



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110099951 B

(45) 授权公告日 2022.04.01

(21) 申请号 201780079539.2

(22) 申请日 2017.12.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110099951 A

(43) 申请公布日 2019.08.06

(30) 优先权数据
16206028.9 2016.12.21 EP
62/439,517 2016.12.28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.06.21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/083449 2017.12.19

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/114891 EN 2018.06.28

(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 M·克纳尔 M·廷克
K·U·舒尔茨

(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.
C08J 5/18 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101506278 A, 2009.08.12
US 8604123 B1, 2013.12.10
WO 2014140401 A1, 2014.09.18
审查员 刘央央

权利要求书3页 说明书40页

(54) 发明名称

用于聚酯膜的经表面处理填料

(57) 摘要

本发明涉及单层或多层聚酯膜,用于制备该单层或多层聚酯膜的方法,经表面处理填料材料产品在该单层或多层聚酯膜中作为空隙化剂的用途,包含该单层或多层聚酯膜的制品,以及该单层或多层聚酯膜在以下方面中的用途:包装产品,绝缘或隔热材料,太阳能、船舶或航空应用,科学、电子或声学应用,电线,电缆,射频识别,柔性电路,图形艺术,石材纸,全息图,过滤产品,化妆品,家用产品成像,记录介质或工业产品。

1. 单层或多层聚酯膜, 其中该膜的至少一个层包含基于该层的总重量计为20.0至<70%重量的量的至少一种聚酯和>30至80.0%重量的量的经表面处理填料材料产品, 其中该经表面处理填料材料产品包含

A) 至少一种研磨的含碳酸钙填料材料, 其重量中值粒子尺寸 d_{50} 为 $0.5\mu\text{m}$ - $3.0\mu\text{m}$, 以及

B) 在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的表面上的处理层, 其包含

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 C_2 至 C_{30} 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,

其中该经表面处理填料材料产品包含基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计为0.1-2.3%重量的量的该处理层。

2. 权利要求1所述的单层或多层聚酯膜, 其中该膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层包含基于该层的总重量计为30.01-80.0%重量的量的该经表面处理填料材料产品。

3. 权利要求1或2所述的单层或多层聚酯膜, 其中该至少一种聚酯选自聚乙醇酸(PGA), 聚乳酸(PLA), 聚己内酯(PCL), 聚羟基丁酸酯(PHB), 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT), 聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT), 聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN), 聚呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF), 生物基聚酯, 聚酯再循环材料及其混合物。

4. 权利要求1或2所述的单层或多层聚酯膜, 其中该膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层包含基于该层的总重量计为20.0-69.99%重量的量的该至少一种聚酯。

5. 权利要求1或2所述的单层或多层聚酯膜, 其中该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料是湿式或干式研磨的含碳酸钙填料材料。

6. 权利要求1或2所述的单层或多层聚酯膜, 其中该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料是天然研磨碳酸钙, 沉淀碳酸钙, 改性碳酸钙, 经表面处理碳酸钙或其混合物。

7. 权利要求1或2所述的单层或多层聚酯膜, 其中该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料具有

a) 重量中值粒子尺寸 d_{50} 为 $0.5\mu\text{m}$ - $2.5\mu\text{m}$, 和/或

b) 顶切粒子尺寸 $d_{98} \leq 15\mu\text{m}$, 和/或

c) 使得所有粒子的至少15%重量具有 $<0.5\mu\text{m}$ 的粒子尺寸的细度, 和/或

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

8. 权利要求1或2所述的单层或多层聚酯膜, 其中在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

9. 权利要求1或2所述的单层或多层聚酯膜, 其中该经表面处理填料材料产品包含基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计为0.2-2.0%重量的量的该处理层。

10. 权利要求1或2所述的单层或多层聚酯膜, 其中该膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层进一步包含热塑性聚合物, 该热塑性聚合物选自聚烯烃, 环烯烃共聚物(COC), 聚酮, 聚砜, 含氟聚合物, 聚缩醛, 离聚物, 丙烯酸系树脂, 聚苯乙烯树脂, 聚氨酯, 聚酰胺, 聚碳酸酯, 聚丙烯腈, 以及共聚树脂, 及其混合物, 其被分散在该至少一种聚酯中。

11. 权利要求10所述的单层或多层聚酯膜, 其中该膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层包含基于该层的总重量计为0.1-29.9%重量的量的该热塑性聚合物。

12. 权利要求1或2所述的单层或多层聚酯膜, 其中该膜具有

- a) 1.8-2.4g/cm³的密度, 和/或
- b) ≥50%的不透明度。

13. 权利要求1或2所述的单层或多层聚酯膜, 其中该膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层进一步包含与该经表面处理填料材料产品不同的无机填料材料。

14. 权利要求1或2所述的单层或多层聚酯膜, 其中该膜包含添加剂, 选自光稳定剂, 荧光增白剂, 蓝色染料, 抗粘连剂, 白色颜料及其混合物。

15. 权利要求1或2所述的单层或多层聚酯膜, 其中该膜是流延膜、吹塑膜、双泡膜或单轴取向聚酯膜。

16. 生产在权利要求1-15之一中定义的单层或多层聚酯膜的方法, 包括以下步骤:

- a) 提供包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的组合物, 并且
- b) 由步骤a)的组合物形成膜, 并且

其中该经表面处理填料材料产品包含

- A) 至少一种研磨的含碳酸钙填料材料, 其重量中值粒子尺寸d₅₀为0.5μm-3.0μm, 以及
- B) 在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的表面上的处理层, 其包含
 - 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,

其中该经表面处理填料材料产品包含基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计为0.1-2.3%重量的量的该处理层。

17. 权利要求16所述的方法, 其中步骤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酯和该经表面处理填料材料产品以形成混合物并且将所获得

的混合物连续造粒；或者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酯和该经表面处理填料材料产品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16或17所述的方法，其中步骤a)中提供的组合物是母料或配混物，其包含基于该母料或配混物的总重量计为>30至85%重量的量的该经表面处理填料材料产品。

19. 权利要求16或17所述的方法，其中步骤a)的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的组合物通过将该经表面处理填料材料产品添加到该至少一种聚酯的缩聚过程中而获得。

20. 权利要求16或17所述的方法，其中方法步骤a)和b)同时进行。

21. 权利要求16或17所述的方法，其中该方法进一步包括步骤c)：在纵向(MD)或横向(TD)当中的仅一个方向上拉伸步骤b)中获得的膜。

22. 经表面处理填料材料产品在单层或多层聚酯膜中作为空隙化剂的用途，该单层或多层聚酯膜包含至少一个层，该层包含基于该层的总重量计为20.0至<70%重量的量的至少一种聚酯和>30至80.0%重量的量的经表面处理填料材料产品，其中该经表面处理填料材料产品包含

A) 至少一种研磨的含碳酸钙填料材料，其重量中值粒子尺寸 d_{50} 为 $0.5\mu\text{m}$ - $3.0\mu\text{m}$ ，以及

B) 在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的表面上的处理层，其包含

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 C_2 至 C_{30} 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，

其中该经表面处理填料材料产品包含基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计为0.1-2.3%重量的量的该处理层。

23. 包含根据权利要求1-15任一项的单层或多层聚酯膜的制品，其中该制品选自包装产品，食品接触应用，纸或玻璃覆盖物，绝缘或隔热材料，太阳能，船舶或航空应用，科学、电子或声学应用，图形艺术，石材纸，包装，盒子，书，小册子，手册，忠诚卡，名片，贺卡，瓦楞纸板，信封，食品托盘，贴标签，游戏，标记，杂志，标牌，广告牌，文具，日记簿，平板电脑或笔记本电脑，以及全息图，过滤产品，化妆品，家用产品成像，记录介质或工业产品，离型片，玻璃纤维板，层压膜，热冲压箔或绝缘或隔热饰面。

24. 根据权利要求1-15任一项的单层或多层聚酯膜在以下方面中的用途：包装产品，食品接触应用，纸或玻璃覆盖物，绝缘或隔热材料，太阳能，船舶或航空应用，科学、电子或声学应用，图形艺术，石材纸，包装，盒子，书，小册子，手册，忠诚卡，名片，贺卡，瓦楞纸板，信封，食品托盘，贴标签，游戏，标记，杂志，标牌，广告牌，文具，日记簿，平板电脑或笔记本电脑，以及全息图，过滤产品，化妆品，家用产品成像，记录介质或工业产品，离型片，玻璃纤维板，层压膜，热冲压箔或绝缘或隔热饰面。

用于聚酯膜的经表面处理填料

技术领域

[0001] 本发明涉及单层或多层聚酯膜,用于制备该单层或多层聚酯膜的方法,经表面处理填料材料产品在该单层或多层聚酯膜中作为空隙化(voiding)剂的用途,包含该单层或多层聚酯膜的制品,以及该单层或多层聚酯膜在以下方面中的用途:包装产品,绝缘或隔热材料,太阳能、船舶或航空应用,科学、电子或声学应用,电线,电缆,射频识别,柔性电路,图形艺术,石材纸,全息图,过滤产品,化妆品,家用产品成像,记录介质或工业产品。

背景技术

[0002] 聚酯膜如流延膜、吹塑膜、双泡膜、单轴和双轴取向聚酯膜被用在种类繁多的应用中,尤其是在以下应用中:包装产品,绝缘或隔热材料,太阳能、船舶或航空应用,科学、电子或声学应用,电线,电缆,射频识别,柔性电路,图形艺术,石材纸,全息图,过滤产品,化妆品,家用产品成像,记录介质或工业产品。

[0003] 众所周知,取向的聚酯膜可以通过添加发泡剂(化学或气体)或空隙化剂来生产。例如,通过共混空隙化剂(即在拉伸时形成空隙的少量粒子或不相容聚合物),可以在整个膜中对成型制品进行微空隙化。这个过程被称为“空隙化”并且也可被称为“空化”或“微空隙化”。空隙典型地通过如下方式获得:将约5-约50%重量的小有机或无机粒子或“夹杂物”(在本领域中被称为“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,制品中小空隙/孔的生成导致密度的降低,不透明度和绝缘或隔热性能的提高,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 7297755 B2)。

[0004] 原则上,空隙的形成基于在膜制备、尤其是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] 可理解,空隙化聚酯膜通常包含聚酯聚合物和空隙化剂(有机材料或无机填料如碳酸钙)的掺混物,并通过如下方式产生:通过浇铸或吹制由所述掺混物形成膜,随后在两个不同的温度下在两个正交的方向上进行该膜的拉伸(stretching)或拉制(drawing)。

[0006] 在本领域中,已经进行了多种尝试以通过添加无机填料材料并且特别是含碳酸钙

填料材料来改善聚酯膜的机械和光学性能。例如,EP 0 554 654 A1涉及一种聚酯树脂膜,其是双轴取向的,并且再次沿纵向取向,并且具有在该膜的至少一个表面上形成的涂层,其中该涂层包含至少50%重量的玻璃化转变温度为至少20℃的水溶性或水分散性聚酯树脂。为了防止在再拉伸期间该涂层粘附到加热辊上,该涂层可包含无机或有机粒子。这些粒子被描述为起到改善抗粘连或滑动性能的作用。

[0007] 同样地,DE 43 13 510 A1涉及一种取向的单层或多层膜,其总厚度 $\leq 4\mu\text{m}$,并且在至少一个膜表面上的粗糙度 $R_a < 30\text{nm}$,其中在至少一个膜表面上的表面气流阻力为 $t \leq ad^b$ [s],其中 $a = 0-10000$ [s/ μm], $b = 3.0-0$,并且 d (总膜厚度) $\leq 4\mu\text{m}$ 。该膜可包含第一 (I) 和第二 (II) 粒子。第一粒子是单分散的并且纵横比为1.0-1.2。

[0008] EP 1 052 269 A1涉及一种双轴取向膜,其厚度为1-500 μm ,并且具有可结晶热塑性材料作为主要成分,并且还包含UV稳定剂和白色颜料。

[0009] EP 1 612 237 A1涉及包含至少500ppm颜料的热塑性双轴取向膜,至少20%重量的相同类型的再循环材料被添加。该膜可以是单层或多层的,并且优选10-300 μm 厚。

[0010] K.Nevalainen等人的“Voiding behaviour and microstructure of a filled polyester film”;Materials Chemistry and Physics 92 (2005) 540-547涉及由聚对苯二甲酸乙二醇酯对填充的聚酯膜的空隙化行为。使用的填料是硫酸钡,其平均粒子尺寸为1-2 μm 。

[0011] K.Nevalainen等人的“The microstructure of polyethylene terephthalate matrix near to a void under uniaxial draw”;Materials Chemistry and Physics 101 (2007) 103-111描述了紧邻空隙的基质的表征。特别地,其涉及单轴拉制的PET膜和在球形5 μm 尺寸的玻璃珠填料周围形成的空隙。

[0012] A.Sudár等人的“The mechanism and kinetics of void formation and growth in particulate filled PE composites”;Polymer letters,Vol.1, No.11 (2007), 763-772描述了PE中空隙的形成尤其取决于基质的性质,即在软基质中,与具有较大固体模量的聚合物相比,在相同的变形和填料含量下空隙的数目较小并且它们的尺寸较大。

[0013] 但是,所述膜所具有的缺点是:在制备聚酯膜期间产生具有低密度和高不透明度的微孔膜的合适空隙在没有膜破裂的情况下几乎不能制备。

[0014] 针对上述问题的一种解决方案在国际专利申请PCT/EP2016/078466中公开,该国际专利申请涉及一种单层或多层双轴取向聚酯膜,其中该膜的至少一个层包含基于该层的总重量计为70-99.9%重量的量的至少一种聚酯,以及0.1-30%重量的量的经表面处理填料材料产品,其中该经表面处理填料材料产品包含A) 至少一种研磨的含碳酸钙填料材料,其重量中值粒子尺寸 d_{50} 为0.5 μm -2.5 μm ,以及B) 在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的表面上的处理层,其包含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 C_2 至 C_{30} 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,其中该经表面处理填料材料产品包含基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计为0.1-2.3%重量的量的

该处理层。

[0015] 然而,国际专利申请PCT/EP2016/078466绝对没有提及具有高填料含量(即>30重量%)的聚酯膜。

[0016] 因此,提供具有高填料含量、低密度和高不透明度的微孔结构的聚酯膜仍然是本领域技术人员感兴趣的。此外希望保持高水平的机械和光学性能并提供环境友好的膜,其一方面由重新生长的原料和/或由再循环的材料生产,另一方面能够以环境友好的方式处置。

发明内容

[0017] 因此,本发明的目的在于提供具有微孔结构的聚酯膜。还希望提供具有在高填料含量下的微孔结构的聚酯膜或相应层。还希望提供具有在低密度下的微孔结构的聚酯膜或相应层,特别是密度低于使用硫酸钡或二氧化钛作为空隙化剂的相应膜或层典型地所达到的密度。还希望提供具有不透明外观的聚酯膜或层。还希望提供能够在没有膜/层破裂的情况下制备的聚酯膜或层。还希望提供具有良好机械和光学性能的聚酯膜或层。还希望提供环境友好的聚酯膜或层,其一方面由重新生长(grow back)的原料和/或由再循环的材料生产,另一方面能够以环境友好的方式处置。

[0018] 本发明的另一个目的在于提供用于聚酯膜或层的无机空隙化剂。还希望提供用于聚酯膜或层的无机空隙化剂,其在聚酯膜/层应用中显示出良好的分散性能和配混性能。还希望提供用于聚酯膜或层的无机空隙化剂,其赋予该膜或层低密度。还希望提供无机空隙化剂,其在制备聚酯膜或层时不会导致膜/层破裂。还希望提供用于聚酯膜或层的无机空隙化剂,其允许高填料含量。还希望提供用于聚酯膜或层的无机空隙化剂,其赋予良好的机械性能如拉伸强度,断裂伸长率或弹性模量。还希望提供用于聚酯膜或层的无机空隙化剂,其赋予该膜或层不透明的外观。

[0019] 上述目的和其他目的通过在独立权利要求中在此定义的主题得以解决。

[0020] 根据本发明的一个方面,提供单层或多层聚酯膜。该单层或多层聚酯膜包含至少一个层,该层包含基于该层的总重量计为20.0至<70%重量的量的至少一种聚酯和>30至80.0%重量的量的经表面处理填料材料产品,其中该经表面处理填料材料产品包含

[0021] A) 至少一种研磨的含碳酸钙填料材料,其重量中值粒子尺寸 d_{50} 为0.5 μm -3.0 μm ,以及

[0022] B) 在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的表面上的处理层,其包含

[0023] 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

[0024] 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

[0025] iii. 至少一种脂族醛和/或其盐性反应产物,和/或

[0026] 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 C_2 至 C_{30} 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

[0027] v. 至少一种聚二烷基硅氧烷,和/或

[0028] vi. 根据i.至v.的材料的混合物,

[0029] 其中该经表面处理填料材料产品包含基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计为0.1-2.3%重量的量的该处理层。

[0030] 根据另一方面,提供用于生产如本文所定义的单层或多层聚酯膜的方法,包括以下步骤:

[0031] a) 提供包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的组合物,并且

[0032] b) 由步骤a)的组合物形成膜,并且

[0033] 其中该经表面处理填料材料产品包含

[0034] A) 至少一种研磨的含碳酸钙填料材料,其重量中值粒子尺寸 d_{50} 为 $0.5\mu\text{m}$ - $3.0\mu\text{m}$,以及

[0035] B) 在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的表面上的处理层,其包含

[0036] 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

[0037] 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

[0038] iii. 至少一种脂族醛和/或其盐性反应产物,和/或

[0039] 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 C_2 至 C_{30} 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

[0040] v. 至少一种聚二烷基硅氧烷,和/或

[0041] vi. 根据i.至v.的材料的混合物,

[0042] 其中该经表面处理填料材料产品包含基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计为0.1-2.3%重量的量的该处理层。

[0043] 根据本发明的又一方面,提供经表面处理填料材料产品在如本文中定义的单层或多层聚酯膜中作为空隙化剂的用途,其中该经表面处理填料材料产品包含

[0044] A) 至少一种研磨的含碳酸钙填料材料,其重量中值粒子尺寸 d_{50} 为 $0.5\mu\text{m}$ - $3.0\mu\text{m}$,以及

[0045] B) 在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的表面上的处理层,其包含

[0046] 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

[0047] 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

[0048] iii. 至少一种脂族醛和/或其盐性反应产物,和/或

[0049] 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 C_2 至 C_{30} 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

[0050] v. 至少一种聚二烷基硅氧烷,和/或

[0051] vi. 根据i.至v.的材料的混合物,

[0052] 其中该经表面处理填料材料产品包含基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计为0.1-2.3%重量的量的该处理层。

[0053] 根据本发明的又一方面,提供包含如本文中定义的单层或多层聚酯膜的制品,其中该制品选自包装产品,优选软包装产品,食品接触应用,纸或玻璃覆盖物,绝缘或隔热材

料,太阳能,优选光伏前或背板,船舶或航空应用,科学、电子或声学应用,优选显示器,电线,电缆,射频识别,柔性电路,图形艺术,优选标签(label),石材纸,优选袋子,包装,盒子,书,小册子,手册,忠诚卡,名片,贺卡,瓦楞纸板,信封,食品托盘,贴标签(labeling),游戏,标记(tag),杂志,标牌,广告牌,文具,日记簿,平板电脑或笔记本电脑,以及全息图,过滤产品,化妆品,家用产品成像,记录介质,优选相纸,X-射线胶片或热转印成像或工业产品,优选电容器,离型片,玻璃纤维板,层压膜,热冲压箔或绝缘或隔热饰面。

[0054] 根据本发明的再一个方面,提供如本文中定义的单层或多层聚酯膜在以下方面中的用途:包装产品,优选软包装产品,食品接触应用,纸或玻璃覆盖物,绝缘或隔热材料,太阳能,优选光伏前或背板,船舶或航空应用,科学、电子或声学应用,优选显示器,电线,电缆,射频识别,柔性电路,图形艺术,优选标签,石材纸,优选袋子,包装,盒子,书,小册子,手册,忠诚卡,名片,贺卡,瓦楞纸板,信封,食品托盘,贴标签,游戏,标记,杂志,标牌,广告牌,文具,日记簿,平板电脑或笔记本电脑,以及全息图,过滤产品,化妆品,家用产品成像,记录介质,优选相纸,X-射线胶片或热转印成像或工业产品,优选电容器,离型片,玻璃纤维板,层压膜,热冲压箔或绝缘或隔热饰面。

[0055] 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。

[0056] 根据本发明的一种实施方案,该膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层包含基于该层的总重量计为30.01-80.0%重量、优选30.1-78.0%重量、更优选30.5-75.0%重量、甚至更优选31.0-73.0%重量且最优选为35.0-70.0%重量的量的该经表面处理填料材料产品。

[0057] 根据另一实施方案,该至少一种聚酯选自聚乙醇酸(PGA),聚乳酸(PLA),聚己内酯(PCL),聚羟基丁酸酯(PHB),聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT),聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT),聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN),聚呋喃二甲酸乙二醇酯(polyethylene furanoate)(PEF),生物基聚酯,聚酯再循环材料(polyester-recycling material)及其混合物。

[0058] 根据又一实施方案,该膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层包含基于该层的总重量计为20.0-69.99%重量、更优选22.0-69.9%重量的量的该至少一种聚酯。

[0059] 根据一种实施方案,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料是湿式或干式研磨的含碳酸钙填料材料,并且优选湿式研磨的含碳酸钙填料材料。特别考虑或优选使用与本发明的前述方面有关的湿式研磨的含碳酸钙填料材料。

[0060] 根据另一实施方案,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料是天然研磨碳酸钙,沉淀碳酸钙,改性碳酸钙,经表面处理碳酸钙或其混合物,优选天然研磨碳酸钙。

[0061] 根据再一种实施方案,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料具有a)重量中值粒子尺寸 d_{50} 为0.5 μm -2.5 μm ,优选0.5 μm -2.0 μm ,甚至更优选0.5 μm -1.8 μm 并且最优选0.6 μm -1.8 μm ,和/或b)顶切粒子尺寸 d_{98} $\leq$ 15 μm ,优选 $\leq$ 10 μm ,更优选 $\leq$ 7.5 μm ,甚至更优选 $\leq$ 7 μm 并且最优选 $\leq$ 6.5 μm ,和/或c)使得所有粒子的至少15%重量、优选至少20%重量、甚至更优选至少25%重量并且最优选30-40%重量具有 $<0.5\mu\text{m}$ 的粒子尺寸的细度,和/或d)比表面积(BET)为0.5-150 m^2/g ,优选0.5-50 m^2/g ,更优选0.5-35 m^2/g 并且最优选0.5-15 m^2/g ,如根据ISO 9277使用氮和BET法测量。

[0062] 根据一种实施方案,在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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由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 C_2 至 C_{30} 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。

[0063] 根据另一实施方案,该经表面处理填料材料产品包含基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计为0.2-2.0%重量、优选0.4-1.9%重量并且最优选0.5-1.8%重量的量的该处理层。

[0064] 根据又一实施方案,该膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层包含优选用交联剂交联的热塑性聚合物,该热塑性聚合物选自聚烯烃,优选选自聚丙烯、聚乙烯、聚丁烯及其混合物,环烯烃共聚物(COC),聚酮,聚砜,含氟聚合物,聚缩醛,离聚物,丙烯酸系树脂,聚苯乙烯树脂,聚氨酯,聚酰胺,聚碳酸酯,聚丙烯腈,以及共聚树脂及其混合物,其被分散在该至少一种聚酯中。

[0065] 根据一种实施方案,该膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层包含基于该层的总重量计为0.1-29.9%重量、优选1-28%重量、更优选2-26%重量、甚至更优选3-25%重量、又更优选4.5-23%重量且最优选4-20%重量的量的该热塑性聚合物。

[0066] 根据另一种实施方案,该膜、优选包含该经表面处理填料材料产品的该至少一个层具有a) $1.8-2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、优选 $1.8-2.35\text{g}/\text{cm}^3$ 、更优选 $1.85-2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 并且最优选 $1.9-2.25\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,和/或b) $\geq 50\%$ 、优选 $\geq 55\%$ 并且最优选 $\geq 60\%$ 的不透明度。

[0067] 根据又一种实施方案,该膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层进一步包含与该经表面处理填料材料产品不同的无机填料材料,并且优选选自氧化铝,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,优选地,其量基于该层的总重量计为1-10%重量。

[0068] 根据一种实施方案,该膜、优选包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层包含添加剂,选自光稳定剂,优选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,更优选2-羟基苯并三唑和三嗪,最优选羟基-苯基-三嗪,荧光增白剂(optical brightener),蓝色染料,优选可溶于聚酯的蓝色染料,抗粘连剂,白色颜料及其混合物。

[0069] 根据另一实施方案,该膜是流延膜、吹塑膜、双泡膜(double bubble film)或单轴取向聚酯膜。

[0070] 根据一种实施方案,本发明方法的步骤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酯和该经表面处理填料材料产品以形成混合物并且将所获得的混合物连续造粒;或者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酯和该经表面处理填料材料产品以形成混合物并且将所获得的混合物连续造粒。

[0071] 根据该方法的另一实施方案,步骤a)中提供的组合物是母料或配混物,其包含基于该母料或配混物的总重量计为 >30 至85%重量、优选35-80%重量并且更优选40-70%重

量的量的该经表面处理填料材料产品。

[0072] 根据该方法的又另一种实施方案,步骤a)的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的组合物通过将该经表面处理填料材料产品优选在之前或之后添加到该至少一种聚酯的缩聚过程中而获得。

[0073] 根据该方法的一种实施方案,方法步骤a)和b)同时进行,优选在于将该至少一种聚酯和该经表面处理填料材料产品直接添加到挤出机中以进行步骤b)。

[0074] 根据该方法的另一实施方案,该方法进一步包括步骤c):在纵向(MD)或横向(TD)当中的仅一个方向上拉伸步骤b)中获得的膜。

[0075] 该至少一种聚酯和该经表面处理填料材料产品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酯和该经表面处理填料材料产品直接添加到挤出机中以进行步骤b)。根据又另一种实施方案,步骤a)的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的组合物通过将该经表面处理填料材料产品优选在之前或之后添加到该至少一种聚酯的缩聚过程中而获得。

[0076] 应理解,出于本发明的目的,以下术语具有下述含义:

[0077] 流延膜工艺涉及挤出通过狭缝或平模熔化的相应聚合物以形成薄的熔融片材或膜。这种膜通过来自气刀或真空箱的空气喷射被“钉住”或“固定”到冷却辊(通常为水冷和镀铬)的表面上。该膜立即淬火,然后在卷绕之前使其边缘切开。由于快速淬火能力,流延膜通常具有比吹塑膜好得多的光学性能并且能够以更高的线速度生产。然而,它所具有的缺点是由于边缘修整而导致较高的废料,并且在横向上具有非常小的膜取向。

[0078] 术语“单轴取向”聚酯膜表示该膜是单轴取向膜,也即该膜已经在纵向(MD)或横向(TD)上、优选在纵向(MD)上经受了拉伸过程,从而获得单轴取向膜。

[0079] 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0.5-2000 μm 、优选4-1500 μm 、更优选5-1300 μm 且最优选6-1000 μm 如8-500 μm 的中值厚度的材料片或层。该膜是单层或多层膜的形式。

[0080] “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。

[0081] 在本发明主旨中的术语“研磨的含碳酸钙填料”是指已经通过包括至少一个研磨步骤的方法制造的含碳酸钙填料。“研磨的含碳酸钙填料”包括可被“湿式研磨”或“干式研磨”的填料,其中在本发明含义中的“湿式研磨的含碳酸钙填料”是指已经通过包括在固体含量为20-80%重量的水性悬浮液中的至少一个研磨步骤的方法制造的研磨的含碳酸钙填料,并且“干式研磨的含碳酸钙填料”是指已经通过包括在固体含量为大于80%重量到至多100%重量的水性悬浮液中的至少一个研磨步骤的方法制造的研磨的含碳酸钙填料。

[0082] 在本发明含义中的术语“微孔膜”或“微孔层”是指由于微孔的存在而允许气体和湿气通过的聚酯膜或相应层。聚酯膜或层的“微孔”的存在可通过其水蒸气透过率(WVTR)来测量,其以 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{天})$ 表示。例如,如果聚合物膜或层具有低于 $100\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{天})$ 的WVTR,则可以认为它是“微孔的”。WVTR可根据ASTM E398利用Lyssy L80-5000测量装置来测定。

[0083] 在本发明含义中的术语“低密度”是指具有 $1.8\text{-}2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、优选 $1.8\text{-}2.35\text{g}/\text{cm}^3$ 、更

优选 $1.85\text{--}2.3\text{g/cm}^3$ 并且最优选 $1.9\text{--}2.25\text{g/cm}^3$ 的密度的单层或多层聚酯膜或相应层。

[0084] 出于本发明的目的,术语“含碳酸钙填料材料”是指包含基于该含碳酸钙填料材料的总干重计为至少80%重量的碳酸钙的材料。

[0085] 在本发明含义中的“天然研磨碳酸钙”(GCC)为自天然来源(例如石灰石、大理石、白云石或白垩)获得的碳酸钙,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。

[0086] 在本发明含义中的“改性碳酸钙”(MCC)可表现的特征为具有内部结构改性或表面反应产物(即“经表面反应碳酸钙”)的天然研磨或沉淀碳酸钙。

[0087] “经表面反应碳酸钙”是指下述这样的材料:该材料包含碳酸钙以及在表面上的不溶性(优选至少部分结晶)的酸阴离子的钙盐。优选地,不溶性钙盐从碳酸钙的至少一部分的表面延伸。形成所述阴离子的所述至少部分结晶钙盐的钙离子大部分来源于起始碳酸钙材料。MCC被描述于例如以下文献中:US 2012/0031576 A1、WO 2009/074492 A1、EP 2 264 109 A1、EP 2 070 991 A1或EP 2 264 108 A1。

[0088] 在本发明含义中的术语“经表面处理填料材料产品”是指下述这样的含碳酸钙填料材料:所述含碳酸钙填料材料已经与表面处理剂接触,以在该含碳酸钙填料材料的表面的至少一部分上获得涂布层。

[0089] 术语“干(燥)”含碳酸钙填料材料被理解是指具有相对于该填料材料重量为小于0.3%重量的水的填料材料。水%(等于“残余总含湿量”)根据库仑卡耳费瑟测量方法进行测定,其中该填料材料被加热至 220°C ,并且以蒸汽形式释出且使用氮气流(100ml/min)分离的水含量在库仑卡耳费瑟单元中测定。

[0090] 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)以及至少一种聚酯材料的复合材料,其可用于聚合物产品的生产。

[0091] 在本申请含义中的术语“聚合物母料”(=或“母料”)或“聚合物配混物”(=或“配混物”)是指具有相对高填料含量(意味着 $>30\%$ 重量(基于组合物的总重量计))的组合物。“聚合物母料”或“聚合物配混物”可在加工期间添加到未填充或低填充的聚酯中,以达到较高的填料含量。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。

[0092] 在本发明含义中的术语矿物填料的“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)。该矿物填料的总表面积(以 m^2 为单位)则通过处理之前的矿物填料的质量(以g为单位)与该比表面积相乘来获得。

[0093] 在本文件的通篇中,含碳酸钙填料的“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。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。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 在本发明主旨中的“处理层”是指在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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 C_2 至 C_{30} 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。

[0097] 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。

[0098] 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)”。

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] 本发明的单层或多层聚酯膜包含至少一个层,该层包含基于该膜的总重量计为20.0至<70%重量的量的至少一种聚酯和>30至80.0%重量的量的经表面处理填料材料产品。该经表面处理填料材料产品包含 (A) 至少一种研磨的含碳酸钙填料材料,其重量中值粒子尺寸 d_{50} 为 $0.5\mu m$ - $3.0\mu m$,以及 (B) 在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的表面上的处理层,其包含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 C_2 至 C_{30} 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。该经表面处理填料材料产品包含基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计为0.1-2.3%重量的量的该处理层。

[0102] 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聚酯膜的本发明方法,以及该单层或多层聚酯膜和该经表面处理填料材料产品的本发明用途。

[0103] 聚酯

[0104] 本发明的单层或多层聚酯膜包含至少一个层,该层包含至少一种聚酯。应理解,该至少一种聚酯不限于特定材料,只要该聚合物适用于制备单层或多层聚酯膜,尤其是流延膜、吹塑膜、双泡膜或单轴取向聚酯膜。本领域技术人员将根据该单层或多层聚酯膜的所需应用来选择该聚酯。

[0105] 本发明的一个要求是:该至少一种聚酯和该经表面处理填料材料产品存在于同一层中。因此,该经表面处理填料材料产品被分散在该至少一种聚酯中。

[0106] 因此,多层聚酯膜包含至少一个层,该层包含该至少一种聚酯和该经表面处理填料材料产品。如果该多层聚酯膜包含两个或更多个包含聚酯和经表面处理填料材料产品的层,则应理解该两个或更多个层可以相同或不同,例如,可以在该至少一种聚酯和该经表面处理填料材料产品的量方面不同。

[0107] 应理解,表述“至少一种”聚酯是指该聚酯包含一种或多种类型的聚酯,优选由一种或多种类型的聚酯构成。

[0108] 因此,应注意,该至少一种聚酯可以是一种类型的聚酯。另外可选地,该至少一种聚酯可以是两种或更多种类型的聚酯的混合物。例如,该至少一种聚酯可以是两种或三种类型的聚酯(如两种类型的聚酯)的混合物。

[0109] 在本发明的一种实施方案中,该至少一种聚酯包含一种类型的聚酯,优选由一种类型的聚酯构成。

[0110] 通常,术语“聚酯”是指通过二醇和二羧酸的至少部分缩合聚合获得的聚合物。作为二羧酸,可以使用对苯二甲酸,间苯二甲酸,邻苯二甲酸,萘二甲酸,己二酸或癸二酸。作为二醇,可以使用乙二醇,1,3-丙二醇,1,4-丁二醇或环己烷二甲醇。

[0111] 额外地或另外可选地,该至少一种聚酯可以是部分或完全生物基聚酯,即其中单体衍生自可再生生物质来源的聚酯。单体的实例包括可以通过使用生物衍生化合物生产的那些。例如,所述单体包括但不限于乙二醇(EG),呋喃二甲酸(FDCA),聚呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)(其可以通过使用果糖生产),以及它们的混合物。适用于制备生物基聚酯的其他单体被描述于例如W02014/100265A1中,该文献因而在此通过引用并入本文。

[0112] 额外地或另外可选地,该至少一种聚酯是聚酯再循环材料,例如PET再循环材料,例如来自PET再循环流的PET瓶废料。

[0113] 因而,本发明的聚酯优选为聚乙醇酸,聚乳酸,聚己内酯,聚羟基丁酸酯(PHB),聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚对苯二甲酸丙二醇酯,聚对苯二甲酸丁二醇酯,聚(对苯二甲酸1,4-环己烷二亚甲酯),聚萘-2,6-二甲酸乙二醇酯,聚萘-1,5-二甲酸乙二醇酯,聚萘二甲酸丙二醇酯,聚萘二甲酸乙二醇酯/二苯甲酸酯,或衍生自上述单体的其他组合,或这些聚酯的混合物。例如,可以使用的聚酯选自聚乙醇酸(PGA),聚乳酸(PLA),聚己内酯(PCL),聚羟基丁酸酯(PHB),聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT),聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT),聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN),聚呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF),生物基聚酯,聚酯再循环材料及其混合物。

[0114] 优选聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN),聚呋喃二甲酸乙

二醇酯 (PEF) 及其混合物。最优选地,该至少一种聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。

[0115] 这些聚酯可以是均聚物或共聚物。作为要共聚的组分,可以使用二醇组分如二甘醇、新戊二醇或聚亚烷基二醇以及二羧酸如己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸或2,6-萘二甲酸。

[0116] 在一种优选的实施方案中,该聚酯还包含基于该聚酯的总重量计为至少0.5%重量、优选至少1%重量并且更优选至少2%重量的源自通过与二醇缩合的单体间苯二甲酸的单元。

[0117] 本发明的聚酯优选具有根据ISO 1628-1 (在135℃下在萘烷中) 测量的特性粘度为0.5-1.4dl/g,更优选0.65-1.0dl/g,并且最优选0.65-0.85dl/g。例如,本发明的聚酯具有根据ISO 1628-1 (在135℃下在萘烷中) 测量的特性粘度为0.78-0.82dl/g。

[0118] 在一种实施方案中,该聚酯具有通过差示扫描量热法 (DSC) 测量的结晶温度 (T_c) 为至少120℃,优选至少140℃,例如140-180℃。

[0119] 额外地或另外可选地,聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 优选包含基于该聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的总重量计为≤3%重量、更优选≤1.5%重量且最优选≤1.2%重量的量的二甘醇。

[0120] 应理解,该至少一种聚酯优选为无定形或结晶聚酯,例如结晶聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。

[0121] 该单层或多层聚酯膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层包含至少一种聚酯,其量为20.0至<70%重量,基于该层的总重量计。

[0122] 根据一种实施方案,该单层或多层聚酯膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层包含至少一种聚酯,其量为20.0-69.9%重量,更优选22.0-69.9%重量,甚至更优选25.0-69.5%重量,还更优选27.0-69.0%重量并且最优选30.0-65.0%重量,基于该层的总重量计。

[0123] 在该单层或多层聚酯膜的该至少一个层进一步包含热塑性聚合物的情况下,该膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层包含至少一种聚酯,其量为22.0-69.9%重量,优选25.0-69.5%重量,甚至更优选27.0-69.0%重量且最优选30.0-65.0%重量,基于该层的总重量计。

[0124] 经表面处理填料材料产品

[0125] 本发明的单层或多层聚酯膜的该至少一个层还包含经表面处理填料材料产品,其中该经表面处理填料材料产品包含至少一种研磨的含碳酸钙填料材料。该经表面处理填料材料产品具有若干基本特征,其在权利要求1中定义并且将在下面更详细地描述。

[0126] 该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料是湿式或干式研磨的含碳酸钙填料材料。优选地,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料是湿式研磨的含碳酸钙填料材料。

[0127] 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。

[0128] 在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料是湿式研磨的含碳酸钙填料材料的情况下,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的含碳酸钙填料材料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,例如对湿式研磨的含碳酸钙填料材料施以第一加热步骤以将相关含湿量降至基于该至少一种湿式研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计为不大于约0.5%重量的水平。该填料的残余总含湿量可通过卡耳费瑟库仑滴定法,在烘箱中在195°C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。残余总含湿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的含碳酸钙填料材料施以第二加热步骤来进一步降低残余总含湿量。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的含碳酸钙填料材料进行选矿步骤(如浮选、漂白或磁性分离步骤)以移除杂质。

[0129] 在另一优选实施方案中,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0130] 在本发明含义中的该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料是指选自以下的填料材料:天然研磨碳酸钙(GCC),沉淀碳酸钙(PCC),改性碳酸钙(MCC),经表面处理碳酸钙,或其混合物。

[0131] 根据一种优选的实施方案,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料是天然研磨碳酸钙(GCC),更优选地,该研磨的含碳酸钙填料是湿式研磨的天然碳酸钙。

[0132] GCC被理解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GCC选自大理石,白垩,白云石,石灰石及其混合物。

[0133] 在本发明含义中的“沉淀碳酸钙”(PCC)为合成的材料,通常通过在水性环境中在二氧化碳与石灰反应之后沉淀或通过将钙和碳酸根离子源在水中沉淀或通过将钙和碳酸根离子(例如CaCl₂和Na₂CO₃)从溶液中沉淀出来而获得。生产PCC的其他可能方式为石灰纯碱法,或者Solvay法,其中PCC为氨生产的副产物。沉淀碳酸钙以三种初级晶形存在:方解石、文石和球霏石,且对于这些晶形中的每一晶形而言存在许多不同的多晶型物(晶体惯态)。方解石具有三角结构,该三角结构具有典型的晶体惯态如偏三角面体的(S-PCC)、斜方六面体的(R-PCC)、六角形棱柱的、轴面的、胶体的(C-PCC)、立方的及棱柱的(P-PCC)。文石为正斜方晶结构,该正斜方晶结构具有成对六角形棱晶的典型晶体惯态,以及细长棱柱的、弯曲叶片状的、陡锥状、凿尖晶体、分叉树及珊瑚或蠕虫状的形式等多种分类。球霏石属于六方晶系。所获得的PCC浆料可机械脱水和干燥。

[0134] 改性碳酸钙可表现的特征为具有内部结构改性的GCC或PCC或经表面反应GCC或PCC。经表面反应碳酸钙可通过以水性悬浮液形式提供GCC或PCC并向所述悬浮液中加入酸来制备。合适的酸例如是硫酸,盐酸,磷酸,柠檬酸,草酸或其混合物。在下一步骤中,用气态二氧化碳处理该碳酸钙。如果在酸处理步骤中使用强酸如硫酸或盐酸,则二氧化碳将自动原位形成。另外可选地或额外地,该二氧化碳可由外部来源供应。经表面反应碳酸钙被描述于例如以下文献中:US 2012/0031576 A1、WO 2009/074492 A1、EP 2 264 109 A1、EP 2

070 109 A1或EP 2 264 108 A1。

[0135] 在一种优选的实施方案中,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料为大理石,更优选为湿式研磨的大理石。

[0136] 应理解,该至少一种含碳酸钙填料材料中研磨碳酸钙的量基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计为至少80%重量,例如至少95%重量,优选97-100%重量,更优选98.5-99.95%重量。

[0137] 该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料优选为颗粒状材料的形式,并且可具有传统上用于待生产产品类型中涉及的材料粒子尺寸分布。通常,本发明的一个特定要求是:该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料所具有的重量中值粒子尺寸 d_{50} 值为0.5-3.0 μm 。例如,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料所具有的重量中值粒子尺寸 d_{50} 值为0.5 μm -2 μm ,优选0.5 μm -2 μm ,甚至更优选0.5 μm -1.8 μm ,并且最优选0.6 μm -1.8 μm ,例如约0.8 μm 或约1.7 μm 。

[0138] 优选地,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料具有 $\leq 15\mu\text{m}$ 的顶切值(d_{98})。例如,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料具有 $\leq 10\mu\text{m}$ 、优选 $\leq 7.5\mu\text{m}$,更优选 $\leq 7\mu\text{m}$ 并且最优选 $\leq 6.5\mu\text{m}$ 的顶切值(d_{98})。

[0139] 应理解,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料具有0.1至0.4、优选0.1至0.3且最优选0.2至0.3的重量中值粒子尺寸 d_{50} 值与顶切值(d_{98})的比例 $[d_{50}/d_{98}]$ 。

[0140] 额外地或另外可选地,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料具有使得所有粒子的至少15%重量、优选至少20%重量、甚至更优选至少25%重量并且最优选30-40%重量具有 $< 0.5\mu\text{m}$ 的粒子尺寸的细度。

[0141] 在一种实施方案中,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料具有

[0142] i) 0.5-3.0 μm 、优选0.5-2 μm 、更优选0.5-2 μm 、甚至更优选0.5-1.8 μm 且最优选0.6-1.8 μm 的重量中值粒子尺寸 d_{50} ;以及

[0143] ii) $\leq 15\mu\text{m}$ 、优选 $\leq 10\mu\text{m}$ 、更优选 $\leq 7.5\mu\text{m}$ 、甚至更优选 $\leq 7\mu\text{m}$ 并且最优选 $\leq 6.5\mu\text{m}$ 的顶切粒子尺寸(d_{98}),以及

[0144] iii) 使得所有粒子的至少15%重量、优选至少20%重量、甚至更优选至少25%重量并且最优选30-40%重量具有 $< 0.5\mu\text{m}$ 的粒子尺寸的细度。

[0145] 例如,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料具有

[0146] i) 0.6-1.8 μm 的重量中值粒子尺寸 d_{50} ;以及

[0147] ii) $\leq 6.5\mu\text{m}$ 的顶切值(d_{98}),以及

[0148] iii) 使得所有粒子的30-40%重量具有 $< 0.5\mu\text{m}$ 的粒子尺寸的细度。

[0149] 还应理解,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料具有如根据ISO 9277使用氮和BET法测量的0.5至150 m^2/g 的BET比表面积。例如,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料具有如根据ISO 9277使用氮和BET法测量的0.5至50 m^2/g 、更优选0.5至35 m^2/g 且最优选0.5至15 m^2/g 比表面积(BET)。

[0150] 在本发明的一种实施方案中,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料优选为具有0.5-3.0 μm 、优选0.5-2 μm 、更优选0.5-2 μm 、甚至更优选0.5-1.8 μm 且最优选0.6-1.8 μm 、例如约0.8 μm 或约1.7 μm 的重量中值粒子尺寸 d_{50} 的大理石。在这种情况下,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料呈现如根据ISO 9277使用氮和BET法测量的0.5至150 m^2/g 、优选0.5至50 m^2/g

g、更优选0.5至35m²/g且最优选0.5至15m²/g的BET比表面积。

[0151] 根据本发明,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料具有基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计为≤1%重量的残余含湿量。取决于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料具有基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计为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%重量的残余总含湿量。

[0152] 例如,在使用研磨且喷雾干燥的大理石作为该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的情况下,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的残余总含湿量基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计优选为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。如果PCC被用作该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料,则该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的残余总含湿量基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计优选为0.01-0.2%重量,更优选0.05-0.17%重量并且最优选0.05-0.10%重量。

[0153] 根据本发明,该经表面处理填料材料产品进一步包含在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的表面上的处理层。

[0154] 该处理层包含

[0155] 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

[0156] 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

[0157] iii. 至少一种脂族醛和/或其盐性反应产物,和/或

[0158] 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

[0159] v. 至少一种聚二烷基硅氧烷,和/或

[0160] vi. 根据i.至v.的材料的混合物。

[0161] 根据本发明的一种实施方案,该经表面处理填料材料产品包含在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0162] 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。

[0163] 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。

[0164] 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”是指通过含碳酸钙填料材料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填料材料、优选该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的表面处的反应性分子之间形成。

[0165] 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)。

[0166] 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。

[0167] 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。

[0168] 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。

[0169] 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。

[0170] 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。

[0171] 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。

[0172] 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。

[0173] 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。

[0174] 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/或该经表面处理材料产品的处理层中。

[0175] 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。

[0176] 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。

[0177] 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。

[0178] 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。

[0179] 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。

[0180] 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。

[0181] 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。

[0182] 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。

[0183] 例如,该含碳酸钙填料材料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。

[0184] 如果该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0185] 在本发明的一种实施方案中,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0186] 在本发明的一种实施方案中,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0187] 根据本发明的一种实施方案,在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0188] 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。

[0189] 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。

[0190] 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%。

[0191] 根据本发明的一种实施方案,

[0192] 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

[0193] 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。

[0194] 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。

[0195] 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。

[0196] 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研磨的含碳酸钙填料材料的表面的至少一部分上。

[0197] 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。

[0198] 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。

[0199] 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。

[0200] 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。

[0201] 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。

[0202] 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。

[0203] 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。

[0204] 在本发明的一种实施方案中,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0205] 另外可选地,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0206] 如果该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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 $\text{mol}\%$ 。

[0207] 额外地或另外可选地,如果该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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 $\text{mol}\%$ 。

[0208] 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 $\leq 10\text{mol}\% : \leq 40\text{mol}\% : \geq 40\text{mol}\% : \leq 10\text{mol}\%$ 。

[0209] 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。

[0210] 应理解,该磷酸酯掺混物可包含通过使该至少一种填料材料、优选该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0211] 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填料材料、优选该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0212] 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。

[0213] 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。

[0214] 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。

[0215] 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。

[0216] 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。

[0217] 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。

[0218] 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。

[0219] 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。

[0220] 用于制备利用至少一种磷酸酯掺混物处理的经表面处理填料材料产品的方法以及用于涂布的合适化合物被描述于例如EP 2 770 017 A1中,其因此以引用方式并入本文。

[0221] 根据本发明的另一种实施方案,该经表面处理填料材料产品包含在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0222] 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。

[0223] 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研磨的含碳酸钙填料材料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研磨的含碳酸钙填料材料的表面处的反应性分子之间形成。

[0224] 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。

[0225] 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。

[0226] 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。

[0227] 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。

[0228] 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。

[0229] 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。

[0230] 根据本发明的另一种实施方案,该经表面处理填料材料包含在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0231] 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。

[0232] 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。

[0233] 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)-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。

[0234] 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。

[0235] 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。

[0236] 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研磨的含碳酸钙填料材料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填料材料、优选该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的表面处的反应性分子之间形成。

[0237] 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。

[0238] 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。

[0239] 用于制备利用至少一种脂族醛处理的经表面处理填料材料产品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。

[0240] 根据本发明的另一种实施方案,该经表面处理填料材料包含在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0241] 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。

[0242] 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。

[0243] 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。

[0244] 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研磨的含碳酸钙填料材料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研磨的含碳酸钙填料材料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研磨的含碳酸钙填料材料的表面处的反应性分子之间形成。

[0245] 例如,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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C₃至C₃₀、甚至更优选至少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。

[0246] 更具体地,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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作为在取代基中的碳原子总量为至少C₂至C₃₀、优选至少C₃至C₃₀、更优选至少C₃至C₂₀且最优选C₄至C₁₈的线性且脂族基团的基团单取代的琥珀酸酐构成。额外地或另外可选地,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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作为在取代基中的碳原子总量为至少C₃至C₃₀、优选至少C₄至C₃₀、更优选至少C₄至C₂₀且最优选C₄至C₁₈的支化且脂族基团的基团单取代的琥珀酸酐构成。额外地或另外可选地,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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作为在取代基中的碳原子总量为至少C₅至C₃₀、优选至少C₅至C₂₀且最优选C₅至C₁₈的脂族且环状基团的基团单取代的琥珀酸酐构成。

[0247] 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)处理的经表面处理填料材料产品的方法以及用于涂布的合适化合物被例如描述于W02016/023937 A1中,其因此以引用方式并入本文。

[0248] 根据本发明的另一种实施方案,该经表面处理填料材料产品包含在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0249] 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。

[0250] 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)。

[0251] 该至少一种聚二烷基硅氧烷优选以使得在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0252] 该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。更优选地,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0253] 在一种实施方案中,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0254] 因此,后处理层可存在于该处理层上。

[0255] 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。

[0256] 在一种优选的实施方案中,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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 C_2 至 C_{30} 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。

[0257] 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 C_2 至 C_{30} 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研磨的含碳酸钙填料材料,以用于形成处理层。

[0258] 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 C_2 至 C_{30} 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)来处理该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料。

[0259] 优选地,该后处理层包含至少一种聚二烷基硅氧烷。

[0260] 因此,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0261] 另外可选地,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0262] 另外可选地,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0263] 另外可选地,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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 C_2 至 C_{30} 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。

[0264] 更优选地,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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 C_2 至 C_{30} 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,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料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。

[0265] 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。

[0266] 因此应理解,该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料产品包含以下物质,且优选由以下物质构成:至少一种研磨的含碳酸钙填料材料和处理层,该处理层包含

[0267] 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

[0268] 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

[0269] iii. 至少一种脂族醛和/或其盐性反应产物,和/或

[0270] 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 C_2 至 C_{30} 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

[0271] v. 至少一种聚二烷基硅氧烷,和/或

[0272] vi. 根据i.至v.的材料的混合物。

[0273] 该处理层在所述至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的表面上形成。

[0274] 本发明的一个要求是:该经表面处理填料材料产品包含基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计为0.1-2.3%重量的量的该处理层。

[0275] 根据一种实施方案,该经表面处理填料材料产品包含基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计为0.2-2.0%重量、优选0.4-1.9%重量且最优选0.5-1.8%重量的量的该处理层。

[0276] 该处理层优选特征在于,在该经表面处理填料材料产品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 C_2 至 C_{30} 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/ m^2 、更优选0.1-0.5%重量/ m^2 且最优选为0.15-0.25%重量/ m^2 该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料。

[0277] 在本发明的一种实施方案中,该处理层特征在于,在该经表面处理填料材料产品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 C_2 至 C_{30} 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 $0.1-5\text{mg}/\text{m}^2$ 、更优选为 $0.25-4.5\text{mg}/\text{m}^2$ 且最优选为 $1.0-4.0\text{mg}/\text{m}^2$ 该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料。

[0278] 应理解,该经表面处理填料材料产品优选特征为挥发起始温度 $\geq 250^\circ\text{C}$ 。例如,该经表面处理填料材料产品特征为 $\geq 260^\circ\text{C}$ 或 $\geq 270^\circ\text{C}$ 的挥发起始温度。在一种实施方案中,该经表面处理填料材料产品特征为 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。

[0279] 额外地或者另外可选地,该经表面处理填料材料产品特征为在 $25-350^\circ\text{C}$ 的总挥发物小于 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。

[0280] 此外,该经表面处理填料材料产品特征为低水吸取敏感性。优选地,该经表面处理填料材料产品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 $1\text{mg}/\text{g}$ 干燥含碳酸钙填料材料。例如,该经表面处理填料材料产品在处于 $+23^\circ\text{C}$ ($\pm 2^\circ\text{C}$) 温度之后具有 $0.1-1\text{mg}/\text{g}$ 、更优选 $0.2-0.9\text{mg}/\text{g}$ 且最优选 $0.2-0.8\text{mg}/\text{g}$ 干燥含碳酸钙填料材料的水分吸取敏感性。

[0281] 额外地或另外可选地,该经表面处理填料材料产品具有在 $+23^\circ\text{C}$ ($\pm 2^\circ\text{C}$) 下用沉降法测量的低于 $8:2$ 的水:乙醇体积比的亲水性。例如,该经表面处理填料材料产品具有在 $+23^\circ\text{C}$ ($\pm 2^\circ\text{C}$) 下用沉降法测量的低于 $7:3$ 的水:乙醇体积比的亲水性。

[0282] 应理解,该单层或多层聚酯膜的该至少一个层包含特别高含量的该经表面处理填料材料产品。因而,该单层或多层聚酯膜的该至少一个层包含其量为 >30 至 80.0% 重量的该经表面处理填料材料产品,基于该层的总重量计。

[0283] 根据一种实施方案,该单层或多层聚酯膜的该至少一个层包含基于该层的总重量计为 $30.01-80.0\%$ 重量、优选 $30.1-78.0\%$ 重量、更优选 $30.5-75.0\%$ 重量、甚至更优选 $31.0-73.0\%$ 重量且最优选 $35.0-70.0\%$ 重量的量的该经表面处理填料材料产品。

[0284] 根据本发明的一个方面,上述的该经表面处理填料材料产品在单层或多层聚酯膜中被用作空隙化剂。

[0285] 单层或多层聚酯膜

[0286] 根据本发明,提供一种单层或多层聚酯膜,其中该膜的至少一个层包含基于该层的总重量计为 20.0 至 $<70\%$ 重量的量的至少一种聚酯和 >30 至 80.0% 重量的量的经表面处理填料材料产品,其中该经表面处理填料材料产品包含

[0287] A) 至少一种研磨的含碳酸钙填料材料,其重量中值粒子尺寸 d_{50} 为 $0.5\mu\text{m}-3.0\mu\text{m}$,以及

[0288] B) 在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的表面上的处理层,其包含

[0289] 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

[0290] 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

[0291] iii. 至少一种脂族醛和/或其盐性反应产物,和/或

[0292] 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 C_2 至 C_{30} 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

[0293] v.至少一种聚二烷基硅氧烷,和/或

[0294] vi.根据i.至v.的材料的混合物,

[0295] 其中该经表面处理填料材料产品包含基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计为0.1-2.3%重量的量的该处理层。

[0296] 如上已经提及的,已经有利地发现,可以制备具有特别高的填料含量(即高含量的该经表面处理填料材料产品)的单层或多层聚酯膜。因此应理解,包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层包含基于该层的总重量计为>30至80.0%重量、优选30.01-80.0%重量、优选30.1-78.0%重量、更优选30.5-75.0%重量、甚至更优选31.0-73.0%重量且最优选35.0-70.0%重量的量的该经表面处理填料材料产品。

[0297] 该单层或多层聚酯膜可以是任何种类的聚酯膜。优选地,该单层或多层聚酯膜是流延膜,吹塑膜,双泡膜或单轴取向聚酯膜。更优选地,该单层或多层聚酯膜是流延膜或单轴取向聚酯膜。最优选地,该单层或多层聚酯膜是单轴取向聚酯膜。

[0298] 例如,术语“单轴取向”聚酯膜是指通过在纵向(MD)或横向(TD)当中的仅一个方向上拉伸流延膜获得的膜。

[0299] 该单层或多层聚酯膜特别地以低密度为特征;特别是与不含该经表面处理填料材料产品的膜相比。因而,该单层或多层聚酯膜、尤其是包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层优选具有1.8-2.4g/cm³、优选1.8-2.35g/cm³、更优选1.85-2.3g/cm³且最优选1.9-2.25g/cm³的密度。

[0300] 根据一种实施方案,该单层或多层聚酯膜、尤其是包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层的中值厚度为0.5-2000μm,优选4-1500μm,更优选5-1300μm且最优选6-1000μm,例如8-500μm。

[0301] 根据一种实施方案,该单层或多层聚酯膜、尤其是包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层具有0.5-2000μm、优选4-1500μm、更优选5-1300μm且最优选6-1000μm如8-500μm的中值厚度,以及1.8-2.4g/cm³、优选1.8-2.35g/cm³、更优选1.85-2.3g/cm³且最优选1.9-2.25g/cm³的密度。

[0302] 应理解,该聚酯膜是单层或多层膜。

[0303] 在多层聚酯膜的情况下,该膜由彼此相邻(即直接接触)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,也即包含该至少一种聚酯和该经表面处理填料材料产品的层。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,其被用于保护被包装物品免于各种外部影响。

[0304] 该阻隔层可以是本领域中已知的适于此目的任何材料。例如,该阻隔层可为铝层,Al₂O₃层,SiO_x层,乙烯-乙烯醇层,聚(乙烯醇)层,或聚偏二氯乙烯层,聚丙烯层,优选取向聚丙烯层,聚乙烯层,优选取向聚乙烯层,聚酯阻隔层,例如以 **HOSTAPHAN®** 商标销售的那些,及其混合物。

[0305] 应理解,该单层或多层聚酯膜、尤其是包含经表面处理填料材料产品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。

[0306] 例如,该包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层优选比其他个体层(也即不含有该至少一种聚酯和/或该经表面处理填料材料产品的层)更厚。另外可选地,该包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层与其他个体层一起(也即不含有该至少一种聚酯和/或该经表面处理填料材料产品、优选该至少一种聚酯和该经表面处理填料材料产品的层)相比具有大致相同的厚度。

[0307] 优选地,该单层或多层聚酯膜、尤其是包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层具有0.5-2000 μm 、优选4-1500 μm 、更优选5-1300 μm 并且最优选6-1000 μm 、例如8-500 μm 的中值厚度。

[0308] 该单层或多层聚酯膜、尤其是包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层是有利的,因为它是良好平衡的微孔膜/层。也就是说,提供微孔膜或层,即通过控制空隙的形成,在高填料含量下具有低密度和不透明外观来提供。

[0309] 因而,该单层或多层聚酯膜、尤其是包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层优选具有

[0310] a) 1.8-2.4g/cm³、优选1.8-2.35g/cm³、更优选1.85-2.3g/cm³并且最优选1.9-2.25g/cm³的密度,和/或

[0311] b) $\geq 50\%$ 、优选 $\geq 55\%$ 并且最优选 $\geq 60\%$ 的不透明度。

[0312] 例如,该单层或多层聚酯膜、尤其是包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层优选具有

[0313] a) 1.8-2.4g/cm³、优选1.8-2.35g/cm³、更优选1.85-2.3g/cm³并且最优选1.9-2.25g/cm³的密度,或

[0314] b) $\geq 50\%$ 、优选 $\geq 55\%$ 并且最优选 $\geq 60\%$ 的不透明度。

[0315] 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))制备的包含聚酯和经表面处理填料材料产品的层或膜。因此应理解,在不同条件下制备的包含聚酯和经表面处理填料材料产品的层或膜的结果可能偏离在此限定的机械和光学性能。

[0316] 此外,该单层或多层聚酯膜、尤其是包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层是有优势的,因为该膜(尤其是该层)的机械性能被维持在高水平。

[0317] 此外应理解,该单层或多层聚酯膜、尤其是包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层是微孔的并且具有良好的光学性能。

[0318] 根据一种实施方案,该单层或多层聚酯膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层进一步包含优选交联剂交联的热塑性聚合物。该热塑性聚合物选自聚烯烃,环烯烃共聚物(COC),聚酮,聚砜,含氟聚合物,聚缩醛,离聚物,丙烯酸系树脂,聚苯乙烯树脂,聚氨酯,聚酰胺,聚碳酸酯,聚丙烯腈,以及共聚树脂及其混合物。

[0319] 因此,如果该单层或多层聚酯膜包含热塑性聚合物,则该热塑性聚合物与该至少一种聚酯和该经表面处理填料材料产品存在于同一层中。

[0320] 应理解,该热塑性聚合物在该单层或多层聚酯膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层中的存在是有利的,因为它在制备该膜或层的过程中充当有机空隙化剂并因此改善空隙的形成。然而,该热塑性聚合物典型地无助于增加该膜或层的不透明外

观。

[0321] 应注意,该热塑性聚合物不溶于该至少一种聚酯。因此,该至少一种聚酯形成连续相,即基质,并在其中分散该热塑性聚合物,即形成分散相。

[0322] 可以使用的聚烯烃优选选自聚丙烯,聚乙烯,聚丁烯及其混合物。

[0323] 聚烯烃可以是共聚物或均聚物,后者是特别优选的。

[0324] 在聚烯烃是共聚物的情况下,该聚烯烃优选选自乙烯-乙酸乙烯酯,乙烯-乙烯醇共聚物,乙烯-丙烯酸甲酯共聚物,乙烯-丙烯酸丁酯共聚物,乙烯-丙烯酸共聚物及其混合物。

[0325] 在一种实施方案中,该热塑性聚合物是聚丙烯,优选丙烯均聚物。

[0326] 作为聚烯烃的该热塑性聚合物优选具有根据ISO 1133测量的熔体流动速率MFR₂ (230℃;2.16kg)为1-20g/10min,优选1-15g/10min,更优选1-10g/10min并且最优选1-5g/10min。

[0327] 额外地或另外可选地,作为聚烯烃的该热塑性聚合物优选具有<0.920g/cm³,更优选<0.910g/cm³,甚至更优选0.800-0.920g/cm³,再更优选0.850-0.910g/cm³并且最优选0.880-0.910g/cm³的密度。

[0328] 如果聚烯烃如聚丙烯被用作空隙化剂,则应注意聚烯烃通常不能很好地分散,并且可能需要增容剂如羧化聚乙烯,以获得均匀的空隙分布。当与该至少一种聚酯一起使用以产生空隙化膜时,聚烯烃还倾向于降低聚酯膜的表面张力,从而降低该膜的可印性。聚烯烃在室温下比该至少一种聚酯软,其有时会使整个膜的模量降低到不可接受的水平。最后,聚烯烃是相对低效的空隙化剂,并且需要大的用量来实现必要的密度降低,这导致差的表面粗糙度和印刷问题,因此使得难以在单层膜中使用聚烯烃。

[0329] 在本发明含义中的环烯烃共聚物(COC)是指乙烯与至少一种选自双环烯烃和三环烯烃的环烯烃的共聚物。

[0330] 环烯烃共聚物(COC)的典型实例包括双环[2.2.1]庚-2-烯,6-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯,5,6-二甲基双环[2.2.1]庚-2-烯,1-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯,6-乙基双环[2.2.,1]庚-2-烯,6-正丁基双环[2.2.1]庚-2-烯,6-异丁基双环[2.2.1]庚-2-烯,7-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯,三环[4.3.0.1^{2,5}]-3-癸烯,2-甲基-三环[4.3.0.1^{2,5}]-3-癸烯,5-甲基-三环[4.3.0.1^{2,5}]-3-癸烯,三环[4.4.0.1^{2,5}]-3-癸烯和10-甲基-三环[4.4.0.1^{2,5}]-3-癸烯。

[0331] 可以使用的聚酰胺优选为聚酰胺6(也被称为尼龙6)或聚酰胺66(也被称为尼龙66)。

[0332] 例如,该热塑性聚合物是聚丙烯,优选丙烯均聚物,

[0333] 该单层或多层聚酯膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层包含基于该层的总重量计为0.1-29.9%重量、优选1-28%重量、更优选2-26%重量、甚至更优选3-25%重量、又更优选4.5-23%重量且最优选4-20%重量的量的该热塑性聚合物。

[0334] 在一种实施方案中,该单层或多层聚酯膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层所包含的该热塑性聚合物的量低于该经表面处理填料材料产品的量。例如,该单层或多层聚酯膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层所包含的该热塑性聚合物的量比该经表面处理填料材料产品的量低至少20%重量,更优选至少30%重量

且最优选少50%重量,基于该经表面处理填料材料产品的总重量计。

[0335] 额外地或另外可选地,该膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层进一步包含与该经表面处理填料材料产品不同的无机填料材料。优选地,与该经表面处理填料材料产品不同的无机填料材料选自氧化铝,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。硫酸钡特别优选作为无机填料材料。

[0336] 应理解,在该单层或多层聚酯膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层中与该经表面处理填料材料产品不同的无机填料材料的存在是有利的,因为它在制备该膜的过程中充当无机空隙化剂并因此改善空隙的形成。此外,与该经表面处理填料材料产品不同的无机填料材料进一步增加了该膜或层的不透明外观。

[0337] 然而,如果该膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层进一步包含与该经表面处理填料材料产品不同的无机填料材料,则该无机填料材料的量典型地低于该经表面处理填料材料产品的量。

[0338] 例如,该膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层包含基于该层的总重量计为1-10%重量的量的与该经表面处理填料材料产品不同的无机填料材料。

[0339] 在一种实施方案中,该单层或多层聚酯膜的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层所包含的与该经表面处理填料材料产品不同的无机填料材料的量比该经表面处理填料材料产品的量低至少20%重量,更优选至少30%重量并且最优选至少50%重量,基于该经表面处理填料材料产品的总重量计。

[0340] 与该经表面处理填料材料产品不同的无机填料材料的重量中值粒子尺寸 d_{50} 优选类似于该经表面处理填料材料产品的重量中值粒子尺寸 d_{50} 。因此,与该经表面处理填料材料产品不同的无机填料材料优选具有重量中值粒子尺寸 d_{50} 为 $0.5\mu\text{m}$ - $3.0\mu\text{m}$,优选 $0.5\mu\text{m}$ - $2.5\mu\text{m}$,更优选 $0.5\mu\text{m}$ - $2\mu\text{m}$ 、甚至更优选 $0.5\mu\text{m}$ - $1.8\mu\text{m}$ 并且最优选 $0.6\mu\text{m}$ - $1.8\mu\text{m}$ 。

[0341] 额外地或另外可选地,该单层或多层聚酯膜可另外包含添加剂,所述添加剂典型地被用作待生产的膜中的添加剂。有利地,它们在熔化之前已经被添加到聚合物或聚合物混合物中。另外可选地,可将所述化合物加入母料中。

[0342] 例如,该单层或多层聚酯膜包含添加剂,选自光稳定剂,荧光增白剂,蓝色染料,抗粘连剂,白色颜料及其混合物。

[0343] 优选地,该包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层包含添加剂,选自光稳定剂,荧光增白剂,蓝色染料,抗粘连剂,白色颜料及其混合物。

[0344] 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学添加剂。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℃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,该光稳定剂是羟基苯基

三嗪 (**Tinuvin®**1577, BASF, Ludwigshafen, 德国)。使用的光稳定剂的量基于该膜 (优选包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层) 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。

[0345] 存在于该膜 (优选包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层) 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酯和经表面处理填料材料产品的层) 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。

[0346] 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} 典型地低于该经表面处理填料材料产品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酯和经表面处理填料材料产品的层) 中白色颜料的量基于该膜 (优选包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层) 的总重量计有用地为 0.3-25% 重量。

[0347] 额外地或者另外可选地, 还可向该膜 (优选包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层) 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酯和经表面处理填料材料产品的层) 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。

[0348] 额外地或者另外可选地, 还可向该膜 (优选包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层) 中添加抗粘连剂, 如果这是有用的话。典型的抗粘连剂为无机和/或有机粒子, 例如与该经表面处理填料材料产品不同的碳酸钙, 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 4.0-12.0 μm 、优选 6.0-10.0 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 5.0 至 50.0 的范围。作为添加剂还可以选择两种及更多种不同抗粘连剂的混合物, 或者具有相同组成但具有不同粒子尺寸的抗粘连剂的混合物。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。

[0349] 抗粘连剂优选添加至外层, 也即不含该经表面处理填料材料产品的层。抗粘连剂的量基于该膜 (优选包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层) 的总重量计通常为 0.01-1% 重量。

[0350] 应理解, 用作添加剂的化合物可存在于该包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层中。在多层膜的情况下, 用作添加剂的化合物可存在于该包含至少一种聚酯和

经表面处理填料材料产品的层中和/或附加层的至少之一中。

[0351] 本发明的单层或多层聚酯膜可以通过本领域中已知的任何方法生产。根据一种实施方案,制备单层或多层聚酯膜的方法包括以下步骤:

[0352] a) 提供包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的组合物,并且

[0353] b) 由步骤a)的组合物形成膜,并且

[0354] 其中该经表面处理填料材料产品包含

[0355] A) 至少一种研磨的含碳酸钙填料材料,其重量中值粒子尺寸 d_{50} 为 $0.5\mu\text{m}$ - $3.0\mu\text{m}$,以及

[0356] B) 在该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的表面上的处理层,其包含

[0357] 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

[0358] 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

[0359] iii. 至少一种脂族醛和/或其盐性反应产物,和/或

[0360] 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 C_2 至 C_{30} 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

[0361] v. 至少一种聚二烷基硅氧烷,和/或

[0362] vi. 根据i.至v.的材料的混合物,

[0363] 其中该经表面处理填料材料产品包含基于该至少一种研磨的含碳酸钙填料材料的总干重计为0.1-2.3%重量的量的该处理层。

[0364] 方法步骤a)中提供的该至少一种聚酯和该经表面处理填料材料产品的组合物可以通过如下方式获得的母料或配混物:混合和/或捏合该至少一种聚酯和该经表面处理填料材料产品以形成混合物。该至少一种聚酯和该经表面处理填料材料产品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。因而,该配混物可为丸粒、珠粒或粒料的形式。

[0365] 优选地,方法步骤a)中提供的该至少一种聚酯和该经表面处理填料材料产品的组合物是通过如下方式获得的母料或配混物:混合和/或捏合该至少一种聚酯和该经表面处理填料材料产品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。

[0366] 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。

[0367] 根据一种实施方案,该母料或配混物包含基于该母料或配混物的总重量计为>30%重量、优选>30至85.0%重量、更优选30.01-85.0%重量、甚至更优选30.1-85.0%重量、再更优选30.5-85.0%重量、又更优选31.0-85.0%重量并且最优选35.0-80.0%重量、

例如40-70%重量的量的该经表面处理填料材料产品。

[0368] 应理解,方法步骤a)中提供的组合物优选通过使用聚酯薄片如PET薄片来制备。在这方面,优选地,聚酯薄片如PET薄片在制备步骤a)的组合物之前预先干燥以除去水分。例如,将聚酯薄片如PET薄片在90℃下预先干燥6小时。

[0369] 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/化合物。

[0370] 该母料或配混物优选在进行方法步骤b)之前与相同或不同的聚酯(如在母料或配混物中用作基质)和/或上述的一种或多种添加剂混合。根据一种优选的实施方案,该母料或配混物在进行方法步骤b)之前与相同的聚酯(如在母料或配混物中用作基质)混合。

[0371] 在一种实施方案中,将典型地被用作添加剂的添加剂加入到该母料中,所述添加剂例如是光稳定剂,荧光增白剂,蓝色染料,抗粘连剂,白色颜料及其混合物。

[0372] 另外可选地,同时进行方法步骤a)和b)。优选地,方法步骤a)和b)同时进行,其中该至少一种聚酯、更优选预先干燥的聚酯薄片如预先干燥的PET薄片和该经表面处理填料材料产品、更优选干燥的经表面处理填料材料产品被直接加入到挤出机中以进行方法步骤b)。也就是说,通过直接添加该经表面处理填料材料产品、优选干燥的经表面处理填料材料产品以及该至少一种聚酯、更优选预先干燥的聚酯薄片如预先干燥的PET薄片到挤出机中进行方法步骤b),从而获得方法步骤a)中提供的该至少一种聚酯和该经表面处理填料材料产品的组合物。

[0373] 另外可选地,通过将该经表面处理填料材料产品添加到该至少一种聚酯的缩聚过程中而获得步骤a)的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的组合物。也就是说,通过将该经表面处理填料材料产品在之前或期间或之后添加到该至少一种聚酯的缩聚过程中而获得步骤a)的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的组合物。例如,通过将该经表面处理填料材料产品在之前或之后、优选之后添加到该至少一种聚酯的缩聚过程中而获得步骤a)的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的组合物。因而,步骤a)的包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的组合物能够以即用型组合物的形式提供。

[0374] 应理解,诸如聚酯再循环材料等的材料可能已经含有本发明的经表面处理填料材料产品。在这种实施方案中,在方法步骤a)中额外添加的经表面处理填料材料产品的量因此可以相应地调整到较低的量,以便达到在单层或多层聚酯膜中该经表面处理填料材料产品的所希望含量。

[0375] 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塑膜挤出或流延膜挤出。

[0376] 因此,方法步骤b)优选为挤出过程。

[0377] 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酯和该经表面处理填料材料产品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。

[0378] 在一种实施方案中,该方法进一步包括步骤c):在纵向(MD)或横向(TD)当中的仅一个方向上拉伸步骤b)中获得的膜。

[0379] 如果制备单轴取向膜,则在步骤b)中获得的膜的拉伸在纵向(MD)或横向(TD)、优

选在纵向(MD)上进行。

[0380] 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。LISIM操作程序详细描述于EP 1112167和EP 0785858中,其以引用方式并入本文。

[0381] 在拉伸步骤期间,聚酯可从该经表面处理填料材料产品的表面剥离,由此在单层或多层聚酯膜中形成空隙。

[0382] 该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。

[0383] 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1.2-6倍、更优选1.2-4倍的拉伸倍率。

[0384] 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:

[0385] a)以2-6、优选3-4.5的拉伸比在纵向(MD)上;或

[0386] b)以2-5、优选3-4.5的拉伸比在横向(TD)上。

[0387] 根据一种实施方案,方法步骤c)在 $T_g+10^{\circ}\text{C}$ 至 $T_g+60^{\circ}\text{C}$ (T_g =玻璃化转变温度)的拉伸温度下进行。

[0388] 本发明的发明人发现,根据本发明的单层或多层聚酯膜、尤其是包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层具有特别高的填料含量。此外,该聚酯膜、尤其是包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层在低密度下是高度微孔性的,特别是该密度低于使用硫酸钡或二氧化钛作为空隙化剂的相应膜或层典型地所达到的密度。此外,该聚酯膜、尤其是包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品的层具有不透明的外观,并且可以在没有膜/层破裂的情况下制备。此外,该单层或多层聚酯膜、尤其是包含至少一种聚酯和经表面处理填料材料产品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量,以及光学性能如光泽度和透光率。

[0389] 根据本发明的单层或多层聚酯膜可被用在许多不同的应用中。根据一种实施方案,该单层或多层聚酯膜被用在以下方面中:包装产品,优选软包装产品,食品接触应用,纸或玻璃覆盖物,绝缘或隔热材料,太阳能,优选光伏前或背板,船舶或航空应用,科学、电子或声学应用,优选显示器,电线,电缆,射频识别,柔性电路,图形艺术,优选标签,石材纸,优选袋子,包装,盒子,书,小册子,手册,忠诚卡,名片,贺卡,瓦楞纸板,信封,食品托盘,贴标签,游戏,标记,杂志,标牌,广告牌,文具,日记簿,平板电脑或笔记本电脑,以及全息图,过滤产品,化妆品,家用产品成像,记录介质,优选相纸,X-射线胶片或热转印成像或工业产品,优选电容器,离型片,玻璃纤维板,层压膜,热冲压箔或绝缘或隔热饰面。

[0390] 根据本发明进一步的方面,提供包含根据本发明的单层或多层聚酯膜的制品,其中该制品选自包装产品,优选软包装产品,食品接触应用,纸或玻璃覆盖物,绝缘或隔热材料,太阳能,优选光伏前或背板,船舶或航空应用,科学、电子或声学应用,优选显示器,电线,电缆,射频识别,柔性电路,图形艺术,优选标签(label),石材纸,优选袋子,包装,盒子,书,小册子,手册,忠诚卡,名片,贺卡,瓦楞纸板,信封,食品托盘,贴标签,游戏,标记,杂志,标牌,广告牌,文具,日记簿,平板电脑或笔记本电脑,以及全息图,过滤产品,化妆品,家用产品成像,记录介质,优选相纸,X-射线胶片或热转印成像或工业产品,优选电容器,离型

片,玻璃纤维板,层压膜,热冲压箔或绝缘或隔热饰面。

具体实施方式

[0391] 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。

[0392] 实施例

[0393] 1测定方法以及材料

[0394] 以下描述了实施例中实施的测量方法与材料。

[0395] 特性粘度

[0396] 根据DIN ISO 1628/1和DIN ISO 1628/5 (1999年10月) (在135℃下在蔡烷中) 测量特性粘度。

[0397] MFR₂

[0398] MFR₂根据ISO 1133 (230℃, 2.16kg载荷) 测量。

[0399] 结晶温度T_c

[0400] 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℃/min的冷却和30℃-225℃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。

[0401] 粒子尺寸

[0402] 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 5100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Na₄P₂O₇的水溶液中进行测量。使用高速搅拌器及超声分散样品。

[0403] 比表面积 (BET)

[0404] 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m²/g为单位) (ISO 9277:2010)。

[0405] 灰分含量

[0406] 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℃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。

[0407] 膜厚

[0408] 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。

[0409] 膜或层的密度

[0410] 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/cm³) 表示。也可以从这些值计算以m²/kg为单位的平均收率和以g/m²为单位的单位重量。

[0411] 水分吸取

[0412] 在本发明含义中的术语“水分吸取敏感性”是指在填料表面上吸收的水分的量并

且在+23℃(±2℃)温度下分别暴露于10%和85%相对湿度的气氛2.5小时之后来确定,以mg水分/g干燥的经处理矿物填料产品表示。该经处理矿物填料产品首先在10%相对湿度的气氛中保持2.5小时,然后将该气氛变为85%相对湿度,在此相对湿度下将样品保持另外2.5小时。在10%和85%相对湿度之间的重量增加然后被用来计算以mg水分/g干燥的经处理填料产品表示的水分吸取。设备的空白值被确定为是0.15-0.2mg/g,例如0.19mg/g。本申请中的结果是净值,即测量值减去空白值。

[0413] 亲水性

[0414] 填料的“亲水性”在+23℃下通过如下方式评价:确定对于所述填料的大部分的沉降来说所需的体积/体积基水/乙醇混合物中的最小水与乙醇的比率,其中所述填料通过穿过家用茶筛而沉积在所述水/乙醇混合物的表面上。体积/体积基与两种单独液体在将它们掺混在一起之前的体积有关,并且不包括掺混物的体积收缩。在+23℃下的评价是指+23℃±2℃的温度。

[0415] 水/乙醇混合物的8:2体积比典型地具有41mN/m的表面张力并且水/乙醇混合物的6:4体积比典型地具有26mN/m的表面张力,在+23℃(±2℃)下测量,如在下述文献中所述:“Handbook of Chemistry and Physics”,第84版,David R.Lide,2003年(1913年第1版)。

[0416] 总挥发物的测量

[0417] 出于本申请的目的,与填料相关且在25至350℃温度范围上释出的“总挥发物”根据在热重(TGA)曲线上读出的温度范围上的填料样品的%质量损失来表征。

[0418] TGA分析方法以极高的精确度提供关于质量损失和挥发起始温度的信息,并且属于公知常识;其例如被描述于“Principles of Instrumental analysis”中(第5版,Skoog, Holler,Nieman,1998年(1992年初版),第31章,第798-800页),以及许多其他常见的参考著作中。在本发明中,使用Mettler Toledo TGA 851,以500+/-50mg的样品为基础,并且在70ml/min的空气流下以20℃/分钟的速率以25-350℃的扫描温度进行热重分析(TGA)。

[0419] 本领域技术人员将能够通过如下的TGA曲线的分析确定“挥发起始温度”:获得TGA曲线的第一微商并且确认其上介于150和350℃之间的拐点。在具有相对于水平线大于45°的切向斜率值的拐点当中,确认具有高于200℃的最低相关温度的拐点。与第一微商曲线的这个最低温度拐点相关联的温度值是“挥发起始温度”

[0420] 在TGA曲线上释出的“总挥发物”使用**Star**®SW 9.01软件加以测定。通过使用此软件,首先使曲线相对于原始样品重量进行归一化,以获得相对于原始样品的重量损失%值。之后,选择25至350℃的温度范围,并且选择步进水平(德文为“Stufe horizontal”)选项以获得在所选温度范围上的重量损失%。

[0421] 不透明度

[0422] 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。

[0423] 水蒸汽透过率(WVTR)

[0424] 聚酯膜的WVTR值根据ASTM E398利用Lyssy L80-5000测量装置(PBI-Dansensor A/S,丹麦)测量。

[0425] 2材料

[0426] CC1(本发明):天然研磨碳酸钙,可从瑞士Omya International AG商购的石料(d_{50} : $0.8\mu\text{m}$; d_{98} : $3\mu\text{m}$, 粒子 $<0.5\mu\text{m}$ 的含量=35%),用1.7%重量的硬脂酸(可从Sigma-Aldrich,Croda商购)进行表面处理,基于该天然研磨碳酸钙的总重量计。BET: $8.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0427] CC2(本发明):天然研磨碳酸钙,可从瑞士Omya International AG商购的石料(d_{50} : $0.8\mu\text{m}$; d_{98} : $3\mu\text{m}$, 粒子 $<0.5\mu\text{m}$ 的含量=35%),用1.7%重量的烯基琥珀酸酐(CAS [68784-12-3], 浓度 $>93\%$)进行表面处理,基于该天然研磨碳酸钙的总重量计。BET: $8.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0428] CC3(本发明):天然研磨碳酸钙,可从瑞士Omya International AG商购的石料(d_{50} : $1.7\mu\text{m}$; d_{98} : $6\mu\text{m}$, 粒子 $<0.5\mu\text{m}$ 的含量=12%),用1.0%重量的硬脂酸(可从Sigma-Aldrich,Croda商购)进行表面处理,基于该天然研磨碳酸钙的总重量计。BET: $3.4\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0429] CC4(本发明):天然研磨碳酸钙,可从瑞士Omya International AG商购的石料(d_{50} : $1.7\mu\text{m}$; d_{98} : $6\mu\text{m}$, 粒子 $<0.5\mu\text{m}$ 的含量=12%),用0.7%重量的烯基琥珀酸酐(CAS [68784-12-3], 浓度 $>93\%$)进行表面处理,基于该天然研磨碳酸钙的总重量计。BET: $3.4\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0430] CC5(本发明):天然研磨碳酸钙,可从瑞士Omya International AG商购的石料(d_{50} : $1.7\mu\text{m}$; d_{98} : $6.5\mu\text{m}$, 粒子 $<2\mu\text{m}$ 的含量=57%),用1%重量的硬脂酸(可从Sigma-Aldrich,Croda商购)进行表面处理,基于该天然研磨碳酸钙的总重量计。BET: $4\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0431] CC6(本发明):天然研磨碳酸钙,可从瑞士Omya International AG商购的石料(d_{50} : $2.6\mu\text{m}$; d_{98} : $15\mu\text{m}$, 粒子 $<2\mu\text{m}$ 的含量=38%),用0.6%重量的硬脂酸(可从Sigma-Aldrich,Croda商购)进行表面处理,基于该天然研磨碳酸钙的总重量计。BET: $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0432] CC7(对比):天然研磨碳酸钙,可从瑞士Omya International AG商购(d_{50} : $5\mu\text{m}$; d_{98} : $20\mu\text{m}$),用0.5%重量的硬脂酸(可从Sigma-Aldrich,Croda商购)进行表面处理,基于该天然研磨碳酸钙的总重量计。BET: $2.1\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0433] CC8(对比):天然研磨碳酸钙,可从瑞士Omya International AG商购(d_{50} : $5\mu\text{m}$; d_{98} : $30\mu\text{m}$),未进行表面处理。BET: $2.1\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0434] CC1至CC7的表面处理通过使用EP 2 722 368A1中描述的方法进行。

[0435] P1:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),Lighter C93PET,可从德国的Equipolymers GmbH商购(特性粘度: $0.8\pm 0.02\text{dl/g}$, 结晶度最小50%, 熔点 247°C , 根据供应商提供的技术数据表)。

[0436] 3实施例

[0437] 实施例1-母料的制备

[0438] 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-CC8和聚合物P1的聚丙烯母料。聚合物P1在加工之前在 160°C 的烘箱中预先干燥4小时。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。

[0439] 表1:所制备的母料的组成以及填料含量

[0440]	母料	填料	填料含量[%重量]
	MB1(本发明)	CC1	50
	MB2(本发明)	CC2	50

MB3 (本发明)	CC3	50
MB4 (本发明)	CC4	50
MB5 (本发明)	CC5	50
MB6 (本发明)	CC6	50
MB7 (对比)	CC7	50
MB8 (对比)	CC8	50

[0441] 母料MB1至MB6可以以高质量生产,而母料MB7和MB8难以配混,并且接收的丸粒质量差。

[0442] 实施例2-聚酯流延膜的制备

[0443] 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 Laboratory Film Line (德国Dr.Collin GmbH) 上制备流延膜。将冷却辊保持与T形模具相距20mm,以生产具有约为1000 μ m的厚度的聚酯片。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270℃;管线速度为0.5m/min。将母料或聚合物与纯聚合物P1混合以接收具有表2中所提供的浓度的流延膜。

[0444] 表2:所制备的流延膜的组成和性能

[0445]

膜样品	母料	填料含量[%重量]
1 (对比)	无	0
2 (本发明)	MB1	35
3 (本发明)	MB1	45
4 (本发明)	MB2	35
5 (本发明)	MB2	45
6 (本发明)	MB3	35
7 (本发明)	MB3	45
8 (本发明)	MB4	35
9 (本发明)	MB4	45
10 (本发明)	MB5	35
11 (本发明)	MB5	45
12 (本发明)	MB6	35
13 (本发明)	MB6	45

[0446] 表2中所示的所有膜都是流延膜,它们以良好的质量生产,具有视觉上良好的外观。

[0447] 实施例3-通过直接挤出制备聚酯流延膜

[0448] 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 Laboratory Film Line (德国Dr.Collin GmbH) 上制备流延膜。将冷却辊保持与T形模具相距20mm,以生产具有约为1000 μ m的厚度的聚丙烯片。挤出机配备有真空排气系统,以在挤出过程中除去来自原料的挥发物和水分。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270℃;管线速度为0.5m/min。将母料或聚合物与纯聚合物P1混合以接收具有表2中所提供的浓度的流延膜。

[0449] 表3:所制备的流延膜的组成和性能

[0450]

膜样品	填料	填料含量[%重量]
1 (对比)	无	0
2 (本发明)	CC1	60
3 (本发明)	CC1	70
4 (本发明)	CC2	60
5 (本发明)	CC2	70
6 (本发明)	CC3	60
7 (本发明)	CC3	70
8 (本发明)	CC4	60
9 (本发明)	CC4	70
10 (本发明)	CC5	60
11 (本发明)	CC5	70
12 (本发明)	CC6	60
13 (本发明)	CC6	70