

(21) 申請案號：106127092

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 10 日

(51) Int. Cl. : B32B27/18 (2006.01)

C08F220/14 (2006.01)

(30) 優先權：2016/08/10 日本

2016-158146

(71) 申請人：日商日本觸媒股份有限公司 (日本) NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. (JP)
日本(72) 發明人：大河內弘子 OKOCHI, HIROKO (JP)；高田智成 TAKATA, TOMONARI (JP)；中
谷泰隆 NAKATANI, YASUTAKA (JP)

(74) 代理人：洪澄文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 39 頁

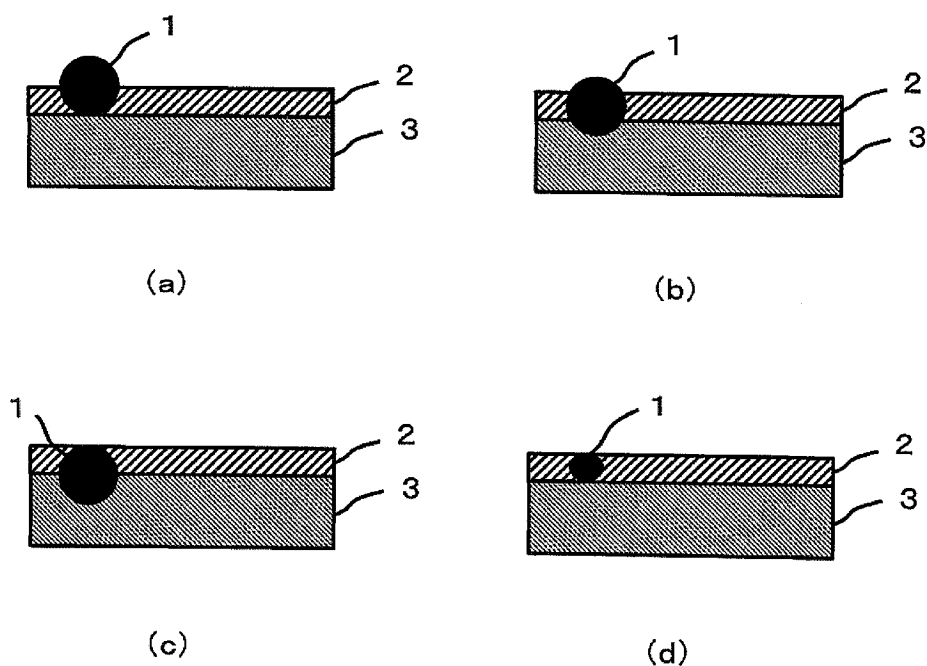
(54) 名稱

積層樹脂薄膜

(57) 摘要

本發明係有關於含有抗結塊劑(有機聚合體粒子)的樹脂薄膜，同時具有降低薄膜摩擦且抑制薄膜表面粒子脫落的效果。本發明積層樹脂薄膜具有基材薄膜層與表面層，此表面層含有作為抗結塊劑的有機聚合體粒子，粒子粒徑為表面層平均厚度 2 倍以上之有機聚合體粒子的個數比例為全體有機聚合體粒子的 35% 以上，粒子徑為表面層平均厚度 4 倍以上之有機聚合體粒子的個數比例為全體有機聚合體粒子的 10% 以下。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1 . . . 有機聚合體粒子
2 . . . 表面層
3 . . . 基材薄膜層

第 1 圖

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)

積層樹脂薄膜

【技術領域】

【0001】 本發明係有關於含有作為抗結塊劑之有機聚合體粒子的積層樹脂薄膜。

【先前技術】

【0002】 樹脂薄膜被廣泛地作為各種包材使用。樹脂薄膜以捲曲狀或重疊狀態的形式保存，膜之間會產生結塊，變得不平滑，不易剝離。為了防止結塊，使用抗結塊劑。本發明說明書中所述薄膜，若無特別限定，係指樹脂薄膜。

【0003】 從維持薄膜透明性且抑制損傷的角度來看，作為抗結塊劑的樹脂粒子被廣泛使用。例如，專利文獻 1 揭示粒子粒徑分佈狹窄，以及調整形成粒子之非架橋性單體與架橋性單體之比例所獲得的聚合物粒子。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0004】

專利文獻 1：日本特開 2000-191708 號公報

【發明內容】

【發明所欲解決的問題】

【0005】 然而，雖然專利文獻 1 記載的聚合物粒子因粒子粒徑分佈狹窄，可降低薄膜的摩擦，但卻難以抑制粒子由薄膜

脫落。若發生粒子脫落，會導致樹脂薄膜表面髒污，且外觀損害。

【0006】 有鑒於此，本發明目的係為提供含有抗結塊劑(有機聚合體粒子)的樹脂薄膜，其同時具有降低薄膜摩擦且抑制粒子由薄膜表面脫落的效果。

【解決問題之技術手段】

【0007】 本發明人為解決上述問題，針對積層樹脂薄膜表面層厚度與有機聚合粒子(以下，簡稱「粒子」)的粒徑之間的關係進行研究。結果發現，相對於表面層的厚度，粒徑大的粒子有助於減少摩擦，相對於表面層厚度，若粒徑大的粒子變得過大，容易從薄膜脫落，汙染樹脂薄膜表面。因此，將有助於減少摩擦之粒徑的粒子維持在一定比例以上，減少因脫落造成樹脂薄膜表面汙染之粒子的比例，可同時降低薄膜摩擦且抑制粒子由薄膜表面脫落，以完成本發明。

【0008】 本發明包括以下發明。

[1]一種積層樹脂薄膜，具有基材薄膜層與表面層，其中此表面層中含有作為抗結塊劑的有機聚合體粒子，

粒子粒徑為此表面層平均厚度的 2 倍以上之有機聚合體粒子的個數比例為全體有機聚合體粒子的 35%以上，

粒子粒徑為此表面層平均厚度 4 倍以上之有機聚合體粒子的個體比例為全體有機聚合體粒子的 10%以下。

[2]如第[1]所記載之積層樹脂薄膜，其中構成含有有機聚合體粒子之表面層全部成分為 100 質量%中，有機聚合體粒子的添加量為 0.01 質量%以上，5 質量%以下。

[3]如第[1]或[2]所記載之積層樹脂薄膜，此有機聚合體粒子的粒徑變動係數以體積為基準為 20%以上，50%以下。

[4]如第[1]至[3]任一項所述之積層樹脂薄膜，其中此有機聚合體粒子的體積平均粒徑為 $0.5\mu\text{m}$ 以上， $20\mu\text{m}$ 以下。

[5]如第[1]至[4]任一項所述之積層樹脂薄膜，此表面層的平均厚度為 $0.2\mu\text{m}$ 以上， $10\mu\text{m}$ 以下。

[6]如第[1]至[5]任一項所述之積層樹脂薄膜，此有機聚合體的體積平均粒徑與此表面層的平均厚度差為 $0.5\mu\text{m}$ 以上。

[7]如第[1]至[6]任一項所述之積層樹脂薄膜，依庫爾特粒度法測定，此有機聚合體粒子的粒徑分佈呈現單波峰。

[8]如第[1]至[7]任一項所述之積層樹脂薄膜，此有機聚合體粒子包括擇自於(甲基)丙烯酸酯聚合體及苯乙烯類聚合體至少 1 種以上。

[9]如第[1]至[8]任一項所述之積層樹脂薄膜，此表面層為聚烯烴樹脂薄膜。

[10]一種有機聚合體粒子，其係為位於含有基材薄膜層與表面層之積層樹脂薄膜表面層中作為抗結塊劑的有機聚合體粒子，粒徑為此表面層平均厚度 2 倍以上的個數比例為全體有機聚合體粒子的 35%以上，粒徑為此表面層厚度 4 倍以上的個數比例為全體有機聚合體粒子 10%以下。

[11]如第[10]所記載之有機聚合體粒子，粒徑的變動係數以體積為基準為 20%以上，50%以下。

[12]如第[10]或[11]所記載之有機聚合體粒子，體積平均粒徑為 $0.5\mu\text{m}$ 以上， $20\mu\text{m}$ 以下。

[13]如第[10]至[12]任一項所述之有機聚合體粒子，粒徑分佈依庫爾特粒度法測定呈現單波峰。

[14]如第[10]至[13]任一項所述之有機聚合體粒子，其擇自於(甲基)丙烯酸酯聚合體與苯乙烯類聚合體之其中 1 種。

[15]一種含有[10]至[14]任一項所述之有機聚合體粒子及表面層用樹脂的色母。

[16]一種製造[10]至[14]任一項所述之有機聚合體粒子的方法，在單體分散安定劑的存在下，進行懸浮聚合。

【發明效果】

【0009】 本發明積層樹脂薄膜具有基材薄膜層與表面層，在表面層中含有作為抗結塊劑的有機聚合粒子，粒徑為上述表面層平均厚度 2 倍以上之有機聚合體粒子的個數比例為全體有機聚合體粒子的 35%以上，粒徑為上述表面層平均厚度 4 倍以上之有機聚合體粒子數比例為全體有機聚合體粒子 10%以下，可同時降低樹脂薄膜摩擦與抑制粒子由樹脂薄膜表面脫落。

【圖式簡單說明】

【0010】

第 1 圖顯示本發明有機聚合體粒子的存在形態的模式。

第 2 圖為樹脂薄膜表面中有機聚合體粒子突起及脫落痕跡的掃描型電子顯微鏡影像(放大倍率 500 倍)。

【實施方式】

【0011】 1. 有機聚合體粒子

本發明積層樹脂薄膜具有基材薄膜層與表面層，此表面層

中含有作為抗結塊劑之有機聚合體粒子(一般稱為有機聚合體粒子)，粒徑為此表面層平均厚度 2 倍以上之有機聚合體微粒子數比例為全體有機聚合體粒子 35%以上，粒徑為此表面層平均厚度 4 倍以上之有機聚合體粒子的個數比例為全體有機聚合體粒子的 10%以下。因此，樹脂薄膜可同時降低樹脂薄膜摩擦並抑制粒子由樹脂薄膜表面脫落。本發明所述之「表面層中含有作為抗結塊劑之有機聚合體粒子」的形態如第 1 圖所示，第 1 圖顯示有機聚合體粒子的存在形態。由第 1(a)圖可知，有機聚合體粒子 1 的一部分在與表面層 2 之基材薄膜層 3 的反向側形成突起，且粒子 1 其它部分位於表面層 2 中的形態 a；及/或由第 1(b)圖可知，有機聚合體粒子 1 的一部分在與表面層 2 之基材薄膜層 3 的反向側形成突起、或沒入基材薄膜層 3 的裡面，粒子 1 的其它部分位於表面層 2 中的形態 b。

此外，除了上述形態 a 及/或 b，由第 1(c)圖可知，有機聚合體粒子 1 的一部分沒入基材薄膜層 3 裡面，粒子 1 的其它部分位於表面層 2 中的形態 c；及/或由第 1(d)圖可知，有機聚合體粒子 1 完全埋入於表面層 2 中之形態 d。另外，雖然第 1 圖中的表面層為一層，也可以相同的表面層夾隔基材薄膜層來形成。

首先，對有機聚合體粒子以及有機聚合體粒子與積層樹脂薄膜層之間的關係進行詳述。

【0012】 粒徑為表面層平均厚度 2 倍以上之有機聚合體粒子的個數比例為全體有機聚合體粒子的 35%以上，較佳為 38%以上，更佳為 50%以上，更佳為 60%以上，較佳為 100%以下，

更佳為 90%以下，更佳為 80%以下。

【0013】 此外，粒徑為表面層平均厚度 4 倍以上之有機聚合體粒子的個數比例較佳為全體有機聚合體粒子的 10%以下，更佳為 9%以下，更佳為 7%以下，較佳 1%以上，更佳為 2%以上。

【0014】 粒徑為表面層平均厚度 3 倍以上之有機聚合體粒子的個數比例較佳為全體有機聚合體粒子的 10%以上，更佳為 12%以上，更佳為 20%以上，較佳為 60%以下，更佳為 50%以上，更佳為 40%以下。

【0015】 表面層的平均厚度較佳為 $0.2\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以上，較佳為 $10\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $5\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $3\mu\text{m}$ 以下。

【0016】 表面層的平均厚度可利用 SEM(掃描式電子顯微鏡)測量。具體來說，將環氧樹脂包埋於薄膜中，研磨露出的剖面，以 SEM 觀察剖面來測量表面層的厚度，將薄膜的寬度分成 3 等份，並測量這些等分位置的厚度，平均所測量的厚度，求得表面層的平均厚度。

【0017】 構成表面層之全部有機聚合體粒子為 100 質量%，則此有機聚合體粒子對表面層之添加量為 0.01 質量%以上，較佳為 0.05 質量%以上，更佳為 0.1 質量%以上，10 質量%以下，較佳為 5 質量%以下，更佳為 2 質量%以下，更佳為 1 質量%以下。

【0018】 此有機聚合體粒子的體積平均粒徑較佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $1.0\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $2.0\mu\text{m}$ 以上，較佳為 $20\mu\text{m}$

以下，更佳為 $15\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $10\mu\text{m}$ 以下。

【0019】 此外，有機聚合體粒子的粒徑變動係數(CV 值)，為依體積為基準之粒徑分佈所求得之數值，以體積基準較佳為 50%以下，更佳為 45%以下，更佳為 40%以下，較佳為 20%以上，更佳為 25%以上，特佳為 30%以上。

【0020】 有機聚合體粒子的個數平均粒徑(D_n)與質量平均粒徑(D_w)的比值(D_n/D_w)為，例如 0.3 以上，較佳為 0.4 以上，更佳為 0.6 以上。 D_n/D_w 為粒徑單分散性指標，比值(D_n/D_w)愈大，表示小粒子的比例愈少，比值趨近於 1 表示單分散粒子。此外， D_n/D_w 較佳例如為 1 以下，更佳為 0.9 以下。

【0021】 粒徑可使用庫爾特粒度儀進行測量，例如，使用庫爾特原理之精密粒度分佈偵測裝置(例如，Beckman•Coulter 公司製的「Coulter Multisizer-III 型」)進行測定。測得的粒徑以體積、個數、質量為基準，求得粒徑分佈，獲得各粒徑分佈的平均值，粒徑可為體積平均粒徑(D_v)與個數平均粒徑(D_n)、質量平均粒徑(D_w)。此外，以體積為基準的粒徑變動係數(CV 值)以下列算式計算。

體積基準的粒徑變動係數(%) = (體積平均粒徑(D_v)的標準偏差 σ /體積平均粒徑(D_v)) \times 100

【0022】 此外，以庫爾特法所測得的粒徑分佈較佳為單波峰。

【0023】 有機聚合體粒子的體積平均粒徑與表面層的平均厚度之間的差值較佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $1\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $2\mu\text{m}$ 以上，較佳為 $10\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $7\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $5\mu\text{m}$

以下。

【0024】 有機聚合體粒子的含水率較佳為 3 質量%以下。含水率可使用卡爾·費希爾法進行測定。

【0025】 有機聚合體粒子較佳含有擇自於(甲基)丙烯酸酯類聚合體及苯乙烯類聚合體其中 1 種以上，較佳含有(甲基)丙烯酸酯類聚合體。

此(甲基)丙烯酸酯類聚合體可為(甲基)丙烯酸酯類單體的單聚合體，也可為共聚合體，且也可以是(甲基)丙烯酸酯類單體之外的單體及共聚合體。此苯乙烯類聚合體可為苯乙烯類單體的單聚合體，也可為共聚合體，且也可為苯乙烯類單體以外的單體及共聚合體。(甲基)丙烯酸酯類單體及苯乙烯類單體的共聚合體中，根據其比例(重量%)較高的一方，來決定是(甲基)丙烯酸酯類聚合體或苯乙烯類聚合體。

此(甲基)丙烯酸酯類聚合體，(甲基)丙烯酸酯類單體的單位較佳含有 50 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，更佳為 90 質量%以上，此苯乙烯類聚合體，苯乙烯類單體的單位較為含有 50 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，更佳為 90 質量%以上。

【0026】 (甲基)丙烯酸酯類單體可使用 1 種或 2 種以上非架橋性(甲基)丙烯酸酯類單體，也可為架橋性(甲基)丙烯酸酯類單體。非架橋性(甲基)丙烯酸酯類單體包括甲基丙烯酸；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、n-(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、t-(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸十二

烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酸酯等(甲基)丙烯酸單烷基酯；(甲基)丙烯酸四氫糠酯等含有單環狀醚的丙烯酸類單體等。

架橋性(甲基)丙烯酸酯類單體可為具有 2 個以上聚合性官能基的(甲基)丙烯酸酯類單體等，此聚合性官能基擇自於乙烯基、(甲基)丙烯醯基，較佳為(甲基)丙烯醯基。2 官能基的架橋性(甲基)丙烯酸酯類單體包括乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯等二(甲基)丙烯酸二醇酯類；1,3-二(甲基)丙烯酸丁酯等(甲基)丙烯酸烯烴類；聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等。由處理性及疏水性的觀點來看，較佳聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯中乙二醇單位的重複數少，例如較佳為 2~150，更佳為 2~23，更佳為 2~5，最佳為 2 或 3。3 個官能基以上的架橋性(甲基)丙烯酸酯類單體為三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等 3 官能基(甲基)丙烯酸酯類單體；季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等 4 官能基(甲基)丙烯酸酯類單體；二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等 6 官能基(甲基)丙烯酸酯類單體。

【0027】 (甲基)丙烯酸酯類單體較佳為(甲基)丙烯酸單烷基酯單體及 2-6 官能基(甲基)丙烯酸酯類單體，(甲基)丙烯酸單烷基酯及 2-3 官能基(甲基)丙烯酸酯類單體，(甲基)丙烯酸單烷基酯、二(甲基)丙烯酸二醇酯及 3 官能基(甲基)丙烯酸酯類單體。由容易形成粒子的觀點來看，特佳含有作為(甲基)丙烯酸酯類單體的(甲基)丙烯酸甲酯。

【0028】 可使用 1 種或 2 種以上的苯乙烯類單體，包括非架橋性苯乙烯類單體或架橋性苯乙烯類單體。非架橋性苯乙烯

類單體包括苯乙烯、*o*-甲基苯乙烯、*m*-甲基苯乙烯、*p*-甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、*p*-對甲氧基苯乙烯、*p*-*tert*-丁基苯乙烯、*p*-苯基苯乙烯、*o*-對氯苯乙烯、*m*-對氯苯乙烯、*p*-對氯苯乙烯、乙基乙烯基苯等。此外，架橋性苯乙烯類單體可為具有 2 個以上聚合性官能基的苯乙烯類單體，此聚合性官能基包括乙烯基、(甲基)丙烯酸基等，較佳為乙烯基。架橋性苯乙烯類單體包括 *m*-二乙烯基苯、*p*-二乙烯基苯、二乙烯基萘及其衍生物等芳香族二乙烯化合物等。

【0029】 苯乙烯類單體較佳為苯乙烯、*m*-及/或 *p*-二乙烯基苯。

【0030】 此外，此有機聚合體粒子可包含可能與上述各(甲基)丙烯酸酯類單體或苯乙烯類單體等共聚合之其它來源的單體單元。其它單體包括 *N,N*-二乙烯基苯胺、二乙烯基醚、二乙烯基硫、二乙烯基磺酸等架橋劑，聚丁二烯及日本特公昭 57-56507 號公報、日本特開昭 59-221304 號公報、日本特開昭 59-221305 號公報、日本特開昭 59-221306 號公報、日本特開昭 59-221307 號公報所述之反應性聚合體等。其它來源的單體單元在有機聚合體粒子中，較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下，更佳為 2 質量%以下。

【0031】 有機聚合體粒子較佳含有架橋性單體單元。架橋性單體為具有 2 個以上聚合性官能基的單體，藉由含有架橋性單體，可易於調控有機聚合體粒子的機械特性。架橋性單體(較佳為架橋性(甲基)丙烯酸酯)類單體及/或架橋性苯乙烯類單體)來源的單元，在有機聚合體粒子中，較佳為 5 質量%以上，更

佳為 10 質量%以上，更佳為 15 質量%以上，較佳為 35 質量%以下，更佳為 30 質量%以下，更佳為 25 質量%以下。

【0032】 將有機聚合體粒子添加至具有基材薄膜層與表面層之積層樹脂薄膜的表面層中作為抗結塊劑，粒徑為表面層平均厚度 2 倍以上的個數比例是全體有機聚合體粒子的 35%以上。粒徑為表面層平均厚度 4 倍以上的個數比例是全體有機聚合體粒子的 10%以下。因此，可同時降低薄膜摩擦且抑制薄膜表面粒子脫落，適合用於各種薄膜的抗結塊劑、滑劑等。

【0033】 2. 有機聚合體粒子的製造方法

單體可在分散安定劑的存在下進行懸浮聚合，以製備有機聚合體粒子。

【0034】 在懸浮聚合時，首先，單體在分散劑的存在下，與溶劑分散、懸浮，以製備單體懸浮液。在所獲得之單體懸浮液中進行單體聚合，以獲得有機聚合體粒子懸浮液。

【0035】 單體可擇自 1 種以上上述(甲基)丙烯酸酯聚合體與苯乙烯類聚合體，也可含有其它單體。

【0036】 分散安定劑可分別擇自有機類分散安定劑、無機類分散安定劑。有機類分散安定劑包括水溶性高分子、陰離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、非離子性界面活性劑、兩性界面活性劑、褐藻膠酸鹽、玉米蛋白、酪蛋白等。無機類分散安定劑包括硫酸鋇、硫酸鈣等、碳酸鋇、碳酸鎂、磷酸鈣、滑石、黏土、矽藻土、膨潤土、氫氧化鈦、氫氧化鈷、金屬氧化物粉末等。

【0037】 水溶性高分子包括聚乙醇醇、明膠、黃蓍、澱粉、

甲基纖維素、羧甲基纖維素、羥乙基纖維素、聚丙烯酸鈉、聚甲基丙烯酸鈉等水溶性高分子。

【0038】 陰離子界面活性劑包括，例如油酸鈉、蓖麻油酸鉀等脂肪酸鹽類；月桂基硫酸鈉、月桂基硫酸銨等烷基硫酸酯鹽類；十二烷基苯磺酸鈉等烷基苯磺酸鹽；烷基萘磺酸鹽；烷基磺酸鹽；二烷基磺基琥珀酸；烷基磷酸酯；萘磺酸福爾馬林濃縮物；聚氧乙烯烷基醚硫酸鹽等聚氧化烯烷基醚硫酸鹽；聚氧乙烯二苯乙炔基苯基醚硫酸銨鹽、聚氧乙烯苯基醚硫酸鹽等聚氧化烯芳基醚硫酸鹽；聚氧乙烯烷基硫酸酯鹽等聚氧化烯烷基硫酸酯鹽等。

陽離子界面活性劑包括，例如乙酸月桂胺、乙酸硬脂醯胺等烷基胺鹽；月桂基三甲基烷基氯化銨等四級胺鹽。

非離子界面活性劑包括，例如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯脫水山梨醇脂肪酸酯、山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧異山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、甘油脂肪酸酯、氧乙烯-氧丙烯嵌段共聚物等。

兩性界面活性劑包括，例如月桂基二甲基氧化胺等。

其中，從良好聚合安定性、懸浮安定性的觀點來看，較佳以陰離子界面活性劑作為分散安定劑，更佳為聚氧化烯芳基醚硫酸鹽。

【0039】 在本製程中，對全量 100 質量部單體，分散安定劑較佳為 1 質量部以上，更佳為 0.5 質量部以上，較佳為 5 質量部以下，更佳為 3 質量部以下，更佳為 2 質量部以下。

【0040】 溶劑較佳為水性溶劑。水性溶劑可單獨為水，也

可是水與非水性溶劑的組合。由懸浮安定性的觀點來看，較佳含有充足的水。例如，在 100 質量部的水性溶劑中，水為 80 質量部以上，較佳為 90 質量部以上，更佳為 95 質量部以上，特佳為 99 質量部以上。

【0041】 非水性溶劑較佳為水溶性有機溶劑。可藉由使用非水性溶劑(特別是水溶性有機溶劑)，以控制所獲得的粒子粒徑。水溶性有機溶劑包括，例如，甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、2-甲基丙醇、2-甲基-2-丙醇等醇類溶劑；丙酮、甲基乙基酮等酮類溶劑；乙酸乙酯等酯類溶劑；二惡烷、乙醚、四氫呋喃等醚類溶劑等。

【0042】 單體懸浮液中，對於 100 質量部的固態部分(單體懸浮液去除溶劑後的成分)，溶劑較佳為 100 質量部以上，更佳為 120 質量部以上，更佳為 135 質量部以上，較佳為 1000 質量部以下，更佳為 700 質量部以下，更佳為 500 質量部以下。溶劑可在分散·懸浮前可混合一次，也可在分散·懸浮後混合。

【0043】 懸浮聚合時使用的聚合起始劑，較佳為自由基聚合起始劑。自由基聚合起始劑較佳為熱聚合起始劑，例如，過氧化物類聚合起始劑，偶氮化合物類聚合起始劑，較佳為過氧化物類聚合起始劑。過氧化物類聚合起始劑包括過氧化苯醌基、過氧化月桂醌基、過氧化辛醌基、過氧化雙對氯苯甲醌基、*o*-過氧化甲氧基苯甲醌基、二異丙基過氧化二碳酸酯等具有 C(O)OOC(O)結構的過氧化物，過氧化環己酮、*t*-己基過氧-2-乙基己酸(商品名:PERHEXYL O[®])、1,1-二(*t*-己基過氧)環己烷(商品名:PERHEXA[®])等具有 COOC 結構的過氧化物，氫過氧化

異丙苯、t-氫氧化丁基等具有 COOH 結構的過氧化物，過氧化丁酮等二聚體酮類氧化物、氫過氧化異丙苯等。此外，偶氮化合物類聚合起始劑包括 2,2-偶氮二異丁腈、2,2-偶氮雙(2,4-二甲基戊醇)、2,2-偶氮雙(2,3-二甲基戊醇)、2,2-偶氮雙-(2-甲基丁腈)、2,2-偶氮雙(2,3,3-三甲基丁腈)、2,2-偶氮雙(2-異丙基丁腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-腈)、2,2'-4-甲氧基-2,4-二甲基甲苯基、2-(氨基甲酰偶氮)異丁腈、4,4-偶氮二(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮二異丁酸二甲酯等。

【0044】 聚合起始劑 10 小時半衰期溫度為 40~90℃，較佳為 40~80℃，更佳為 50~70℃。若聚合起始劑的 10 小時半衰期溫度在此範圍內，可容易控制聚合反應，並加熱去除聚合起始劑。此聚合起始劑的具體例為，例如過氧化月桂醯基(10 小時半衰期溫度為 61.6℃)。

【0045】 相對於合計 100 質量部的單體，聚合起始劑較佳為 2.5 質量部以下，更佳為 2 質量部以下，更佳為 1.5 質量部以下，較佳為 0.1 質量部以上，更佳為 0.3 質量部以上，更佳為 0.5 質量部以上。

【0046】 懸浮聚合時，可與抗氧化劑共存。抗氧化劑包括受阻苯酚類抗氧化劑、硫類抗氧化劑、硫醇化合物、磷類抗氧化劑、內酯類抗氧化劑、羥胺類抗氧化劑、維生素 E 抗氧化劑等，較佳為受阻苯酚類抗氧化劑。

【0047】 受阻苯酚類抗氧化劑包括，例如，四季戊四醇酯 [3-(3,5-二-tert-丁基-4-羥苯基)丙酸酯](商品名：Irganox[®]1010)、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-1-羥基苯基)丙酸

酯、N,N-己烷-1,6-二基雙[3-(3,5-二叔丁基-4-羥基苯基)]丙醯胺、苯丙酸、3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥基、C7-C9 烷基酯、3,3',3'',5,5',5''-己烷-tert-丁基--a,a',a''-(三甲基-2,4,6-甲苯基)三-P-甲酚、二乙基雙[[[3,5-二(1,1-二甲基乙基)-4-羥基]甲基]磷酸酯、乙烯二(氧乙烯)雙[3-(5-tert-丁基-4-羥基-m-甲苯基)丙酸酯]、六亞甲基雙[3-(3,5-二-tert-丁基-4-羥基)丙酸酯]、1,3,5-三(3,5-二-tert-丁基-4-羥基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-tert-丁基-3-羥基-2,6-二甲苯基)甲基]-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、N-苯基苯胺與2,4,4-三甲苯的反應生成物、二乙基[[[3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥基苯基]甲基]磷酸酯、2,4-二甲基-6-(1-甲基十五烷基)苯酚、十八烷基-3-(3,5-tert-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、2',3-雙[3-(3,5-二叔丁基-4-羥基)丙醯基]丙醯肼等。

【0048】 合計 100 質量部的單體，抗氧化劑例如為 0.2 質量部以上，較佳為 0.3 質量部以上，更佳為 0.4 質量部以上，例如，5 質量部以下，較佳為 3 質量部以下，更佳為 2 質量部以下。

【0049】 單體及分散安定劑、溶劑、聚合起始劑、抗氧化劑等的添加順序並無特別限制，例如，較佳首先混合溶劑與分散安定劑，接著混合單體、聚合起始劑與抗氧化劑。或者，預先將聚合起始劑與抗氧化劑溶解於單體中。

【0050】 在分散、懸浮單體、聚合起始劑、抗氧化劑、溶劑、分散安定劑等時，可使用乳化分散裝置。乳化分散裝置包括，例如，Milder((股)荏原製作所製)、T.K. Homomixer

(Primix(股)公司製)等高速切割渦輪型分散機；活塞型高壓均質化機(Gaulin 公司製)、微射流(Microfluidics(股)公司製)等高壓射流均質機；超音波均質機((股)日本精機製作所製)等超音波乳化分散機；磨碎機(三井礦山(股)公司製)等媒介攪拌分散機；膠體研磨機((股)日本精機製作所製)等強制空隙通過型分散機等。此外，在上述分散、懸浮之前，通常也可利用攪拌翼等進行預攪拌。

【0051】 由控制粒徑的觀點來看，例如，使用 T.K. Homomixer MARK II model 2.5(Primix(股)公司製)時，上述分散、懸浮時的攪拌速度較佳為 3000 rpm 以上，更佳為 4000 rpm 以上。由控制粒徑的觀點來看，使用 T.K. Homomixer MARK II model 2.5(Primix(股)公司製)時，攪拌時間較佳為 5~50 分鐘。此外，若攪拌時間在此範圍內，可防止溶液溫度上升，容易控制聚合反應。

【0052】 聚合溫度較佳為 40~100℃，更佳為 50~90℃。聚合溫度可根據所使用之聚合起始劑的種類進行適當地調整，例如，較佳比所使用之聚合起始劑的 10 小時半衰期溫度高 2~4℃。10 小時半衰期溫度雖然是以聚合起始劑分解作為標準的溫度，但若聚合溫度在上述範圍內適當地分解聚合起始劑，除了可減少所獲得粒子之聚合起始劑的殘存量，同時具有良好的聚合安定性。特別是，當所使用之聚合起始劑為過氧化月桂醯基(10 小時半衰期溫度為 61.6℃)時，聚合溫度較佳為 64~66℃。

【0053】 此外，聚合時間較佳為 5~600 分鐘，更佳為 10

~ 300 分鐘。聚合時間在上述範圍內，可適當地提升聚合度，增加粒子的機械特性。聚合環境較佳為氮氣環境、惰性氣體環境等惰性環境中。

【0054】 將所獲得之有機聚合粒子的懸浮液冷卻至 50℃ 以下，利用固液分離，回收有機聚合體粒子。固液分離方法可由過濾、離心分離、上述組合選擇最適當的方法，若有需要，可使用凝集劑。

【0055】 對所獲得之有機聚合體粒子較佳進行乾燥。乾燥溫度較佳為 60℃ 以上，更佳為 70℃ 以上，較佳為 90℃ 以下。乾燥時間較佳為 10 小時以上，20 小時以下，更佳為 12 小時以上，18 小時以下。乾燥時間愈長，愈容易乾燥，乾燥時間愈短，可抑制粒子染色。

此外，若有需要，乾燥後的有機聚合體粒子也可被碎解。碎解較佳在 10~40℃ 下進行，粉碎壓力為 0.1~0.5 MPa。

【0056】 為了控制有機聚合體粒子的粒徑，若有必要可進行分級。濕式分級、乾式分級兩者皆可使用，較佳為乾式分級。濕式分級為，例如，將聚合後的聚合液通過金屬製的篩孔，乾式分級為，聚合後，將乾燥、粉碎後的粒子，使用適當地分級裝置(如氣流式分級裝置)進行分級。

【0057】 3. 抗結塊劑

有機聚合體粒子可同時具有降低薄膜摩擦且抑制薄膜表面粒子脫落，作為樹脂薄膜添加劑使用，配製含有此有機聚合體粒子與樹脂的抗結塊劑。將有機聚合體粒子加工成抗結塊劑，容易調整所獲得樹脂組成物或樹脂薄膜(特別是表面層)中

有機聚合體粒子的配合量，使有機聚合體粒子的分散狀態更為均一，抑制有機聚合體粒子的不均勻。

【0058】 抗結塊劑中所使用的樹脂被分類為熱可塑樹脂。熱可塑樹脂包括，例如聚酯樹脂、聚烯烴樹脂、聚醯胺樹脂、聚氨酯樹脂、(甲基)丙烯酸樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚苯乙烯樹脂等。在這之中，較佳為聚烯烴樹脂。聚烯烴樹脂包括聚乙烯、聚丙烯、聚(4-甲基戊烯)等，較佳為聚丙烯。聚丙烯樹脂主要是由聚丙烯所構成的均聚物，聚丙烯(較佳為 95 質量%以上)與少量(較佳為 5 質量%以下)乙烯共聚合成的隨機聚合物。本發明中提及聚丙烯時，此 2 類，或與其它丙烯等共聚合以改良物理特性的聚丙烯。在這之中，聚丙烯樹脂的丙烯單元比例較佳為 90 質量%以上，更佳為 95 質量%以上。

【0059】 樹脂中的色母較佳為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，特佳為 85 質量%以上，較佳為 99 質量%以下，更佳為 95 質量%以下。

【0060】 對於色母，100 質量部色母中，有機聚合體粒子的含量較佳為 0.1 質量部以上，更佳為 1 質量部以上，更佳為 5 質量部以上，較佳為 100 質量部以下，更佳為 50 質量部以下，更佳為 20 質量部以下，更佳為 15 質量部以下。

【0061】 色母較佳更含有抗氧化劑。抗氧化劑包括受阻苯酚類抗氧化劑、硫類抗氧化劑、硫醇化合物、磷類抗氧化劑、內酯類抗氧化劑、脛胺類抗氧化劑、維生素 E 抗氧化劑等，較佳為受阻苯酚類抗氧化劑、磷類抗氧化劑。

【0062】 受阻苯酚類抗氧化劑可由上述範圍內選擇。

磷類抗氧化劑包括 Tris(2,4-二-tert-丁基)亞磷酸鹽、Tris[[2,4,8,10-四-tert-丁基二苯並[d, f][1,3,2]二六磷酸鹽-6-基]氧]乙基]胺、雙(2,4-二-tert-丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二-(1,1-二甲基乙基)-6-甲基苯基)乙基磷酸酯、四(2,4-二-tert-丁基苯基)[1,1-聯苯]-4,4'-二基雙亞磷酸鹽等。

【0063】 特別是，受阻苯酚類抗氧化劑與磷類抗氧化劑合計較佳為抗氧化劑的 80 質量%以上，更佳為 90 質量%以上，更佳為 95 質量%以上，特佳為 98 質量%以上。此外，受阻苯酚類抗氧化劑在抗氧化劑中較佳為 20~80 質量%，更佳為 30~70 質量%，更佳為 40~60 質量%。

再者，對於 100 質量部的色母中，抗氧化劑較佳為 0.1 質量部以上，更佳為 0.5 質量部以上，更佳為 0.8 質量部以上，較佳為 7 質量部以下，更佳為 4 質量部以下，更佳為 2 質量部以下，特佳為 1.5 質量部以下。

【0064】 調製色母的方法，例如，在合成樹脂的聚合階段添加聚合體粒子進行混合的方法；對聚合後樹脂使用擠壓機進行溶融混合的方法；將樹脂溶解於溶劑的狀態下，添加聚合體粒子進行混合的方法等。在這之中，為了容易製造含有高濃度之分散有機聚合體粒子的樹脂組成物，較佳使用溶融混合方法。

所製備的色母通常被加工成粉末狀或顆粒狀。

【0065】 4. 積層樹脂薄膜及樹脂組成物

積層樹脂薄膜由基材薄膜層與含有有機聚合體粒子的表面層所構成。藉由使用有機聚合體粒子，可獲得能同時降低薄膜

摩擦且抑制薄膜表面粒子脫落的積層樹脂薄膜。

【0066】 積層樹脂薄膜較佳具有至少一層的表面層，更佳為二層表面層分別對一層基材薄膜層的兩面進行積層。

基材薄膜層及表面層中所使用的樹脂(基質樹脂)可擇自上述色母中所使用的樹脂。此外，基材薄膜層及表面層中所使用的基質樹脂可彼此相同或不同，較佳為相同。對色母進行加工以製造積層樹脂薄膜時，基質樹脂與色母中所使用的樹脂也可相同或不同。基材薄膜層中可含有有機聚合體粒子，也可不含。

特別是，由生產性、加工性的觀點來看，基材薄膜層及表面層(基質樹脂)較佳為聚烯烴樹脂，更佳為聚丙烯樹脂，更佳為聚丙烯單元為 90 質量%以上，更佳為 95 質量%以上的聚丙烯樹脂，特佳為僅以聚丙烯形成的一層均聚物。

【0067】 積層樹脂薄膜中表面層的平均厚度較佳為 $0.2\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以上，較佳為 $10\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $5\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $3\mu\text{m}$ 以下。

【0068】 積層樹脂薄膜中基材薄膜層中的平均厚度與表面層的平均厚度比例(基材薄膜層厚度/表面層厚度)較佳為 2 以上，更佳為 10 以上，更佳為 15 以上，較佳為 50 以下，更佳為 30 以下，更佳為 20 以下。

【0069】 基材薄膜層與表面層積層的積層樹脂薄膜(包括未延伸的積層樹脂與延伸後積層樹脂薄膜任一種)的平均厚度較佳為 $5\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $10\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $15\mu\text{m}$ 以上，較佳為 1mm 以下，更佳為 $500\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $400\mu\text{m}$ 以下。積

層樹脂薄膜的平均厚度可利用 Micrometer 進行測量。

【0070】 此外，使用有機聚合體粒子的積層樹脂薄膜可抑制有機聚合體粒子的脫落。粒子由積層樹脂薄膜脫落的量，可利用脫落粒子數與脫落粒子的平均體積的積分進行定量評估，例如，以下述方程式計算。然而， r_k 表示在粒子脫落試驗中，由積層樹脂薄膜脫落之有機聚合體粒子(k)的粒子半徑， n 測表示定粒子半徑的脫落粒子數為 300 以上。

【0071】 [數 1]

每 1mm^2 積層樹脂薄膜表面的脫落粒子體積($\mu\text{m}^3 \times \text{mm}^2$)

$$= \sum_{k=1}^n \left(\frac{4}{3} \pi r_k^3 \right) / n \times \text{每}1\text{mm}^2\text{積層樹脂薄膜表面的脫落粒子數}$$

【0072】 [粒子脫落試驗]

將積層樹脂薄膜固定於底面寬度 63.5mm，底面長度 63.5mm，重量 200g 的砝碼上，在固定積層樹脂薄膜的測定台的上面，為了使積層樹脂薄膜表面層之間接觸，放置上述固定聚丙烯的砝碼。之後，砝碼以 150mm/分鐘的速度以相同的方向來回滑行。砝碼滑行 20 次的區域為測定區域。

【0073】 此外，每 1mm^2 積層樹脂薄膜表面的粒子脫落數係為，利用 500 倍掃描式電子顯微鏡觀查以下摩擦試驗後的積層樹脂薄膜，計數 $270\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 區域的粒子脫落痕跡數，就 25 個區域的粒子脫落痕跡數進行平均所得的數值。上述有機聚合體粒子的粒子脫落痕跡可由第 2 圖所示各種有機聚合體粒子所造成的突起進行區分。

【0074】 [摩擦試驗]

將積層樹脂薄膜固定於底面寬度 63.5mm，底面長度 63.5mm，重量 200g 的砝碼上，在固定積層樹脂薄膜的測定台上面，為了使積層樹脂薄膜表面層之間接觸，放置上述固定聚丙烯的砝碼。之後，砝碼以 150mm/分鐘的速度以相同的方向進行滑行。砝碼滑行 20 次的區域為測定區域。

積層樹脂薄膜的兩面晶體生長程度有差異，平滑度不同時，在摩擦試驗中使用晶體成長較少的一面(較平滑)。

【0075】 積層樹脂薄膜中每 1mm^2 含有有機聚合體粒子之表面層表面的粒子脫落體積較佳為 $2000\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$ 以下，更佳為 $1800\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$ 以下，更佳為 $1600\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$ 以下，可接受 $500\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$ 以上。

【0076】 此外，積層樹脂薄膜中含有有機聚合體粒子之摩擦係數 μ_k 較佳為 0.2 以下，更佳為 0.15 以下，更佳為 0.12 以下，例如可為 0.01 以上。

【0077】 再者，有機聚合體粒子的體積平均粒徑與積層樹脂薄膜表面層之平均厚度的比例(有機聚合體粒子的體積平均粒徑/表面層厚度)較佳為 1.5 以上，更佳為 2 以上，更佳為 2.5 以上，較佳為 10 以下，更佳為 7 以下，更佳為 5.5 以下。

【0078】 在製造上述積層樹脂薄膜時，有機聚合體粒子可直接或以色母加工後，以上述比例與樹脂混合(較佳為熔融混合)，稀釋色母，共同形成表面層用的樹脂組成物與基材薄膜。層用的樹脂。以製造積層樹脂薄膜。在形成樹脂組成物時，將樹脂組成物溶解擠壓，形成未延伸薄膜(流延薄膜)，且較佳將此未延伸薄膜(流延薄膜)進行延伸，以形成延伸薄膜。

使用色母時，相對於 1 質量部的色母，用於稀釋的樹脂較佳為 2 質量部以上，200 質量以下，更佳為 3 質量部以上，150 質量部以下，更佳為 5 質量部以上，100 質量部以下。

【0079】 有機聚合體粒子與樹脂混合，以形成樹脂組成物的方法較佳為 T 模法等熔融押出成形法。對表面層與基材薄膜層進行積層以製造積層樹脂薄膜時，較佳為共同押出。此時，熔融的溫度較佳為 180~240℃，更佳為 200~220℃。

未延伸積層樹脂薄膜的平均厚度例如，較佳為 100 μm 以上，1mm 以下，更佳為 200 μm 以上，500 μm 以下，更佳為 250 μm 以上，400 μm 以下。

【0080】 此外，在延伸未延伸薄膜(流延薄膜)時的延伸軸，可為一軸或二軸，較佳為二軸。使用二軸時，可為分次二軸延伸，也可為同時二軸延伸。延伸倍率較佳為縱軸、橫軸的 1~5 倍，更佳為 2~4 倍。

此外，延伸後的積層樹脂薄膜的平均厚度較佳為 5 μm 以上，更佳為 10 μm 以上，更佳為 15 μm 以上，較佳為 100 μm 以下，更佳為 50 μm 以下，更佳為 30 μm 以下。

【0081】 本發明積層樹脂薄膜具有基材薄膜層與表面層，上述表面層中含有作為抗抗結塊劑的有機聚合體粒子，粒徑為上述表面層平均厚度 2 倍以上之有機聚合體粒子數的比例為全體有機聚合體粒子的 35%以上，粒徑為上述表面層平均厚度 4 倍以上之有機聚合體粒子數的比例為全體有機聚合體粒子的 10%以下。因此，積層樹脂薄膜具有適當的抗結塊劑。此外，積層樹脂薄膜可作為一般包裝材料、食品包裝薄膜等食品包裝

材料，或醫藥品包裝薄膜等醫藥品包裝材料。

【0082】 本發明說明基於 2016 年 8 月 10 日申請之日本特許出願第 2016-158146 號申請案主張優先權。2016 年 8 月 10 日申請之日本特許出願第 2016-158146 號申請書的內容將併入本發明說明中。

【實施例】

【0083】 本發明以下列實施例進行示例說明，但不限於下列實施例，對前、後所述內容在一定範圍內進行調整，也屬於本發明技術範圍內。此外，若無特別限定，以下內容中的「部」係指「質量部」，「%」係指「質量%」。

各種測量及評估的方法如下所述。

【0084】 積體平均粒徑、個數平均粒徑、質量平均粒徑、粒徑變動係數(以體積為基準)、粒子個數比例的測定

將 0.1g 有機聚合體粒子分散於 0.5g 的界面活性劑 (NEOPELEX[®] G15，十二烷基苯磺酸鈉，花王(股)公司製)中，以形成分散黏性液，接著添加 15g 去離子水至上述分散黏性液中，進行超音波，以配製粒子呈現分散狀態的有機聚合體粒子分散液。對此有機聚合體粒子分散液，使用精密粒度分佈偵測裝置 (Beckman•Coulter(股)公司製的「Coulter Multisizer-III 型」，光圈為 50 μ m)，偵測 100,000 個粒子的粒徑，以求得平均粒徑(以體積、個數、質量為基準)及粒徑的變動係數(以體積為基準)。

粒徑的變動係數(以體積為基準)(%)=($\sigma/d50$) \times 100

在此， σ 表示粒徑的標準偏差值，d50 表示以體積為基準

之平均粒徑。

此外，對於所測量粒徑的 100,000 個粒子，測定粒徑為 $2\mu\text{m}$ 以上的粒子數，及粒徑為 $4\mu\text{m}$ 以上的粒子數，分別除以所有測定的粒子數(100,000)後，乘以 100，以計算出個數比例。粒徑以 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 的範圍進行測定。

【0085】 摩擦係數(COF)的測定

以二軸延伸後的積層樹脂薄膜(BOPP)較平滑的一面作為測定面，使用島津製的 Autograph AG-X 摩擦係數偵測裝置。摩擦係數用的工具包括 50N 荷重元、專用的摩擦係數測定台(寬 200mm × 長 355mm)、移動砝碼(尺寸為寬 68.5mm × 長 63.5mm × 厚 6.4mm，質量 200g)。

準備 2 張(1 組)二軸延伸後的積層樹脂薄膜，裁剪周邊部分，分別裁剪出 12cm × 18cm，及 12cm × 12cm 的薄膜。將切出的 12cm × 18cm 薄膜置於變為摩擦抵抗測定面的荷重面上，置於測定台上，以透明膠帶固定樣本的四周。將切出的 12cm × 12cm 薄膜，其荷重面外側，包覆上述移動砝碼，以透明膠帶固定於砝碼上。

樣本(薄膜)包覆的移動砝碼置於測定台上的樣本(薄膜)上，利用十字頭銷軸承將移動砝碼以相同的方向重複滑行(速度為 150mm/分鐘，每一次的移動距離為 100mm)，測定在這之間所產的移動抵抗。砝碼在距離移動開起始點 30mm 至 90mm 範圍的移動抵抗為對稱位置的抵抗(動摩擦抵抗)，由此可求得摩擦係數。

動摩擦係數(μ_k) = 砝碼移動時的平均拉力/(移動砝碼質量

×重力加速度)

將砝碼移動 4 次，平均每次的動摩擦係數為薄膜的動摩擦係數。

動摩擦係數為 0.2 以下時，標示為 O，超過 0.2 時，標示為 x。

【0086】 脫落粒子體積的測定

除了 20 次的移動次數之外，與上述摩擦係數的測定相同，以薄膜包裹砝碼固定於測定台上，並在薄膜上移動。之後，將固定於移動砝碼上之樣本(薄膜)的摩擦面與置於測定台上之樣本(薄膜)的摩擦面上所黏附的脫落粒子以甲醇進行清洗，濃縮、乾燥甲醇，以回收甲醇中的脫落粒子。以 SEM(掃描式電子顯微鏡，VK-8500(KEYENCE(股)公司製))觀察回收的脫落粒子，利用游標尺測定所觀察粒子的粒徑。為確保測定值的信賴度，測定 300 個以上的粒子。基於所測定的粒徑，求得每 1 個脫落粒子的粒子體積($(4/3) \times \text{粒子半徑}^3$)及其平均值。

【0087】 以 SEM 測定脫落粒子數

回收以甲醇清洗脫落粒子後的薄膜(測定台側)進行乾燥後，利用 SEM 觀察薄膜表面(加速電壓 5kV，二次電子像)。觀察倍率為 500 倍，1 個視野為 $270\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 的區域，以相同區域不重複的方式來移動觀察區域，拍攝 25 個視野區域，分別計數各拍攝影像中所含的粒子數(因有機聚合體粒子所造成的突起數)與脫落數(粒子脫落痕)，除以所測定的視野面積，求得每 1mm^2 積層樹脂薄膜表面的脫落粒子。脫落粒子的個數以 SEM 影像根據脫落痕跡，可容易計數(第 2 圖)。

【0088】 由所求得的脫落粒子數利用下述方程式計算每 1mm^2 積層樹脂薄膜表面的脫落粒子體積。然而， n 代表測定粒徑的粒子數， r_k 代表各粒子的粒子半徑。

脫落粒子體積為 $2000\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$ 以下時，標示為 O，超過 $2000\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$ 時，標示為 x。

【0089】 [數 2]

每 1mm^2 積層樹脂薄膜表面的脫落粒子體積 ($\mu\text{m}^3 \times \text{mm}^2$)

$$= \sum_{k=1}^n \left(\frac{4}{3} \pi r_k^3 \right) / n \times \text{每 } 1\text{mm}^2 \text{ 積層樹脂薄膜表面的脫落粒子數}$$

【0090】 實施例 1

有機聚合體粒子的製作

將 3.6 部的聚氧乙烯二苯乙炔基苯基醚硫酸銨鹽(「商品名:high tenor[®] NF-08」, 第一工業製藥(股)公司製)溶解於 523 部的去離子水, 添加至具有攪拌機、惰性氣體導入管、循環冷卻器及溫度計的錐形瓶中。添加預先製備 324 部作為單體的異丁烯酸甲酯、36 部的三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、3.6 部作為聚合起始劑的過氧化月桂醯基(LPO)(對於單體質量為 1 質量%)及作為抗氧化劑的受阻苯酚抗氧化劑(BASF 日本製, 商品名:Irganox[®] 1010)、1.8 部的四季戊四醇酯[3-(3,5-二-tert-丁基-4-羥苯基)丙酸酯](對於單體質量為 0.5 質量%)的混合液至錐形瓶中, 利用 T.K. Homomixer(特殊機化工業(股)公司製)以 5000rpm 攪拌 10 分鐘, 獲得均勻的單體懸浮液。

【0091】 添加 900 部的去離子水至單體懸浮液中, 接著一

邊吹入氮氣，一邊將反應溶液加熱至 65°C，將反應容器保持在 65°C，藉由本身的發熱，當溫度上升至 75°C 以上時，開始進行反應。在此溫度持續攪拌 1.5 小時後，將聚合液加熱至 85°C，攪拌 2 小時，以完成聚合反應。之後，將反應溶液(懸浮液)冷卻，過濾，以取得聚合生成物。利用熱風乾燥機(大和科學(股)公司製)，於 85°C 乾燥 15 小時以上，獲得有機聚體合粒子。

所獲得之乾燥的有機聚合體粒子因乾燥而聚集，使用超級氣流粉碎機 SJ-500(日清 Engineering(股)公司製)，在常溫下以 0.3MPa 的粉碎壓力進行粉碎。使用 TC-15(日清 Engineering(股)公司製)進行分級處理，去除粉碎粒子中粗大的粒子。

分級條件設定為轉速 10000rpm，風量 3m³/分鐘，利用氣旋收集去除的粗大粒子粉末。

【0092】 薄膜的製作

將 10 部所獲得的有機聚合體粒子、90 部聚丙稀顆粒 (NOVATEC[®] FY4，日本聚丙稀(股)公司)、0.5 部作為抗氧化劑的 Irganox 1010、0.5 部的 Irgafos168，使用相同回轉方向之二軸混練押出機((HK-25D)(股)Parker corporation 製)，以 212°C 進行溶融混練，獲得水冷卻的分絞股(strand)。以適當的切斷方式製作含有 10%有機聚合體粒子的聚丙稀色母。

【0093】 使用所獲得的聚丙稀色母與聚丙稀顆粒製備二種 3 層的流延薄膜(cast film)。在基材薄膜層的兩面形成積層表面層。使用 T 模法押出成形機((股)創研製)製作薄膜。2 層的表面層中使用 1 部之含有 10%有機聚合體粒子的色母、9 部的聚丙稀顆粒，基材薄膜層中僅使用 180 部的聚丙稀顆粒。在流延

薄膜中，2層之表面層的平均厚度為 $16\mu\text{m}$ ，基材薄膜層的平均厚度為 $288\mu\text{m}$ ，2層之表面層與基材薄膜層的合計平均厚度為 $320\mu\text{m}$ 。

【0094】 將所獲得的流延薄膜切割成 $9 \times 9\text{cm}$ 的尺寸，使用同時二軸延伸機(東洋精機(股)公司製)，在 165°C 的加熱條件下，以縱向 3 倍、橫向 3 倍的設定進行同時二軸延伸。所獲得薄膜的大小為 $22\text{cm} \times 22\text{cm}$ 。此外，延伸後薄膜的中心部分厚度平均為 $20\mu\text{m}$ ，邊緣部分為 $100\mu\text{m}$ ，中心部分 $12\text{cm} \times 12 \sim 18\text{cm}$ 部分之主要薄膜全體的平均厚度為 $20\mu\text{m}$ 。以此中心部份進行各種試驗。所獲得的二軸延伸薄膜中，2層的表面層平均厚度為 $1\mu\text{m}$ ，基材薄膜層的平均厚度為 $18\mu\text{m}$ 。

對切割薄膜的中心部分($10\text{cm} \times 10\text{cm}$)進一步切割，切割的薄膜厚度以 Micrometer(型式:MDC-25M，三豐(股)公司製)進行測量 3 次以上，以求出薄膜全體的平均厚度。此外，上述表面層的平均厚度為將薄膜包埋至環氧樹脂中，對薄膜剖面露出的表面進行研磨，以 SEM(掃描式電子顯微鏡)觀察，將薄膜的寬度均等分成 3 部份，測量 3 等分位置的厚度，計算出測定值的平均值。

此外，由 T 模法押出成形機所形成的薄膜，在製作流延薄膜時進行捲取，接觸捲取軸的一側(捲取面)與其相反側面(空氣面)，一般來說因為捲取面的冷卻速度較快，會抑制聚丙稀的晶體成長，使得完成的流延薄膜的表面變得平滑。另外，空氣面因聚丙稀的晶體成長快速，比起捲取面存在有微小凹凸。

【0095】 實施例 2

在實施例 1 中，以氣旋捕捉微小粉末時，除了將 TC-15 的條件變為轉速 1000rpm，風量 3m³/分鐘之外，利用與實施例 1 相同的方法製作有機聚合體粒子，並以與實施例 1 相同的方法製作薄膜。

【0096】 實施例 3

除了將實施例 1 中 324 部作為單體的異丁烯酸甲酯、36 部的三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)改變為 288 部的異丁烯酸甲酯、72 部的乙二醇二甲基丙烯酸酯；利用 T.K. Homomixer(特殊機化工業(股)公司製)以 5000rpm 攪拌 10 分鐘改變為 5500rpm 及攪拌 40 分鐘，且不利用 TC-15 進行氣旋收捕捉之外，利用與實施例 1 相同的方法製作有機聚合體粒子，並以與實施例 1 相同的方法製作薄膜。

【0097】 實施例 4

除了將實施例 3 中 T.K. Homomixer(特殊機化工業(股)公司製)的 5500rpm、攪拌 40 分鐘改變為 5700rpm、攪拌 40 分鐘之外，利用與實施例 3 相同的方法製作有機聚合體粒子，並以與實施例 3 相同的方法製作薄膜。

【0098】 比較例 1

除了不進行實施例 1 中利用 TC-15 的氣旋捕捉之外，利用與實施例 1 相同的方法製作有機聚合體粒子，並以與實施例 1 相同的方法製作薄膜。

【0099】 比較例 2

除了將比較例 1 中 T.K. Homomixer(特殊機化工業(股)公司製)的 5500rpm、攪拌 10 分鐘改變為 6000rpm、攪拌 30 分鐘

之外，利用與實施例 1 相同的方法製作有機聚合體粒子，並以與實施例 1 相同的方法製作薄膜。

【0100】 比較例 3

除了將實施例 1 中氣旋捕捉時 TC-15 的條件改為轉速 7000rpm、風量 3m³/分鐘之外，利用與實施例 1 相同的方法製作有機聚合體粒子，並以與實施例 1 相同的方法製作薄膜。

【0101】 比較例 4

除了將實施例 1 中 324 部作為單體的異丁烯酸甲酯、36 部的三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)改變為 288 部的異丁烯酸甲酯、72 部的乙二醇二甲基丙烯酸酯；T.K. Homomixer(特殊機化工業(股)公司製)以 5000rpm 攪拌 10 分鐘改變為 5500rpm 攪拌 23 分鐘，不利用 TC-15 進行氣旋捕捉之外，利用與實施例 1 相同的方法製作有機聚合體粒子，並以與實施例 1 相同的方法製作薄膜。

【0102】 所獲得之有機聚合體粒子的平均粒徑、變動係數、平均粒徑比(Dn/Dw)、二軸延伸後積層樹脂薄膜表面層平均厚度 2 倍、3 倍、4 倍以上之各有機聚合體粒子數的比例、薄膜的動摩擦係數、摩擦試驗後的脫落粒子體積如表一所示。

【0103】 表一、

	實施例				比較例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	
粒子製造條件	MMA	324	324	288	288	324	324	288	
	EGDMA			72	72			72	
	TMP/PTMA	36	36			36	36	36	
	懸濁條件	rpm	5000	5000	5500	5700	5000	6000	5000
粒子特性	時間	10	10	40	40	10	30	10	23
	體積平均粒徑 D_v	3.65	3.44	3.58	3.22	4.67	2.61	4.49	4.80
	個數平均粒徑 D_n	2.71	2.56	2.09	2.02	2.54	1.76	3.09	2.59
	分散度比例	37.5	30.9	36.3	34.7	36.4	37.1	32.8	34.6
	D_n/D_w	0.74	0.74	0.58	0.63	0.54	0.67	0.69	0.54
	個數比例	77.7	71.2	41.8	40.7	55.6	28.7	82.5	54.1
薄膜的評估	表面層平均厚度的 2 倍以上	33.8	28.1	17.0	14.4	30.0	5.3	46.4	31.8
	表面層平均厚度的 3 倍以上	8.3	6.2	5.7	3.4	14.6	0.6	20.7	17.9
	表面層平均厚度的 4 倍以上	0.084	0.100	0.098	0.084	0.080	0.210	0.092	0.075
	動摩擦係數 μ_k	判定	判定	判定	判定	判定	判定	判定	判定
脫落粒子體積	$\mu m^3/mm^3$	1700	1523	1585	1980	3333	1236	2191	2861
	判定	O	O	O	O	X	O	X	X

【0104】 表中「MMA」係指甲基丙烯酸甲酯

「EGDMA」係指乙二醇二甲基丙烯酸酯

「TMPTMA」係指三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯

【產業利用性】

【0105】 若使用本發明含有有機聚合體粒子之積層樹脂薄膜，可同時降低薄膜摩擦且抑制薄膜表面粒子的脫落。因此，適合作為抗結塊劑。此外，本發明積層樹脂薄膜適合作為一般包裝材料、食品包裝薄膜等食品包裝材料、或醫藥品包裝薄膜等醫藥品包裝材料。

【符號說明】

【0106】

1～有機聚合體粒子

2～表面層

3～基材薄膜層

發明摘要

【發明名稱】（中文/英文）

積層樹脂薄膜

【中文】

本發明係有關於含有抗結塊劑(有機聚合體粒子)的樹脂薄膜，同時具有降低薄膜摩擦且抑制薄膜表面粒子脫落的效果。本發明積層樹脂薄膜具有基材薄膜層與表面層，此表面層含有作為抗結塊劑的有機聚合體粒子，粒子粒徑為表面層平均厚度 2 倍以上之有機聚合體粒子的個數比例為全體有機聚合體粒子的 35%以上，粒子徑為表面層平均厚度 4 倍以上之有機聚合體粒子的個數比例為全體有機聚合體粒子的 10%以下。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1～有機聚合體粒子

2～表面層

3～基材薄膜層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

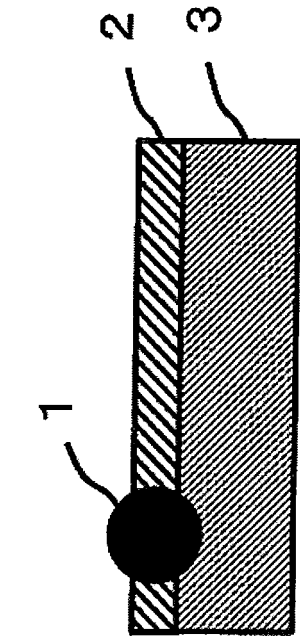
無。

申請專利範圍

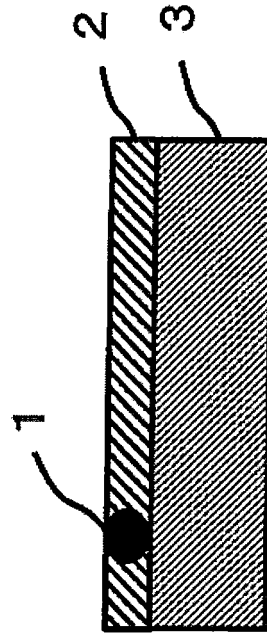
1. 一種積層樹脂薄膜，具有基材薄膜層與表面層，其中該表面層中含有作為抗結塊劑的有機聚合體粒子，
粒子粒徑為該表面層平均厚度的 2 倍以上之有機聚合體粒子的個數比例為全體有機聚合體粒子的 35%以上，
粒子粒徑為此表面層平均厚度 4 倍以上之有機聚合體粒子的個體比例為全體有機聚合體粒子的 10%以下。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之積層樹脂薄膜，其中構成含有有機聚合體粒子之表面層全部成分為 100 質量%中，有機聚合體粒子的添加量為 0.01 質量%以上，5 質量%以下。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之積層樹脂薄膜，其中該有機聚合體粒子的粒徑變動係數以體積為基準，為 20%以上，50%以下。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之積層樹脂薄膜，其中該有機聚合體粒子的體積平均粒徑為 $0.5\mu\text{m}$ 以上， $20\mu\text{m}$ 以下。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之積層樹脂薄膜，其中該表面層的平均厚度為 $0.2\mu\text{m}$ 以上， $10\mu\text{m}$ 以下。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之積層樹脂薄膜，其中該有機聚合體的體積平均粒徑與此表面層的平均厚度差為 $0.5\mu\text{m}$ 以上。
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項所述之積層樹脂薄膜，其中該有機聚合體粒子的粒徑分佈依庫爾特粒度法測定呈現單波峰。

8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項所述之積層樹脂薄膜，其中該有機聚合體粒子包括擇自於(甲基)丙烯酸酯聚合體及苯乙烯類聚合體之 1 種以上
9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項所述之積層樹脂薄膜，其中該表面層為聚烯烴樹脂薄膜。

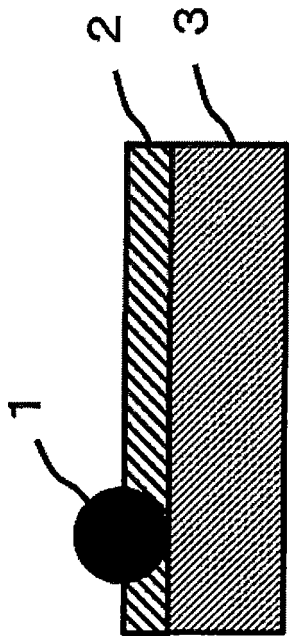
圖式



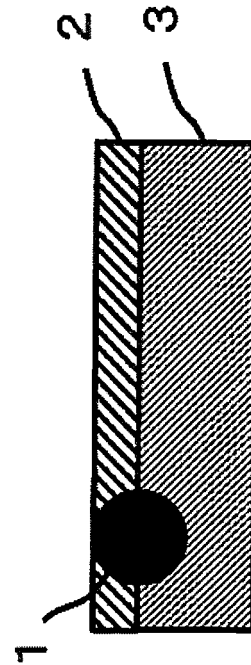
(a)



(b)



(c)



(d)

第1圖

