的所有膜都是具有視覺上良好外觀、以良好品質生產的鑄膜。

實施例 3-製備雙軸拉伸聚丙烯膜

【0323】 使用雙軸實驗室拉伸機（Model Maxi Grip 750S Bi-axial Laboratory Stretching Frame, from Dr. Collin GmbH, Germany）拉伸鑄膜。尺寸為 135 mm × 135 mm、且膜厚為約 1500 μm（表 2 所提供的精確值）的鑄膜以 9 × 9 夾子夾持，並藉由紅外線系統加熱達 135°C（於鑄膜表面測定）。拉製之前的預熱時間在於 145°C 下固定在 90 秒，然後藉由以導致速度 250 mm/s x 250 mm/s 之加速度 6 000 mm/s² x 6 000 mm/s² 同時雙軸拉伸，而將膜拉伸至最終拉伸比。在拉伸至最終尺寸後，藉由風扇將膜立即空氣冷卻至室溫，然後從拉伸機中取出。拉製膜至目標拉製比 4.6 × 4.6（360 % × 360 %）。所有樣品的拉伸比和溫度保持不變。

【0324】 所得到的延伸膜的物理、光學與阻隔性質如表 3 所概述。

【0325】 表 3 所示的結果證實了本發明的延伸聚丙烯膜具有良好的品質、降低的密度以及高不透明度。本發明的膜還具有高度的白度、良好的阻隔性質及良好的機械性質。

【0326】 藉由比較表 3 所示的結果，可看出當使用申請專利範圍第 1 項的粗碳酸鈣時，出人意料地得到較低的膜密度（參見實施例 2 至 5， $d_{50} = 5.0 \mu\text{m}$ ），反之使用較細的碳酸鈣則導致較高的膜密度（參見比較實施例 6 及 7， $d_{50} = 3.0 \mu\text{m}$ ）。本發明實施例 2 至 5 顯示了在 0.58 和 0.70 g/cm³ 之間的膜密度，並且不僅優於使用較細碳酸鈣的比較實施例，而且還優於使用有機空化劑的比較實施例。

【0327】 此外，從表 3 可以得出，在考量到所有膜的通常偏差之下，膜厚及 WVTR 大致相同且在 BOPP 膜的通常範圍內。當使用經表面處理碳酸鈣時，明顯地亦顯著改善了不透明度（參見實施例 2 及 3）。

表 3：所製備的雙軸拉伸聚丙烯膜之物理、光學與阻隔性質

樣品	膜厚[μm]	密度 [g/cm ³]	不透明度 [%]	60°光澤度 第一側 [GU] [#]	60°光澤度 第二側 [GU] [#]	亮度 Ry [%]	CIE Lab L* [-]	WVTR [g/ (m ² .天)]
1 (比較的)	36	0.89	13	81	100	2	90	15
2 (本發明)	45	0.61	71	40	42	53	91	20
3 (本發明)	39	0.58	72	26	49	57	92	28
4 (本發明)	30	0.70	43	30	49	32	91	32
5 (本發明)	32	0.61	46	22	50	35	92	39
6 (比較的)	44	0.78	45	24	29	34	92	25
7 (比較的)	31	0.73	54	23	33	42	92	27
8 (比較的)	30	0.91	30	30	32	22	92	19
9 (比較的)	33	0.86	62	25	28	48	92	18
10 (比較的)	38	0.96	22	43	43	15	92	16
11 (比較的)	24	0.89	16	24	31	17	92	25
12 (比較的)	36	0.96	17	50	54	11	92	39
13 (比較的)	36	0.96	16	21	23	13	92	39
14 (比較的)	18	0.86	15	16	23	10	92	35
15 (比較的)	17	0.83	15	10	17	11	93	41

[#]：光澤度單位

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，其具有 $\leq 0.72 \text{ g/cm}^3$ 的密度，其中該膜之至少一層包含基於該層之總重量計，量在 79.0 至 95.0 wt%的範圍之至少一種聚丙烯，以及量在 5.0 至 21.0 wt%的範圍之至少一種天然碳酸鈣，其中該至少一種天然碳酸鈣具有 $3.2 \mu\text{m}$ 至 $8.0 \mu\text{m}$ 之重量中值粒徑 d_{50} 。
2. 如申請專利範圍第 1 項之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，其中該膜之包含該至少一種聚丙烯及該至少一種天然碳酸鈣之該層包含
 - a) 基於該層之總重量計，量在 82.0 至 93.0 wt%且較佳在 84.0 至 92.0 wt%的範圍之該至少一種聚丙烯，及/或
 - b) 基於該層之總重量計，量在 7.0 至 18.0 wt%且較佳在 8.0 至 16.0 wt%的範圍之該至少一種天然碳酸鈣。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，其中該至少一種聚丙烯選自以下之所選群：丙烯均聚物；丙烯隨機共聚物，較佳與乙烯；以及三元聚合物，較佳與乙烯及丁烯，該至少一種聚丙烯最佳為丙烯均聚物。
4. 如前述申請專利範圍中任一項之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，其中該至少一種聚丙烯具有
 - a) 根據 ISO 1133 (230°C ，2.16 kg) 測定之在 0.01 至 20 g/10 min 且最佳在 0.1 至 10 g/10 min 的範圍之熔體流動速率 (MFR)，及/或
 - b) 根據 ISO 1183 測定之在 0.880 g/cm^3 至 0.920 g/cm^3 且最佳在 0.890 g/cm^3 至 0.910 g/cm^3 的範圍之密度。

5. 如前述申請專利範圍中任一項之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，其中該至少一種天然碳酸鈣為研磨天然碳酸鈣，較佳為濕式或乾式研磨天然碳酸鈣，且最佳為乾式研磨天然碳酸鈣。
6. 如前述申請專利範圍中任一項之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，其中該至少一種天然碳酸鈣為大理石及/或石灰石及/或白堊。
7. 如前述申請專利範圍中任一項之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，其中該至少一種天然碳酸鈣具有
 - a) 3.5 μm 至 8.0 μm 、更佳為 3.5 μm 至 7.2 μm 且最佳為 4.0 μm 至 6.8 μm 之重量中值粒徑 d_{50} ，及/或
 - b) $\leq 50.0 \mu\text{m}$ 、較佳 $\leq 40.0 \mu\text{m}$ 且最佳 $\leq 35.0 \mu\text{m}$ 之頂切粒徑 (d_{98})，及/或
 - c) 根據 ISO 9277、使用氮和 BET 方法測定之 0.5 至 150 m^2/g 、較佳為 0.5 至 50 m^2/g 、更佳為 0.5 至 35 m^2/g 且最佳為 0.5 至 15 m^2/g 之比表面積 (BET)。
8. 如前述申請專利範圍中任一項之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，其中該至少一種天然碳酸鈣為經表面處理天然碳酸鈣，其包含該至少一種天然碳酸鈣表面上之處理層，其包含
 - i. 一或多種磷酸單酯及其鹽性反應產物、及/或一或多種磷酸二酯及其鹽性反應產物之磷酸酯摻合物；及/或
 - ii. 至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸及其鹽性反應產物；及/或
 - iii. 至少一種脂族醛及/或其鹽性反應產物；及/或
 - iv. 至少一種經單取代丁二酸酐及/或其鹽性反應產物，該經單取代丁

二酸酐由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：在取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30 之直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團；及/或

v. 至少一種聚二烷基矽氧烷；及/或

vi. 根據 i.至 v.之材料之混合物。

9. 如申請專利範圍第 8 項之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，其中該至少一種天然碳酸鈣表面上之該處理層包含至少一種飽和脂族的直鏈或分支鏈羧酸及其鹽性反應產物，較佳該至少一種飽和脂族直鏈或分支鏈羧酸選自由以下組成之羧酸組成之群：戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕櫚酸、十七酸、硬脂酸、十九酸、二十酸、二十一酸、二十二酸、二十三酸、二十四酸及其混合物；及/或至少一種經單取代丁二酸酐及/或其鹽性反應產物，該經單取代丁二酸酐由經選自以下之群單取代的丁二酸酐組成：在取代基中具有碳原子總量為至少 C2 至 C30 之直鏈、分支鏈、脂族及環狀基團，該至少一種天然碳酸鈣表面上之該處理層最佳包含硬脂酸及其鹽性反應產物。
10. 如申請專利範圍第 8 項或第 9 項之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，其中該經表面處理天然碳酸鈣包含以該至少一種天然碳酸鈣之總乾重計，量為 0.05 至 2.3 wt%、較佳為 0.1 至 2.0 wt%、更佳為 0.1 至 1.9 wt%且最佳為 0.15 至 1.8 wt%之該處理層。
11. 如前述申請專利範圍中任一項之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，其中該膜之包含至少一種聚丙烯和天然碳酸鈣之該層進一步包含至少一種

選自包含以下之群之添加劑：空化劑，特別是選自聚合空化劑，其較佳為熱塑性聚合物，更佳以選自由以下組成之群之交聯劑交聯：聚酮、聚砜、氟聚合物（較佳為聚四氟乙烯）、聚縮醛、離子聚合物、丙烯酸樹脂（較佳為聚甲基丙烯酸甲酯）、聚苯乙烯樹脂、聚胺甲酸酯、聚醯胺、聚碳酸酯、聚丙烯腈、聚對酞酸乙二酯、聚對酞酸丁二酯、及共聚樹脂及其混合物；及/或無機空化劑，其較佳選自無機填料（與該至少一種天然碳酸鈣不同）、顏料、固體微球、空心微球、金屬及其混合物；抗氧化劑；去酸劑；加工助劑；抗靜電添加劑；擠出助劑；成核劑；光穩定劑；光學增亮劑；藍色染料；抗結塊劑；白色顏料及其混合物，其分散在該至少一種聚丙烯中。

12. 如申請專利範圍第 11 項之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，其中該膜之包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之該層包含基於該層之總重量計，量在 0.1 至 30.0 wt%、較佳在 2.0 至 25.0 wt%、更佳在 4.0 至 22.0 wt%、甚至更佳在 5.0 至 20.0 wt%、又更佳在 6.0 至 17 wt%且最佳在 8.0 至 15.0 wt%的範圍之該至少一種添加劑。
13. 如前述申請專利範圍中任一項之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，其中該膜，較佳為該膜之包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之該層具有
 - a) $\leq 0.70 \text{ g/cm}^3$ 、較佳 $\leq 0.68 \text{ g/cm}^3$ 、更佳 $\leq 0.65 \text{ g/cm}^3$ 、甚至更佳在 0.40 至 0.65 g/cm^3 且最佳為 0.50 至 0.65 g/cm^3 的範圍（例如在 ≥ 0.4 和 $< 0.62 \text{ g/cm}^3$ 間的範圍）的密度，及/或
 - b) $\geq 40 \%$ 、較佳 $\geq 55 \%$ 、甚至更佳 $\geq 60 \%$ 且最佳 $\geq 65 \%$ 之不透明度。

14. 一種生產單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之方法，其包含以下步驟：
 - a) 提供包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之組成物；及
 - b) 從步驟 a) 之組成物形成膜；及
 - c) 以任何順序在縱向 (MD) 和橫向 (TD) 上拉伸在步驟 b) 中得到之該膜，其中在縱向 (MD) 和橫向 (TD) 上的拉伸是順序地或同時地進行，

其中該至少一種天然碳酸鈣具有 $3.2\ \mu\text{m}$ 至 $8.0\ \mu\text{m}$ 之重量中值粒徑 d_{50} 。

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中於步驟 a) 中提供的該組成物為母料，其係得自於混合及/或捏合該至少一種聚丙烯及該至少一種天然碳酸鈣以形成混合物，以及連續地造粒所得到的混合物。
16. 如申請專利範圍第 14 項或第 15 項之方法，其中於步驟 a) 中提供的該組成物為母料，其包含基於該母料的總重量計，量為 > 30 和 $85\ \text{wt}\%$ 之間、較佳為 35 至 $80\ \text{wt}\%$ 且更佳為 40 至 $75\ \text{wt}\%$ 之該至少一種天然碳酸鈣。
17. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中於步驟 a) 中提供的該組成物為混練物 (compound)，其係得自於混合及/或捏合該至少一種聚丙烯及該至少一種天然碳酸鈣以形成混合物，以及連續地造粒所得到的該混合物。
18. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中方法步驟 a) 與 b) 同時進行，較佳將該至少一種聚丙烯及該至少一種天然碳酸鈣直接添加至擠出機中以進行步驟 b)。
19. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中步驟 a) 之包含至少一種聚丙烯

及至少一種天然碳酸鈣的該組成物係藉由將該至少一種天然碳酸鈣，較佳在之前或之後，添加至該至少一種聚丙烯之聚合程序得到。

20. 一種至少一種天然碳酸鈣於具有 $\leq 0.72 \text{ g/cm}^3$ 的密度之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜中作為空化劑之用途，其中該至少一種天然碳酸鈣具有 $3.2 \mu\text{m}$ 至 $8.0 \mu\text{m}$ 之重量中值粒徑 d_{50} 。
21. 一種包含根據申請專利範圍第 1 項至第 13 項中任一項之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之物件，其中該物件係選自由以下組成之群：花外包裝、菸外包裝、CD 外包裝、可收縮膜、離形膜、扭結膜、霧面膜、非電容膜、食物包裝、可撓性包裝、糖果包裝紙、衛生物件、標籤、紡織品、文具用品、相冊、信封、窗戶、目錄、手冊、包裝袋、地圖、卡式錄音帶/錄影帶、工業膠帶（較佳為壓敏膠帶、封箱膠帶及遮罩膠帶）、層壓金屬化小冊子目錄、印刷層壓片、紙箱、化妝盒、餐廳菜單及電器物件（較佳為電纜絕緣和電容器）。
22. 一種根據申請專利範圍第 1 項至第 13 項中任一項之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之用途，其用於花外包裝、菸外包裝、CD 外包裝、可收縮膜、離形膜、扭結膜、霧面膜、非電容膜、食物包裝、可撓性包裝、糖果包裝紙、衛生物件、標籤、紡織品、文具用品、相冊、信封、窗戶、目錄、手冊、包裝袋、地圖、卡式錄音帶/錄影帶、工業膠帶（較佳為壓敏膠帶、封箱膠帶及遮罩膠帶）、層壓金屬化小冊子目錄、印刷層壓片、紙箱、化妝盒、餐廳菜單及電器物件（較佳為電纜絕緣和電容器）。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用作雙軸延伸聚丙烯膜空化劑之碳酸鈣

CALCIUM CARBONATE AS CAVITATION AGENT FOR BIAXIALLY
ORIENTED POLYPROPYLENE FILMS

【技術領域】

【0001】 本發明關於具有 $\leq 0.72 \text{ g/cm}^3$ 的密度之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜、生產單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之方法、至少一種天然碳酸鈣於單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜中作為空化劑之用途、包含單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之物件及其用途。

【先前技術】

【0002】 雙軸延伸聚丙烯(BOPP)膜，亦稱為延伸聚丙烯膜，用於廣泛技術應用，諸如包裝產品，諸如食物包裝、包裝袋、可撓性包裝和糖果包裝紙、包裝紙、諸如收縮膜之膜、離形膜、扭結膜、霧面膜和非電容膜、標籤、紡織品、文具用品、相冊、信封、窗戶、目錄、手冊、地圖、卡式錄音帶/錄影帶、工業膠帶(諸如壓敏膠帶、封箱膠帶及遮罩膠帶等)、層壓金屬化小冊子目錄、印刷層壓片、紙箱、化妝盒、餐廳菜單及電器物件(諸如電纜絕緣和電容器)。

【0003】 已知低密度物件可以藉由空化劑(cavitating agent)的添加來生產。舉例而言，藉由將約5至約50 wt%的小有機或無機試劑或「夾雜物」(本領域中稱為「孔洞劑(voiding agent)」或「空化劑(cavitation agent)」)併入基質聚合物中得到孔洞，並於至少一個方向拉伸來延伸聚合

物。在拉伸期間，小空穴或微孔在孔洞劑周圍形成。將孔洞引入聚合物膜時，所形成的孔洞膜不僅具有比非孔洞膜（non-voided film）更低的密度，而且變得不透明並且發展為紙狀表面。這樣的表面還具有增加可印性的優點；也就是說，與非孔洞膜相比，該表面能夠以相當大的容量接受許多油墨。在任一情況下，在物件中產生小的空穴/孔導致密度的降低、不透明度和絕緣特性的提高，以及由於藉由孔洞的光散射、而不需要單獨的 UV 吸收劑之固有 UV 阻擋。微孔洞物件具有更低的整體膜成本和更容易的分離/可再利用性等附加益處，特別是當這些物件用於包裝應用中，舉例而言，諸如標籤（參見如 US 7297755 B2）。

【0004】 原則上，孔洞的形成是基於在縱向拉伸期間，在聚合物和孔洞劑間界面的微裂紋的產生。在隨後的橫向拉伸過程中，這些細長的縱向裂紋被拉開而形成空氣填充的、封閉的空心空間。因此，似乎合理的是，在同時延伸期間產生孔洞比在順序延伸期間難度大得多。實際上，在實作中明顯的是，在同時延伸期間，常見與聚丙烯不相容的顆粒（諸如 CaCO_3 或 PBT）根本不產生孔洞，或者僅在選擇性顆粒形狀或顆粒尺寸下產生孔洞（參見如 WO03/033574）。因此，為此方法而開發了藉由發泡劑產生孔洞的替代技術。

【0005】 在本領域中，已經進行了數次嘗試，藉由添加有機或無機填料材料，特別是含碳酸鈣填料材料，來改善聚丙烯膜的機械和光學性質。

【0006】 舉例而言，US 2013/0086874 A1 關於不透明的、空化的延伸聚丙烯膜，其包含：至少一個芯層，其具有包含聚丙烯的第一側和第二

側，以及各基於該芯層材料之重量計，2 wt%至 30 wt%的碳酸鈣與 0.5 wt%至 20 wt%的增白劑；及附著在該芯層的各第一側和第二側上之至少一個表層。WO 2011/068728 A1 關於多層不透明膜，其包括空化芯層、兩層表層和至少一層在該芯層和其中一層該表層中間的連接層。WO 03/033574 A1 關於在其至少一個層中包含顆粒的同時延伸聚烯烴膜，當鑄聚烯烴模在 MD 和 TD 兩者中同時拉伸，且其中該顆粒包含：(i) 具有至少 2 的平均長寬比 x/y 、和最長顆粒尺寸的平均尺寸大於約 3 μm 的顆粒；及/或 (ii) 具有平均長寬比為約 1、尺寸分佈窄、平均粒度為約 3 至約 10 μm ，且其基本上不含大於約 12 μm 的顆粒之顆粒時，與該層不相容之該顆粒造成其中的孔洞引發。孔洞劑較佳為諸如雲母之平薄層材料。

【0007】 WO 2010/039375 A1 關於包括至少具有聚丙烯、具有空化劑的聚丙烯及單延伸高密度聚乙烯中的至少一種之第一層之膜；該第一層具有在 0.2 至 0.96 g/cm^3 的範圍之密度與在約 0.5 至 80 μm 的範圍之厚度，其中該膜的衝擊強度等於或小於 0.236 $\text{cm}\times\text{kgf}/\mu\text{m}$ 。第一層或第三層的空化劑包含以下至少一者：聚對酞酸丁二酯、環烯烴共聚物、玻璃球、沉澱碳酸鈣、碳酸鎂鈣、白雲石、矽酸鹽、硫酸鋇、碳黑、板岩粉、珍珠白、矽石、水化氧化鋁、高嶺土、矽藻土、雲母及滑石，該空化劑具有約 0.5 至約 15 μm 之粒徑。

【0008】 US 5,876,857 A 關於共擠出的雙軸延伸膜，其包括包含聚丙烯或聚丙烯混合物之基層，以及至少一個包含烯烴聚合物的頂層。頂層包含無機及/或有機顆粒與三級脂族胺之組合。

【0009】 US 5,498 474 A 關於多層聚丙烯膜，其包含結構 KZD 中的

基層 K、間層 Z 和外層 D。基層包括丙烯聚合物或丙烯聚合物混合物與填料。間層包括丙烯聚合物或丙烯聚合物混合物與顏料。外層係可熱封且含有無機及/或有機顆粒與三級脂族胺之組合。US 5,326,625 關於可密封、不透明的雙軸延伸多層聚丙烯膜，其包含芯層和位於該芯層的一側或兩側上的中間層以及位於該中間層或該芯層的一側或兩側上的頂層，其中該芯層含有聚丙烯聚合物或聚丙烯混合物、和具有 1 至 2 μm 之平均粒徑的碳酸鈣。

【0010】 Martin Brunner 等人之空化和光澤，包裝膜 3-2013，第 6 至 8 頁關於雙軸延伸聚丙烯膜。尤其，據說為了得到 0.5 g/cm^3 的最低密度，碳酸鈣的最佳平均粒徑為約 2.5 至 3 微米。

【0011】 然而，持續需要提供比現有的膜更好性能的 BOPP 膜，且特別是提供結合低密度和高不透明度的 BOPP 膜。

【0012】 因此，提供結合低密度與高不透明度之 BOPP 膜仍然是熟諳此技藝者感興趣的。尤其，與習知的包含細碳酸鈣（亦即，具有重量中值粒徑 $d_{50} < 3.2 \mu\text{m}$ 的碳酸鈣）的 BOPP 膜相比，欲提供結合較低密度與較高不透明度的 BOPP 膜。此外，欲保持 BOPP 膜之機械性質和進一步的光學性質於高水平。

【發明內容】

【0013】 因此，本發明的目的是提供一種具有低密度的雙軸延伸聚丙烯（BOPP）膜。還期望提供一種雙軸延伸聚丙烯膜或相應的層，其具有低於以下之密度：用碳酸鈣（具有 3.2 μm 的重量中值粒徑 d_{50} ）作為空化劑的 BOPP 膜或相應的層典型地達成之密度。因此，期望提供一種具有密度

低於 0.72 g/cm^3 之雙軸延伸聚丙烯膜或層。此外，還期望提供一種具有不透明外觀之雙軸延伸聚丙烯膜或層。尤其，期望提供一種雙軸延伸聚丙烯膜或相應的層，其具有高於以下之不透明度：用碳酸鈣（具有 $< 3.2 \text{ }\mu\text{m}$ 的重量中值粒徑 d_{50} ）作為空化劑的 BOPP 膜或相應的層典型地達成之不透明度。還期望提供一種具有良好機械性質和進一步光學性質之雙軸延伸聚丙烯膜或層。

【0014】 本發明的另一個目的是提供一種用於雙軸延伸聚丙烯膜或層之無機空化劑。還期望提供一種用於雙軸延伸聚丙烯膜或層的無機空化劑，其在該聚丙烯膜/層應用中顯示出良好的分散性質和混練性質。還期望提供一種用於雙軸延伸聚丙烯膜或層的無機空化劑，其賦予該膜或層低密度和高不透明度。還期望提供一種用於雙軸延伸聚丙烯膜或層的無機空化劑，其賦予良好的機械性質，諸如抗張強度、斷裂伸長率或彈性模數。

【0015】 上述目的與其他目的藉由本文中獨立項定義的請求標的而解決。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0016】 根據本發明的一個態樣，提供一種具有 $\leq 0.72 \text{ g/cm}^3$ 的密度之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜，其中該膜之至少一層包含基於該層之總重量計，量在 79.0 至 95.0 wt% 的範圍之至少一種聚丙烯，與量在 5.0 至 21.0 wt% 的範圍之至少一種天然碳酸鈣，其中該至少一種天然碳酸鈣具有 $3.2 \text{ }\mu\text{m}$ 至 $8.0 \text{ }\mu\text{m}$ 之重量中值粒徑 d_{50} 。

【0017】 根據進一步態樣，提供一種生產單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之方法，該方法包含以下步驟：

- a) 提供包含至少一種聚丙烯及至少一種天然碳酸鈣之組成物，及
- b) 從步驟 a) 之該組成物形成膜，及
- c) 以任何順序在縱向 (MD) 和橫向 (TD) 上拉伸在步驟 b) 中得到之該膜，其中在縱向 (MD) 和橫向 (TD) 上的拉伸是順序地或同時地進行，

其中該至少一種天然碳酸鈣具有 $3.2\ \mu\text{m}$ 至 $8.0\ \mu\text{m}$ 之重量中值粒徑 d_{50} 。

【0018】 根據本發明之又另一個態樣，提供一種至少一種天然碳酸鈣之用途，其在如本發明定義之具有 $\leq 0.72\ \text{g/cm}^3$ 之密度之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜中用作空化劑，其中該至少一種天然碳酸鈣具有 $3.2\ \mu\text{m}$ 至 $8.0\ \mu\text{m}$ 之重量中值粒徑 d_{50} 。

【0019】 根據本發明又另一個態樣，提供一種包含如本發明定義之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜之物件，其中該物件係選自由以下組成之群：花外包裝、菸外包裝、CD 外包裝、可收縮膜、離形膜、扭結膜、霧面膜、非電容膜、食物包裝、可撓性包裝、糖果包裝紙、衛生物件、標籤、紡織品、文具用品、相冊、信封、窗戶、目錄、手冊、包裝袋、地圖、卡式錄音帶/錄影帶、工業膠帶（較佳為壓敏膠帶、封箱膠帶及遮罩膠帶）、層壓金屬化小冊子目錄、印刷層壓片、紙箱、化妝盒、餐廳菜單及電器物件（較佳為電纜絕緣和電容器）。

【0020】 根據本發明又另一個態樣，提供一種如本發明定義之單層或多層雙軸延伸聚丙烯膜於以下之用途：花外包裝、菸外包裝、CD 外