[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08J 9/18 (2006.01)
C08J 9/232 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480023967.6

[45] 授权公告日 2009 年 5 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 100487029C

[22] 申请日 2004.7.23
[21] 申请号 200480023967.6
[30] 优先权
[32] 2003. 8.29 [33] JP [31] 307870/2003
[86] 国际申请 PCT/JP2004/010490 2004.7.23
[87] 国际公布 WO2005/021624 日 2005.3.10
[85] 进入国家阶段日期 2006.2.21
[73] 专利权人 积水化成品工业株式会社
地址 日本大阪府
[72] 发明人 稻田修邦 松村英保 筒井恭孝 森冈郁雄
[56] 参考文献
US2002/0072547 A1 2002.6.13
CN1242394 A 2000.1.26
US5496864 A 1996.3.5
CN1112582 A 1995.11.29
审查员 张海成
[74] 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司
代理人 周建秋 王凤桐

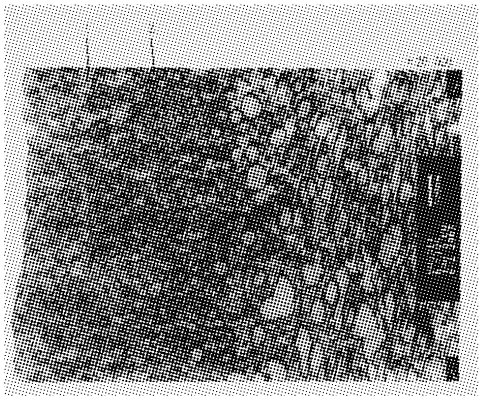
权利要求书 3 页 说明书 37 页 附图 6 页

[54] 发明名称

聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子及其制备方法和发泡成形体

[57] 摘要

一种烯烃改性聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子，该粒子含有聚烯烃系树脂改性聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子，其中，相对于 100 重量份聚烯烃系树脂，形成聚苯乙烯系树脂的苯乙烯系单体的用量为 100－1000 重量份，各粒子的容积密度为 0.012－0.20克/立方厘米，利用ATR法红外光谱测出的各粒子表面的红外吸收光谱而获得的在 698 厘米$^{-1}$及 2850 厘米$^{-1}$下的吸光度比（D_{698}/D_{2850}）的范围是 0.1－2.5。



1、一种聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子，其中，相对于 100 重量份聚烯烃系树脂，在粒子中形成聚苯乙烯系树脂的苯乙烯系单体的用量为 100-1000 重量份，各粒子的容积密度为 0.012-0.20 克/立方厘米，利用 ATR 法红外光谱测出的粒子表面的红外吸收光谱而获得的在 698 厘米$^{-1}$及 2850 厘米$^{-1}$下的吸光度比 D_{698}/D_{2850} 的范围为 0.1-2.5。

2、根据权利要求 1 所述的聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子，其中，所述吸光度比的范围为 0.4-2.0。

3、根据权利要求 1 所述的聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子，其中，所述容积密度的范围为 0.014-0.15 克/立方厘米。

4、根据权利要求 1 所述的聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子，其中，预发泡粒子的表面比中心部分含有更多聚烯烃系树脂。

5、根据权利要求 1 所述的聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子，其中，由 GPC 测定的聚苯乙烯树脂的 z 均分子量的范围为 35 万-110 万。

6、根据权利要求 1 所述的聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子，其中，聚烯烃系树脂为支链状低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯或乙烯-醋酸乙烯共聚物，聚苯乙烯系树脂为聚苯乙烯树脂。

7、一种权利要求 1 所述的聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂预发泡粒子的制备方法，该方法包括以下步骤：

（a）在分散有聚烯烃系树脂粒子的水性介质中，在聚合引发剂的存在下，使相对于 100 重量份所使用的聚烯烃系树脂粒子为 100-1000 重量份的苯乙烯系单体在含浸于聚烯烃系树脂粒子中的同时进行聚合，以获得聚烯烃改性聚苯乙烯系树脂粒子；

（b）使该树脂粒子含浸发泡剂；并且

（c）使含浸发泡剂的树脂粒子预发泡，以获得烯烃改性聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子；

其中，在步骤（a）中，以搅拌所需功率 0.06-0.8 千瓦/立方米搅拌水性介质，苯乙烯系单体的含浸与聚合是在聚烯烃系树脂粒子中苯乙烯系单体的含量为 35 重量%或更低的条件下进行的。

8、根据权利要求 7 所述的聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子的制备方法，其中，在述步骤（a）中，以上述聚烯烃系树脂粒子以及苯乙烯系单体使用总量的 0.02-2.0 重量%添加聚合引发剂，直到上述苯乙烯系单体使用量达到苯乙烯系单体使用总量的 90 重量%。

9、根据权利要求 7 所述的聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子的制备方法，其中，上述苯乙烯系单体的聚合，是在比聚烯烃系树脂粒子的熔点低30℃至比聚烯烃系树脂粒子的熔点高10℃的温度范围下进行。

10、根据权利要求 7 所述的聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子的制备方法，其中，上述聚烯烃系树脂粒子为支链状低密度聚乙烯粒子、线性低密度聚乙烯粒子或乙烯-醋酸乙烯共聚物粒子，苯乙烯系单体为苯乙烯单体。

11、根据权利要求 7 所述的聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子的制备方法，其中，上述搅拌所需功率的范围为 0.08-0.7 千瓦/立方米。

12、根据权利要求 7 所述的聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子的制备方法，其中，上述苯乙烯系单体的含浸以及聚合，是在聚烯烃系树脂粒子中苯乙烯系单体的含量范围为 0-30 重量%的条件下进行的。

13、根据权利要求 7 所述的聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子的制备方法，其中，上述步骤（b）是在桨式搅拌器的搅拌下进行的。

14、根据权利要求 7 所述的聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子的制备方法，其中，相对于 100 重量份聚烯烃系树脂粒子，所述苯乙烯系单体的使用总量的范围为 130-700 重量份。

15、根据权利要求 7 所述的聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子的制备方法，其中，所述苯乙烯系单体含有交联剂。

16、一种发泡成形体，其中，该发泡成形体是由填充于模型内的权利要求 1 所述的烯烃改性聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子发泡成形得到的。

17、根据权利要求 16 所述的发泡成形体，其中，该发泡成形体用作车辆减震材料。

聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子及其制备方法和发泡成形体

技术领域

本发明是关于一种聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子及其制备方法和发泡成形体。由本发明的聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯预发泡粒子可获得具有优异刚性、耐化学药品性及耐冲击性的发泡成形体。

背景技术

以往，将聚苯乙烯系树脂预发泡粒子填充至模型内，使之加热发泡获得的聚苯乙烯系树脂发泡成形体，具有优异的刚性、绝热性、轻量性、耐水性及发泡成形性是已知的。因此，该发泡成形体可广泛地作为缓冲材料及建材用绝热材料使用。但是，该发泡成形体具有耐化学药品性及耐冲击性差等问题。

另一方面，由聚烯烃系树脂例如聚乙烯系树脂或聚丙烯系树脂所构成的发泡成形体，具有优异的耐化学药品性及耐冲击性是周知的。因此，将该发泡成形体使用于汽车相关部件。但是，由于聚烯烃系树脂的发泡气体维持性差，必须精密地控制发泡成形条件，因此存在制备成本高的问题。另外，相较于聚苯乙烯系树脂发泡成形体，也存在刚性差等问题。

为了解决上述聚苯乙烯系树脂与聚烯烃系树脂的问题，有人提出将刚性及发泡成形性良好的聚苯乙烯系树脂与耐化学药品性及耐冲击性良好的聚烯烃系树脂结合的发泡成形体。

该结合发泡成形体的性质受聚苯乙烯系树脂与聚烯烃系树脂比例的影响很大。即，聚烯烃系树脂的比例愈高，发泡成形体的耐化学药品性及耐冲击性升高，但刚性及发泡成形性会降低。

尤其是在将发泡成形体作为汽车相关部件使用时，由于有可能与汽油、

煤油、刹车油、氯乙烯增塑剂等化学药品接触，并且有可能受到强大冲击，故需要高耐化学药品性及耐冲击性。满足此要求的已知方法，是将发泡成形体中的聚烯烃系树脂成分设定为 50 重量%或更高，以提高发泡成形体的耐化学药品性及耐冲击性。但由于在此方法中聚苯乙烯系树脂成分的量相对地减少，使发泡成形体的刚性及发泡成形性大大地降低。结果导致该发泡成形体无法广泛地使用于汽车相关部件。

因此，为了互相弥补聚苯乙烯系树脂与聚烯烃系树脂的缺点，使其具有上述两者的特性，特开昭 54(1979)-119563 号公报报道了一种表面层由发泡聚烯烃系树脂构成、芯部由发泡聚苯乙烯系树脂构成的可二次发泡的发泡树脂粒子。

据记载，由于可使发泡剂维持在芯部的发泡聚苯乙烯系树脂中，故该发泡树脂粒子的成形性优异。此外，由该发泡树脂粒子所获得的发泡成形体的刚性、柔软性及低温特性优异。

然而，本发明人根据上述公报进行试验后发现，使发泡剂浸入聚烯烃系树脂包覆聚苯乙烯系树脂粒子的树脂粒子中进行预发泡时，仅仅是内部的聚苯乙烯系树脂会显著发泡，而聚烯烃系树脂则只稍微发泡或根本不发泡。结果导致聚烯烃系树脂层与聚苯乙烯系树脂层剥离，因而无法获得所需的发泡成形体。

除了上述方法以外，还有一种获得发泡树脂粒子的方法，该方法包括在水性介质中，使聚乙烯系树脂粒子含浸苯乙烯系单体并聚合，即可获得聚烯烃系树脂改性聚苯乙烯系树脂的发泡树脂粒子（例如，特开昭 59(1984)-3487 号公报）。

然而，即使是上述的方法也无法获得同时具有高耐化学药品性、耐冲击性、刚性与发泡成形性的发泡成形体的聚苯乙烯系树脂预发泡粒子。

发明内容

因此，本发明提供一种聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子，其中，相对于 100 重量份聚烯烃系树脂，在粒子中形成聚苯乙烯系树脂的苯乙烯系单体的用量为 100-1000 重量份，且各粒子的体积密度为 0.012-0.20 克/立方厘米，利用衰减全反射法红外光谱（ATR (Attenuated Total Reflection) method infrared spectroscopy）测出的粒子表面的红外吸收光谱中，在 698 厘米$^{-1}$及 2850 厘米$^{-1}$下的吸光度比（D_{698}/D_{2850}）的范围为 0.1-2.5。

此外，本发明提供一种聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂预发泡粒子的制备方法，该方法包括下列步骤：（a）在分散有聚烯烃系树脂粒子的水性介质中，在聚合引发剂的存在下，使苯乙烯系单体（相对于 100 重量份所使用的聚烯烃系树脂粒子，为 100-1000 重量份）在含浸于聚烯烃系树脂粒子的同时进行聚合，以获得聚烯烃改性聚苯乙烯系树脂粒子；（b）使该树脂粒子含浸发泡剂；并且（c）使含浸发泡剂的树脂粒子预发泡，以获得烯烃改性聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子，其中，在步骤（a）中，以 0.06-0.8 千瓦/立方米的搅拌功率搅拌水性介质，苯乙烯系单体的含浸与聚合在聚烯烃系树脂粒子中的苯乙烯系单体含量为 35 重量%或更低的条件下进行。

附图说明

图 1 是利用 SEM 拍摄的实施例 1 得到的烯烃改性聚苯乙烯系树脂预发泡粒子表面的电子显微照片；

图 2 是利用 TEM 拍摄的实施例 1 得到的烯烃改性聚苯乙烯系树脂预发泡粒子表面附近部分的截面的电子显微照片；

图 3 是利用 TEM 拍摄的实施例 1 得到的烯烃改性聚苯乙烯系树脂预发泡粒子表面附近部截面的电子显微照片；

图 4 是利用 TEM 拍摄的实施例 1 得到的烯烃改性聚苯乙烯系树脂预发泡粒子中心部分的截面的电子显微照片；

图 5 是利用 SEM 拍摄的在聚苯乙烯系树脂萃取处理完成后的烯烃改性聚苯乙烯系树脂预发泡粒子（实施例 1）表面的电子显微照片；

图 6 是利用 SEM 拍摄的在聚苯乙烯系树脂萃取处理完成后的烯烃改性聚苯乙烯系树脂预发泡粒子（比较例 3）表面的电子显微照片；

图 7 为实施例 1 所使用的聚合容器的横截面示意图；

图 8 为实施例 10 所使用的聚合容器的横截面示意图；

图 9 是显示聚苯乙烯系树脂量与吸光度比的关系的校正曲线。

具体实施方式

首先，术语“烯烃改性聚苯乙烯系树脂”是指以聚烯烃系树脂改性的聚苯乙烯系树脂。以下将烯烃改性聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子简称为预发泡粒子。

对聚烯烃系树脂并无特别限定，可使用以已知聚合方法获得的树脂。此外，聚烯烃系树脂优选使用结构中不含苯环的树脂。此外，聚烯烃系树脂也可进行交联。所述聚烯烃树脂的例子包括聚乙烯系树脂如支链低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物以及这些聚合物的交联聚合物，和聚丙烯系树脂如丙烯均聚物、乙烯-丙烯无规共聚物、丙烯-1-丁烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯无规共聚物等。其中优选支链低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物。该低密度聚乙烯的密度优选为 0.91-0.94 克/立方厘米，更优选为 0.91-0.93 克/立方厘米。

聚苯乙烯系树脂的例子包括来自于苯乙烯、α-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯等苯乙烯系单体的树脂。此外，聚苯乙烯系树脂也可为

苯乙烯系单体与可与苯乙烯系单体共聚的其它单体的共聚物。其它单体的例子包括多官能团单体如二乙烯基苯、结构中不含苯环的（甲基）丙烯酸烷基酯如（甲基）丙烯酸丁脂等。所述其它单体可以以相对于聚苯乙烯系树脂基本上不超过 5 重量%的范围使用。

由 GPC 测定的聚苯乙烯系树脂的 z 均分子量优选为 35 万-110 万，更优选为 45 万-95 万。若 z 均分子量低于 35 万，则会使预发泡粒子发泡成形所获得的发泡成形体强度在某些情形下会降低，故不优选。另一方面，若 z 均分子量高于 110 万，则在某些情形下会导致预发泡粒子的二次发泡性降低、预发泡粒子间的熔性降低、发泡成形体的强度降低的不理想结果。

聚苯乙烯系树脂是由相对于 100 重量份聚烯烃系树脂，为 100-1000 重量份的苯乙烯系单体所形成。苯乙烯系单体的混合量优选为 120-800 重量份，更优选为 130-700 重量份。

若混合量超过 1000 重量份，则预发泡粒子进行二次发泡所获得的发泡成形体的耐化学药品性及耐冲击性会降低，故不优选。另一方面，若混合量低于 100 重量份，则预发泡粒子进行二次发泡所获得的发泡成形体的刚性会降低，故不理想。

上述预发泡粒子的容积密度为 0.012-0.20 克/立方厘米，优选为 0.014-0.15 克/立方厘米。

若容积密度小于 0.012 克/立方厘米，则发泡粒子的闭孔率会降低，由预发泡粒子发泡所获得的发泡成形体的强度会降低，故不优选。另一方面，若容积密度大于 0.20 克/立方厘米，则由预发泡粒子发泡所获得的发泡成形体的重量会增加，故不优选。容积密度的测定方法将在实施例中给予说明。

此外，从利用 ATR 法红外光谱测定该预发泡粒子表面而获得的红外吸收光谱得知，本发明的预发泡粒子在 698 厘米$^{-1}$ 及 2850 厘米$^{-1}$ 下的吸光度比（D_{698}/D_{2850}）的范围为 0.1-2.5。优选的吸光度比为 0.2-2.0，更优选为 0.4-2.0。

粒子表面包括从表面到数微米深度的区域。

若吸光度比高于 2.5，则在预发泡粒子表面的聚烯烃系树脂的比例会降低。结果导致由预发泡粒子发泡成形所获得的发泡成形体的耐化学药品性及耐冲击性降低，故不优选。若吸光度低于 0.1，从预发泡粒子表面散失发泡剂的趋势变得显著，因而在模型内的成形过程中，粒子间的熔性会变差，反而使耐冲击性降低，且因收缩等造成的发泡成形体的外观成品状态变差，故不优选。此外，在制备预发泡粒子时，苯乙烯单体含浸到聚烯烃系树脂粒子中并聚合所需的时间会变长而使制备效率降低。

在此，本发明中所谓 ATR 法红外光谱，是指由利用衰减全反射的一次反射型 ATR 法测定红外吸收光谱的分析方法。该分析方法是使具有高反射率的 ATR 棱镜附着于试样，使红外线透过上述 ATR 棱镜照射至上述试样，并对上述由 ATR 棱镜发出的光进行光谱分析的方法。

ATR 法红外光谱因仅使试样与 ATR 棱镜附着即可测定光谱的简便性以及可对深至数微米的表面进行分析等原因，而被广泛地应用于包括有机物如高分子材料在内的各种物质的表面分析上。

从红外吸收光谱所获得的在 698 厘米$^{-1}$ 下的吸光度 D_{698} 是指 698 厘米$^{-1}$ 附近出现的峰的高度，该峰主要源于聚苯乙烯系树脂所包含的苯环的面外变形振动。

此外，从红外吸收光谱所获得的 2850 厘米$^{-1}$ 的吸光度 D_{2850} 是指 2850 厘米$^{-1}$ 附近出现的峰的高度，该峰主要源于聚烯烃系树脂与聚苯乙烯系树脂两者所包含的亚甲基的 C-H 伸缩振动。

可从吸光度比得出聚苯乙烯系树脂与聚烯烃系树脂的组合比例，即，可依后述要领制备聚苯乙烯系树脂与聚烯烃系树脂以预定的组合比例均匀混合的多种标准试样。利用 ATR 法红外光谱，对上述各标准试样进行粒子表面分析，以获得红外吸收光谱。再分别从已经测出的红外吸收光谱算出吸光

度比。

接着，以组合比例（标准试样中聚苯乙烯系树脂的重量比）为横轴，并以吸光度比为纵轴来描绘校正曲线。根据该校正曲线，可从本发明的预发泡粒子的吸光度比，得出聚苯乙烯系树脂与聚烯烃系树脂大略的组合比例。

例如，当聚烯烃系树脂为乙烯-醋酸乙烯共聚物（日本ポリケム社生产，商品名为 LV-121），聚苯乙烯系树脂为聚苯乙烯（积水化成品工业株式会社生产，商品名为 MS142）时，利用如图 9 所示的校正曲线，可得知大略的组合比例。例如，吸光度比为 1.0 时，可算出聚烯烃系树脂为约 76-82 重量%，聚苯乙烯系树脂为约 24-18 重量%；当吸光度比为 2.5 时，可算出聚烯烃系树脂为约 51-57 重量%，聚苯乙烯系树脂为约 49-43 重量%。校正曲线的制作条件依据以下方法。

上述标准试样可依下述方法获得：首先，以下述比例为组合比例（聚苯乙烯系树脂/聚烯烃系树脂），准确称取总计 2 克的聚苯乙烯系树脂及聚烯烃系树脂。再以小型注射成形机，在下述条件下加热混炼上述混合物，并成形为直径 25 毫米、高度 2 毫米的圆柱状，以获得标准试样。例如，小型注射成形机可以是 CSI 社以商品名 CS-183 销售的机器。

注射成形条件：加热温度 200-250℃、混炼时间 10 分钟；

组合比例（聚苯乙烯系树脂/聚烯烃系树脂；重量比）：0.5/9.5、1/9、2/8、3/7、4/6、5/5、6/4、7/3、9/1；

测定上述比例标准试样的吸光度比，并将聚苯乙烯量与吸光度比之间的关系作图，即可获得图 9 的校正曲线。

本发明的预发泡粒子具有 0.1-2.5 的吸光度比。因此，聚烯烃系树脂及聚苯乙烯系树脂种类虽不同，但在预发泡粒子表面附近的聚烯烃系树脂比例约 50 重量%或更高。预发泡粒子整体中，聚烯烃系树脂的混合量少于聚苯乙烯系树脂的混合量，因此在预发泡粒子表面呈现聚烯烃系树脂比聚苯乙烯

系树脂更丰富的状态。相对于预发泡粒子整体中聚烯烃系树脂与聚苯乙烯系树脂的总量，聚烯烃系树脂的重量百分含量为 9-50 重量%。此外，由于吸光度比在 0.1 或以上，因此在预发泡粒子表面会有聚苯乙烯系树脂，聚烯烃系树脂无法到达 100 重量%。

如上述，预发泡粒子在整体方面聚苯乙烯系树脂混合量大，而在表面上，聚烯烃系树脂混合量大，具有用已周知的方法无法获得的特殊结构。

只要不会对其后的二次发泡造成影响，对预发泡粒子的形状并无特别限定。例如可以是球状、椭圆球状（蛋状）、圆柱状、角柱状等。其中优选的是可轻易填充至模型内的球状、椭圆球状。

各预发泡粒子的平均重量优选为 0.5-5.0 毫克，更优选为 0.5-3.0 毫克。若上述平均重量少于 0.5 毫克，不易高发泡化，故不优选。另一方面，若上述平均重量大于 5.0 毫克，预发泡粒子会过大，填充于模型内的填充性降低，所得发泡成形体的外观在某些情况下会变差，故不优选。各预发泡粒子的重量是指任意选择的 200 个预发泡粒子的平均重量。

上述预发泡粒子也可含有添加剂。添加剂例如可以是滑石、硅酸钙、乙撑双硬脂酸酰胺、甲基丙烯酸酯共聚物等泡核剂；合成或天然产出的二氧化硅等填充剂；六溴化环十二烷、异氰脲酸三烯丙酯六溴化物等阻燃剂；二异丁基己二酸酯、液体石蜡、甘油双乙酰基单月桂酸酯、椰子油等增塑剂；炭黑、石墨等着色剂；紫外线吸收剂及抗氧化剂等。

接着，说明本发明的预发泡粒子的制备方法。

首先，在分散有聚烯烃系树脂粒子的水性介质中，使苯乙烯系单体（相对于 100 重量份所使用的聚烯烃系树脂粒子，为 100-1000 重量份）含浸于聚烯烃系树脂粒子中，同时在聚合引发剂存在下进行聚合，以获得烯烃改性聚苯乙烯系树脂粒子的步骤（以下也称作改性树脂粒子）（步骤（a））。

为了使苯乙烯系单体含浸于聚烯烃系树脂粒子中，可在水性介质中连续

或断续地添加上述苯乙烯系单体。优选将苯乙烯系单体逐步添加至水性介质中。

水性介质例如可以是水、水与水溶性溶剂（例如乙醇）的混合介质。

此外，为了在成形时使所制备的预发泡粒子容易填充至模型内，各聚烯烃系树脂粒子的平均重量优选为 0.10-1.5 毫克。聚烯烃系树脂粒子的平均重量，是指任意选择的 100 个聚烯烃系树脂粒子的平均重量。聚烯烃系树脂粒子的形态并无特别限定，例如可以是球状、椭圆球状（蛋状）、圆柱状、角柱状等。

若苯乙烯单体混合量大于 1000 重量份，得到的是单独含有聚苯乙烯系树脂而不是含浸于聚烯烃系树脂粒子中的粒子，故不优选。而且预发泡粒子进行二次发泡所获得的发泡成形体的耐化学药品性及耐冲击性会降低。另一方面，若苯乙烯系单体的混合量小于 100 重量份，含浸到聚烯烃系树脂粒子中以及聚合所需的时间会缩短，但所获得的聚烯烃改性聚苯乙烯系树脂粒子保留发泡剂的能力会降低，而无法高发泡化，故不优选。而且预发泡粒子进行二次发泡所获得的发泡成形体的刚性会降低。

优选情况下，在上述水性介质中添加分散剂。所述分散剂的例子包括有机分散剂如部分皂化的聚乙烯醇、聚丙烯酸酯、聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素和甲基纤维素等；无机分散剂如焦磷酸镁、焦磷酸钙、磷酸钙、碳酸钙、磷酸镁、碳酸镁和氧化镁等。其中优选无机分散剂。

当使用无机分散剂时，优选与表面活性剂结合使用。表面活性剂例如可以是十二烷基苯磺酸钠、α-烯烃磺酸钠等。

在此，苯乙烯系单体的含浸及聚合步骤可以独立进行，直至含浸首先完成后，但优选同时进行。

在同时进行时，优选调整苯乙烯系单体的添加速度，以使聚烯烃系树脂粒子中的苯乙烯系单体含量维持在 0-35 重量%，并调整聚合温度等，以进行

含浸及聚合。在连续进行添加、含浸及聚合步骤时，上述含量优选为 0.5-35 重量%，更优选为 0.5-30 重量%。

此外，在上述含量为计算值情况下，上述聚烯烃系树脂粒子，是指由聚烯烃系树脂、所含浸的苯乙烯系单体，以及含浸的且已完成聚合的聚苯乙烯系树脂组成的树脂粒子。

若苯乙烯系单体含量超过 35 重量%，则即使将搅拌所需功率（Pv）调整到后述范围内，在某些情况下也无法得到吸光度比在预定范围内的预发泡粒子，故不优选。

本发明中，在预定条件下搅拌含有聚烯烃系树脂粒子及苯乙烯系单体的水性介质。具体而言，调整的搅拌条件为使含有聚烯烃系树脂粒子、苯乙烯系单体及视其所需而含有的其它分散物及溶解物的 1 立方米水性介质搅拌起来所需功率（Pv）为 0.06-0.8 千瓦/立方米。搅拌所需功率优选为 0.08-0.7 千瓦/立方米。该搅拌所需功率对应于反应容器内所含物质因搅拌受到的每净单位体积的能量。

常规地，在水性介质中，使苯乙烯系单体含浸于聚烯烃系树脂粒子中并进行聚合时，并不注重于搅拌水性介质，聚合是在水性介质可充分搅拌的条件下进行。推测搅拌所需常规功率约为 1-2 千瓦/立方米左右。与此相对，本发明人意外地发现，本发明的制备方法由于在比常规功率低的搅拌所需功率下进行，随着苯乙烯系单体的聚合，聚烯烃系树脂定位于改性树脂粒子表面附近，因此可获得在上述表面附近富含聚烯烃系树脂的改性树脂粒子。

通过将搅拌所需功率调整至预定范围内，同时将聚烯烃系树脂粒子中的苯乙烯系单体含量调整到预定量，即可使苯乙烯系单体充分地含浸到聚烯烃系树脂粒子中心部分附近。结果可以获得在聚烯烃系树脂粒子中心部分附近大量存在苯乙烯系单体的状态，并且呈现出苯乙烯系单体量从聚烯烃系树脂粒子中心部分朝表面逐渐减少的状态。

此外，由于在聚烯烃系树脂粒子中生成的聚苯乙烯系树脂继续吸收苯乙烯单体并进行聚合，故聚烯烃系树脂粒子会随着聚苯乙烯系树脂的生成而直径增大，同时实现聚苯乙烯系树脂富含在接近中心部分位置的状态。

结果，以后述要领获得的预发泡粒子中心部分含有高比例的聚苯乙烯系树脂，且聚烯烃系树脂以层状分散在聚苯乙烯系树脂中。另一方面，表面附近部分的状态是：含有高比例的聚烯烃系树脂，聚苯乙烯系树脂的比例和大小朝粒子表面方向逐渐减少，少量聚苯乙烯系树脂分散在聚烯烃系树脂中。粒子表面几乎没有聚苯乙烯系树脂，而聚烯烃系树脂以更高比例存在。

若搅拌所需功率低于 0.06 千瓦/立方米，则水性介质中的苯乙烯系单体的分散会变得不充分，且不易使苯乙烯系单体充分地含浸于聚烯烃系树脂粒子中心部分。因此，在聚烯烃系树脂粒子表面附近部分，苯乙烯系单体已经聚合，且在所获得的改性树脂粒子表面附近部分，聚烯烃系树脂的组合比例会减少。结果造成由该改性树脂粒子发泡所获得的发泡成形体的耐化学药品性及耐冲击性降低。

相反地，若搅拌所需功率大于 0.8 千瓦/立方米，则在改性树脂粒子中的苯乙烯系单体与聚烯烃系树脂的混合会加快，不易获得在表面附近部分富含聚烯烃系树脂的改性树脂粒子。此外，含浸有苯乙烯系单体且已软化的聚烯烃系树脂粒子在某些情况下变形成扁平状。此时，不易获得具有充分二次发泡性的预发泡粒子。

在此，搅拌所需功率是指以下述要领测定的功率。

即，将含有聚烯烃系树脂粒子、苯乙烯系单体及视其所需而含有的其它分散物及溶解物的水性介质供给至聚合装置的聚合容器内，然后以预定转速旋转搅拌叶片搅拌水性介质。此时，测得使搅拌叶片旋转所需的旋转驱动负载为电流值 A_1（安培）。将该电流值 A_1 乘以有效电压（伏特），得到 P_1 值（瓦特）。

接着，在上述聚合容器内为空、聚合装置的搅拌叶片以与上述相同的转速旋转的状态下，测得使搅拌叶片旋转所需的旋转驱动负载为电流值 A_2（安培）。将该电流值 A_2 乘以有效电压（伏特），得到 P_2 值（瓦特），并利用下述式 2 算出搅拌所需功率。此外，V(立方米)为含有聚烯烃系树脂粒子、苯乙烯系单体及视其所需而含有的其它分散物及溶解物的水性介质的整体体积。

搅拌所需功率（Pv）=（P_1-P_2）/V　　式 2

聚合容器的形状及结构包括但并不限于常规的用于苯乙烯系单体聚合的聚合容器的各种形状和结构。

搅拌叶片只要能在预定范围内的搅拌所需功率下搅拌即可，并无特别限定。具体而言，搅拌叶片的例子包括桨式叶片如 V 型桨式叶片、倾斜式桨式叶片、扁平式桨式叶片、羽龙（furrydragon）式叶片、布鲁梅金（Pullmargine）式叶片，涡轮式叶片如涡轮式叶片、风扇涡轮式叶片，及螺旋桨式叶片如船用叶轮叶片。这些搅拌叶片中优选桨式叶片，更优选 V 型桨式叶片、倾斜式桨式叶片、平式桨式叶片、羽龙（furrydragon）式叶片、布鲁梅金（Pullmargine）式叶片。搅拌叶片可为单段叶片或多段叶片。

另外，对搅拌叶片的大小并无特别的限制，只要能在预定范围内的搅拌所需功率下搅拌即可。

此外，亦可在上述聚合容器内装设挡板。

聚合引发剂可使用苯乙烯系单体聚合通用的聚合引发剂。所述聚合引发剂的例子包括有机过氧化物如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、叔戊基过氧化辛酸酯、叔丁基过氧化苯甲酸酯、叔戊基过氧化苯甲酸酯、叔丁基过氧化新戊酸酯、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、叔丁基过氧化醋酸酯、叔丁基过氧化-3,3,5-三甲基环己酸酯、二叔丁基过氧化六水合对苯二甲酸酯、2,2-二叔丁基过氧化丁烷、过氧化二异丙苯；及偶氮化合物如偶氮二异丁腈、偶氮二甲基戊腈。聚合引发剂可单独使用或结合使用。

对如何将上述聚合引发剂添加至水性介质中并无特别限定，但优选通过下述方式添加。即，优选以聚烯烃系树脂粒子以及苯乙烯系单体使用总量的0.02-2.0 重量%添加聚合引发剂，直到上述苯乙烯系单体使用量达到苯乙烯系单体使用总量的 90 重量%。聚合引发剂优选添加至苯乙烯系单体使用量达到 85 重量%，更优选达到 80 重量%。相对于使用总量，较为优选的聚合引发剂添加量为 0.10-1.50 重量%。

根据上述添加方式，可提高聚烯烃系树脂粒子中苯乙烯系单体的聚合速率，并能增加所获得的改性树脂粒子表面附近部分聚烯烃系树脂的组合比例。结果可提高将该改性树脂粒子发泡成形所获得的发泡成形体的强度。

此外，优选通过添加含有聚合引发剂的苯乙烯系单体来添加聚合引发剂，并添加至上述预定量。另外的苯乙烯系单体，可使用不含聚合引发剂的单体。

使用含有聚合引发剂的苯乙烯系单体的理由如下。

即，由于使聚合引发剂含于苯乙烯系单体后，再吸收至聚烯烃系树脂粒子中，可有效地使聚合引发剂与苯乙烯系单体一起含浸于聚烯烃系树脂粒子中心部分。因此，从苯乙烯系单体聚合步骤的前期阶段开始，可先将苯乙烯系单体聚合所需量的聚合引发剂供给至聚烯烃系树脂粒子中心部分，结果，苯乙烯系单体可先在聚烯烃系树脂粒子中心部分聚合。

接着，将不含聚合引发剂的苯乙烯系单体添加至水性介质中，苯乙烯系单体在聚烯烃系树脂粒子中心部分所富含的聚合引发剂作用下顺利聚合，同时单体继续被吸收到形成于聚苯乙烯系树脂粒子中心部分的聚苯乙烯系树脂中。因此，所获得的改性树脂粒子变成中心部分比表面周围更富含聚苯乙烯系树脂的状态。

不含聚合引发剂的苯乙烯系单体的添加量优选为苯乙烯系单体使用总量的 10-60 重量%，更优选为 15-60 重量%，特别优选为 20-55 重量%。若上

述添加量低于 10 重量%，则改性树脂粒子表面附近部分聚苯乙烯系树脂的比例在某些情况下会增加，故不优选。此时，由改性树脂粒子所获得的预发泡粒子进行二次发泡得到的成形体的耐冲击性及耐化学药品性在某些情况下会降低。另一方面，若上述添加量大于 60 重量%，则苯乙烯系单体的聚合速率会变慢，使得大量苯乙烯系单体残留在改性树脂粒子中，故不优选。

将含有聚合引发剂的苯乙烯系单体添加至水性介质中的方法，可举出各种方法，例如：

（1）在容器中将聚合引发剂溶解到苯乙烯系单体中，以使苯乙烯系单体中含有引发剂，所述容器为不同于盛装水性介质的聚合容器，并将该苯乙烯系单体供给至聚合容器内的水性介质的方法；

（2）将上述聚合引发剂溶解于部分苯乙烯系单体、溶剂或可塑剂中，制得溶液，将该溶液与预定量的苯乙烯系单体同时供给至聚合容器内呈搅拌状态的水性介质中的方法；

（3）将聚合引发剂分散到水性介质中制得分散液，将该分散液与苯乙烯系单体同时供给至聚合容器内的搅拌状态的水性介质中的方法。

对使苯乙烯系单体在聚烯烃系树脂粒子中进行聚合时水性介质的温度并无特别限定，但优选在聚烯烃系树脂的熔点的-30 至+10℃的范围内。更具体而言，水性介质的温度优选为 70-140℃，更优选为 80-130℃。此外，从苯乙烯系单体开始聚合到聚合结束，水性介质的温度可维持一恒定温度，或者也可以逐步提高。提高水性介质的温度时，优选以 0.1-2℃/分钟的升温速度逐步提高上述水性介质的温度。

此外，使用由已交联的聚烯烃系树脂组成的粒子时，交联可在含浸苯乙烯系单体之前进行，也可在苯乙烯系单体含浸到聚烯烃系树脂粒子中和单体聚合期间进行，亦可在苯乙烯系单体含浸到聚烯烃系树脂粒子中和单体聚合后进行。

用于使聚烯烃系树脂交联的交联剂的例子包括 2,2-二叔丁基过氧化丁烷、过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷等有机过氧化物。上述交联剂可单独或两种以上结合使用。通常情况下，相对于 100 重量份聚烯烃系树脂粒子，交联剂的使用量优选为 0.05-1.0 重量份。

作为添加交联剂的方法，例如可以是直接将交联剂添加到聚烯烃系树脂的方法；将交联剂溶于溶剂、增塑剂或苯乙烯系单体中然后添加溶液的方法；将交联剂分散到水中然后添加分散液的方法。其中优选的是将交联剂溶于苯乙烯系单体中然后添加溶液的方法。

在改性树脂粒子中含浸发泡剂（步骤（b））。在改性树脂粒子中含浸发泡剂的方法，可视发泡剂种类适当地变更。例如可以是在分散有改性树脂粒子的水性介质中压入发泡剂，使发泡剂含浸于改性树脂粒子中的方法；将改性树脂粒子供给至旋转混合机，并将发泡剂压力灌注到该旋转混合机内，使发泡剂含浸于改性树脂粒子的方法。改性树脂粒子含浸发泡剂的温度通常为 50-140℃。

在此，发泡剂的例子包括丙烷、丁烷、戊烷、二甲醚等挥发性发泡剂。上述发泡剂可单独使用或结合使用。相对于 100 重量份改性树脂粒子，优选发泡剂的添加量为 5-25 重量份。

此外，发泡助剂也可与发泡剂一起使用。所述发泡助剂的例子包括溶剂如甲苯、二甲苯、乙苯、环乙烷和 D-柠檬烯，以及增塑剂（高沸点溶剂）如二异丁基己二酸酯、二乙酰化甘油一月桂酸酯和椰子油。相对于 100 重量份改性树脂粒子，优选发泡助剂的添加量为 0.1-2.5 重量份。

此外，也可在改性树脂粒子中添加表面处理剂如防粘剂、促熔剂、抗静电剂、展着剂（spreader）等。

防粘剂具有在改性树脂粒子预发泡时，防止预发泡粒子互相粘合的作用。在此，粘合是指多个预发泡粒子合并而成为一体。防粘剂的例子包括滑

石、碳酸钙、硬脂酸锌、氢氧化铝、乙撑双硬脂酸酰胺、磷酸三钙、二甲基聚硅氧烷。

促熔剂具有在预发泡粒子进行二次发泡成形时，促进预发泡粒子间互相熔融的作用。促熔剂的例子包括硬脂酸、硬脂酸甘油三酯、羟基硬脂酸甘油三酯、硬脂酸山梨糖醇酐酯。

抗静电剂的例子包括聚氧化乙烯基烷基苯酚醚、硬脂酸甘油一酯。

展着剂的例子包括聚丁烯、聚乙二醇、硅油。

相对于 100 重量份改性树脂粒子，上述表面处理剂的总添加量优选为 0.01-2.0 重量份。

利用加热介质如水蒸气加热含浸有挥发性发泡剂的改性树脂粒子，将所述改性树脂粒子预发泡至预定容积密度，即可获得预发泡粒子（步骤（c））。

此外，通过将该预发泡粒子填充至成型机模型内，加热并使其进行二次发泡，使预发泡粒子熔融一体化，即可获得具有所需形状的发泡成形体。上述成形机，可使用由聚苯乙烯系树脂预发泡粒子制备发泡成形体时所使用的成形机。

如上所述，上述预发泡粒子的中心部分含有高比例的聚苯乙烯系树脂，表面附近部分含有高比例的聚烯烃系树脂。

因此，在预发泡粒子进行二次发泡时，由于表面含有大量的聚烯烃系树脂，预发泡粒子可以热熔成膜。此外，因为预发泡粒子中心部含有大量的聚苯乙烯系树脂，因而具有优异的发泡成形性。

由于预发泡粒子的表面富含聚烯烃系树脂，因此所获得的发泡成形体的整个表面含有高比例的聚烯烃系树脂。换句话说，由于发泡成形粒子表面含有高比例的聚烯烃系树脂，因此发泡成形体具有优异的耐化学药品性及耐冲击性。

而且，由于用以形成发泡成形体的每个发泡粒子内部由预发泡粒子形成

的发泡中心部分形成，并含有高比例的聚苯乙烯系树脂，因此发泡成形体也具有优异的刚性。

如上述所获得的发泡成形体可用于各种用途如汽车缓冲器芯材、汽车减震材料如门内减震材料、用于运输食品的容器、电子部件以及各种工业原料等。该成形体尤其适合用作车辆减震材料。

实施例

以下通过实施例具体说明本发明，但本发明并不限于此。在以下实施例中以下述测定法测定容积密度、吸光度比、苯乙烯单体的最大含量、由 GPC 测定的聚苯乙烯系树脂的 z 均分子量、塑化速率、压缩强度、耐冲击性以及耐化学药品性。

（苯乙烯系单体的最大含量）

从聚合容器内取出一部分含浸有苯乙烯系单体并正聚合的聚烯烃系树脂粒子，与水性介质分离后，再以纱布去除表面的水分，得到测试样。

接着，从上述测试样准确称取 0.08 克，并在 40 毫升甲苯中浸渍 24 小时，以萃取苯乙烯系单体。然后，将 10 毫升韦氏（Wijs）试剂、30 毫升 5 重量%的碘化钾水溶液及约 30 毫升 1 重量%的淀粉水溶液加入到萃取苯乙烯系单体后的溶液中，再用 N/40 硫代硫酸钠溶液滴定，记录测试样的滴定数（毫升）。通过在 2 升的冰醋酸中溶解 8.7 克的碘及 7.9 克的三氯化碘制得韦氏试剂。

另外，根据与上述相同的方法进行滴定，不同的是不将上述测试样浸渍于甲苯中，记录空白试验的滴定数（毫升）。接着，依据下式计算聚烯烃系树脂粒子中苯乙烯系单体的含量：

苯乙烯系单体的含量（重量%）=0.1322×（空白试验滴定数-测试样滴

定数）/测试样的重量（克）；

从开始添加苯乙烯系单体至水性介质中记起，每 20 分钟进行一次上述测定，以最大的苯乙烯系单体的含量作为苯乙烯系单体的最大含量。

（容积密度）

根据下述方式测定预发泡粒子的容积密度。

首先，将预发泡粒子加入到 500 立方厘米的量筒内，并填充至 500 立方厘米的刻度为止。

从水平方向目视上述量筒，只要有一粒预发泡粒子达到 500 立方厘米的刻度，即停止将预发泡粒子填充至上述量筒内。

接着，将已填充至上述量筒内的预发泡粒子准确称量至小数点 2 位，并将该重量记为 W（克）。然后，依据下式计算预发泡粒子的容积密度：

容积密度（克/立方厘米）=W/500

（吸光度比）

根据下述方式测定吸光度比（D_{698}/D_{2850}）。即，将随机选择的 10 个各预发泡粒子的表面，利用 ATR 法红外光谱进行粒子表面分析，以获得红外吸收光谱。分别从各红外吸收光谱算出吸光度比（D_{698}/D_{2850}），并排除最小吸光度比与最大吸光度比。然后以剩下的 8 个吸光度比的算术平均值作为吸光度比（D_{698}/D_{2850}）。例如，可以使用 Nicolet Instrument Corp.售出的商品名为“傅立叶变换红外分光光度计（Fourier transformation infrared spectrometer）MAGMA560”的测定装置测定吸光度比（D_{698}/D_{2850}）。

（聚苯乙烯系树脂的 z 均分子量）

采集预发泡粒子约 60 毫克，并利用裁切机将上述各预发泡粒子切成两

半后，在常温下在 10 毫升氯仿中浸渍 24 小时。

然后，以 0.45 微米非水系色谱盘（chromatography disc）过滤上述氯仿，并利用凝胶渗透色谱法（GPC）测定并换算聚苯乙烯的 z 均分子量。

测定装置：Water Corporation 生产、商品名 为“HPLC Dector 484，Pump 510”

测定条件

色谱柱：2 根，SHOWA DENKO K.K.生产、商品名为“Shodex GPC K-806L（直径 8.0×300 毫米）

柱温：40℃，流动相：氯仿，流动相流速：1.2 毫升/分钟，注入泵温度：室温，测定时间：25 分钟，检测：紫外线 254 纳米，注入量：50 微升，

校正曲线用标准聚苯乙烯

SHOWA DENKO K.K.生产、商品名为“Shodex”，分子量：1030000

Tosoh Corporation 生产，分子量：5480000，3840000，355000，102000，37900，9100，2630，495。

（塑化速率）

在长 400 毫米×宽 300 毫米×高 50 毫米的长方体形状的发泡成形体表面，用裁切机横向裁切出长 30 毫米、深 5 毫米的切割线，并沿此切割线将发泡成形体切成两份。然后，在发泡成形体的分割面，测定在发泡粒子内破裂的发泡粒子数（a）以及在发泡粒子间的界面破裂的发泡粒子数（b），并以下式计算塑化速率。

塑化速率（%）=100×(a)/[(a)+(b)]

（压缩强度）

从上述发泡成形体切出长 50 毫米×宽 50 毫米×厚 25 毫米的平面长方

形试验片，并依据 JIS K6767 测定该试验片的 5%压缩强度。压缩速率为 10 毫米/分钟。

（耐冲击性）

从上述发泡成形体切出长 215 毫米×宽 40 毫米×厚 20 毫米的平面长方形状试验片。并且依据 JIS K7211，在以 150 毫米间隔配置的一对支点间装设试验片，并丢下 321 克的钢球。钢球的最大高度为 120 厘米，依据下式计算落球冲击值即 50%破坏高度。

50%破坏高度 $H_{50}=Hi+d[\Sigma(i\times ni)/N\pm0.5]$

其中 H_{50}：50%破坏高度（厘米）

Hi：当高度水平（i）为 0 时试验片的高度（厘米），且为试验片预计被破坏的高度

d：当试验片高度增大或减下时的高度差（厘米）

i：以 Hi 时为 0，1 片 1 片逐渐增减的高度水平

（i）=（…、-3、-2、-1、0、1、2、3、…）

ni：在各水平下已破坏（或未破坏）的试验片数

N：已破坏（或未破坏）的试验片总数（$N=\Sigma ni$）

使用较多的数据，数目相同时，采用任一者均可

±0.5：使用已破坏的数据时为负，使用未破坏的数据时为正。

（耐化学药品性）

从上述发泡成形体切出 3 片长 100 毫米×宽 100 毫米×厚 20 毫米的平面长方形状的板状试验片，并在 23℃、湿度 50%的条件下放置 24 小时。从发泡成形体上切出多个试验片，使试验片的整个上表面为发泡成形体的表面。

接着，在3片试验片的每一片的上表面均一地涂布各种药品1克（汽油、煤油、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）），并在23℃、湿度50%的条件下放置60分钟。然后，从该试验片上表面擦掉上述药品，并目视观察试验片的上表面，再根据下述基准判断。

○：良好　未改变

△：稍差　表面软化

×：差　表面凹陷（收缩）

（实施例1）

将100重量份乙烯-醋酸乙烯共聚物（EVA）（Nippon Unicar Company Limited生产，商品名为“NUC-3221”、醋酸乙烯含量：5重量%、熔点：107℃、熔体流动速率：0.5克/10分钟、密度：0.93克/立方厘米）及0.5重量份的合成含水二氧化硅，供给挤出机进行熔融混炼，再利用水中切割（in-water cutting）方式造粒，获得椭圆球状（蛋状）的聚烯烃系树脂粒子。上述聚烯烃系树脂粒子的平均重量为0.60毫克。上述乙烯-醋酸乙烯共聚物的熔体流动速率及密度是依据JIS K6992-2测出的数值。

在内径1800毫米、直桶部长度1890毫米、内容积6.4立方米的聚合容器3内，安装V型桨式叶片4（搅拌叶片：3个，搅拌叶片半径d_1：585毫米，搅拌叶片宽度d_2：315毫米），得到聚合装置。以V型桨式叶片4搅拌的同时，将100重量份70℃的水、0.8重量份焦磷酸镁及0.02重量份十二烷基苯磺酸钠供给至该聚合装置的聚合容器内，得到水性介质。然后，以V型桨式叶片4搅拌的同时，将40重量份的上述聚烯烃系树脂粒子悬浮在上述水性介质中。接着，将上述水性介质加热至85℃后，再调整V型桨式叶片4的旋转数，使搅拌所需功率维持在0.20千瓦/立方米。

如图7所示，在上述聚合装置的聚合容器3中，圆筒状周壁部32从截

面凸圆弧状底部 31 的外周缘面向上突出。此外，周壁部 32 的上端开口部利用截面凸圆弧状的顶部 33 封闭。作为搅拌叶片的 V 型桨式叶片 4 与自该聚合容器 3 的顶部 33 垂下的旋转轴 33a 的下端部相连。

该 V 型桨式叶片 4 包括：用以与旋转轴 33a 相连的安装部 41；及水平方向等间隔一体地连接于该安装部 41 外周面的 3 片侧面平行四边形形状的搅拌叶片 42。各搅拌叶片 42 在上方倾斜并指向外侧。

图 7 中，61 是使 V 型桨式叶片 4 旋转的马达，62 是控制马达旋转数的整流器，63 是测定负载电流值的电流计，64 为电源。

另一方面，将作为聚合引发剂的 0.15 重量份过氧化苯甲酰及 0.01 重量分叔丁基过氧化苯甲酸酯、及作为交联剂的 0.25 重量份过氧化二异丙苯，溶解于 20 重量份苯乙烯单体（St）中，制得第一苯乙烯系单体。另外，在 40 重量份苯乙烯单体(St)中溶解作为泡核剂的 0.05 重量份乙撑双硬脂酸酰胺，制得第二苯乙烯系单体。

然后，将第一苯乙烯系单体，以每小时 10 重量份的速率连续地逐滴加入到上述水性介质中，苯乙烯单体、聚合引发剂及交联剂含浸于聚烯烃系树脂粒子中，同时苯乙烯单体在聚烯烃系树脂粒子中进行聚合。

接着，在将第一苯乙烯系单体添加至水性介质的程序结束后，再将第二苯乙烯系单体，以每小时 20 重量份的比例连续地逐滴加入到水性介质中，苯乙烯单体及泡核剂含浸于聚烯烃系树脂粒子中，同时苯乙烯单体在聚烯烃系树脂粒子中进行聚合。

又，将第二苯乙烯系单体滴入到搅拌的水性介质且放置 1 小时后，将上述水性介质加热至 140℃并维持 3 小时。然后，冷却上述聚合容器，即获得改性树脂粒子。

接着，对内容积为 1 立方米的耐压 V 型旋转混合机，添加 100 重量份改性树脂粒子、1.0 重量份水、0.15 重量份硬脂酸甘油一酸酯、及 0.5 重量份二

异丁基己二酸酯，并使上述 V 型旋转混合机旋转，再于常温下压入 14 重量份丁烷。并且，将旋转混合机内的温度升至 70℃、维持 4 小时后，冷却至 25℃，即获得发泡性改性树脂粒子。

将所获得的发泡性改性树脂粒子立即供给至预发泡机（Sekisui Machinery Co. LTD.生产，商品名为 SKK-70），并利用压力为 0.02 兆帕的水蒸气进行预发泡，获得容积密度 0.06 克/立方厘米的预发泡粒子。

接着，将上述预发泡粒子在室温下放置 7 天后，再填充至成形机（Sekisui Machinery Co. LTD.生产，商品名为 ACE-3SP）的模具内。然后，将水蒸气供给至上述模具内，使上述预发泡粒子进行二次发泡，以制备长 400 毫米×宽 300 毫米×高 50 毫米的长方体形状的发泡成形体。

（实施例 2）

根据与实施例 1 相同的方式制备预发泡粒子及发泡成形体，所不同的是将搅拌所需功率维持在 0.08 千瓦/立方米。

（实施例 3）

根据与实施例 1 相同的方式制备预发泡粒子及发泡成形体，所不同的是将搅拌所需功率维持在 0.50 千瓦/立方米。

（实施例 4）

根据与实施例 1 相同的方式制备预发泡粒子及发泡成形体，所不同的是将第一苯乙烯系单体的苯乙烯单体量从 20 重量份变更为 40 重量份，并且将第二苯乙烯系单体的苯乙烯单体从 40 重量份变更为 20 重量份。

（实施例 5）

根据与实施例 1 相同的方式制备预发泡粒子及发泡成形体，所不同的是

悬浮于水性介质中的聚烯烃系树脂粒子为15重量份，作为聚合引发剂的0.25重量份过氧化苯甲酰及0.02重量份叔丁基过氧化苯甲酸酯、及作为交联剂的0.15重量份过氧化二异丙苯溶解于30重量份苯乙烯单体中，来制备第一苯乙烯系单体，并将第一苯乙烯系单体，以每小时10重量份的速率逐滴加入水性介质中，同时在55重量份苯乙烯单体中溶解作为泡核剂的0.14重量份乙撑双硬脂酸酰胺，来制备第二苯乙烯系单体，并将第二苯乙烯系单体以每小时15重量份的速率逐滴加入水性介质中。

（实施例6）

根据与实施例1相同的方式制备预发泡粒子及发泡成形体，所不同的是悬浮于水性介质中的聚烯烃系树脂粒为10重量份，将作为聚合引发剂的0.30重量份过氧化苯甲酰及0.02重量份叔丁基过氧化苯甲酸酯、及作为交联剂的0.10重量份过氧化二异丙苯溶解于30重量份苯乙烯单体中，来制备第一苯乙烯系单体，并将第一苯乙烯系单体，以每小时10重量份的速率逐滴加入水性介质中。同时，在60重量份苯乙烯单体溶解作为泡核剂的0.14重量份乙撑双硬脂酸酰胺，来制备第二苯乙烯系单体，并将第二苯乙烯系单体，以每小时20重量份的速率逐滴加入水性介质中。

（实施例7）

将在实施例5所获得的发泡性改性树脂粒子投入预发泡机，并利用压力为0.04兆帕的水蒸气进行预发泡，即获得容积密度0.015克/立方厘米的预发泡粒子。然后，根据与实施例1相同的方式制备发泡成形体。

（实施例8）

将在实施例1所获得的发泡性改性树脂粒子投入预发泡机，并利用压力为0.01兆帕的水蒸气进行预发泡，即获得容积密度为0.15克/立方厘米的预

发泡粒子。然后，根据与实施例 1 相同的方式制备发泡成形体。

（实施例 9）

将 100 重量份线性低密度聚乙烯（LLDPE）（Nippon Unicar Company Limited 生产，商品名为 TUF-2032，熔点：125℃，熔体流动速率：0.9 克/10 分钟，密度：0.923 克/立方厘米）及 0.3 重量份滑石供给至挤出机并进行熔融混炼，再利用水中切割方式造粒，即获得椭圆球状（蛋状）的聚烯烃系树脂粒子。上述聚烯烃系树脂粒子的平均重量为 0.50 毫克。线性低密度聚乙烯的熔体流动速率及密度依据 JIS K6767 测定。

利用与实施例 1 相同的聚合装置，将 100 重量份 70℃的水、0.8 重量份焦磷酸镁、及 0.02 重量份的十二烷基苯磺酸钠供给至该聚合装置的聚合容器 3 内，同时用 V 型桨式叶片 4 搅拌，得到水性介质。然后，将 35 重量份上述聚烯烃系树脂粒子悬浮于上述水性介质中，同时用 V 型桨式叶片 4 搅拌。接着，将上述水性介质加热至 125℃后，再调整 V 型桨式叶片 4 的旋转数，以使搅拌所需功率维持在 0.20 千瓦/立方米。

另一方面，在 20 重量份苯乙烯单体中，溶解作为聚合引发剂的 0.15 重量份过氧化二异丙苯，来制备第一苯乙烯系单体。

接着，将第一苯乙烯系单体，以每小时 10 重量份的速率连续地逐滴加入上述水性介质中，苯乙烯单体及聚合引发剂含浸于聚烯烃系树脂粒子中，同时苯乙烯单体在聚烯烃系数脂粒子中聚合。

接着，在将第一苯乙烯系单体添加至水性介质的程序结束后，再将 45 重量份苯乙烯单体，以每小时 20 重量份的速率连续地逐滴加入水性介质中，苯乙烯单体含浸于聚烯烃系树脂中，苯乙烯单体在聚烯烃系树脂中进行聚合。方便起见，该苯乙烯单体在表 1 中第二苯乙烯系单体栏中描述。

在搅拌条件下将苯乙烯单体加入上述水性介质的程序结束且放置 1 小时

后，将上述水性介质加热至140℃并维持1小时。然后，冷却聚合容器，即获得改性树脂粒子。

接着，将100重量份改性树脂粒子、0.15重量份硬脂酸甘油一酸酯、及0.5重量份二异丁基己二酸酯添加到内容积为1立方米的耐压V型旋转混合机中，并使上述V型旋转混合机旋转，且于常温下压入14重量份丁烷。然后，将旋转混合机内的温度升温至80℃、维持3小时后，冷却至25℃，即获得发泡性改性树脂粒子。利用水蒸气，使所获得的发泡性改性树脂粒子直接进行预发泡，即获得容积密度为0.06克/立方厘米的预发泡粒子。

接着，将上述预发泡粒子在室温下放置7天后，再填充至成形机（Sekisui Machinery Co. LTD.生产，商品名为ACE-3SP）的模具内。然后，将水蒸气供给至上述模具内，使上述预发泡粒子进行二次发泡，以制备长400毫米×宽300毫米×高50毫米的长方体形状的发泡成形体。

（实施例10）

根据与实施例1相同的方法制备预发泡粒子及发泡成形体，所不同的是在聚合容器内使用如图8所示的在上下两端设置有下降流型（falling-type）45°倾斜桨式叶片5（搅拌叶片：4片，搅拌叶片半径d_1：550毫米，搅拌叶片宽度d_2：280毫米）来取代V型桨式叶片的聚合装置，且在第一苯乙烯系单体滴入水性介质中之前，将倾斜桨式叶片5的旋转数保持恒定直到制备改性树脂粒子的程序完成。

在此，上述聚合装置的聚合容器3是使用与实施例1具有相同构造的聚合容器，并分别在从该聚合容器3的顶部33垂下的旋转轴33a的下端部及上下方向的中央部，安装下降流型45°倾斜桨式叶片5。

该下降流型45°倾斜桨式叶片5包含：用于连接旋转轴33a的安装部51；及水平方向每片均以等间隔一体地安装于该安装部51外周面的4片侧

面横向长方形的搅拌叶片 52。各搅拌叶片 52 处于指向水平方向同时相对于旋转进行方向呈现自上端向下端斜前方倾斜 45° 的状态。

另外，聚合容器 3 装设有挡板 7。从聚合容器 3 的上侧看，挡板 7 以互呈 90° 的方式设置在聚合容器 3 的侧壁上。挡板 7 的宽度为 100 毫米、长度为 1890 毫米。

将第一苯乙烯系单体逐滴加入到水性介质中之前搅拌所需功率（搅拌所需初始功率）为 0.20 千瓦/立方米，而在改性树脂粒子的制备程序完成时的搅拌所需功率（搅拌所需最终功率）为 0.29 千瓦/立方米。

（实施例 11）

将 100 重量份支链状低密度聚乙烯（LDPE）（Nippon Unicar Company Limited 生产，商品名为 DFDJ-6775，熔点：112℃，熔体流动速率：0.2 克/10 分钟，密度：0.92 克/立方厘米）及 0.5 重量份合成含水二氧化硅供给至挤出机，并进行熔融混炼，再利用水中切割方式造粒，即获得椭圆球状（蛋状）的聚烯烃系树脂粒子。上述聚烯烃系树脂粒子的平均重量为 0.75 毫克。上述支链状低密度聚乙烯的熔体流动速率及密度根据 JIS K6767 测定。根据与实施例 10 相同的方式制备预发泡粒子及发泡成形体，不同的是使用上述聚烯烃系树脂粒子。搅拌所需初始功率为 0.20 千瓦/立方米，而搅拌所需最终功率为 0.29 千瓦/立方米。

（实施例 12）

根据与实施例 11 相同的方式制备预发泡粒子及发泡成形体，不同的是将搅拌所需初始功率调整为 0.08 千瓦/立方米。另外，搅拌所需最终功率为 0.13 千瓦/立方米。

（实施例 13）

根据与实施例 11 相同的方式制备预发泡粒子及发泡成形体，不同的是将搅拌所需初始功率调整为 0.45 千瓦/立方米。另外，搅拌所需最终功率为 0.68 千瓦/立方米。

（比较例 1）

根据与实施例 1 相同的方式制备预发泡粒子及发泡成形体，不同的是将搅拌所需功率调整为 0.04 千瓦/立方米。

（比较例 2）

为获得预发泡粒子，采用与实施例 1 相同的方式，不同的是，将搅拌所需功率调整为 0.90 千瓦/立方米。但是，由于改性树脂粒子为扁平状，故无法获得预发泡粒子及发泡成形体。

（比较例 3）

根据与实施例 1 相同的方式制备预发泡粒子及发泡成形体，不同的是搅拌所需功率为 0.04 千瓦/立方米，将作为聚合引发剂的 0.15 重量份过氧化苯甲酰及 0.01 重量份叔丁基过氧化苯甲酸酯、作为交联剂的 0.25 重量份过氧化二异丙苯及作为泡核剂的 0.05 重量份乙撑双硬脂酸酰胺，溶解于 60 重量份苯乙烯单体，来制备第一苯乙烯系单体，并将该第一苯乙烯系单体，以每小时 15 重量份的速率逐滴加入水性介质中，并且不使用第二苯乙烯系单体。

（比较例 4）

根据与比较例 3 相同的方式制备预发泡粒子及发泡成形体，不同的是将搅拌所需功率调整为 0.20 千瓦/立方米。

（比较例 5）

根据与实施例 1 相同的方式制备预发泡粒子，不同的是悬浮于水性介质中的聚烯烃系树脂为 60 重量份，将作为聚合引发剂的 0.1 重量份过氧化苯甲酰及 0.01 重量份叔丁基过氧化苯甲酸酯、及作为交联剂的 0.35 重量份过氧化二异丙苯溶解于 10 重量份苯乙烯单体中，来制备第一苯乙烯系单体，并将该第一苯乙烯系单体，以每小时 10 重量份的速率逐滴加入水性介质中。并将作为泡核剂的 0.04 重量份乙撑双硬脂酸酰胺溶解在 30 重量份苯乙烯单体中，来制备第二苯乙烯系单体，并将第二苯乙烯系单体，以每小时 15 重量份的速率逐滴加入到水性介质中。

然后，根据与实施例 1 相同的方法制备发泡成形体，不同的是将上述预发泡粒子在室温下仅放置一天。

（比较例 6）

根据与实施例 1 相同的方式制备预发泡粒子和发泡成形体，所不同的是悬浮于水性介质中的聚烯烃系树脂为 8 重量份，将作为聚合引发剂的 0.32 重量份过氧化苯甲酰及 0.02 重量份叔丁基过氧化苯甲酸酯、及作为交联剂的 0.10 重量份过氧化二异丙苯溶解于 30 重量份苯乙烯单体中，来制备第一苯乙烯系单体，并将该第一苯乙烯系单体，以每小时 10 重量份的速率逐滴加入到水性介质中。并在 62 重量份苯乙烯单体中溶解作为泡核剂的 0.14 重量份乙撑双硬脂酸酰胺，来制备第二苯乙烯系单体，并将第二苯乙烯系单体，以每小时 21 重量份的速率逐滴加入到水性介质中。

（比较例 7）

利用高压成形机将容积密度 0.06 克/立方厘米的乙烯-丙烯无规共聚物预发泡粒子（乙烯-无规共聚物：乙烯成分=3.5 重量%，平均重量：2 毫克）在模具内进行二次发泡，以获得发泡成形体。在表 2 中，乙烯-丙烯无规共聚物以 PP 表示。

（比较例 8）

根据与实施例 1 相同的方式制备聚苯乙烯预发泡粒子，不同的是可发泡性聚苯乙烯粒子（积水化成品工业株式会社生产，商品名为 Eslenebeads HDS）发泡至容积密度 0.06 克/立方厘米。然后，根据与实施例 1 相同的方式将聚苯乙烯预发泡粒子进行二次发泡，得到发泡成形体。在表 2 中，聚苯乙烯以 PSt 表示。

（比较例 9）

根据与实施例 11 相同的方式制备预发泡粒子和发泡成形体，不同的是将搅拌所需初始功率调整为 0.04 千瓦/立方米。搅拌所需最终功率为 0.06 千瓦/立方米。

（比较例 10）

为获得预发泡粒子，采用与实施例 11 相同的方式，不同的是将搅拌所需初始功率调整为 0.90 千瓦/立方米。但是，由于所获得的改性树脂粒子为扁平状，故无法得到预发泡粒子及发泡成形体。搅拌所需最终功率(Pv)为 1.25 千瓦/立方米。

在实施例 1-13 及比较例 1-10 中的预发泡粒子的吸光度比（D_{698}/D_{2850}）、预发泡粒子中的聚苯乙烯系树脂由 GPC 测定的 z 均分子量、苯乙烯系单体在聚合过程中在聚烯烃系树脂粒子中的最大含量、发泡成形体的塑化速率、压缩强度、耐冲击性及耐化学药品性如表 1-3 所示。

表 1

			实施例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
制备条件	聚烯烃系树脂粒子（重量份）		EVA (40)	EVA (40)	EVA (40)	EVA (40)	EVA（15）	EVA（10）	EVA (15)	EVA（40）	LLDPE（35）
	搅拌所需功率（千瓦/立方米）		0.20	0.08	0.50	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	第一苯乙烯系单体（重量份）		St（20）	St（20）	St（20）	St（40）	St（30）	St（30）	St（30）	St（20）	St（20）
	第二苯乙烯系单体（重量份）		St（40）	St（40）	St（40）	St（20）	St（55）	St（60）	St（55）	St（40）	St（45）
	苯乙烯系单体的最大含量（重量%）		21.1	26.8	16.7	28.2	28.9	27.5	28.9	21.1	16.5
预发泡粒子	容积密度（克/立方厘米）		0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.015	0.15	0.06
	吸光度比（D_{698}/D_{2850}）		1.30	2.23	0.90	1.79	1.43	1.63	1.43	1.30	2.14
	Z均分子量（$\times 10^4$）		72.4	73.9	70.5	80.3	91.7	93.6	91.7	72.4	59.0
	平均重量（毫克）		1.52	1.51	1.53	1.52	4.12	6.05	4.12	1.52	1.44
发泡成形体	塑化速率（%）		90	80	90	85	90	85	90	80	90
	压缩强度（千帕）		345	350	360	350	430	450	95	1480	370
	耐冲击性（厘米）		79.5	65.5	85.5	70.5	42.5	41.5	20.5	＞120(*)	119.5
	耐化学药品性	汽油	○	○	○	○	○	△	○	○	○
		煤油	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		DBP	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*未破坏

表 2

			比较例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
制备条件	聚烯烃系树脂粒子（重量份）		EVA（40）	EVA（40）	EVA（40）	EVA（40）	EVA（60）	EVA（8）	PP	PSt
	搅拌所需功率（千瓦/立方米）		0.04	0.90	0.04	0.20	0.20	0.20		
	第一苯乙烯系单体（重量份）		St（20）	St（20）	St（60）	St（60）	St（10）	St（30）		
	第二苯乙烯系单体（重量份）		St（40）	St（40）	-	-	St（30）	St（62）		
	苯乙烯系单体的最大含量（重量%）		38.7	31.3	43.1	37.5	18.9	29.8		
预发泡粒子	容积密度（克/立方厘米）		0.06	-	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	吸光度比（D_{698}/D_{2850}）		2.74	-	3.31	2.62	0.50	1.80	-	-
	Z均分子量（$\times 10^4$）		76.6	-	81.7	79.5	36.1	92.2	-	-
	平均重量（毫克）		1.49	-	1.47	1.50	1.02	7.55	2.00	0.40
发泡成形体	塑化速率（%）		70	-	60	75	80	80	85	95
	压缩强度（千帕）		340	-	340	340	190	450	240	480
	耐冲击性（厘米）		54.5	-	48.5	60.5	＞120(*)	34.5	60.5	32.5
	耐化学药品性	汽油	×	-	×	×	○	×	○	×
		煤油	△	-	△	△	○	×	○	×
		DBP	△	-	△	△	○	△	○	×

*未破坏

表 3

			实施例				比较例	
			10	11	12	13	9	10
制备条件	聚烯烃系树脂粒子（重量份）		EVA（40）	LDPE（40）	LDPE（40）	LDPE（40）	LDPE（40）	LDPE（40）
	搅拌所需初始功率（千瓦/立方米）		0.20	0.20	0.08	0.45	0.04	0.90
	搅拌所需最终功率（千瓦/立方米）		0.29	0.29	0.13	0.68	0.06	1.25
	第一苯乙烯系单体（重量份）		St（20）	St（20）	St（20）	St（20）	St（20）	St（20）
	第二苯乙烯系单体（重量份）		St（40）	St（40）	St（40）	St（40）	St（40）	St（40）
	苯乙烯系单体的最大含量（重量%）		20.2	21.5	27.7	15.9	39.5	32.8
预发泡粒子	容积密度（克/立方厘米）		0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	-
	吸光度比（D_{698}/D_{2850}）		1.29	1.21	2.20	0.98	2.79	-
	Z均分子量（$\times 10^4$）		70.6	73.9	70.5	80.3	75.3	-
	平均重量（毫克）		1.52	1.90	1.89	1.92	1.87	-
发泡成形体	塑化速率（%）		90	85	80	85	70	-
	压缩强度（千帕）		330	345	330	335	320	-
	耐冲击性（厘米）		78.5	67.5	54.5	60.5	42.5	-
	耐化学药品性	汽油	○	○	○	○	×	-
		煤油	○	○	○	○	△	-
		DBP	○	○	○	○	△	-

从表 1-3 得知如下：

（1）由实施例 1-8 与比较例 5-6 得知，当聚苯乙烯系树脂的混合量为聚烯烃系树脂混合量的 1-10 倍时，即可获得能形成具有良好特性的发泡成形体的预发泡粒子。

（2）由实施例 1-8 与比较例 1、3-4 得知，当吸光度比为 0.1-2.5 时，即可获得能形成具有良好特性的发泡成形体的预发泡粒子。

（3）由实施例 1-8 与比较例 1-2 及实施例 11-13 与比较例 9-10 得知，搅拌所需功率为 0.06-0.8 千瓦/立方米时，即可获得能形成具有良好特性的发泡成形体的预发泡粒子。

（4）由实施例 1-8 与比较例 1、3-4 得知，苯乙烯系单体的最大含量在 35 重量%以下时，即可获得能形成具有良好特性的发泡成形体的预发泡粒子。

（5）由实施例 1-8 与实施例 9 得知，即使改变聚烯烃系树脂的种类，也可获得能形成具有良好特性的发泡成形体的预发泡粒子。

（6）由实施例 1-9 与比较例 7-8 得知，由聚烯烃系树脂改性聚苯乙烯系树脂所构成的预发泡粒子，能形成具有良好特性的发泡成形体。

（7）由实施例 1-9 与实施例 10-13 得知，即使搅拌叶片的形状不同，但只要搅拌所需功率范围为 0.06-0.8 千瓦/立方米，即可获得能形成具有良好特性的发泡成形体的预发泡粒子。

（电子显微照片）

图 1 是利用 SEM 以 1500 倍的倍率拍摄实施例 1 所得到的预发泡粒子表面的电子显微照片。

图 2 是利用 TEM 以 2 万倍的倍率拍摄实施例 1 所得到的预发泡粒子表面附近部截面的电子显微照片。

图 3 是利用 TEM 以 10 万倍的倍率拍摄实施例 1 所得到的预发泡粒子表面附近部截面的电子显微照片。

图 4 是利用 TEM 以 2 万倍的倍率拍摄实施例 1 所得到的预发泡粒子中心部截面的电子显微照片。

图 5 是在对实施例 1 所得到的预发泡粒子进行聚苯乙烯系树脂的萃取处理后，利用 SEM 以 1500 倍的倍率拍摄处理后的预发泡粒子表面的电子显微照片。

图 6 是在对比较例 3 所得到的预发泡粒子进行聚苯乙烯系树脂的萃取处理后，利用 SEM 以 1500 倍的倍率拍摄处理后的预发泡粒子表面的电子显微照片。

图 2-4 是以下述方式拍摄的。

即，将实施例 1 所得到的预发泡粒子分成两半。然后，以常温固化型环氧树脂（包覆树脂）全面地包覆上述预发泡粒子的截面后，再以四氧化钌（RuO_4）染色。

接着利用超薄切片机，将上述预发泡粒子切为薄膜状，以制备实验片。利用 TEM，以预定倍率拍摄该实验片。

此外，图 5-6 中聚苯乙烯系树脂的萃取处理是以下述方式进行的。

将上述预发泡粒子浸渍于 40 毫升四氢呋喃中，并在 23℃下搅拌 3 小时，从上述预发泡粒子萃取聚苯乙烯系树脂。

接着，从四氢呋喃中取出萃取后的预发泡粒子，通过风干将附着于或已渗透到预发泡粒子表面的四氢呋喃去除，即获得萃取出聚苯乙烯系树脂的预发泡粒子。

如图 2 及图 3 所示，在预发泡粒子表面附近部含有高比例的聚烯烃系树脂 1，另一方面，聚苯乙烯系树脂 2 的含量和大小朝接近粒子表面方向而缓缓减少。因此，预发泡粒子表面大略是由聚烯烃系树脂 1 形成。

此外，如图 4 所示，在预发泡粒子中心部分含有高比例的聚苯乙烯系树脂 2，而聚烯烃系树脂 1 以层状分散在聚苯乙烯系树脂 2 中。

另外，图 1 及图 5 显示从实施例 1 的预发泡粒子萃取出聚苯乙烯系树脂前后的粒子表面。另一方面，图 6 显示从比较例 3 的预发泡粒子萃取出聚苯乙烯系树脂后的粒子表面。

从图 1 及图 5 得知，在实施例 1 的预发泡粒子表面，聚苯乙烯系树脂萃取后只不过形成些微空隙，相对于此，从图 6 可清楚得知在比较例 3 的预发泡粒子表面，聚苯乙烯系树脂萃取后形成无数空隙。

本发明的预发泡粒子是在其表面附近部分含有高比例的聚烯烃系树脂。另一方面，聚苯乙烯系树脂的比例随着愈接近粒子表面而减少。又，聚苯乙烯系树脂的比例朝粒子内部缓缓地增加，在中心部分含有高比例的聚苯乙烯。此外，少量聚苯乙烯系树脂分散在表面附近部分的聚烯烃系树脂中。

因此，本发明的预发泡粒子，由于在中心部分含有高比例的聚苯乙烯系树脂，故具有优异的发泡成形性。结果，可容易地制备具有所需形状的发泡成形体。

而且，预发泡粒子的表面附近部呈现聚烯烃系树脂占大部分的状态。因此，将上述预发泡粒子填充至模型内进行二次发泡时，则粒子间会相互良好地热熔成为一体，因此可获得具有优异强度及外观的发泡成形体。

此外，由于所获得的发泡成形体呈现表面基本被聚烯烃系树脂包覆的状态，故具有优异耐化学药品性及耐冲击性。另一方面，构成发泡成形体的发泡粒子内部由于含有高比例的聚苯乙烯系树脂，故也具有优异的刚性。

另外，当聚苯乙烯系树脂由 GPC 测定的 z 均分子量为 35 万-110 万时，可提高预发泡粒子的二次发泡性。并可获得具有优异强度的发泡成形体。

此外，根据本发明预发泡粒子的制备方法，可不需利用特别装置，即可轻易地制备具有如上述优异特性的预发泡粒子。

又，在上述预发泡粒子的制备方法中，通过在预定时间添加预定量的聚合引发剂，可提高在预发泡粒子表面附近部分聚烯烃系树脂的比例。结果，利用预发泡粒子可获得更具有优异强度的发泡成形体。

此外，通过使含有预定量聚合引发剂的苯乙烯系单体在水性介质中进行聚合，然后使不含聚合引发剂的苯乙烯系单体在上述水性介质中进行聚合，确实可提高预发泡粒子表面附近部分聚烯烃系树脂的比例。结果，利用预发泡粒子可获得具有优异强度的发泡成形体。

本发明的发泡成形体，可用于车辆缓冲器用芯材、车辆减震材料如门内减震材料、食品运输容器、电子部件以及各种工业原料等。

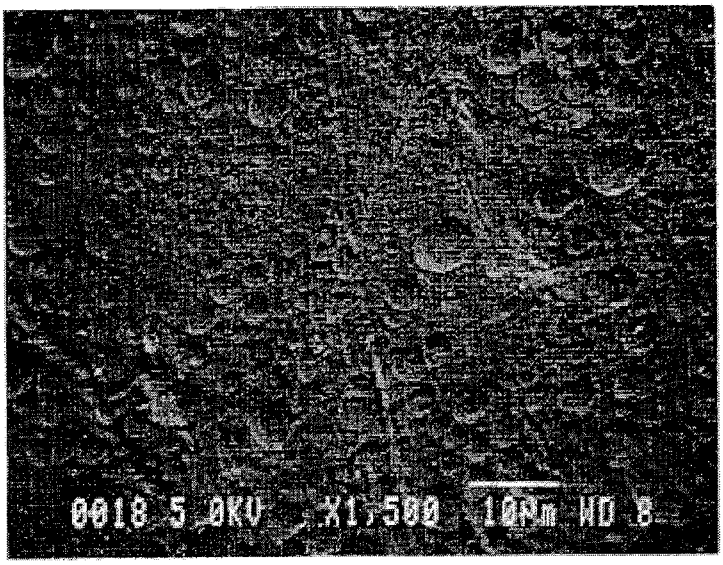


图 1

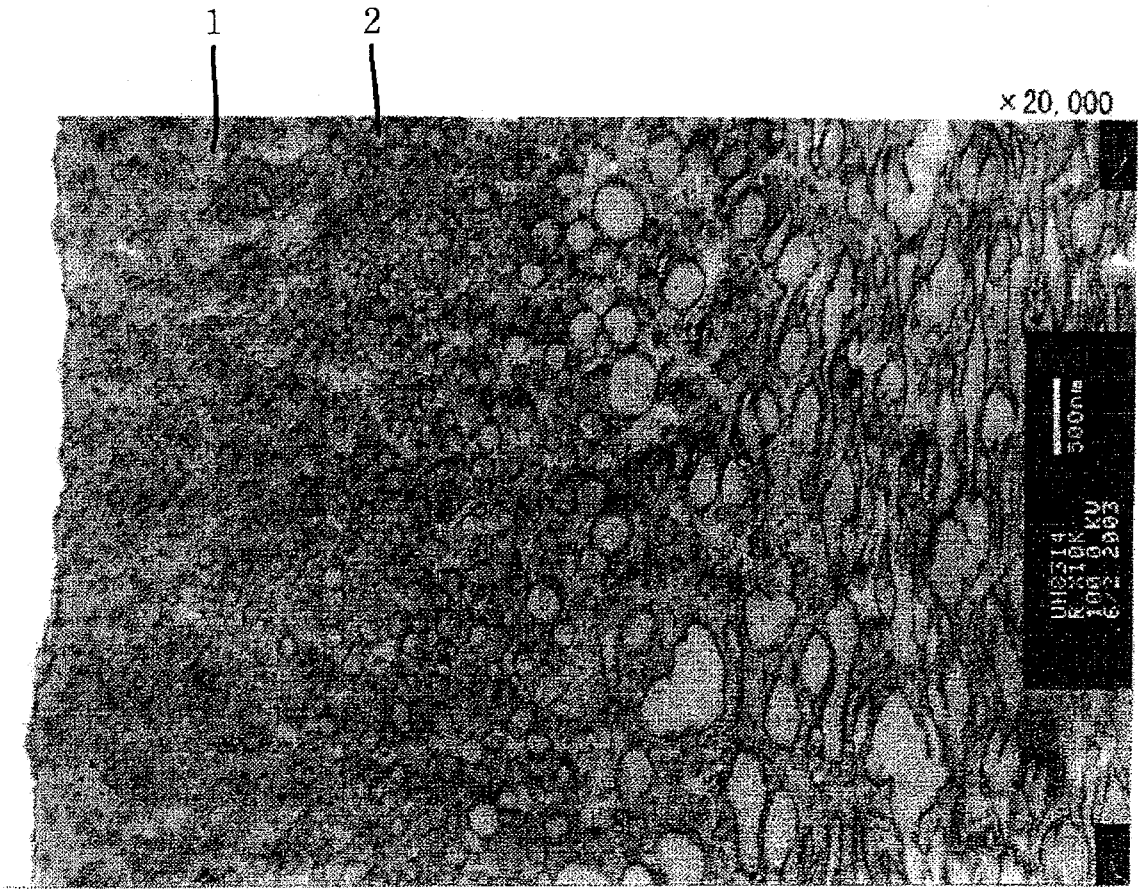


图 2

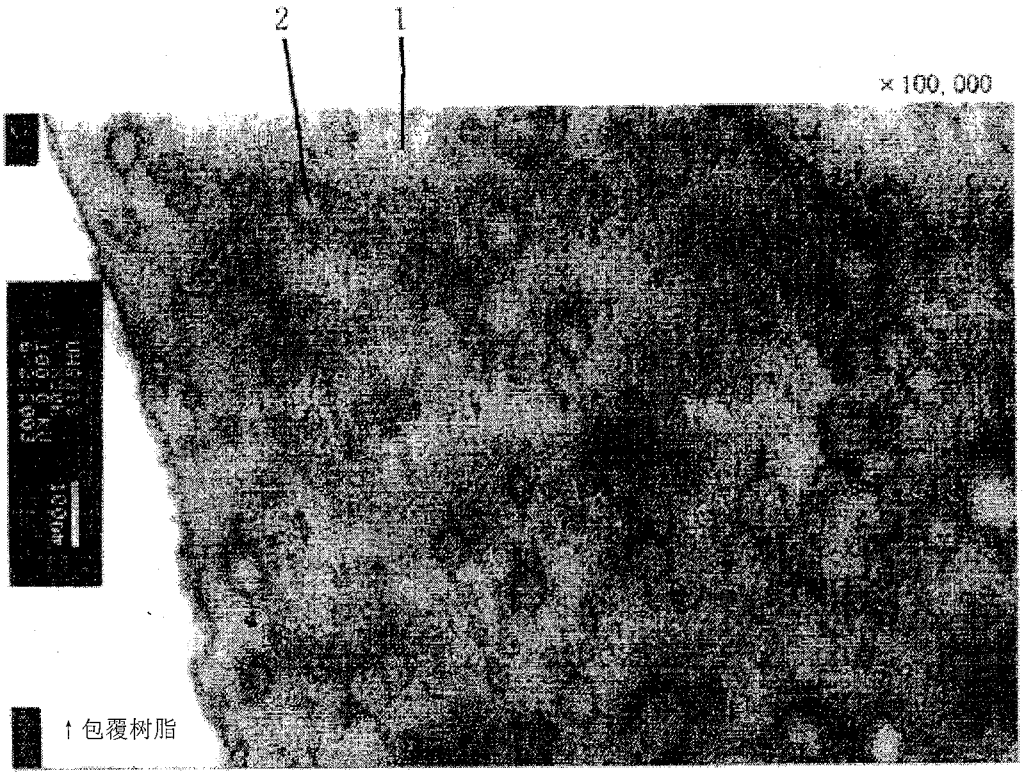


图 3

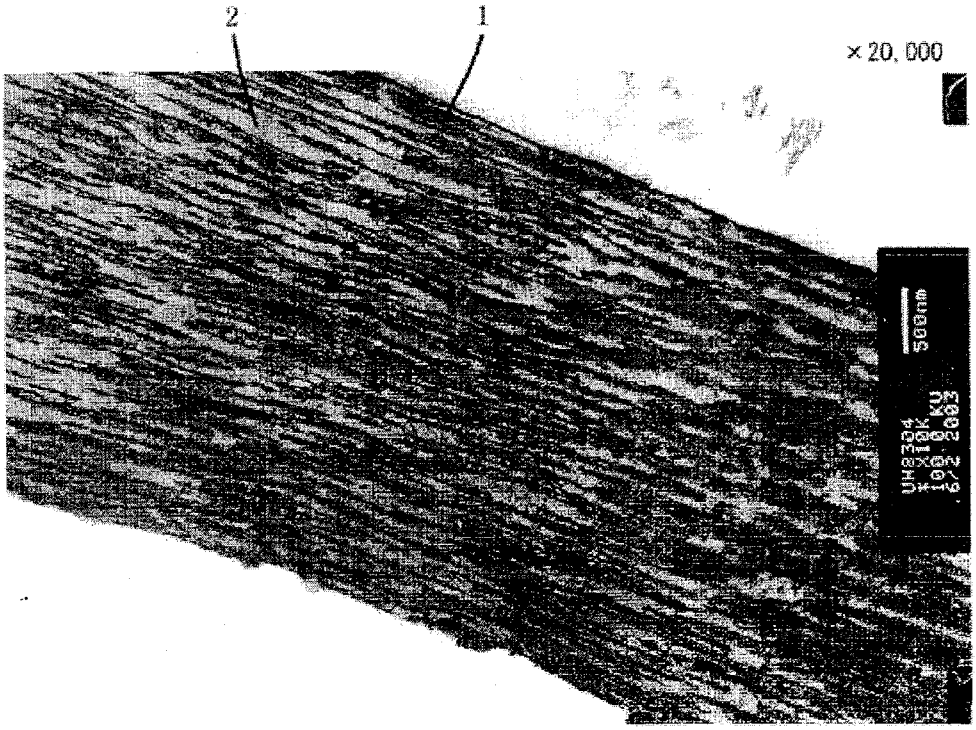


图 4

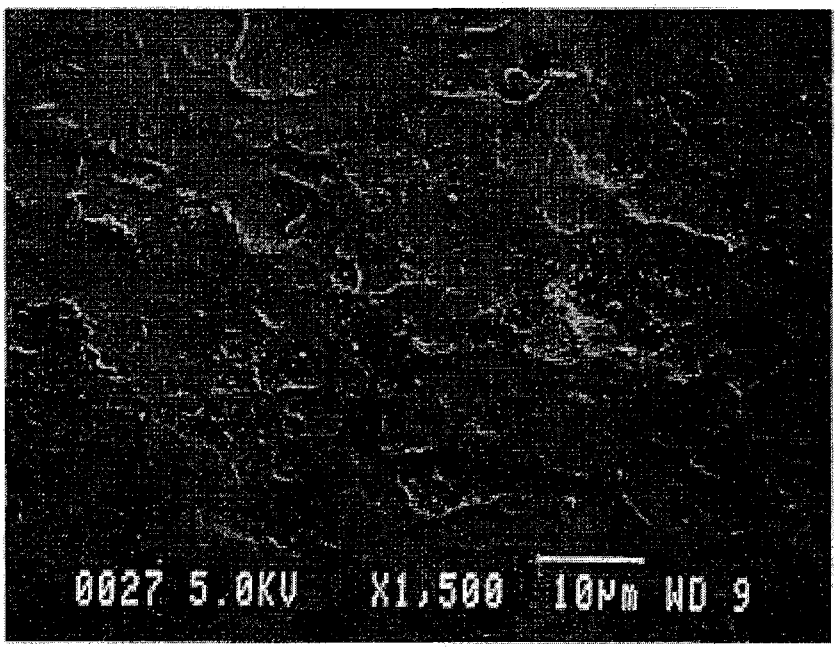


图 5

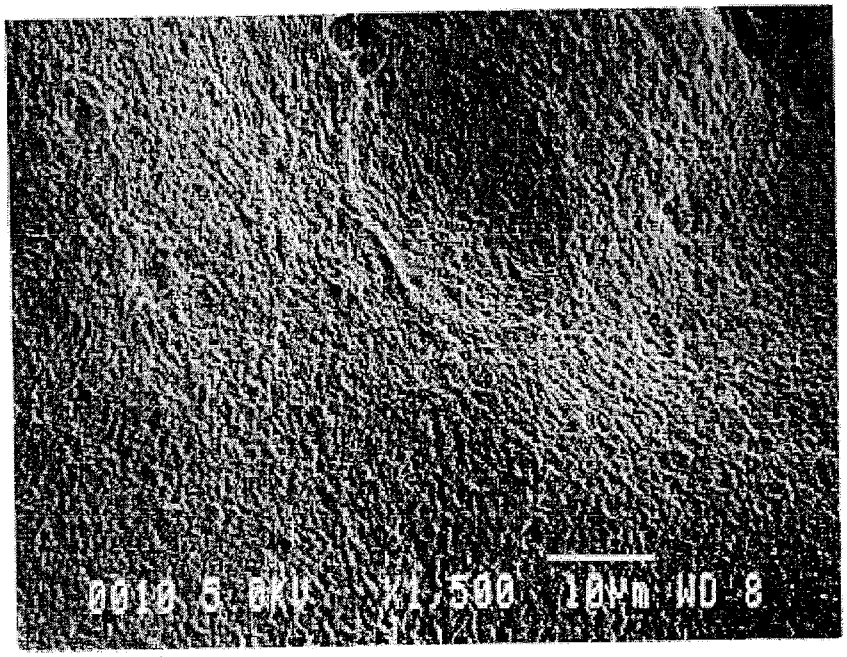


图 6

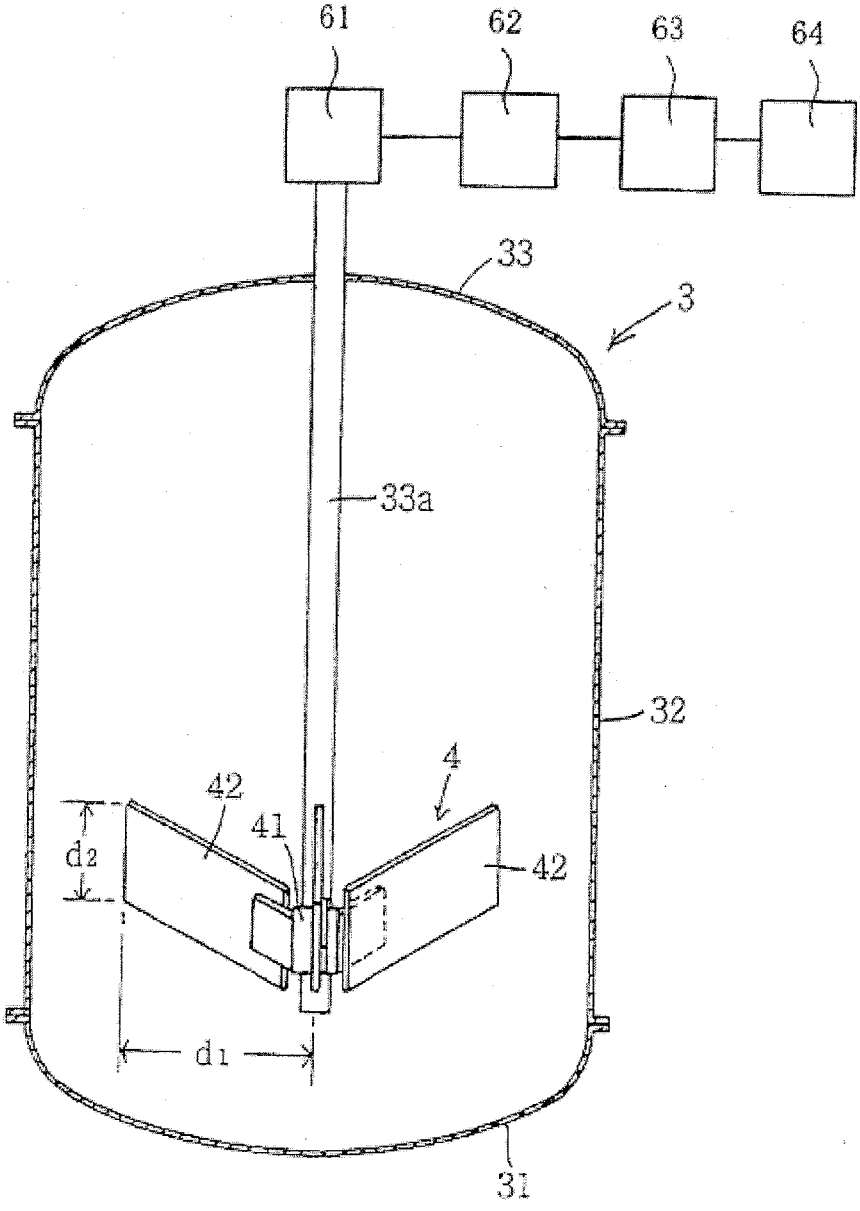


图 7

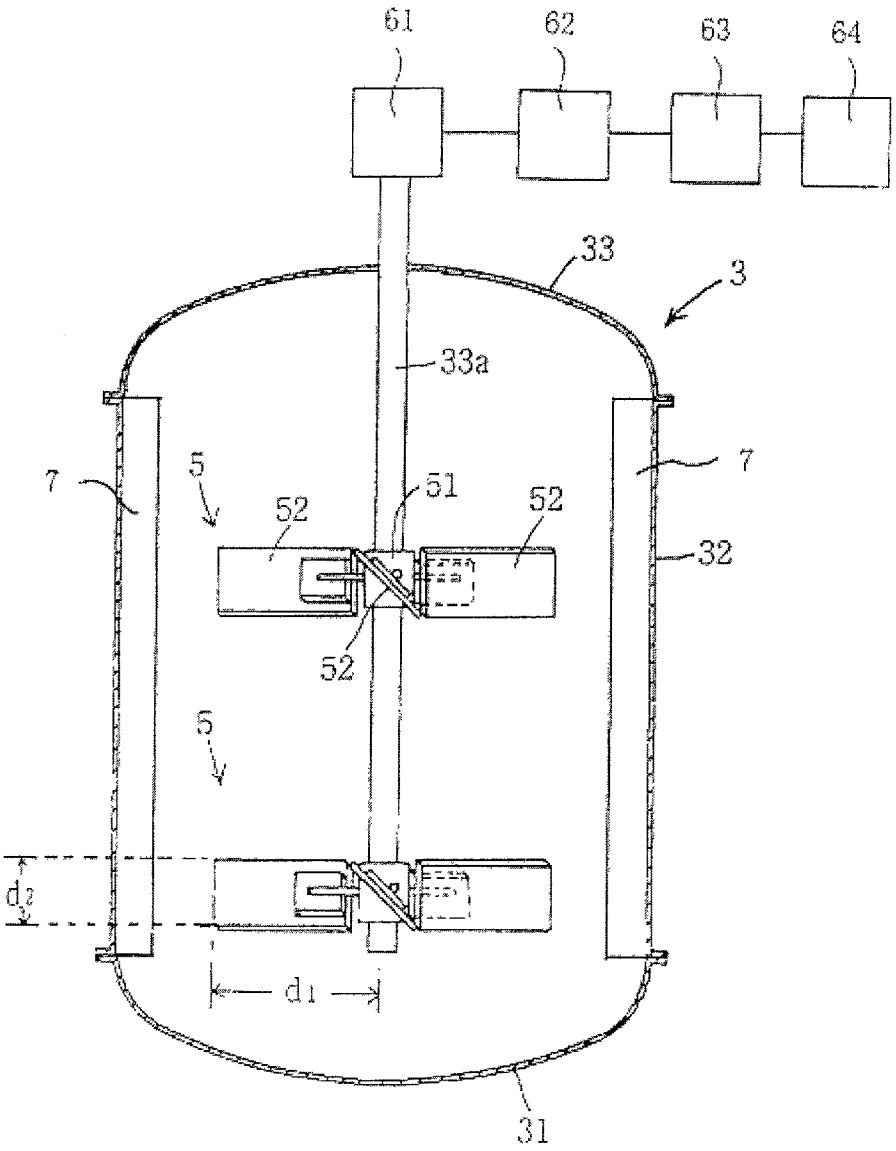


图 8

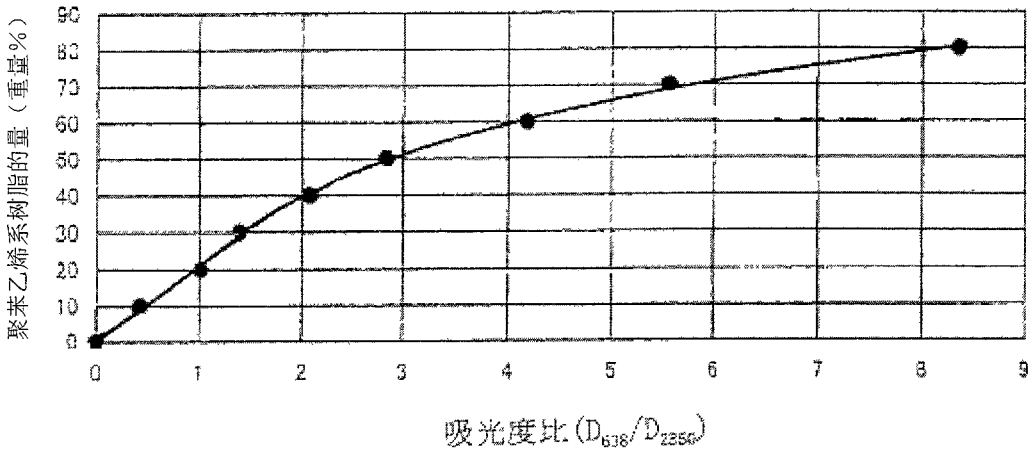

聚苯乙烯系树脂的量（重量%）
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
吸光度比 (D_{638}/D_{2250})

图 9