



(21) 申請案號：103132425

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 19 日

(51) Int. Cl. : C08J9/18 (2006.01)

C08F2/44 (2006.01)

C08L51/06 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

(30) 優先權：2013/09/30 日本

2013-205307

2014/03/28 日本

2014-069217

(71) 申請人：積水化成品工業股份有限公司 (日本) SEKISUI PLASTICS CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：諫山顯 ISAYAMA, AKIRA (JP)；小澤正彥 OZAWA, MASAHIKO (JP)

(74) 代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：6 共 84 頁

(54) 名稱

含碳黑複合樹脂預發泡粒子與其製造方法及發泡成形體

(57) 摘要

一種含碳黑複合樹脂預發泡粒子，係相對於 100 質量份之含碳黑聚烯烴系樹脂，含有 100 至 400 質量份之聚苯乙烯系樹脂，且前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子具有 0.5 至 5.0 質量%之碳黑含量及 0.015 至 0.25g/cm³ 之體密度，又，前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子在交付至以下試驗時，具有 30 至 80μm 之最表層：(a)將前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子切片成 1mm，使氣泡之斷面出現在切片後之兩面上而獲得切片品；(b)將已獲得之切片品浸漬在 25°C 之甲苯中 24 小時而使前述聚苯乙烯系樹脂成分萃取出；(c)接著，藉顯微鏡放大攝影該切片品之斷面；(d)觀察獲得之顯微鏡影像。

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)

含碳黑複合樹脂預發泡粒子與其製造方法及發泡成形體

【技術領域】

技術領域

[0001]本發明係有關於一種含碳黑複合樹脂預發泡粒子與其製造方法及發泡成形體。依據本發明，可提供一種具有特定最表層構造且進一步改善黑色度之碳黑複合樹脂預發泡粒子與其製造方法及使用其製得之發泡成形體。

【先前技術】

背景技術

[0002]由聚苯乙烯系樹脂形成之發泡成形體具有優異緩衝性及隔熱性且成形容易，因此大多作為包裝材及隔熱材等使用。但是，由於耐衝擊性及柔軟性等不足，所以容易產生裂縫及碎片，例如，不適用於精密機器製品。

另一方面，雖然由聚烯烴系樹脂形成之發泡成形體具優異緩衝性及柔軟性等，但是其成形時需要龐大設備。又，樹脂之性質上，必須以預發泡粒子之形態由原料製造商輸送至成形加工製造商。因此，需要輸送體積大之預發泡粒子，有使製造成本上升之問題。

因此，有人提出合併上述2不同樹脂之特長之各種聚苯

乙烯系複合樹脂粒子及使用該等之發泡成形體。

又，依據其用途，希望是黑色之發泡成形體，且著色劑主要使用碳黑。

[0003]例如，日本特開2010-222546號公報(專利文獻1)揭示一種含碳黑改質聚苯乙烯系樹脂預發泡粒子，其係使含碳黑發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子預發泡至體發泡倍數20至45倍而製得者，且該含碳黑發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子係使發泡劑含浸到相對於100質量份之含碳黑聚丙烯系樹脂含有100至400質量份之聚苯乙烯系樹脂的含碳黑改質聚苯乙烯系樹脂粒子中而得者，又，由使用掃描式電子顯微鏡觀察之影像算出的預發泡粒子最表層膜厚度為5至25 μm ，且由使用掃描式電子顯微鏡觀察之影像算出的與預發泡粒子最表層連接之氣泡之平均氣泡徑係100至600 μm 。

而且，與習知品比較，將該預發泡粒子模內發泡成形而製得之發泡成形體可提高耐熱性及黑色度。

[0004]又，日本專利第4917511號(專利文獻2)揭露一種發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子，係相對於100質量份之聚烯烴系樹脂粒子浸滲聚合140至600質量份之苯乙烯系單體，且將由樹脂粒子表面通過中心二等分切割之切片浸漬在四氫喃中而使聚苯乙烯系樹脂成分萃取出後，觀察在攝得之該切片切斷面之掃描式電子顯微鏡影像中平均厚度為15至150 μm 之表皮層，且平均粒徑較佳地為800至2400 μm 。

該發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子由於具有有表皮層(外

殼)之核殼構造，發泡劑之保持性佳，所以可長期地維持高發泡性，並且即使聚苯乙烯系樹脂之摻合比率小，亦可獲得具優異耐破裂性之發泡成形體。

先前技術文獻

專利文獻

[0005] 專利文獻1：日本特開2010-222546號公報

專利文獻2：日本專利4917511號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0006] 但是，將如上述之先前技術之預發泡粒子發泡成形而得之發泡成形體之黑色度不足，可謀求進一步之改良。

雖然專利文獻1之預發泡粒子之最表層膜厚度係5至25 μm ，但是本申請案發明人等測量將該預發泡粒子發泡成形而得之發泡成形體之切片品之熔合厚度後，結果薄達78 μm ，且測量該發泡成形體之黑色度後，結果是30.5之不足值。

[0007] 此外，雖然專利文獻2之預發泡粒子之表皮層的平均厚度係15至150 μm ，但是本申請案發明人等測量使發泡劑浸滲預發泡到該樹脂粒子中而製得之預發泡粒子的最表層膜厚度後，結果薄達12 μm ，且測量將該預發泡粒子發泡成形而製得之發泡成形體的切片品之熔合膜厚度後，結果薄達38 μm 。

[0008]因此，本發明之課題在於解決上述課題，且提供一種具有特定之最表層構造且進一步改善黑色度之含碳黑複合樹脂預發泡粒子及其製造方法及使用其製得之發泡成形體。

用以解決課題之手段

[0009]本發明之發明人等為解決上述課題而專心檢討，結果發現當預發泡粒子具有特定之最表層構造時，即，當切片加工至1mm，且在25°C下浸漬於甲苯中24小時而得之預發泡粒子之最表層膜厚度為30至80 μm 時，又當將該預發泡粒子發泡成形，切片加工至1mm，且在25°C下浸漬於甲苯中24小時而得之預發泡粒子彼此熔合的界面膜厚度為100至200 μm 時，將該預發泡粒子發泡成形而製得之發泡成形體發揮優異之黑色度，而至此完成本發明。

[0010]因此，依據本發明，提供一種含碳黑複合樹脂預發泡粒子，係相對於100質量份之含碳黑聚烯烴系樹脂，含有100至400質量份之聚苯乙烯系樹脂，

前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子具有0.5至5.0質量%之碳黑含量及0.015至0.25g/cm³之體密度，

前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子在交付至以下試驗時，具有30至80 μm 之最表層：

(a)將前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子切片成1mm，使氣泡之斷面出現在切片後之兩面上而獲得切片品；

(b)將已獲得之切片品浸漬在25°C之甲苯中24小時而使前述聚苯乙烯系樹脂成分萃取出；

(c)接著，藉顯微鏡放大攝影該切片品之斷面；

(d)觀察獲得之顯微鏡影像。

[0011]又，依據本發明，提供一種使上述含碳黑複合樹脂預發泡粒子模內發泡成形而製得之發泡成形體。

[0012]此外，提供一種含碳黑複合樹脂預發泡粒子之製造方法，係上述含碳黑複合樹脂預發泡粒子之製造方法，且包含以下步驟：

(A)使含碳黑聚烯烴系樹脂粒子分散在含有分散劑之水性介質中而獲得懸浮液；

(B)接著，在獲得之懸浮液中加入苯乙烯系單體及聚合起始劑，加熱至前述苯乙烯系單體實質上未聚合之溫度，使前述苯乙烯系單體浸滲到前述含碳黑聚烯烴系樹脂粒子而獲得反應液；及

(C)接著，當前述含碳黑聚烯烴系樹脂粒子中之聚烯烴系樹脂熔點為 $T^{\circ}\text{C}$ 時，將已獲得之反應液加熱至 $(T-10)^{\circ}\text{C}$ 至 $(T+20)^{\circ}\text{C}$ 之溫度以使前述苯乙烯系單體聚合；

重覆進行前述步驟3次以上，以獲得含碳黑複合樹脂粒子；

(D)接著，使發泡劑浸滲到所獲得之含碳黑複合樹脂粒子中而獲得發泡性含碳黑複合樹脂粒子；及

(E)接著，在密閉容器內，藉由導入之計示壓力0.004至0.09MPa的水蒸氣將所獲得之發泡性含碳黑複合樹脂粒子加熱使其預發泡，而製得含碳黑複合樹脂預發泡粒子。

發明效果

[0013] 依據本發明，可提供具有特定之最表層構造且進一步改善黑色度之碳黑複合樹脂預發泡粒子與其製造方法及使用其製得之發泡成形體。本發明之含碳黑複合樹脂預發泡粒子亦可與黑色度一起發揮優異之耐熱性。

[0014] 又，本發明之含碳黑複合樹脂預發泡粒子係在滿足以下至少一條件之情形下，進一步發揮上述優異之效果：

(1) 含碳黑複合樹脂預發泡粒子具有5至50質量%之表面聚苯乙烯系樹脂量，

(2) 含碳黑複合樹脂預發泡粒子具有100至600 μm 之平均氣泡徑，

(3) 相對於100質量份之含碳黑複合樹脂預發泡粒子，含碳黑複合樹脂預發泡粒子更含有1.5至6.0質量份之三(2,3-二溴丙基)異氰酸酯或雙[3,5-二溴-4-(2,3-二溴丙氧基)苯基] 砒作為阻燃劑，及0.1至2.0質量份之2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷作為阻燃助劑，及

(4) 含碳黑複合樹脂預發泡粒子具有0.5至2.5質量%之碳黑含量及0.015至0.035 g/cm^3 之體密度，且在試驗中，具有30至45 μm 之最表層。在上述(1)中，特別可發揮優異之黑色度、耐藥品性及耐破裂性，且在上述(2)中，特別可發揮優異之耐熱性。

[0015] 又，本發明之發泡成形體係在滿足以下至少一條件之情形下，進一步發揮上述優異之效果：

(5) 發泡成形體於依據JIS Z8729-2004「色之表示方法

「 $-L^*a^*b^*$ 表色系」所測量之色差中，滿足以下式所示之關係式：

$$\Delta E' = L^* + |a^*| + |b^*| < 30$$

(式中， $\Delta E'$ 表示黑色度， L^* 表示明度， a^* 及 b^* 表示色座標)，且前述 $\Delta E'$ 之標準偏差 σ 滿足 $\sigma < 1.0$ 之關係，

(6)發泡成形體在交付至以下試驗時，在最表層之含碳黑複合樹脂預發泡粒子彼此熔合之界面上，具有膜厚度100至200 μm 的層：

(a')將前述發泡成形體之表面切片成1mm而獲得切片品；

(b')將已獲得之切片品浸漬在25 $^{\circ}\text{C}$ 之甲苯中24小時而使前述聚苯乙烯系樹脂成分萃取出；

(c')接著，藉顯微鏡放大攝影該切片品之斷面；

(d')觀察所獲得之顯微鏡影像；及

(7)前述試驗中，發泡成形體在最表層之含碳黑複合樹脂預發泡粒子彼此熔合之界面上，具有膜厚度105至165 μm 的層。

【圖式簡單說明】

圖式之簡單說明

[0016]圖1係顯示將實施例1之預發泡粒子發泡成形而獲得之發泡成形體之切片品的最表層膜厚度測量結果之顯微鏡影像。

圖2係顯示將比較例1之預發泡粒子發泡成形而獲得之發泡成形體之切片品的最表層膜厚度測量結果之顯微鏡

影像。

圖3係顯示將實施例1之預發泡粒子發泡成形而獲得之發泡成形體之切片品的熔合膜厚度測量結果之顯微鏡影像。

圖4係顯示將比較例1之預發泡粒子發泡成形而獲得之發泡成形體之切片品的熔合膜厚度測量結果之顯微鏡影像。

圖5係顯示實施例1之預發泡粒子之切片品的顯微鏡影像。

圖6係顯示比較例1之預發泡粒子之切片品的顯微鏡影像。

【實施方式】

用以實施發明之形態

[0017](1)含碳黑複合樹脂預發泡粒子

本發明之含碳黑複合樹脂預發泡粒子(亦稱為「複合樹脂預發泡粒子」)係相對於100質量份之含碳黑聚烯烴系樹脂，含有100至400質量份之聚苯乙烯系樹脂，其特徵在於：

前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子具有0.5至5.0質量%之碳黑含量及 0.015 至 0.25g/cm^3 之體密度，

前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子在交付至以下試驗時，具有 30 至 $80\mu\text{m}$ 之最表層：

(a)將前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子切片成 1mm ，使氣泡之斷面出現在切片後之兩面上而獲得切片品；

(b)將已獲得之切片品浸漬在25℃之甲苯中24小時而使前述聚苯乙烯系樹脂成分萃取出；

(c)接著，藉顯微鏡放大攝影該切片品之斷面；

(d)觀察所獲得之顯微鏡影像。

在此，切片品之厚度之1mm不是嚴格意味之1mm，只要是在上述最表層可觀察範圍內，則亦可包含誤差。具體而言，約為 1 ± 0.5 mm左右，在本說明書中，亦附記上「大約」。

[0018]本發明人等確認上述限定之物性數值範圍及碳黑之分布具有相關關係，即，具有上述物性數值範圍之複合樹脂預發泡粒子在其表面上容易分布碳黑，且即使碳黑含量少亦可提高黑色度。

各物性值與黑色度具有如下之關係，且依據該等關係找出最適值。

聚苯乙烯系樹脂之摻含量越少，黑色度越高，但是該摻含量過少時，剛性下降，且發泡劑之保持能力下降而發泡性降低。

碳黑之含量越多，黑色度越高，但是該含量過多時，耐燃性惡化。

體密度越高，黑色度越高，但是體密度過高時，作為發泡體之優點會消失。

最表層之膜厚度越厚，黑色度越高，但是最表層之膜厚度過厚，成形時之伸長惡化。

[0019](a)碳黑含量

本發明之複合樹脂預發泡粒子具有0.5至5.0質量%之碳黑含量。

複合樹脂預發泡粒子之碳黑含量小於0.5質量%時，無法賦予發泡成形體足夠之黑色度。另一方面，複合樹脂預發泡粒子之碳黑含量超過5.0質量%時，難以確保發泡成形體之阻燃性。

碳黑含量(質量%)係，例如，0.5、0.75、1.0、1.25、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.25、3.5、3.75、4.0、4.25、4.5、4.75、5.0。

較佳之複合樹脂預發泡粒子之碳黑含量之較佳下限係0.5質量%，且更佳之下限係1.5質量%，而其較佳上限係3.0質量%，且更佳之上限係2.5質量%，並且其較佳範圍係例如0.5至2.5質量%，1.5至3.0質量%。

[0020](b)體密度

本發明之複合樹脂預發泡粒子具有0.015至0.25g/cm³之體密度。

複合樹脂預發泡粒子之體密度小於0.015g/cm³時，發泡成形體容易收縮而損害外觀，且機械強度亦會不足。又，規定之碳黑含量顯著地損害發泡成形體之黑色度。另一方面，複合樹脂預發泡粒子之體密度超過0.25g/cm³時，損害作為發泡成形體而輕量化之優點。

體密度(g/cm³)係，例如，0.015、0.020、0.025、0.026、0.027、0.028、0.029、0.030、0.031、0.032、0.033、0.035、

0.04、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25。

較佳之複合樹脂預發泡粒子之體密度係0.015至0.035g/cm³，更佳的是0.025至0.033g/cm³。

關於體密度之測量方法係在實施例中詳述。

[0021](c)最表層之膜厚度

本發明之複合樹脂預發泡粒子係切片成大約1mm使氣泡之斷面出現在其兩面上，且在將獲得之切片品在25°C下浸漬在甲苯中24小時而使前述聚苯乙烯系樹脂成分萃取出後，在攝影該切片品之斷面而得之顯微鏡影像中，可觀察到30至80μm之最表層。

即，含碳黑複合樹脂預發泡粒子在交付至以下試驗時，具有30至80μm之最表層：

(a)將前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子切片成1mm，使氣泡之斷面出現在切片後之兩面上而獲得切片品；

(b)將已獲得之切片品浸漬在25°C之甲苯中24小時而使前述聚苯乙烯系樹脂成分萃取出；

(c)接著，藉顯微鏡放大攝影該切片品之斷面；

(d)觀察所獲得之顯微鏡影像。

[0022]複合樹脂預發泡粒子之最表層的膜厚度小於30μm時，無法賦予發泡成形體足夠之黑色度。另一方面，複合樹脂預發泡粒子之最表層的膜厚度超過80μm時，由於發泡成形時之伸長惡化，所以無法獲得良好之發泡成形體。

最表層之膜厚度(μm)係，例如，30、35、40、45、50、

55、60、65、70、75、80。

在利用本發明之產業領域中，為尋求同時具有輕量且優異黑色度之發泡成形體，根據體密度及黑色度，較佳之複合樹脂預發泡粒子之最表層的膜厚度係30至45 μm 。

關於最表層之膜厚度的測量方法係在實施例中詳述。

再者，藉由氣相層析法等習知方法可確認藉甲苯之浸漬而得之萃取物係聚苯乙烯系樹脂。

[0023]為將最表層之膜厚度調節成30至80 μm ，例如，令複合樹脂粒子之表面聚苯乙烯系樹脂量為5至50%，且令複合樹脂預發泡粒子之體密度在0.015至0.25g/cm³之範圍內。此時，為調整複合樹脂粒子之表面聚苯乙烯系樹脂量，使苯乙烯系單體充分地浸滲到含碳黑聚烯烴系樹脂粒子中後使其聚合是重要的。具體而言，可藉由重覆苯乙烯系單體之浸滲及聚合步驟3次以上達成。又，為將複合樹脂預發泡粒子之體密度在0.015至0.25g/cm³之範圍內，可藉由預發泡時之時間、溫度、蒸氣流量調整。使複合樹脂預發泡粒子之體密度增加時，膜厚度可增加，且減少時膜厚度可減少。

[0024](d)表面聚苯乙烯系樹脂量

本發明之複合樹脂預發泡粒子宜具有5至50質量%之表面聚苯乙烯系樹脂量。

複合樹脂預發泡粒子之表面聚苯乙烯系樹脂量小於5質量%時，預發泡時由預發泡粒子局部地噴出聚苯乙烯系樹脂成分，且發泡成形時產生黑色度不均之外觀不良。另

一方面，複合樹脂預發泡粒子之表面聚苯乙烯系樹脂量超過50質量%時，無法賦予發泡成形體足夠之黑色度，同時地使耐藥品性及耐衝擊性等降低。

表面聚苯乙烯系樹脂(質量%)係，例如，5、10、15、20、25、30、35、40、45、50。

較佳之複合樹脂預發泡粒子之表面聚苯乙烯系樹脂量係5至30質量%。

關於表面聚苯乙烯系樹脂量之測量方法係在實施例中詳述。

[0025](e)平均氣泡徑

本發明之複合樹脂預發泡粒子宜具有100至600 μm 之平均氣泡徑。

複合樹脂預發泡粒子之平均氣泡徑小於100 μm 時，無法賦予發泡成形體足夠之黑色度。另一方面，複合樹脂預發泡粒子之平均氣泡徑超過600 μm 時，難以確保發泡成形體之阻燃性。

平均氣泡徑(μm)係，例如，100、150、200、225、250、275、300、325、350、375、400、450、500、550、600。

較佳之複合樹脂預發泡粒子之平均氣泡徑係200至400 μm 。

關於平均氣泡徑之測量方法係在實施例中詳述。

[0026](f)含碳黑聚烯烴系樹脂(PO)

本發明之複合樹脂預發泡粒子係，例如，可藉由使發泡性含碳黑複合樹脂粒子(以下亦稱為「發泡性複合樹脂粒

子」)而獲得，且該發泡性含碳黑複合樹脂粒子係使發泡劑浸滲到相對於100質量份之含碳黑聚烯烴系樹脂，含有100至400質量份之聚苯乙烯系樹脂的含碳黑複合樹脂粒子中者。

又，含碳黑聚烯烴系樹脂可藉由習知之方法熔融混練碳黑與聚烯烴系樹脂而製得。

[0027]構成含碳黑聚烯烴系樹脂之碳黑只要是在該技術領域中所使用之碳黑即可，沒有特別限制，可舉爐黑、科琴碳黑(KETJEN BLACK)、槽製碳黑、熱碳黑、乙炔黑、石墨、碳纖維等為例，具體而言，可舉如在實施例中使用之市售品為例。

[0028]構成含碳黑聚烯烴系樹脂之聚烯烴系樹脂只要是在該技術領域中所使用之聚烯烴系樹脂即可，沒有特別限制，可舉藉由習知聚合方法製得之樹脂為例，且其亦可交聯。可舉例如：分枝狀低密度聚乙烯、直鏈狀低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、該等聚合物之交聯物等之聚乙烯系樹脂；丙烯、乙烯-丙烯無規共聚物、丙烯-1-丁烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯無規共聚物等之聚丙烯系樹脂。該等低密度聚乙烯宜具有 0.90 至 0.94g/cm^3 之密度，更佳的是具有 0.91 至 0.94g/cm^3 之密度，且最佳的是具有 0.91 至 0.93g/cm^3 之密度。具體而言，可舉如在實施例中使用之市售品為例。

[0029](g)聚苯乙烯系樹脂(PS)

構成複合樹脂預發泡粒子之聚苯乙烯系樹脂只要是在該技術領域中所使用之苯乙烯系單體為主成分之樹脂即可，沒有特別限制，可舉苯乙烯或苯乙烯衍生物之單獨或共聚物為例。

苯乙烯衍生物可舉例如： α -甲基苯乙烯、乙烯甲苯、氯苯乙烯、乙基苯乙烯、異丙基苯乙烯、二甲基苯乙烯、溴苯乙烯等。該等苯乙烯系單體可單獨使用，亦可併用。

[0030]聚苯乙烯系樹脂亦可併用可與苯乙烯系單體共聚合之乙烯系單體。

乙烯系單體可舉例如：鄰二乙烯苯、間二乙烯苯、對二乙烯苯等之二乙烯苯，乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等之烷二醇二(甲基)丙烯酸酯等之多官能性單體；(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯等。其中，以乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙烯單位數為4至16之聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯苯為更佳，且以二乙烯苯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯為特佳。此外，單體可單獨使用，亦可併用。

又，併用單體時，其含量宜設定為使苯乙烯系單體具有成為主成分之量(例如，50質量%以上)。

本發明中「(甲基)丙烯酸」係意味「丙烯酸」或「甲基丙烯酸」。

[0031]本發明之複合樹脂預發泡粒子係，例如，相對於100質量份之含碳黑聚烯烴系樹脂，含有100至400質量份之聚苯乙烯系樹脂。

聚苯乙烯系樹脂小於100質量份時，保持複合樹脂預發泡粒子之發泡劑的能力降低，且無法高發泡化，並且發泡成形體之剛性降低。另一方面，聚苯乙烯系樹脂超過400質量份時，不會充分地浸滲到含碳黑聚烯烴系樹脂粒子之內部，且聚苯乙烯系樹脂大量地存在含碳黑複合樹脂粒子之表面，而產生白色粒子，故不理想。此外，不僅發泡成形體之耐破裂性降低，而且耐藥品性亦降低，故不理想。

相對於100質量份之含碳黑聚烯烴系樹脂的聚苯乙烯系樹脂(質量份)係，例如，100、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290、300、320、340、360、380、400。

較佳地，相對於100質量份之含碳黑聚烯烴系樹脂，聚苯乙烯系樹脂係120至300質量份。

[0032](h)含碳黑複合樹脂粒子之粒徑

發泡劑浸滲前之含碳黑複合樹脂粒子(以下亦稱為「複合樹脂粒子」)宜具有0.5至3.0mm之平均粒徑。

複合樹脂粒子之平均粒徑小於0.5mm時，無法獲得高發泡性。另一方面，複合樹脂粒子之平均粒徑超過3.0mm時，成形加工時之預發泡粒子的填充性會不足。

平均粒徑(mm)係，例如，0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.2、2.4、2.6、2.8、3.0。

更佳之複合樹脂粒子之平均粒徑係0.5至2.0mm。

[0033](i)含碳黑複合樹脂預發泡粒子之粒徑

使複合樹脂粒子發泡而得之含碳黑複合樹脂預發泡粒子(以下亦稱為「複合樹脂預發泡粒子」)宜具有0.8至12.0mm之平均粒徑。

複合樹脂預發泡粒子之平均粒徑小於0.8mm時，發泡成形時之發泡性會降低，且成形體表面之伸長會變差。另一方面，複合樹脂預發泡粒子之平均粒徑超過12.0mm時，成形加工時之預發泡粒子的填充性會不足。

粒徑(mm)係，例如，0.8、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0、12.0。

更佳之複合樹脂預發泡粒子之平均粒徑係0.8至6.0mm。

[0034](2)複合樹脂預發泡粒子之製造方法

本發明之複合樹脂預發泡粒子係，例如，可藉由含碳黑複合樹脂預發泡粒子之製造方法製造，而該製造方法包含以下步驟：

(A)使含碳黑聚烯烴系樹脂粒子分散在含有分散劑之水性介質中而獲得懸浮液；

(B)接著，在所獲得之懸浮液中加入苯乙烯系單體及聚合起始劑，加熱至前述苯乙烯系單體實質上未聚合之溫度，使前述苯乙烯系單體浸滲到前述含碳黑聚烯烴系樹脂粒子而獲得反應液；及

(C)接著，當前述含碳黑聚烯烴系樹脂粒子中之聚烯烴系樹脂熔點為 $T^{\circ}\text{C}$ 時，將已獲得之反應液加熱至 $(T-10)^{\circ}\text{C}$ 至 $(T+20)^{\circ}\text{C}$ 之溫度以使前述苯乙烯系單體聚合；

重覆進行前述步驟3次以上，以獲得含碳黑複合樹脂粒子；

(D)接著，使發泡劑浸滲到所獲得之含碳黑複合樹脂粒子中而獲得發泡性含碳黑複合樹脂粒子；及

(E)接著，在密閉容器內，藉由導入之計示壓力0.004至0.09MPa的水蒸氣將所獲得之發泡性含碳黑複合樹脂粒子加熱且使其預發泡，而製得含碳黑複合樹脂預發泡粒子。

[0035]藉由重覆進行下述之步驟(A)至(C)，即將苯乙烯系單體浸滲到聚烯烴系樹脂粒子中及聚合3次以上的多段聚合，可獲得複合樹脂粒子。

在苯乙烯系單體實質上未聚合之溫度下實施將苯乙烯系單體浸滲到聚烯烴系樹脂粒子中之步驟，接著藉由在 $(T-10)^{\circ}\text{C}$ 至 $(T+20)^{\circ}\text{C}$ 之溫度下進行(C)之聚合，可在使苯乙烯系單體被吸收至聚烯烴系樹脂粒子之內部之狀態下使其聚合。又，因為多段聚合次數係進行3次以上，所以可抑制在1次聚合時使用之苯乙烯系單體量，且可在聚烯烴系樹脂內部進一步聚合。較佳之多段聚合次數係3至5次。多段聚合之次數為6次以上時，製程會花費過多時間，因此製造成本會變大。

在1次聚合時使用之苯乙烯系單體量只要適當分割成含碳黑聚烯烴系樹脂與聚苯乙烯系樹脂之質量比例為如上所述者即可。

[0036](a)步驟(A)

使含碳黑聚烯烴系樹脂粒子分散在含有分散劑之水性介質中而獲得懸浮液。

(a-1)含碳黑聚烯烴系樹脂粒子

含碳黑聚烯烴系樹脂粒子為核樹脂粒子(亦稱為「種粒子」)，且例如，可藉由在擠出機中熔融混練含碳黑聚烯烴系樹脂後，擠出成條狀，接著以所希望之粒徑切割而獲得。

[0037]用以獲得預定大小之核樹脂粒子之壓模的樹脂吐出孔直徑宜為0.2至1.0mm，且為維持聚苯乙烯系樹脂之高分散性且為可保持壓模之樹脂流入口壓力為10至20MPa，樹脂流路之成型段長度宜調整為2.0至6.0mm，且在由擠出機擠出之樹脂之壓模入口的樹脂溫度宜調整為200至270℃。

藉由組合前述具有螺桿構造之擠出機、壓模、擠出條件、及水中切割條件等，可獲得所希望之核樹脂粒子。

又，只要不損害本發明之效果，上述核樹脂粒子可含有聚烯烴系樹脂與聚苯乙烯系樹脂之相容化劑、氣泡調整劑、抗靜電劑等之添加劑。

[0038]核樹脂粒子之粒子可依據複合樹脂粒子之平均粒徑等適當調整，且較佳粒徑係在0.4至1.5mm之範圍內，且以在0.4至1.0mm之範圍內更佳，並且其平均質量係30至90mg/100粒。又，其形狀可舉真球狀、橢圓球狀(卵狀)、圓柱狀、角柱狀等為例。

[0039](a-2)

在上述製造方法中使用之聚合起始劑只要是以往用於

聚合苯乙烯系單體者即可，沒有特別限制，可舉例如：過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、過氧苯甲酸三級丁酯、過氧-2-乙基己酸三級丁酯、三級丁基過氧化物、過氧新戊酸三級丁酯、過氧異丙基碳酸三級丁酯、過氧乙酸三級丁酯、過氧丁酸2,2-二(三級丁酯)、過氧-3,3,5-三甲基環己酸三級丁酯、過氧六氫對苯二甲酸二(三級丁酯)、過氧丁酸2,2-二-三級丁酯、二-三級己基過氧化物、二異丙苯基過氧化物等之有機過氧化物、偶氮雙異丁腈、偶氮雙二甲基戊腈等之偶氮化合物等。又，該等聚合起始劑可單獨使用，亦可併用，但是宜併用為獲得10小時半衰期之分解溫度為60至130℃之多數種聚合起始劑。

[0040](a-3)懸浮安定劑

此外，在上述製造方法中，為使苯乙烯系單體之液滴及核樹脂粒子之分散性安定，宜使用懸浮安定劑。如此之懸浮安定劑只要是以往用於苯乙烯系單體之懸浮聚合者即可，沒有特別限制，可舉例如：聚乙烯醇、甲基纖維素、聚丙烯醯胺、聚乙烯吡咯啉酮等之水溶性高分子、磷酸鈣、羥磷灰石、二氫吡咯酸鎂等之難溶性無機化合物等。

又，使用難溶性無機化合物時，通常併用陰離子界面活性劑。

[0041]如此之陰離子界面活性劑可舉例如：脂肪酸鈉、N-醯胺酸或其鹽、烷醚羧酸鹽等之羧酸鹽、烷苯磺酸鹽、烷萘磺酸鹽、二烷磺化琥珀酸酯鹽、烷磺化乙酸鹽、 α -烯烴磺酸鹽等之磺酸鹽、高級醇硫酸酯鹽、第二級高級醇硫

酸酯鹽、烷醚硫酸鹽、聚氧乙烯烷苯醚硫酸鹽等之硫酸酯鹽、烷醚磷酸酯鹽、烷磷酸酯鹽等之磷酸酯鹽等。

[0042](a-4)其他成分

此外，複合樹脂粒子中，在不損害物性之範圍內，亦可添加可塑劑、防結合劑、氣泡調整劑、交聯劑、填充劑、阻燃劑、阻燃助劑、滑劑、熔合促進劑、抗靜電劑、延展劑等之添加劑。

[0043]阻燃劑可舉例如：三(2,3-二溴丙基)異氰酸酯、雙[3,5-二溴-4-(2,3-二溴丙氧基)苯]砒、四溴環辛烷、六溴環十二烷、三二溴丙磷酸酯、四溴雙酚A、四溴雙酚A-二(2,3-二溴-2-甲丙醚)、四溴雙酚A-二(2,3-二溴丙醚)、1,2,3,4-四溴丁烷、四溴戊烷、2,2-二(4-烯丙氧基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-二(4-羥乙氧基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-二(4-(2,3-二溴丙氧基-3,5-二溴苯基)丙烷、五溴二苯醚、六溴二苯醚、八溴二苯醚、十溴二苯醚、三溴酚、二溴乙苯、1,2,3,4,5,6-六溴環己烷、1,2,5,6,9,10-六溴環十二烷、八溴環十二烷、1-氯-2,3,4,5,6-五溴環己烷、三-(2,3-二溴丙基)-磷酸酯、二溴丙醇之酯或縮醛、三溴酚、三溴苯乙烯、三溴酚丙烯醚等。

阻燃助劑可舉例如：2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷、3,4-二甲基-3,4-二苯基己烷、二異丙苯基過氧化物、氫過氧化異丙苯等之有機過氧化物。

[0044]特別地，本發明之複合樹脂粒子、進而使發泡劑浸滲到其中而預發泡製得之複合樹脂預發泡粒子宜，相對

於100質量份之複合樹脂預發泡粒子，進一步含有1.5至6.0質量份之三(2,3-二溴丙基)異氰酸酯或雙[3,5-二溴-4-(2,3-二溴丙氧基)苯]磺作為阻燃劑，及0.1至2.0質量份之2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷作為阻燃助劑。

阻燃劑及阻燃助劑之添加方法可舉例如：如實施例中記載地，在複合樹脂粒子之懸浮液中加入阻燃劑及阻燃助劑，接著在加熱下攪拌混合之方法，及藉由擠出機熔融混練之方法等。

[0045] 阻燃劑之添加量小於1.5質量份時，無法充分地賦予阻燃性。另一方面，阻燃劑之添加量超過6.0質量份時，發泡成形體之耐熱性降低。

阻燃劑之添加量(質量份)係，例如，1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0。

相對於100質量份之複合樹脂預發泡粒子，較佳之阻燃劑之添加量係2.0至5.0質量份。

阻燃助劑之添加量小於1.0質量份時，無法充分地賦予阻燃性。另一方面，阻燃助劑之添加量超過2.0質量份時，發泡成形體之耐熱性降低。

阻燃助劑之添加量(質量份)係，例如，0.1、0.5、1.0、1.5、2.0。

相對於100質量份之複合樹脂預發泡粒子，較佳之阻燃助劑之添加量係1.0至2.0質量份。

[0046] 為即使在加熱發泡時所使用之水蒸氣壓力低亦可維持良好之發泡成形性，可使複合樹脂粒子中含有1大氣

壓下之沸點超過200°C之可塑劑。

可塑劑可舉例如：苯二甲酸酯、甘油二乙醯化單月桂酸酯、甘油三硬脂酸酯、甘油二乙醯化單硬脂酸酯等之甘油脂肪酸酯，二異丁基己二酸酯等之己二酸酯，椰子油等之可塑劑。

可塑劑在複合樹脂粒子中之含量宜為0.1至3.0質量%。

[0047]防結合劑可舉例如：碳酸鈣、二氧化矽、硬脂酸鋅、氫氧化鋁、乙烯二硬脂酸醯胺、磷酸鈣、二甲基矽等。

氣泡調整劑可舉乙烯二硬脂酸醯胺、聚乙烯蠟等為例。

交聯劑可舉例如：過氧丁酸2,2-二-三級丁酯、過氧丁酸2,2-二(三級丁酯)、二異丙苯基過氧化物、過氧己酸2,5-二甲基-2,5-二-三級丁酯等之有機過氧化物等。

填充材可舉合成或天然產出之二氧化矽等為例。

[0048]滑劑可舉石蠟、硬脂酸鋅等為例。

熔合促進劑可舉例如：硬脂酸、硬脂酸三酸甘油酯、羥硬脂酸三酸甘油酯、硬脂酸山梨醇酐酯、聚乙烯蠟等。

抗靜電劑可舉聚氧乙烷烴酚醚、硬脂酸單三酸甘油酯、聚乙二醇等為例。

延展劑可舉聚丁烯、聚乙二醇、矽油等為例。

[0049](a-5)攪拌

調整攪拌包含核樹脂粒子、苯乙烯系單體及依需要之其他分散物及溶解物之水性介質1m³所需的攪拌所需動力(Pv)為0.06至0.8kw/m³之攪拌條件是理想的。攪拌所需動力

宜為0.1至0.5kw/m³。該攪拌所需動力對應於反應容器內之內容物藉攪拌接受之實際之每單位體積的能量。

[0050]在此，所謂攪拌所需動力係依據下述要領測量者。

即，將含有核樹脂粒子、苯乙烯系單體及依需要之其他分散物及溶解物之水性介質供給至聚合裝置之聚合容器，接著使攪拌葉以預定旋轉數旋轉而攪拌水性介質。此時，測量使攪拌葉旋轉所需之旋轉驅動負載，作為電流值A₁(安培)。該電流值A₁乘以有效電壓(伏特)而得之值為P₁(瓦特)。

[0051]而且，使聚合裝置之攪拌葉在聚合容器內為空之狀態下，以與上述相同旋轉數旋轉，接著測量使攪拌葉旋轉所需之旋轉驅動負載，作為電流值A₂(安培)。該電流值A₂乘以有效電壓(伏特)而得之值為P₂(瓦特)，且藉由下述式可算出攪拌所需動力。又，V(m³)係包含苯乙烯系單體及依需要之其他分散物及溶解物之水性介質全體的體積。

$$\text{攪拌所需動力}(Pv)=(P_1-P_2)/V$$

[0052]聚合容器之形狀及構造只要是以往用於聚合苯乙烯系單體者即可，沒有特別限制。

又，攪拌葉只要可將攪拌所需動力設止在預定範圍內即可，沒有特別限制。

具體而言，可舉例如：V型槳葉、傾斜槳葉、平槳葉、法德而(Pfaudler)葉、布魯梅金(Brumagin)葉等之槳葉，渦輪葉、扇渦輪葉等之渦輪葉，如船用螺旋槳葉之螺旋槳葉等。該等攪拌葉中，以槳葉為佳，且以V型槳葉、傾斜槳葉、

平槳葉、法德而葉、布魯梅金葉更佳。攪拌葉可以是單段葉亦可以是多段葉。

又，關於攪拌葉之大小，亦只要在可將攪拌所需動力設止在預定範圍內即可，沒有特別限制。

此外，亦可在聚合容器中設置擋板(baffle)。

[0053](b)步驟(B)

接著，在獲得之懸浮液中加入苯乙烯系單體及聚合起始劑，然後加熱至苯乙烯系單體實質上未聚合之溫度，使苯乙烯系單體浸滲到含碳黑聚烯烴系樹脂粒子中而獲得反應液。

關於聚合起始劑，請參照前項(a)(a-2)。

苯乙烯系單體實質上未聚合之溫度可依據原料樹脂之種類、摻合比例、及製造之複合樹脂預發泡粒子之物性等適當設定，但是通常為45至80°C。

又，使苯乙烯系單體浸滲到含碳黑聚烯烴系樹脂粒子內部之時間為30分至2小時是適當的。這是因為如果在充分地浸滲前進行聚合，會生成聚苯乙烯之聚合物粉末。

[0054](c)步驟(C)

接著，前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子中之聚烯烴系樹脂熔點為T°C時，將獲得之反應液加熱至(T-10)°C至(T+20)°C之溫度而聚合苯乙烯系單體。

聚合溫度小於(T-10)°C時，聚苯乙烯系樹脂在獲得之樹脂粒子中心部的存在量少，得不到顯示良好黑色度及機械特性等之樹脂粒子及發泡成形體等。另一方面，聚合溫度

超過 $(T+20)^{\circ}\text{C}$ 時，在苯乙烯系單體充分地浸滲到含碳黑聚烯烴系樹脂粒子之前開始聚合，因此得不到顯示良好黑色度及機械特性等之樹脂粒子及發泡成形體等。

例如，聚烯烴系樹脂熔點為 140°C 時，聚合溫度為 130 至 160°C 。

[0055]其他之聚合條件亦可藉由製造之複合樹脂粒子組成等適當設定。

每1次多段聚合之聚合時間通常是大約1至6小時，如果獲得之複合樹脂粒子品質及生產性，則宜為1.5至3小時。

又，聚合時之系內壓力通常是大約 0.05 至 0.5MPa ，如果考慮在聚合之安定性作業面之安全性，則宜為 0.1 至 0.3MPa 。

聚合可在使單體吸收到核樹脂粒子中後進行，或一面使單體吸收到核樹脂粒子中一面進行。又，與單體聚合後獲得之聚苯乙烯系樹脂量係大致相同。

此外，各步驟之升溫或降溫至設定溫度的時間會隨外部氣溫變動，但是以由開始溫度到達目的溫度為止之區間全體換算時， $0.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 至 $3.0^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 是適當的。

特別地，升溫速度過快時，苯乙烯系單體在充分地浸滲到含碳黑聚烯烴系樹脂粒子中之前開始聚合，因此得不到顯示良好黑色度及機械物性等之樹脂粒子及發泡成形體等。另一方面，升溫速度過慢時，步驟變長，且製造成本增加。更佳地的是 $0.4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 至 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。

[0056]最後之步驟(C)在 $(T-10)^{\circ}\text{C}$ 至 $(T+20)^{\circ}\text{C}$ 下保持比

在此之前之步驟(c)長之時間，即退火是理想的。

在此說明退火之必要性。

在到退火步驟之前的步驟中已吸收到核樹脂粒子中之苯乙烯系單體及聚合起始劑未完全結束反應，且在複合樹脂粒子內部中亦存在不少未反應物。因此，使用不退火而獲得之複合樹脂粒子而獲得之發泡成形體時，由於苯乙烯系單體等之低分子量之未反應物的影響，發泡成形體之機械物性的降低及因為揮發性之未反應物的臭氣等成為問題。因此，可藉由導入退火步驟確保未反應物開始聚合之時間，且可去除殘存之未反應物以不影響發泡成形體之物性。

[0057](d)步驟(D)

接著，藉由習知之方法使發泡劑浸滲到獲得之複合樹脂粒子中而獲得發泡性複合樹脂粒子。

使發泡劑浸滲到複合樹脂粒子之溫度低時，浸滲需要時間，且發泡性複合樹脂粒子之製造效率降低，另一方面，溫度高時，大量產生複合樹脂預發泡粒子彼此之融合，因此50至130°C是理想的，且以60至100°C更佳。

[0058](d-1)

發泡劑宜為揮發性發泡劑，且只要是以往用於發泡聚苯乙烯系樹脂者即可，沒有特別限制，可舉例如：異丁烷、正丁烷、異戊烷、正戊烷、新戊烷等碳數5以下之脂肪族碳氫化合物、氮、及二氧化碳等之無機氣體等的揮發性發泡劑，且以丁烷系發泡劑、戊烷系發泡劑為特佳。又，戊烷亦可期待作為可塑劑之作用。

[0059]揮發性發泡劑在發泡性複合樹脂粒子中之含量通常在2至10質量%之範圍內，以在3至10質量%之範圍內為佳，且在3至8質量%之範圍內為特佳。

揮發性發泡劑之含量少，例如小於2質量%時，無法由發泡性複合樹脂粒子獲得低密度之發泡成形體，並且由於得不到提高模內發泡成形時之二次發泡力的效果，發泡成形體之外觀變差。另一方面，揮發性發泡劑之含量多，例如超過10質量%時，使用發泡性複合樹脂粒子之發泡成形體製程中之冷卻步驟所需要之時間變長且生產性降低。

[0060](d-2)發泡助劑

發泡性複合樹脂粒子中可與發泡劑一起含有發泡助劑。

發泡助劑只要是以往用於發泡聚苯乙烯系樹脂者即可，沒有特別限制，可舉例如：苯乙烯、甲苯、乙苯、二甲苯等之芳香族有機化合物，環己烷、甲基環己烷等環式脂肪族碳氫化合物，乙酸乙酯、乙酸丁酯等之1大氣壓下沸點為200℃以下之溶劑。

[0061]發泡助劑在發泡性複合樹脂粒子中之含量通常在0.3至2.5質量%之範圍內，且以在0.5至2質量%之範圍內為佳。

發泡助劑之含量少，例如小於0.3質量%時，未顯現聚苯乙烯系樹脂之可塑化效果。另一方面，又，發泡助劑之含量多，例如超過2.5質量%時，使發泡性複合樹脂粒子發泡而得之發泡成形體發生收縮或熔化而外觀變差，或使用

發泡性複合樹脂粒子之發泡成形體製程中之冷卻步驟所需要之時間變長。

[0062](e)步驟(E)

接著，將獲得之發泡性複合樹脂粒子，在密閉容器內，藉由導入之計示壓力0.004至0.09MPa的水蒸氣(steam)加熱，使其預發泡至預定體密度而製得含複合樹脂預發泡粒子(亦稱為「預發泡粒子」)。

該方式可舉導入蒸氣之批式發泡或連續發泡，由加壓下之放出發泡，亦可依需要在發泡時與水蒸氣同時導入空氣。

製得之預發泡粒子之物性係如上述者。

[0063](3)發泡成形體

本發明之發泡成形體係使預發泡粒子模內發泡成形而製得。

具體而言，發泡成形體係藉由習知之方法製得，例如，將預發泡粒子填充在發泡成形機之模(模穴)內，接著一面再加熱而使預發泡粒子發泡，一面使發泡粒彼此熱融合。

[0064](a)密度

本發明之發泡成形體宜具有 0.015 至 0.25g/cm^3 之範圍的密度。

發泡成形體之密度小於 0.015g/cm^3 時，耐衝擊性不足。

另一方面，發泡成形體之密度超過 0.25g/cm^3 時，發泡成形體之輕量化效果會有限。

密度(g/cm^3)係，例如，0.015、0.020、0.025、0.026、0.027、0.028、0.029、0.030、0.031、0.032、0.033、0.035、0.04、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25。

較佳之發泡成形體之體密度係0.025至0.033 g/cm^3 。

[0065](b)黑色度

本發明之發泡成形體宜依據JIS Z8729-2004「色之表示方法-L*a*b*表色系」測量色差時，滿足以下式：

$$\Delta E' = L^* + |a^*| + |b^*| < 30$$

(式中， $\Delta E'$ 表示黑色度， L^* 表示明度， a^* 及 b^* 表示色座標)所示之關係式，且前述 $\Delta E'$ 之標準偏差 σ 係 $\sigma < 1.0$ 之關係。

關於黑色度之測量方法係在實施例中詳述。

黑色度 $\Delta E'$ 小於30時為良好，而黑色度 $\Delta E'$ 超過30時為不良。

又，黑色度 $\Delta E'$ 之標準偏差 σ 小於1.0($\sigma < 1.0$)時為良好，而標準偏差 σ 超過1.0($\sigma \geq 1.0$)時為不良。

[0066](c)熔合膜厚度

本發明之發泡成形體宜將其表面切片成大約1mm，且在將獲得之切片品在25°C下浸漬在甲苯中24小時而使前述聚苯乙烯系樹脂成分萃取出後，在攝影該切片品之斷面而得之顯微鏡影像中，可在最表層之含碳黑複合樹脂預發泡粒子彼此熔合之界面上觀察到膜厚度為100至200 μm 之層。

即，本發明之發泡成形體宜當在交付至以下試驗時，

在最表層之含碳黑複合樹脂預發泡粒子彼此熔合之界面上，具有100至200 μm 之膜厚度的層：

(a')將前述發泡成形體之表面切片成1mm而獲得切片品；

(b')將獲得之切片品浸漬在25 $^{\circ}\text{C}$ 之甲苯中24小時而使前述聚苯乙烯系樹脂成分萃取出；

(c')接著，藉顯微鏡放大攝影該切片品之斷面；

(d')觀察獲得之顯微鏡影像。

[0067]關於熔合膜厚度之測量方法係在實施例中詳述。

熔合膜厚度小於100 μm 時，不滿足黑色度。另一方面，可獲得熔合膜厚度超過200 μm 之發泡成形體時，發泡成形體表面之伸長實質不佳而使外觀不良。

熔合膜厚度(μm)係，例如，100、105、110、115、120、125、130、135、140、145、150、155、160、165、170、180、190、200。

在利用本發明之產業領域中，為尋求同時具有輕量且優異黑色度之發泡成形體，根據體密度及黑色度較佳之熔合膜厚度係105至165 μm 。

[0068]熔合膜厚度主要取決於複合樹脂預發泡粒子最表層之膜厚度。因此，將熔合膜厚度調節成100至200 μm 之方法係按照將複合樹脂預發泡粒子最表層之膜厚度調節成30至80 μm 之方法。

實施例

[0069]以下，藉由實施例及比較例具體地說明本發明，但是以下之實施例不過是舉例說明，且本發明不只限定於以之實施例。

在實施例及比較例中，如下地評價製得之預發泡粒子及發泡成形體。

[0070]「預發泡粒子之體密度(g/cm^3)」

如下地測量預發泡粒子之體密度。

以小數點以下2位秤量大約5g之預發泡粒子質量(a)，接著將秤量之預發泡粒子放入最小刻度單位為 5cm^3 之 500cm^3 量筒中。接著，在量筒之口上，放上比其口徑稍小之圓形樹脂板，即在其中中心寬度大約1.5cm、長度大約30cm之棒狀樹脂板直立而被固定的抵壓具，然後讀取預發泡粒子體積(b)。

由獲得之預發泡粒子質量(a)及預發泡粒子體積(b)，藉由下式求得預發泡粒子之體密度(g/cm^3)=(a)/(b)。

[0071]「預發泡粒子之最表層膜厚度(μm)」

使用剃刀將預發泡粒子切片成大約1mm，使氣泡之斷面出現在其兩面上，且在將獲得之切片品在 25°C 下浸漬在甲苯中24小時而使聚苯乙烯系樹脂萃取出後，藉由顯微鏡攝影該切片品之斷面，接著由獲得之影像測量最表層之膜厚度(μm)。

[0072]「複合樹脂預發泡粒子之表面吸光度比(聚丙烯系樹脂之情形)」

吸光度比(D698/D1376)係依據下述要領測量。

此外，由紅外吸收光譜獲得之各吸光度說的是來自於複合樹脂粒子包含之各樹脂成分之振動的峰高度。

對任意選擇之10個粒子，藉由紅外光譜分析ATR測量法進行表層分析而獲得紅外吸收光譜。在該分析中，獲得由粒子表面到數 μm (大約 $2\mu\text{m}$)之深度範圍的紅外吸收光譜。

由各紅外吸收光譜分別算出吸光度比(D698/D1376)，且以對表層算出之個別吸光度比之相加平均作為吸光度比。

聚苯乙烯系樹脂比率(質量%)係依據後述之檢量線，由吸光度比(D698/D1376)算出。

吸光度D698及D1376係使用Nicolet公司製之測量裝置；商品名「Fourier轉換紅外光譜分析計MAGNA560」及作為ATR附件之Spectra-Tech公司製「THUNDERDOME」依據以下條件測量。

[0073](測量條件)

高折射率結晶種：Ge(鍺)

入射角： $45^{\circ}\pm 1^{\circ}$

測量區域： $4,000\text{cm}^{-1}$ 至 675cm^{-1}

測量深度之端數相關係：不修正

反射次數：1次

檢測器：DTGS KBr

分解能： 4cm^{-1}

累計次數：32次

其他：在不與試料接觸之情形下依據上述條件測量紅外線吸收光譜，且令測得之紅外線吸收光譜為背景。測量

試料時，處理測量資料，使背景與測量光譜無關。在ATR法中，依據試料與高折射率結晶之密接程度，紅外吸收光譜之強度變化。因此，施加由ATR附件之「THUNDERDOME」施加之最大負載而使密接程度大致均一地進行測量。

[0074]將依據以上條件獲得之紅外線吸收光譜如下地進行峰處理而求得各個吸光度。

在由紅外吸收光譜獲得之 698cm^{-1} 之吸光度D698係對應於來自聚苯乙烯系樹脂包含之苯環之面外變角振動的吸收光譜之吸光度。在該吸光度之測量中，即使在 698cm^{-1} 其他吸收光譜重疊時亦不實施峰分離。吸光度D698意味，以連結 $1,280\text{cm}^{-1}$ 與 860cm^{-1} 之直線為基準線， 710cm^{-1} 與 685cm^{-1} 之間的最大吸光度。

又，在由紅外吸收光譜獲得之 $1,376\text{cm}^{-1}$ 之吸光度D1376係對應於來自聚丙烯系樹脂包含之 $-\text{C}-\text{CH}_3$ 碳氫化合物之 CH_3 之對稱變角振動的吸收光譜之吸光度。在該吸光度之測量中，即使在 $1,376\text{cm}^{-1}$ 其他吸收光譜重疊時亦不實施峰分離。吸光度D1376意味，以連結 $1,414\text{cm}^{-1}$ 與 $1,340\text{cm}^{-1}$ 之直線為基準線， $1,400\text{cm}^{-1}$ 與 $1,350\text{cm}^{-1}$ 之間的最大吸光度。

[0075]「預發泡粒子全體之聚苯乙烯系樹脂之摻合比率」

在加熱溫度 200°C 至 250°C 將預發泡粒子加熱減容，且在冷卻後進行粉碎，接著精秤粉碎物2g。

藉由小型射出成形機在下述條件下加熱混練該粉碎物，接著藉由成形為直徑25mm且高度2mm之圓柱狀而獲得測

量試料。

再者，小型射出成形機可使用，例如，由CSI公司販售之商品名「CS-183」者。

射出成形條件：加熱溫度200℃至250℃，混練時間10分

對測量試料之表面，進行ATR紅外光譜分析而獲得紅外吸收光譜。

由各紅外吸收光譜算出吸光度比(D698/D1376)。

再者，吸光度比(D698/D1376)係使用上述方法測量。

聚苯乙烯系樹脂比率(質量%)係依據後述之檢量線，由吸光度比(D698/D1376)算出。

[0076]在此，本發明之所謂ATR(減弱全反射；Attenuated Total Reflectance)法紅外光譜分析係藉由利用全反射吸收(減弱全反射；Attenuated Total Reflectance)之1次反射型ATR法測量紅外吸收光譜之分析方法。該分析方法係使具有高折射率之ATR稜鏡密接在試料上，且通過ATR稜鏡將紅外線照射在試料上，接著對來自ATR稜鏡之反射光進行光譜分析的方法。

ATR法紅外光譜分析係因為可藉由只使試料與ATR稜鏡密接便可測量光譜之簡便性、可進行到深度數 μm 之表面分析等的理由，所以被廣泛地使用於以高分子材料等之有機物為首之各種物質的表面分析。

此外，由紅外吸收光譜獲得之 698cm^{-1} 之吸光度D698說的是在來自聚苯乙烯系樹脂主要包含之苯環之面外變角振

動之 698cm^{-1} 附近出現的峰之高度。

又，由紅外吸收光譜獲得之 $1,376\text{cm}^{-1}$ 之吸光度D1376說的是來自聚丙烯系樹脂包含之 $-\text{C}-\text{CH}_3$ 碳氫化合物之 CH_3 之對稱變角振動之 $1,376\text{cm}^{-1}$ 附近出現的峰之高度。

[0077]由吸光度比求得聚苯乙烯系樹脂與聚丙烯系樹脂之組成比例的方法係製作將聚苯乙烯系樹脂及聚丙烯系樹脂以預定之組成比例均一地混合而成的多數種標準試料，接著對各標準試料藉由ATR法紅外光譜分析進行粒子表面分析而獲得紅外線吸收光譜。由各個獲得之紅外線吸收光譜算出吸光度比。而且，採用組成比例(標準試料中之聚苯乙烯系樹脂比例(質量%))為縱軸，且吸光度比(D698/D1376)為橫軸，藉此畫出檢量線。依據該檢量線，由本發明之預發泡粒子之吸光度比，可求得本發明之「預發泡粒子之表面聚苯乙烯系樹脂(PS)量(%)」及「預發泡粒子全體之聚苯乙烯系樹脂的摻合比例」。

再者，前述檢量線近似於下述式。

$D698/D1376 < 2.35$ 時，

$$Y = -2.5119X_1^2 + 22.966X_1$$

$10.0 > (D698/D1376) > 2.35$ 時，

$$Y = 27.591 \ln(X_1) + 16.225$$

$$X_1 = (D698/D1376)$$

$$Y = \text{聚苯乙烯系樹脂量}(\%)$$

[0078]「複合樹脂預發泡粒子之表面吸光度比(聚乙烯系樹脂之情形)」

除了測量複合樹脂粒子之表面吸光度比(D698/D2850)以外，與聚丙烯系樹脂同樣地進行。

對獲得之紅外線吸收光譜，如下地進行峰處理而求得各個吸光度。

在由紅外吸收光譜獲得之 698cm^{-1} 之吸光度D698係對應於來自苯乙烯系樹脂包含之苯環之面外變角振動的吸收光譜之吸光度。在該吸光度之測量中，即使在 698cm^{-1} 其他吸收光譜重疊時亦不實施峰分離。吸光度D698意味，以連結 2000cm^{-1} 與 870cm^{-1} 之直線為基準線， 710cm^{-1} 與 685cm^{-1} 之間的最大吸光度。

又，在由紅外吸收光譜獲得之 2850cm^{-1} 之吸光度D2850係對應於來自聚乙烯系樹脂包含之 $-\text{C}-\text{CH}_2$ 碳氫化合物之 CH_2 之對稱變角振動的吸收光譜之吸光度。在該吸光度之測量中，即使在 2850cm^{-1} 其他吸收光譜重疊時亦不實施峰分離。吸光度D2850意味，以連結 3125cm^{-1} 與 2720cm^{-1} 之直線為基準線， 2875cm^{-1} 與 2800cm^{-1} 之間的最大吸光度。

[0079]由吸光度比求得聚苯乙烯系樹脂與聚乙烯系樹脂之組成比例的方法係製作將聚苯乙烯系樹脂及聚乙烯系樹脂以預定之組成比例均一地混合而成的多數種標準試料，接著對各標準試料藉由ATR法紅外光譜分析進行粒子表面分析而獲得紅外線吸收光譜。由各個獲得之紅外線吸收光譜算出吸光度比。而且，採用組成比例(標準試料中之聚苯乙烯系樹脂比例(質量%))為縱軸，且吸光度比(D698/D2850)為橫軸，藉此畫出檢量線。依據該檢量線，

由本發明之複合樹脂粒子之吸光度比，可求得本發明之複合樹脂粒子中聚苯乙烯系樹脂與聚乙烯系樹脂的組成比例。

再者，前述檢量線近似於下述式。

$$D698/D2850 < 1.42 \text{ 時，}$$

$$Y = 21.112X_2$$

$$1.42 < (D698/D2850) < 8.24 \text{ 時，}$$

$$Y = 28.415 \ln(X_2) + 20.072$$

$$X_2 = (D698/D2850)$$

$$Y = \text{聚苯乙烯系樹脂量(\%)}$$

[0080] 「預發泡粒子之平均氣泡徑(μm)」

使用掃描式電子顯微鏡JSM-6360LV(日本電氣公司製)，作為測量裝置。

對由預發泡粒子之中任意地選擇之10個，使用剃刀，以通過各個粒子中心之平面二等分，接著對其中一切斷面之表層部使用掃描式電子顯微鏡，攝得放大20倍(依情形可為100倍)之影像。

接著，將攝得之影像逐一地印刷在A4用紙上。由印出之影像，測量通過與最表層相接之氣泡之曲線長度(線長)及與最表層相接之氣泡數。

由測量結果藉由下述式算出平均弦長(t)。

$$\text{平均弦長}(t) = \text{線長} / (\text{氣泡數} \times \text{照片之倍率})$$

[0081] 又，難以由放大20倍之照片測量氣泡數時，與前述同樣地將預發泡粒子二等分，在將其中一切斷面以通過

切斷面中心之直線相等地四等分(依情形可八等分)的地方攝得放大100倍之影像，接著與前述同樣地分別測量通過與最表層相接之氣泡之曲線長度(線長)及與最表層相接之氣泡數，且算出合計四等分(依情形可八等分)部份之影像的平均值。而且，與前述同樣地算出平均弦長(t)。

接著使用平均弦長(t)，藉由下式算出與預發泡粒子斷面之最表層相接之氣泡的氣泡徑(D)。

$$D=t/0.616$$

進一步以該等之算術平均為與預發泡粒子斷面之最表層相接之氣泡的平均氣泡徑。

[0082]「發泡成形體之熔合預發泡粒子彼此的界面膜厚度(μm)」

使用火腿切片機(富士島工機(股)公司製)將發泡成形而得之發泡成形體切片成大約1mm使氣泡之斷面出現在其兩面，且在將獲得之切片品在25°C下浸漬在甲苯中24小時而使聚苯乙烯系樹脂成分萃取出後，藉由顯微鏡攝得該切片品之斷面，接著由獲得之影像測量最表層之含碳黑複合樹脂預發泡粒子彼此熔合之界面的膜厚度(μm)。

[0083]「黑色度 $\Delta E'$ 」

藉由依據JIS Z8729-2004「色之表示方法-L*a*b*表色系」測量色差，評價發泡成形體之黑色度 $\Delta E'$ 。

測量係使用色彩色差計(KONICA MINOLTA(股)公司製，型式：CR-400)及對根據標準地使用標準白板校正板(Y：94.3、x：0.3144、y：0.3208)。

具體而言，對發泡成形體之縱軸面之任意10點，以 $\phi 8\text{mm}$ 為測量面積測量且算出平均值而得之明度 L^* 值、色座標 a^* 值及 b^* 值表示，由該等值藉由下式算出 $\Delta E'$ 作為黑色度。

$$\Delta E' = L^* + |a^*| + |b^*|$$

由獲得之 $\Delta E'$ 藉由以下基準評價黑色度。

$\Delta E' < 30$ ：良好(○)

$\Delta E' \geq 30$ ：不良(x)

此外，為評價發泡成形體之顏色不均，算出上述任意測量點10點中之黑色度 $\Delta E'$ 的標準偏差 σ 。

$\sigma < 1.0$ ：良好(○)

$\sigma \geq 1.0$ ：不良(x)

[0084]「阻燃性」

藉由依據美國汽車安全基準FMVSS 302之燃燒速度的測量來評價發泡成形體之阻燃性。

測量由發泡成形體切出之 $350\text{mm} \times 100\text{mm} \times 12\text{mm}$ (厚度)試驗片之燃燒速度，接著藉由以下基準來評價阻燃性。

燃燒速度 80mm/分 以下：良好(○)

燃燒速度超過 80mm/分 ：不良(x)

[0085]「碳黑含量(%)」

碳黑含量係使用微差熱重同時測量裝置TG/DTA6200型(SII Nano Technology(股)公司製)測量。

關於取樣方法、溫度條件係如下地進行。

樣本係以沒有空隙之方式將大約 15mg 之試料填充至

白金製測量容器之底部，接著以氧化鋁作為基準物質進行測量。

溫度條件係速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、在氮氣流量 $230\text{mL}/\text{分}$ 下由 30°C 升溫至 520°C 後，速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、在空氣流量 $160\text{mL}/\text{分}$ 下由 520°C 升溫至 800°C 。

關於碳黑量之算出係使用專用資料分析軟體Muse如下地進行。由獲得之TG曲線(縱軸: TG(%), 橫軸: 溫度($^{\circ}\text{C}$)), 算出由 520°C 升溫至 800°C 時之試料重量之減少量，作為碳黑量(%)。

[0086] 「阻燃劑含量」

使用螢光X光測量裝置RIX-2100(Rigaku(股)公司製)，依據下述條件進行Br-K β_1 之強度測量，接著藉由階次(order)分析法，求得Br之含有元素量。

試料調製方法係在溫度 200 至 230°C 使用熱壓成型機壓製 2 至 3g 之試料，作成厚度 1mm 、直徑 30mm 之圓錠，且算出基重後，固定在裝置專用之試料盒(30mm 徑測量用)中作為測量試料。

阻燃劑之分子量換算值係由藉上述方法求得之Br量以下式算出。例如，阻燃劑為三-(2,3-二溴丙基)異氰酸酯時，
分子量換算值=Br量 $\times 728.7/479.4$ 。

[0087](裝置條件)

裝置：RIX-2100(Rigaku(股)公司製)

X光管球靶材：Rh

分析法：階次分析法 FP薄膜法

測量徑：30mm

旋轉：有

環境：Vac

試料形態：金屬

平衡成分：C₈H₈

試料保護膜修正：無

平滑化：11點

助熔劑成分、稀釋率、去除不純物：無

[0088](定性元素條件)

Br-Kβ₁

管球：Rh(50kV-60mA)

1次過濾：OUT

衰減器：1/1

光柵：標準

光譜結晶：LIF1

2θ：26.775度(測量範圍24至29度)

檢測器：SC

PHA L.L.：100U.L.：300

節距：0.02度

時間：0.4秒

[0089]「熔點(°C)」

藉記載於JIS K7121-1987「塑膠之轉移溫度測量法」中之方法測量。但是，關於取樣方法、溫度條件係如下地進行。

使用微差掃描型熱量計裝置 DSC6220型(SII Nano Technology(股)公司製)以沒有空隙之方式將大約6mg之試料填充至氧化鋁製測量容器之底部，接著在氮氣流量20mL/分下，由30°C降溫至-40°C後，保持10分鐘，再由-40°C升溫至220°C(第一次加熱)，保持10分鐘後，由220°C降溫至-40°C(冷卻)，保持10分鐘後，獲得由-40°C升溫至220°C(第二次加熱)時之DSC曲線。又，全部之升溫、降溫係以10°C/分之速度進行，且使用氧化鋁作為基準物質。在本發明中，熔點係讀出在第二次加熱過程中所看見之融解峰之最高溫度的值。

[0090](實施例1)

(核樹脂粒子之製作)

將1,900g之聚丙烯系樹脂(PRIMEPOLYMER(株)公司製，商品名「PRIMERPOLYPRO(FILM)」，商標「F-744NP」，熔點140°C)，及100g之作為黑色著色劑之爐黑(三菱化學(株)公司製，商品名「Mitsubishi Carbon Black」，商標「中級COLOR(MCF)#900」，投入滾筒混合器中，混合7分鐘。

接著，將獲得之混合物供給至擠出機(東芝機械(股)公司製，型式：SE-65)，接著加熱熔融而擠出，且藉由水中切割方式造粒粒化，藉此製得在聚丙烯系樹脂中含有5質量%之爐黑的球狀含碳黑聚丙烯系樹脂粒子。將此時之樹脂粒子調整為每100粒80mg、平均粒徑大約1mm。

在以下實施例/比較例中，關於聚合、阻燃化及發泡性複合樹脂粒子之製作，升溫/降溫速度係以1°C/分進行。

[0091](含碳黑複合樹脂粒子之製作)

(懸浮液之調製)

接著，將760g之獲得之含碳黑聚丙烯系樹脂粒子放入具攪拌機之容量5公升的高壓釜(日東高壓(股)公司製)，進一步加入2,000g之作爲水性介質的純水、20g之作爲分散劑的焦磷酸鎂、0.5g之作爲界面活性劑之十二烷基磺酸鈉。攪拌獲得之混合物而使其懸浮於水性介質中，接著在25℃下保持10分鐘，然後升溫至70℃而作成懸浮液。

[0092](第1聚合)

接著，在獲得之懸浮液中，將使0.6g之作爲預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而得之319g的苯乙烯單體滴下30分。接著，將該反應液升溫至140℃，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0093](第2聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70℃，再將2.7g之作爲界面活性劑之十二烷基磺酸鈉加入反應液中。然後，將使0.6g之作爲預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之307g的苯乙烯單體滴下30分。接著，將反應液升溫至140℃，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0094](第3聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70℃，再將使0.6g之作爲預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之307g

的苯乙烯單體滴下至反應液中30分。接著，將反應液升溫至140°C，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0095](第4聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70°C，再將使0.6g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之307g的苯乙烯單體滴下至反應液中30分。接著，將反應液升溫至140°C，且在同溫度下保持3.5小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合，製得含碳黑複合樹脂粒子。

[0096](阻燃化)

接著，將反應液降溫(冷卻)至60°C，投入60g之作為阻燃劑之三(2,3-二溴丙基)異氰酸酯(日本化成(股)公司製)，及30g之作為阻燃助劑之2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷(Kayaku Akzo(股)公司製)。投入後，將反應液升溫至140°C，接著在同溫度、攪拌下保持4小時，將含碳黑複合樹脂粒子阻燃化處理。

接著，將反應液冷卻至25°C後，使用20%鹽酸水溶液進行酸洗淨，藉此去除分散劑，再由高壓釜取出2,000g之含碳黑複合樹脂粒子。

[0097](發泡性複合樹脂粒子之製作)

接著，將取出之2,000g之含碳黑複合樹脂粒子及2,000g之水，再投入具攪拌機之容量5公升的高壓釜中，進一步注入300g之作為發泡劑之丁烷(正丁烷：異丁烷=7：3)。注入

後，將該混合物升溫至70°C，在同溫度、攪拌下保持4小時。

然後，將混合物冷卻至25°C，由高壓釜取出含碳黑複合樹脂粒子，脫水乾燥後製得2,100g之發泡性含碳黑複合樹脂粒子。

[0098](複合樹脂預發泡粒子之製作)

接著，將1,000g之製得之發泡性含碳黑複合樹脂粒子，投入罐容量40公升之預發泡機(笠原工業(股)公司製，型式：PSX40)中，再將計示壓力0.04MPa之水蒸氣導入罐內而加熱，使其預發泡至體發泡倍數42倍，而製得複合樹脂預發泡粒子。

[0099](複合樹脂發泡成形體之製作)

接著，將製得之預發泡粒子，在25°C下放置1日後，填充至具有縱400mm×橫300mm×厚30mm內尺寸之模穴的成型模之模穴內，再將0.23MPa之水蒸氣導入成型模內50秒鐘而加熱，然後，冷卻到發泡成形體之最高面壓低至0.001MPa為止，而製得發泡成形體。

使用製得之複合樹脂發泡成形體，測量發泡倍數、膜厚度、黑色度後，結果黑色度良好，顏色之不均小。

由以上獲得之結果，與原料及製造條件一起顯示在表1中。

又，圖1係顯示將實施例1之預發泡粒子發泡成形而得之發泡成形體之切片品最表層膜厚度的測量結果之顯微鏡影像。

此外，圖3係顯示將實施例1之預發泡粒子發泡成形而

得之發泡成形體之切片品熔合膜厚度的測量結果之顯微鏡影像。

[0100](實施例2)

(核樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，製得球狀之含碳黑聚丙烯系樹脂粒子。

(含碳黑複合樹脂粒子之製作)

(懸浮液之調製)

與實施例1同樣地，製得懸浮液。

[0101](第1聚合)

與實施例1同樣地，進行第1聚合。

(第2聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70°C，再將2.7g之作為界面活性劑之十二烷基磺酸鈉加入反應液中。然後，將使0.5g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之230g的苯乙烯單體滴下30分。接著，將反應液升溫至140°C，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0102](第3聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70°C，再將使0.5g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之230g的苯乙烯單體滴下至反應液中30分。接著，將反應液升溫至140°C，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0103](第4聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70℃，再將使0.5g之作爲預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之230g的苯乙烯單體滴下至反應液中30分。接著，將反應液升溫至140℃，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0104](第5聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70℃，再將使0.5g之作爲預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之230g的苯乙烯單體滴下至反應液中30分。接著，將反應液升溫至140℃，且在同溫度下保持3.5小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合，製得含碳黑複合樹脂粒子。

(阻燃化)

與實施例1同樣地，製得阻燃化處理後之含碳黑複合樹脂粒子。

[0105]與實施例1同樣地，實施(發泡性複合樹脂粒子之製作)、(複合樹脂預發泡粒子之製作)及(複合樹脂發泡成形體之製作)，接著使用製得之複合樹脂發泡成形體，測量發泡倍數、膜厚度、黑色度後，結果黑色度良好，顏色之不均小。

由以上獲得之結果，與原料及製造條件一起顯示在表1中。

[0106](實施例3)

(核樹脂粒子之製作)

將1,700g之聚丙烯系樹脂(PRIMEPOLYMER(株)公司製，商品名「PRIMERPOLYPRO(FILM)」，商標「F-744NP」，熔點140°C)，及300g之作為黑色著色劑之爐黑(三菱化學(株)公司製，商品名「Mitsubishi Carbon Black」，商標「中級COLOR(MCF)#900」，投入滾筒混合器中，混合7分鐘。

接著，將獲得之混合物供給至擠出機(東芝機械(股)公司製，型式：SE-65)，接著加熱熔融而擠出，且藉由水中切割方式造粒粒化，藉此製得在聚丙烯系樹脂中含有15質量%之爐黑的球狀含碳黑聚丙烯系樹脂粒子。將此時之樹脂粒子調整為每100粒80mg、平均粒徑大約1mm。

[0107](含碳黑複合樹脂粒子之製作)

(懸浮液之調製)

接著，將400g之獲得之含碳黑聚丙烯系樹脂粒子放入具攪拌機之容量5公升的高壓釜(日東高壓(股)公司製)，進一步加入2,000g之作為水性介質的純水、20g之作為分散劑的焦磷酸鎂、0.2g之作為界面活性劑之十二烷基磺酸鈉。攪拌獲得之混合物而使其懸浮於水性介質中，接著在25°C下保持10分鐘，然後升溫至70°C而作成懸浮液。

[0108](第1聚合)

接著，在獲得之懸浮液中，將使0.5g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而得之200g的苯乙烯單體滴下30分。接著，將該反應液升溫至140°C，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中

聚合。

[0109](第2聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70°C，再將3.0g之作為界面活性劑之十二烷基磺酸鈉加入反應液中。然後，將使1.2g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之460g的苯乙烯單體滴下30分。接著，將反應液升溫至140°C，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0110](第3聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70°C，再將使1.2g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之470g的苯乙烯單體滴下至反應液中30分。接著，將反應液升溫至140°C，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0111](第4聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70°C，再將使1.2g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之470g的苯乙烯單體滴下至反應液中30分。接著，將反應液升溫至140°C，且在同溫度下保持3.5小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合，製得含碳黑複合樹脂粒子。

(阻燃化)

與實施例1同樣地，製得阻燃化處理後之含碳黑複合樹脂粒子。

[0112]與實施例1同樣地，實施(發泡性複合樹脂粒子之製作)、(複合樹脂預發泡粒子之製作)及(複合樹脂發泡成形體之製作)，接著使用製得之複合樹脂發泡成形體，測量發泡倍數、膜厚度、黑色度後，結果黑色度良好，顏色之不均小。

由以上獲得之結果，與原料及製造條件一起顯示在表1中。

[0113](實施例4)

(核樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，製得球狀之含碳黑聚丙烯系樹脂粒子。

(含碳黑複合樹脂粒子之製作)

(懸浮液之調製)

接著，將1,000g之獲得之含碳黑聚丙烯系樹脂粒子放入具攪拌機之容量5公升的高壓釜(日東高壓(股)公司製)，進一步加入2,000g之作爲水性介質的純水、20g之作爲分散劑的焦磷酸鎂、0.5g之作爲界面活性劑之十二烷基磺酸鈉。攪拌獲得之混合物而使其懸浮於水性介質中，接著在25℃下保持10分鐘，然後升溫至70℃而作成懸浮液。

[0114](第1聚合)

接著，在獲得之懸浮液中，將使0.8g之作爲預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而得之420g的苯乙烯單體滴下30分。接著，將該反應液升溫至140℃，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中

聚合。

[0115](第2聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70°C，再將2.7g之作為界面活性劑之十二烷基磺酸鈉加入反應液中。然後，將使0.4g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之193g的苯乙烯單體滴下30分。接著，將反應液升溫至140°C，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0116](第3聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70°C，再將使0.4g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之193g的苯乙烯單體滴下至反應液中30分。接著，將反應液升溫至140°C，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0117](第4聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70°C，再將使0.4g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之193g的苯乙烯單體滴下至反應液中30分。接著，將反應液升溫至140°C，且在同溫度下保持3.5小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合，製得含碳黑複合樹脂粒子。

(阻燃化)

與實施例1同樣地，製得阻燃化處理後之含碳黑複合樹脂粒子。

[0118](發泡性複合樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，製得2,100g之發泡性複合樹脂粒子。

[0119](複合樹脂預發泡粒子之製作)

接著，將1,000g之製得之發泡性含碳黑複合樹脂粒子，投入罐容量40公升之預發泡機(笠原工業(股)公司製，型式：PSX40)中，再將計示壓力0.06MPa之水蒸氣導入罐內而加熱，使其預發泡至體發泡倍數19倍，而製得複合樹脂預發泡粒子。

[0120](複合樹脂發泡成形體之製作)

接著，將製得之預發泡粒子，在25°C下放置1日後，填充至具有縱400mm×橫300mm×厚30mm內尺寸之模穴的成型模之模穴內，再將0.23MPa之水蒸氣導入成型模內55秒鐘而加熱，然後，冷卻到發泡成形體之最高面壓低至0.001MPa為止，而製得發泡成形體。

使用製得之複合樹脂發泡成形體，測量發泡倍數、膜厚度、黑色度後，結果黑色度良好，顏色之不均小。

由以上獲得之結果，與原料及製造條件一起顯示在表1中。

[0121](實施例5)

(核樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，製得球狀之含碳黑聚丙烯系樹脂粒子。

(含碳黑複合樹脂粒子之製作)

(懸浮液之調製)

與實施例1同樣地，製得懸浮液。

[0122](第1聚合)

接著，在獲得之懸浮液中，將使0.6g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而得之320g的苯乙烯單體滴下30分。接著，將該反應液升溫至140℃，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0123](第2聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70℃，再將2.7g之作為界面活性劑之十二烷基磺酸鈉加入反應液中。然後，將使0.9g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之460g的苯乙烯單體滴下30分。接著，將反應液升溫至140℃，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0124](第3聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70℃，再將使0.9g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之460g的苯乙烯單體滴下至反應液中30分。接著，將反應液升溫至140℃，且在同溫度下保持3.5小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合，製得含碳黑複合樹脂粒子。

(阻燃化)

與實施例1同樣地，製得阻燃化處理後之含碳黑複合樹

脂粒子。

[0125]與實施例1同樣地，實施(發泡性複合樹脂粒子之製作)、(複合樹脂預發泡粒子之製作)及(複合樹脂發泡成形體之製作)，接著使用製得之複合樹脂發泡成形體，測量發泡倍數、膜厚度、黑色度後，結果黑色度良好，顏色之不均小。

由以上獲得之結果，與原料及製造條件一起顯示在表1中。

[0126](實施例6)

(核樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，製得球狀之含碳黑聚丙烯系樹脂粒子。

(含碳黑複合樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，實施(懸浮液之調製)、(第1聚合)至(第5聚合)及(阻燃化)，製得含碳黑複合樹脂粒子。

[0127](發泡性複合樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，製得2,100g之發泡性複合樹脂粒子。

(複合樹脂預發泡粒子之製作)

接著，將1,000g之製得之發泡性含碳黑複合樹脂粒子，投入罐容量40公升之預發泡機(笠原工業(股)公司製，型式：PSX40)中，再將計示壓力0.04MPa之水蒸氣導入罐內而加熱，使其預發泡至體發泡倍數11倍，而製得複合樹脂預發泡粒子。

[0128](複合樹脂發泡成形體之製作)

接著，將製得之預發泡粒子，在25°C下放置1日後，填充至具有縱400mm×橫300mm×厚30mm內尺寸之模穴的成型模之模穴內，再將0.25MPa之水蒸氣導入成型模內50秒鐘而加熱，然後，冷卻到發泡成形體之最高面壓低至0.001MPa為止，而製得發泡成形體。

使用製得之複合樹脂發泡成形體，測量發泡倍數、膜厚度、黑色度後，結果黑色度良好，顏色之不均小。

由以上獲得之結果，與原料及製造條件一起顯示在表1中。

[0129](實施例7)

(核樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，製得球狀之含碳黑聚丙烯系樹脂粒子。

(含碳黑複合樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，實施(懸浮液之調製)、(第1聚合)至(第5聚合)及(阻燃化)，製得含碳黑複合樹脂粒子。

[0130](發泡性複合樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，製得2,100g之發泡性複合樹脂粒子。

(複合樹脂預發泡粒子之製作)

接著，將1,000g之製得之發泡性含碳黑複合樹脂粒子，投入罐容量40公升之預發泡機(笠原工業(股)公司製，型式：PSX40)中，再將計示壓力0.04MPa之水蒸氣導入罐內而加

熱，使其預發泡至體發泡倍數6倍，而製得複合樹脂預發泡粒子。

[0131](複合樹脂發泡成形體之製作)

接著，將製得之預發泡粒子，在25°C下放置1日後，填充至具有縱400mm×橫300mm×厚30mm內尺寸之模穴的成型模之模穴內，再將0.25MPa之水蒸氣導入成型模內50秒鐘而加熱，然後，冷卻到發泡成形體之最高面壓低至0.001MPa為止，而製得發泡成形體。

使用製得之複合樹脂發泡成形體，測量發泡倍數、膜厚度、黑色度後，結果黑色度良好，顏色之不均小。

由以上獲得之結果，與原料及製造條件一起顯示在表1中。

[0132](實施例8)

(核樹脂粒子之製作)

將1,940g之直鏈狀低密度聚乙烯系樹脂(Japan Polyethylene(株)公司製，商品名「HARMOREX」，商標「NF-464A」，熔點124°C)，及60g之作為黑色著色劑之爐黑(三菱化學(株)公司製，商品名「Mitsubishi Carbon Black」，商標「中級COLOR(MCF)#900」，投入滾筒混合器中，混合7分鐘。

接著，將獲得之混合物供給至擠出機(東芝機械(股)公司製，型式：SE-65)，接著加熱熔融而擠出，且藉由水中切割方式造粒粒化，藉此製得在直鏈狀低密度聚乙烯系樹脂中含有3質量%之爐黑的球狀含碳黑直鏈狀低密度聚乙

烯系樹脂粒子。將此時之樹脂粒子調整為每100粒70mg、平均粒徑大約1mm。

[0133](含碳黑複合樹脂粒子之製作)

(懸浮液之調製)

接著，將600g之獲得之含碳黑直鏈狀低密度聚乙烯系樹脂粒子放入具攪拌機之容量5公升的高壓釜(日東高壓(股)公司製)，進一步加入2,000g之作為水性介質的純水、20g之作為分散劑的焦磷酸鎂、0.3g之作為界面活性劑之十二烷苯磺酸鈉。攪拌獲得之混合物而使其懸浮於水性介質中，接著在25℃下保持10分鐘，然後升溫至70℃而作成懸浮液。

[0134](第1聚合)

接著，在獲得之懸浮液中，將使0.6g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而得之282g的苯乙烯單體滴下30分。接著，將該反應液升溫至135℃，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑直鏈狀低密度聚乙烯系樹脂粒子中聚合。

[0135](第2聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70℃，再將2.9g之作為界面活性劑之十二烷苯磺酸鈉加入反應液中。然後，將使0.7g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之373g的苯乙烯單體滴下30分。接著，將反應液升溫至135℃，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑直鏈狀低密度聚乙烯系樹脂粒子中聚合。

[0136](第3聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70°C，再將使0.7g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之373g的苯乙烯單體滴下至反應液中30分。接著，將反應液升溫至135°C，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑直鏈狀低密度聚乙烯系樹脂粒子中聚合。

[0137](第4聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70°C，再將使0.7g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之373g的苯乙烯單體滴下至反應液中30分。接著，將反應液升溫至140°C，且在同溫度下保持3.5小時，使苯乙烯單體在含碳黑直鏈狀低密度聚乙烯系樹脂粒子中聚合，製得含碳黑複合樹脂粒子。

[0138](阻燃化)

接著，將反應液降溫(冷卻)至60°C，投入60g之作為阻燃劑之三(2,3-二溴丙基)異氰酸酯(日本化成(股)公司製)，及30g之作為阻燃助劑之2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷(Kayaku Akzo(股)公司製)。投入後，將反應液升溫至140°C，接著在同溫度、攪拌下保持4小時，將含碳黑複合樹脂粒子阻燃化處理。

接著，將反應液冷卻至25°C後，使用20%鹽酸水溶液進行酸洗淨，藉此去除分散劑，再由高壓釜取出2,000g之含碳黑複合樹脂粒子。

[0139](發泡性複合樹脂粒子之製作)

接著，將取出之2,000g之含碳黑複合樹脂粒子及2,000g之水，再投入具攪拌機之容量5公升的高壓釜中，進一步注入300g之作爲發泡劑之丁烷(正丁烷：異丁烷=7：3)。注入後，將該混合物升溫至70°C，在同溫度、攪拌下保持4小時。

然後，將混合物冷卻至25°C，由高壓釜取出含碳黑複合樹脂粒子，脫水乾燥後製得2,100g之發泡性含碳黑複合樹脂粒子。

[0140](複合樹脂預發泡粒子之製作)

接著，將1,000g之製得之發泡性含碳黑複合樹脂粒子，投入預發泡機(積水工機製作公司製，商品名「SKK-70」)中，再將計示壓力0.02MPa之水蒸氣導入罐內而加熱，使其預發泡至體發泡倍數21倍，而製得複合樹脂預發泡粒子。

[0141](複合樹脂發泡成形體之製作)

接著，將製得之預發泡粒子，在25°C下放置1日後，填充至具有縱400mm×橫300mm×厚30mm內尺寸之模穴的成型模之模穴內，再將0.07MPa之水蒸氣導入成型模內50秒鐘而加熱，然後，冷卻到發泡成形體之最高面壓低至0.001MPa爲止，而製得發泡成形體。

使用製得之複合樹脂發泡成形體，測量發泡倍數、膜厚度、黑色度後，結果黑色度良好，顏色之不均小。

由以上獲得之結果，與原料及製造條件一起顯示在表1中。

[0142](比較例1)

(核樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，製得球狀之含碳黑聚丙烯系樹脂粒子。

(含碳黑複合樹脂粒子之製作)

(懸浮液之調製)

接著，將800g之獲得之含碳黑聚丙烯系樹脂粒子放入具攪拌機之容量5公升的高壓釜(日東高壓(股)公司製)，進一步加入2,000g之作爲水性介質的純水、20g之作爲分散劑的焦磷酸鎂、0.5g之作爲界面活性劑之十二烷基磺酸鈉。攪拌獲得之混合物而使其懸浮於水性介質中，接著在25℃下保持10分鐘，然後升溫至70℃而作成懸浮液。

[0143](第1聚合)

接著，在獲得之懸浮液中，將使0.7g之作爲預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而得之340g的苯乙烯單體滴下30分，使苯乙烯單體被吸收至含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中。接著，將該反應液升溫至140℃，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0144](第2聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至比含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中之聚苯乙烯系樹脂熔點低20℃的120℃，再將1.5g之作爲界面活性劑之十二烷基磺酸鈉加入反應液中。然後，將使3.6g之作爲預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之860g的苯乙烯單體滴下4小時，接著一面使苯乙烯

一面被吸收至含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中一面與其聚合。滴下結束後，將反應液在120°C下保持1小時，然後升溫至140°C且保持3小時而使聚合完成，製得含碳黑複合樹脂粒子。

(阻燃化)

與實施例1同樣地，製得阻燃化處理後之含碳黑複合樹脂粒子。

[0145]與實施例1同樣地，實施(發泡性複合樹脂粒子之製作)、(複合樹脂預發泡粒子之製作)及(複合樹脂發泡成形體之製作)，接著使用製得之複合樹脂發泡成形體，測量發泡倍數、膜厚度、黑色度。

由以上獲得之結果，與原料及製造條件一起顯示在表2中。

又，圖2係顯示將比較例1之預發泡粒子發泡成形而得之發泡成形體之切片品最表層膜厚度的測量結果之顯微鏡影像。

此外，圖4係顯示將比較例1之預發泡粒子發泡成形而得之發泡成形體之切片品熔合膜厚度的測量結果之顯微鏡影像。

[0146](比較例2)

(核樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，製得球狀之含碳黑聚丙烯系樹脂粒子。

(含碳黑複合樹脂粒子之製作)

(懸浮液之調製)

接著，將360g之獲得之含碳黑聚丙烯系樹脂粒子放入具攪拌機之容量5公升的高壓釜(日東高壓(股)公司製)，進一步加入2,000g之作為水性介質的純水、20g之作為分散劑的焦磷酸鎂、0.2g之作為界面活性劑之十二烷基磺酸鈉。攪拌獲得之混合物而使其懸浮於水性介質中，接著在25℃下保持10分鐘，然後升溫至70℃而作成懸浮液。

[0147](第1聚合)

接著，在獲得之懸浮液中，將使0.5g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而得之180g的苯乙烯單體滴下30分。接著，將該反應液升溫至140℃，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0148](第2聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70℃，再將3.0g之作為界面活性劑之十二烷基磺酸鈉加入反應液中。然後，將使1.2g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之487g的苯乙烯單體滴下30分。接著，將反應液升溫至140℃，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0149](第3聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70℃，再將使1.2g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之487g的苯乙烯單體滴下至反應液中30分。接著，將反應液升溫

至140°C，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0150](第4聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70°C，再將使1.2g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之487g的苯乙烯單體滴下至反應液中30分。接著，將反應液升溫至140°C，且在同溫度下保持3.0小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合，製得含碳黑複合樹脂粒子。

[0151](阻燃化)

與實施例1同樣地，製得阻燃化處理後之含碳黑複合樹脂粒子。

(發泡性複合樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，製得發泡性複合樹脂粒子。

[0152](複合樹脂預發泡粒子之製作)

接著，將1,000g之製得之發泡性含碳黑複合樹脂粒子，投入罐容量40公升之預發泡機(笠原工業(股)公司製，型式：PSX40)中，再將計示壓力0.02MPa之水蒸氣導入罐內而加熱，使其預發泡至體發泡倍數26倍，而製得複合樹脂預發泡粒子。

[0153](複合樹脂發泡成形體之製作)

與實施例1同樣地，製得發泡成形體。

使用製得之複合樹脂發泡成形體，測量發泡倍數、膜厚度、黑色度。

由以上獲得之結果，與原料及製造條件一起顯示在表2中。

[0154](比較例3)

除了在(複合樹脂預發泡粒子之製作)中，將計示壓力0.05MPa之水蒸氣導入罐內而加熱，使發泡性含碳黑複合樹脂粒子預發泡至體發泡倍數42倍以外，與比較例2同樣地製得複合樹脂預發泡粒子，進一步製造發泡成形體。

使用製得之複合樹脂發泡成形體，測量發泡倍數、膜厚度、黑色度。

由以上獲得之結果，與原料及製造條件一起顯示在表2中。

[0155](比較例4)

(核樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，製得球狀之含碳黑聚丙烯系樹脂粒子。

(含碳黑複合樹脂粒子之製作)

(懸浮液之調製)

接著，將952g之獲得之含碳黑聚丙烯系樹脂粒子放入具攪拌機之容量5公升的高壓釜(日東高壓(股)公司製)，進一步加入2,000g之作爲水性介質的純水、20g之作爲分散劑的焦磷酸鎂、0.5g之作爲界面活性劑之十二烷基磺酸鈉。攪拌獲得之混合物而使其懸浮於水性介質中，接著在25℃下保持10分鐘，然後升溫至70℃而作成懸浮液。

[0156](第1聚合)

接著，在獲得之懸浮液中，將使0.8g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而得之400g的苯乙烯單體滴下30分，使苯乙烯單體被吸收至含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中。接著，將該反應液升溫至140℃，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0157](第2聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至比含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中之聚苯乙烯系樹脂熔點低20℃的120℃，再將2.7g之作為界面活性劑之十二烷基磺酸鈉加入反應液中。然後，將使3.1g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之648g的苯乙烯單體滴下4小時，接著一面使苯乙烯一面被吸收至含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中一面聚合。滴下結束後，將反應液在120℃下保持1小時，然後升溫至140℃且保持3小時而使聚合完成，製得含碳黑複合樹脂粒子。

[0158](阻燃化)

與實施例1同樣地，製得阻燃化處理後之含碳黑複合樹脂粒子。

(發泡性複合樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，製得發泡性複合樹脂粒子。

[0159](複合樹脂預發泡粒子之製作)

接著，將1,000g之製得之發泡性含碳黑複合樹脂粒子，投入罐容量40公升之預發泡機(笠原工業(股)公司製，型式：PSX40)中，再將計示壓力0.03MPa之水蒸氣導入罐內而加

熱，使其預發泡至體發泡倍數44倍，而製得複合樹脂預發泡粒子。

[0160](複合樹脂發泡成形體之製作)

與實施例1同樣地，製得發泡成形體。

使用製得之複合樹脂發泡成形體，測量發泡倍數、膜厚度、黑色度。

由以上獲得之結果，與原料及製造條件一起顯示在表2中。

[0161](比較例5)

(核樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，製得球狀之含碳黑聚丙烯系樹脂粒子。

(含碳黑複合樹脂粒子之製作)

(懸浮液之調製)

接著，將910g之獲得之含碳黑聚丙烯系樹脂粒子放入具攪拌機之容量5公升的高壓釜(日東高壓(股)公司製)，進一步加入2,000g之作爲水性介質的純水、20g之作爲分散劑的焦磷酸鎂、0.5g之作爲界面活性劑之十二烷基磺酸鈉。攪拌獲得之混合物而使其懸浮於水性介質中，接著在25℃下保持10分鐘，然後升溫至70℃而作成懸浮液。

[0162](第1聚合)

接著，在獲得之懸浮液中，將使0.8g之作爲預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而得之382g的苯乙烯單體滴下30分。接著，將該反應液升溫至140℃，且在同溫度

下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0163](第2聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70℃，再將2.7g之作為界面活性劑之十二烷基磺酸鈉加入反應液中。然後，將使0.5g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之354g的苯乙烯單體滴下30分。接著，將反應液升溫至140℃，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0164](第3聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70℃，再將使0.5g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之354g的苯乙烯單體滴下至反應液中30分。接著，將反應液升溫至140℃，且在同溫度下保持3.5小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合，製得含碳黑複合樹脂粒子。

[0165](阻燃化)

與實施例1同樣地，製得阻燃化處理後之含碳黑複合樹脂粒子。

(發泡性複合樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，製得發泡性複合樹脂粒子。

[0166](複合樹脂預發泡粒子之製作)

接著，將1,000g之製得之發泡性含碳黑複合樹脂粒子，投入罐容量40公升之預發泡機(笠原工業(股)公司製，型式：

PSX40)中，再將計示壓力0.06MPa之水蒸氣導入罐內而加熱，使其預發泡至體發泡倍數74倍，而製得複合樹脂預發泡粒子。

[0167](複合樹脂發泡成形體之製作)

與實施例1同樣地，製得發泡成形體。

使用製得之複合樹脂發泡成形體，測量發泡倍數、膜厚度、黑色度。

由以上獲得之結果，與原料及製造條件一起顯示在表2中。

[0168](比較例6)

(核樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，製得球狀之含碳黑聚丙烯系樹脂粒子。

(含碳黑複合樹脂粒子之製作)

(懸浮液之調製)

接著，將1053g之獲得之含碳黑聚丙烯系樹脂粒子放入具攪拌機之容量5公升的高壓釜(日東高壓(股)公司製)，進一步加入2,000g之作爲水性介質的純水、20g之作爲分散劑的焦磷酸鎂、0.5g之作爲界面活性劑之十二烷基磺酸鈉。攪拌獲得之混合物而使其懸浮於水性介質中，接著在25℃下保持10分鐘，然後升溫至70℃而作成懸浮液。

[0169](第1聚合)

接著，在獲得之懸浮液中，將使0.9g之作爲預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而得之442g的苯乙烯單

體滴下30分。接著，將該反應液升溫至140°C，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0170](第2聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70°C，再將2.7g之作為界面活性劑之十二烷基磺酸鈉加入反應液中。然後，將使0.5g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之253g的苯乙烯單體滴下30分。接著，將反應液升溫至140°C，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合。

[0171](第3聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至70°C，再將使0.5g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之253g的苯乙烯單體滴下至反應液中30分。接著，將反應液升溫至140°C，且在同溫度下保持3.5小時，使苯乙烯單體在含碳黑聚丙烯系樹脂粒子中聚合，製得含碳黑複合樹脂粒子。

[0172](阻燃化)

與實施例1同樣地，製得阻燃化處理後之含碳黑複合樹脂粒子。

(發泡性複合樹脂粒子之製作)

與實施例1同樣地，製得發泡性複合樹脂粒子。

[0173](複合樹脂預發泡粒子之製作)

接著，將1,000g之製得之發泡性含碳黑複合樹脂粒子，

投入罐容量40公升之預發泡機(笠原工業(股)公司製,型式:PSX40)中,再將計示壓力0.02MPa之水蒸氣導入罐內而加熱,使其預發泡至體發泡倍數5倍,而製得複合樹脂預發泡粒子。

[0174](複合樹脂發泡成形體之製作)

雖然與實施例1同樣地,可製成發泡成形體,但是複合樹脂粒子彼此不易熔合,無法製得表面良好之發泡成形體。

[0175](比較例7)

(核樹脂粒子之製作)

與實施例8同樣地,製得球狀之直鏈狀低密度聚乙烯系樹脂粒子。

[0176](含碳黑複合樹脂粒子之製作)

(懸浮液之調製)

接著,將600g之獲得之含碳黑直鏈狀低密度聚乙烯系樹脂粒子放入具攪拌機之容量5公升的高壓釜(日東高壓(股)公司製),進一步加入2,000g之作為水性介質的純水、20g之作為分散劑的焦磷酸鎂、0.3g之作為界面活性劑之十二烷苯磺酸鈉。攪拌獲得之混合物而使其懸浮於水性介質中,接著在25℃下保持10分鐘,然後升溫至70℃而作成懸浮液。

[0177](第1聚合)

接著,在獲得之懸浮液中,將使0.6g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而得之282g的苯乙烯單

體滴下30分。接著，將該反應液升溫至135℃，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑直鏈狀低密度聚乙烯系樹脂粒子中聚合。

[0178](第2聚合)

接著，將反應液降溫(冷卻)至125℃，再將2.9g之作為界面活性劑之十二烷基磺酸鈉加入反應液中。然後，將使5.0g之作為預聚合起始劑之二異丙苯基過氧化物溶解調製而成之1118g的苯乙烯單體滴下300分。接著，將反應液升溫至140℃，且在同溫度下保持2小時，使苯乙烯單體在含碳黑直鏈狀低密度聚乙烯系樹脂粒子中聚合。

[0179](阻燃化)

接著，將反應液降溫(冷卻)至60℃，投入60g之作為阻燃劑之三(2,3-二溴丙基)異氰酸酯(日本化成(股)公司製)，及30g之作為阻燃助劑之2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷(Kayaku Akzo(股)公司製)。投入後，將反應液升溫至140℃，接著在同溫度、攪拌下保持4小時，將含碳黑複合樹脂粒子阻燃化處理。

接著，將反應液冷卻至25℃後，使用20%鹽酸水溶液進行酸洗淨，藉此去除分散劑，再由高壓釜取出2,000g之含碳黑複合樹脂粒子。

[0180](發泡性複合樹脂粒子之製作)

接著，將取出之2,000g之含碳黑複合樹脂粒子及2,000g之水，再投入具攪拌機之容量5公升的高壓釜中，進一步注入300g之作為發泡劑之丁烷(正丁烷：異丁烷=7：3)。注入

後，將該混合物升溫至70℃，在同溫度、攪拌下保持4小時。

然後，將混合物冷卻至25℃，由高壓釜取出含碳黑複合樹脂粒子，脫水乾燥後製得2,100g之發泡性含碳黑複合樹脂粒子。

[0181](複合樹脂預發泡粒子之製作)

接著，將1,000g之製得之發泡性含碳黑複合樹脂粒子，投入預發泡機(積水工機製作公司製，商品名「SKK-70」)中，再將計示壓力0.02MPa之水蒸氣導入罐內而加熱，使其預發泡至體發泡倍數32倍，而製得複合樹脂預發泡粒子。

[0182](複合樹脂發泡成形體之製作)

接著，將製得之預發泡粒子，在25℃下放置1日後，填充至具有縱400mm×橫300mm×厚30mm內尺寸之模穴的成型模之模穴內，再將0.07MPa之水蒸氣導入成型模內50秒鐘而加熱，然後，冷卻到發泡成形體之最高面壓低至0.001MPa為止，而製得發泡成形體。

由以上獲得之結果，與原料及製造條件一起顯示在表2中。

[0183] [表1]

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8
組成	PO(質量份)	100	100	100	100	100	100	100	100
	PO樹脂 熔點(°C)	-	140	140	140	140	140	140	124
	PS(質量份) ⁽¹⁾	100~400	163	400	163	163	163	163	233
	C(質量%) ⁽²⁾	0.5~5.0	1.9	3	1.9	1.9	1.9	1.9	0.9
	阻燃劑(質量份) ⁽²⁾	1.5~6.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	阻燃助劑(質量份) ⁽²⁾	0.1~2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
製造	多段聚合次數(次)	4	5	4	3	4	4	5	4
	體密度(g/cm ³)	0.015~0.25	0.024	0.026	0.053	0.059	0.09	0.17	0.048
粒子	表面PS量(%)	5~40	11.7	30.5	24.7	5.7	6.0	5.9	18.3
	平均氣泡徑(μm)	100~600	263	294	539	134	165	155	223
	最表層膜厚度(μm)	30~80	33.7	40.3	32.4	57.5	66.4	78.3	51.7
	熔合膜厚度(μm)	100~200	125.1	148.0	105.3	161.3	174.3	193.2	132.9
	色差 明度L*	-	26.6	25.2	27.9	27.7	23.2	23.0	21.1
物性	色座標a*	-	0.35	0.34	0.31	0.29	0.23	0.21	0.41
	色座標b*	-	1.11	1.63	0.88	1.30	0.92	0.88	0.67
	黑度ΔE'	<30	28.06	27.28	28.99	28.89	24.79	24.10	22.09
	標準偏差σ	<1.0	0.80	0.74	0.93	0.53	0.64	0.32	0.23
	判定	-	○	○	○	○	○	○	○
	阻燃性 判定	-	○	○	○	○	○	○	○

PO：聚烯烴系樹脂、PS：聚苯乙烯系樹脂、C：碳黑

(1)相對於100質量份之聚烯烴系樹脂

(2)相對於100質量份之含碳黑複合樹脂預發泡粒子

[0184][表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	
組成	PO(質量份)	100	100	100	100	100	100	100	
	PO樹脂 熔點(°C)	-	140	140	140	140	140	124	
	PS(質量份) ⁽¹⁾	100~400	456	456	110	120	90	233	
	C(質量%) ⁽²⁾	0.5~5.0	0.9	0.9	2.4	2.3	2.6	0.9	
	阻燃劑(質量份) ⁽²⁾	1.5~6.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	阻燃助劑(質量份) ⁽²⁾	0.1~2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	多段聚合次數(次)	-	2	4	4	2	3	2	
	體密度(g/cm ³)	0.015~0.25	0.024	0.038	0.024	0.023	0.014	0.2	
	表面PS量(%)	5~40	41.1	35.3	35.3	25.4	20.2	18.4	
	平均氣泡徑(μm)	100~600	300	93	457	82	632	58	
物性	粒子	最表層膜厚度(μm)	30~80	20.6	12.0	15.4	13.2	84.2	16.2
		熔合膜厚度(μm)	100~200	82.9	83.2	66.0	73.4	68.9	-
	成形體	色差 明度L*	-	31.0	31.5	32.3	30.5	31.6	-
		色座標a*	-	0.44	0.45	0.30	0.44	0.55	-
		色座標b*	-	1.32	1.50	1.20	1.04	1.35	-
		黑度ΔE'	<30	32.76	33.45	33.80	31.98	33.50	-
		標準偏差σ	<1.0	1.40	2.30	3.12	1.20	2.34	-
		判定	-	×	×	×	×	×	×
		阻燃性 判定	-	○	○	○	○	×	○

PO：聚烯烴系樹脂、PS：聚苯乙烯系樹脂、C：碳黑

(1)相對於100質量份之聚烯烴系樹脂

(2)相對於100質量份之含碳黑複合樹脂預發泡粒子

[0185]由表1及2之結果可知，本發明之實施例1至8之預發泡粒子在最表層膜厚度為30至80μm之範圍內發泡成形

體之黑色度高，比較例1至5及7之預發泡粒子的最表層膜厚度薄且發泡成形體之黑色度低。即，最表層膜厚度為30至80 μm 之預發泡粒子，即使是少量碳黑含量，亦考慮碳黑分布在預發泡粒子表面，而黑色度變高。

【符號說明】

(無)

發明摘要

C08J 9/18 (2006.01)

※申請案號：103132425

C08F 2/44 (2006.01)

※申請日：103.9.19

※IPC 分類：

C08L 51/06 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

含碳黑複合樹脂預發泡粒子與其製造方法及發泡成形體

【中文】

一種含碳黑複合樹脂預發泡粒子，係相對於100質量份之含碳黑聚烯烴系樹脂，含有100至400質量份之聚苯乙烯系樹脂，且前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子具有0.5至5.0質量%之碳黑含量及0.015至0.25g/cm³之體密度，又，前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子在交付至以下試驗時，具有30至80μm之最表層：(a)將前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子切片成1mm，使氣泡之斷面出現在切片後之兩面上而獲得切片品；(b)將已獲得之切片品浸漬在25°C之甲苯中24小時而使前述聚苯乙烯系樹脂成分萃取出；(c)接著，藉顯微鏡放大攝影該切片品之斷面；(d)觀察獲得之顯微鏡影像。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）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)

申請專利範圍

1. 一種含碳黑複合樹脂預發泡粒子，係相對於100質量份之含碳黑聚烯烴系樹脂，含有100至400質量份之聚苯乙烯系樹脂，

前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子具有0.5至5.0質量%之碳黑含量及0.015至0.25g/cm³之體密度，

前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子在交付至以下試驗時，具有30至80μm之最表層：

(a)將前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子切片成1mm，使氣泡之斷面出現在切片後之兩面上而獲得切片品；

(b)將已獲得之切片品浸漬在25°C之甲苯中24小時而使前述聚苯乙烯系樹脂成分萃取出；

(c)接著，藉顯微鏡放大攝影該切片品之斷面；

(d)觀察所獲得之顯微鏡影像。

2. 如請求項1之含碳黑複合樹脂預發泡粒子，其中前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子具有5至50質量%之表面聚苯乙烯系樹脂量。
3. 如請求項1之含碳黑複合樹脂預發泡粒子，其中前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子具有100至600μm之平均氣泡徑。
4. 如請求項1之含碳黑複合樹脂預發泡粒子，其中相對於含碳黑複合樹脂預發泡粒子100質量份，前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子更含有1.5至6.0質量份之三(2,3-二溴

丙基)異氰酸酯或雙[3,5-二溴-4-(2,3-二溴丙氧基)苯基] 磺作為阻燃劑，及0.1至2.0質量份之2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷作為阻燃助劑。

5. 如請求項1之含碳黑複合樹脂預發泡粒子，其中前述含碳黑複合樹脂預發泡粒子具有0.5至2.5質量%之碳黑含量及0.015至0.035g/cm³之體密度，並且在前述試驗中，具有30至45μm之最表層。
6. 一種發泡成形體，係使如請求項1之含碳黑複合樹脂預發泡粒子模內發泡成形而製得者。
7. 如請求項6之發泡成形體，其中前述發泡成形體於依據 JIS Z8729-2004 「色之表示方法-L*a*b*表色系」所測量之色差中，滿足以下式所示之關係式：

$$\Delta E' = L^* + |a^*| + |b^*| < 30$$

(式中， $\Delta E'$ 表示黑色度， L^* 表示明度， a^* 及 b^* 表示色座標，)且前述 $\Delta E'$ 之標準偏差 σ 滿足 $\sigma < 1.0$ 之關係。

8. 如請求項6之發泡成形體，其中前述發泡成形體在交付至以下試驗時，在最表層之含碳黑複合樹脂預發泡粒子彼此熔合之界面上，具有膜厚度100至200μm之的層：

(a')將前述發泡成形體之表面切片成1mm而獲得切片品；

(b')將已獲得之切片品浸漬在25℃之甲苯中24小時而使前述聚苯乙烯系樹脂成分萃取出；

(c')接著，藉顯微鏡放大攝影該切片品之斷面；

(d')觀察所獲得之顯微鏡影像。

9. 如請求項8之發泡成形體，其中前述發泡成形體係在前述試驗中，於最表層之含碳黑複合樹脂預發泡粒子彼此熔合之界面上，具有膜厚度105至165 μm 之層。
10. 一種含碳黑複合樹脂預發泡粒子之製造方法，係製造如請求項1之含碳黑複合樹脂預發泡粒子，其包含以下步驟：
- (A)使含碳黑聚烯烴系樹脂粒子分散在含有分散劑之水性介質中而獲得懸浮液；
- (B)接著，在獲得之懸浮液中加入苯乙烯系單體及聚合起始劑，加熱至前述苯乙烯系單體實質上未聚合之溫度，使前述苯乙烯系單體浸滲到前述含碳黑聚烯烴系樹脂粒子而獲得反應液；及
- (C)接著，當前述含碳黑聚烯烴系樹脂粒子中之聚烯烴系樹脂熔點為 $T^{\circ}\text{C}$ 時，將已獲得之反應液加熱至 $(T-10)^{\circ}\text{C}$ 至 $(T+20)^{\circ}\text{C}$ 之溫度以使前述苯乙烯系單體聚合；
- 重覆進行前述步驟3次以上，以獲得含碳黑複合樹脂粒子；
- (D)接著，使發泡劑浸滲到所獲得之含碳黑複合樹脂粒子中而獲得發泡性含碳黑複合樹脂粒子；及
- (E)接著，在密閉容器內，藉由導入之計示壓力0.004至0.09MPa的水蒸氣將所獲得之發泡性含碳黑複合樹脂粒子加熱使其預發泡，而製得含碳黑複合樹脂預發泡粒子。

