

申請日期： 89. 12. 22 案號： 89127689
 類別： C08J 9/36

(以上各欄由本局填註)

公告本

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子以及使用此樹脂粒子之發泡體
	英 文	FOAMABLE POLYSTYRENE RESIN PARTICLES AND FOAMED ARTICLE PRODUCED BY USING SAME
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 丸橋正太郎 2. 脇重克彦 3. 上田有一 4. 大原英一
	姓 名 (英文)	1. 2. 3. 4.
	國 籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本
	住、居所	1. 日本國兵庫縣高砂市高砂町宮前町1丁目8番地 2. 日本國兵庫縣高砂市高砂町宮前町1丁目8番地 3. 日本國兵庫縣高砂市高砂町宮前町1丁目8番地 4. 日本國兵庫縣高砂市高砂町宮前町1丁目8番地
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 鐘淵化學工業股份有限公司
	姓 名 (名稱) (英文)	1. 鐘淵化學工業株式會社
	國 籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國大阪府大阪市北區中之島三丁目2番4號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 武田正利
	代表人 姓 名 (英文)	1.



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

日本 JP

1999/12/28 11-372468

有

本案優先權之主張應不予受理

本案優先權之主張不予受理

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

【技術領域】

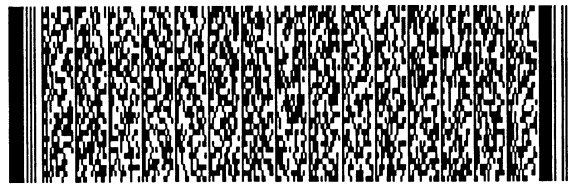
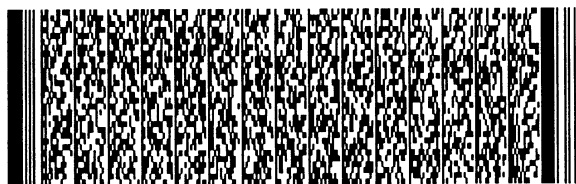
本發明係有關於一種發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子、此樹脂粒子之製造法、使用此樹脂粒子之耐破裂性與緩衝性之平衡優異的發泡體、以及此發泡體之製造法。

【習知技術說明】

將由聚苯乙烯系樹脂粒子含浸於發泡劑而成之發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子施行發泡成形所得到之發泡成形物，其非常容易破裂乃習知所知。為了能改善上述問題點，故有以下方法被提出：將由苯乙烯與丁二烯之嵌段 (block) 共聚合物與聚苯乙烯樹脂進行機械性摻合 (blend) 之方法 (參照特公昭47-17465號公報、特開昭54-158467號公報)；先將由苯乙烯與丁二烯之嵌段共聚合物與聚丁二烯系樹脂在溶劑中進行混合，再藉由溶劑鑄造 (cast) 法來得到微相分離結構之方法；使用藉由將苯乙烯單體在共軛二烯系聚合物之存在下進行聚合所得到之耐衝擊性優異的樹脂、亦即使用所謂的耐衝擊性聚苯乙烯樹脂 (HIPS) 粒子之方法 (參照特公昭47-18428號公報、特開平7-90105號公報)。

然而，上述之發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子由於必須經過壓出成形之薄板化步驟，故成本會較高。進而，市售的耐衝擊性聚苯乙烯樹脂由於其製造方法上之問題，故聚苯乙烯之分子量會大到某程度以上因而較不佳。

因此，作為低成本並可改善耐破裂性之方法，即有：將共軛二烯單體等含浸於粒子狀苯乙烯系聚合物中進行聚



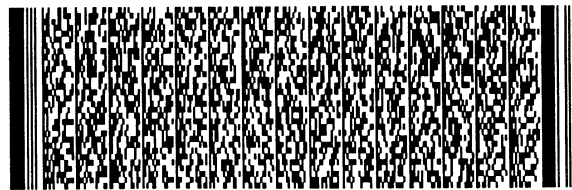
五、發明說明 (2)

合之含浸聚合法被提出。

例如，在特開平6-49263號公報中係揭示出：使苯乙烯系單體與共軛二烯單體之混合單體呈含浸於粒子狀苯乙烯系聚合物之表面附近的狀態來進行共聚合，以使在聚苯乙烯系樹脂粒子之表面部份所生成之共軛二烯系共聚合物能以密集狀粒子的型態來得到，再將其含浸於發泡劑中而成為發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子。然後，上述發泡性樹脂粒子之中心部份就變為富含聚苯乙烯的部份，且因為在該部份保持有發泡劑，故可得到高發泡倍率之物質。又，雖然根據其揭示，混合單體係為由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體分別以10~55重量%以及90~45重量%的比例來混合而成者，然而在實施例中卻全部皆係使用共軛二烯系單體為苯乙烯系單體之1.5倍量以上之混合單體，此外，其係以得到在表面部份所生成之共軛二烯系共聚合物粒子呈密集狀並且粒子的中心部份富含聚苯乙烯之粒子為目的，但是實質上卻僅是揭示出一共軛二烯系單體之比例較多之混合單體而已。

因此，若依據上述之方法，雖然由成本面來看可因不需要薄板化步驟而較佳，然而所得到之發泡體、特別是將已預發泡之粒子施行模具內成形所得到之發泡體，由於其係緊密地存在於共軛二烯系聚合物粒子之表面，故導致預發泡粒子彼此之間的融合率降低，因而耐破裂性（落球衝擊強度）就不足。

又，在W098/29485號公報中係揭示出一種發泡性改質

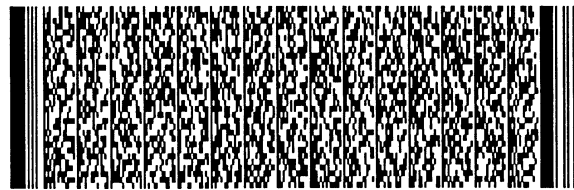
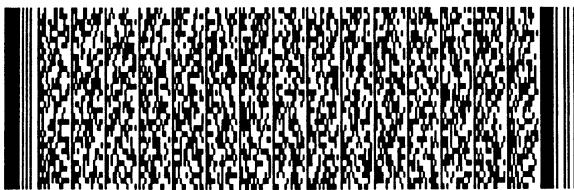


五、發明說明 (3)

聚苯乙烯系樹脂粒子，其係使共軛二烯系單體在聚苯乙烯系樹脂粒子中聚合，並將在該聚苯乙烯系樹脂粒子中之共軛二烯系聚合物之樹脂粒子以均勻地分散狀態形成，再於所得到之在含有橡膠粒子的聚苯乙烯系樹脂中使含浸聚合苯乙烯系單體所得之改質聚苯乙烯系樹脂中使含浸發泡劑來構成。然後，在使上述發泡性樹脂粒子發泡時，上述橡膠粒子在發泡前後大抵上未變形，此外，又具有發泡前之改質聚苯乙烯系樹脂本身的艾左德 (Izod) 強度比一般所稱的耐衝擊性聚苯乙烯 (HIPS) 樹脂為低之特徵。另外，在上述W0公報中雖揭示出將聚苯乙烯系單體與共軛二烯系單體進行含浸聚合，但僅是令實施例中之具體的混合比例為5:10 (重量比)，故此處亦是使用富含共軛二烯系單體的混合單體。

若依據上述方法的話，由成本面來看的可因不需要薄板化步驟而較佳，此外模內成形所得到之發泡體的預發泡粒子彼此間之融合率亦變得很高，耐破裂性 (落球衝擊強度) 也比上述特開平6-49263號公報所述之發泡體有改善，然而，在成形為密度 $0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 以下之高發泡 (約50倍以上之發泡倍率) 的發泡成形體時，就比不上市售的耐衝擊性聚苯乙烯 (HIPS) 發泡體。

藉由上述之含浸聚合法雖然可不經薄板化步驟而能以低成本來提高聚苯乙烯系樹脂發泡體之耐破裂性，但是卻很難達到與使用耐衝擊性聚苯乙烯 (HIPS) 粒子之方法所得到之發泡體相同的耐破裂性。



五、發明說明 (4)

本發明之目的，即係提供一種不須經由薄板化步驟即可製造且即使在高發泡下亦可供予具有優良的耐破裂性與緩衝性之發泡體的發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子、其製造法以及使其發泡所得到之發泡體。

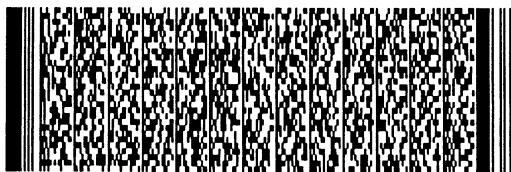
【發明之揭示】

亦即，本發明係有關於一種發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其係為在橡膠狀聚合物粒子 (b) 呈分散於聚苯乙烯系樹脂中之改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c) 內使含有發泡劑 (e) 之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d)，其中：

橡膠狀聚合物粒子 (b) 之分散狀態，係在聚苯乙烯系樹脂之連續相中橡膠狀聚合物粒子 (b) 全體均呈均勻的狀態或靠表層部之中心部的部份橡膠狀聚合物粒子 (b) 呈高密度之狀態；以及

改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c)，係在聚苯乙烯系聚合物粒子 (a) 中使本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體所構成且苯乙烯系單體之比例較多的混合單體以呈含浸之狀態來進行共聚合所得到之改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c1)。

上述改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c)，也可為在聚苯乙烯系聚合物粒子 (a) 中使本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體所構成且苯乙烯系單體之比例較多的混合單體以呈含浸之狀態來進行共聚合所得到之改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c1) 之中，更進一步將苯乙烯系單體進行含浸



五、發明說明 (5)

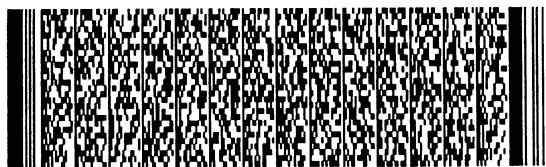
聚合所得到之改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c2) 。

又，上述橡膠狀聚合物粒子 (b) 係以為本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體之共聚合物所構成之粒子較佳。

上述改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c1)，係以為在60~90重量份之聚苯乙烯系聚合物粒子 (a) 中使含浸40~10重量份之混合單體的狀態下進行共聚合所得到之粒子，且該混合單體係由超過55重量%、90重量%以下之苯乙烯系單體與10重量%以上、不滿45重量%之共軛二烯系單體所構成較佳。

當以上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d) 作成密度 0.02g/cm^3 之改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體時之緩衝係數為A、以該改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為B、以在聚苯乙烯系樹脂粒子 (a) 中使含浸發泡劑 (e) 之發泡性未改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (f) 作成密度 0.02g/cm^3 之未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體時之緩衝係數為C、以及以該未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為D時，其係以具有以下之關係較佳： $A/C=1.00\sim1.08$ 且 $B/D=1.35\sim2.35$ 。

此外，在上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d) 之中心部份所存在的橡膠狀聚合物粒子 (b) 之平均面積圓當量粒徑係以 $0.01\sim0.20\ \mu\text{m}$ 較佳，此外，上述改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c) 中之凝膠量則以15~40重量%較佳。



五、發明說明 (6)

更進一步，上述橡膠狀聚合物粒子 (b)，係為在藉由使上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子發泡所得到之改質聚苯乙烯系樹脂發泡體之空室 (cell) 膜中呈扁平之橡膠狀聚合物粒子，且特別是在藉由使上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d) 發泡至密度 0.02g/cm^3 所得到之改質聚苯乙烯系樹脂發泡體之空室 (cell) 膜中呈扁平之橡膠狀聚合物粒子 (b) 其平均扁平度係以在 1.1~9 的範圍內較佳。

本發明又係有關於一種發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其係為在橡膠狀聚合物粒子 (b) 呈分散於聚苯乙烯系樹脂中之改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c) 內使含有發泡劑 (e) 之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d)，其中：橡膠狀聚合物粒子 (b) 之分散狀態，係在聚苯乙烯系樹脂之連續相中橡膠狀聚合物粒子 (b) 全體均呈均勻的狀態或靠表層部之中心部的部份橡膠狀聚合物粒子 (b) 呈高密度之狀態；以及

當以該發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d) 作成密度 0.02g/cm^3 之改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體時之緩衝係數為 A、以該改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為 B、以在聚苯乙烯系樹脂粒子 (a) 中使含浸發泡劑 (e) 之發泡性未改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (f) 作成密度 0.02g/cm^3 之未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體時之緩衝係數為 C、以及以該未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為 D 時，



五、發明說明 (7)

具有以下之關係： $A/C=1.00\sim1.08$ 且 $B/D=1.35\sim2.35$ 。

在上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子中，上述橡膠狀聚合物粒子 (b) 係以為本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體之共聚合物所構成之粒子較佳。

又，在上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d) 之中心部份所存在的橡膠狀聚合物粒子 (b) 之平均面積圓當量粒徑係以 $0.01\sim0.20\ \mu\text{m}$ 較佳，此外，上述改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c) 中之凝膠量則以 $15\sim40$ 重量% 較佳。

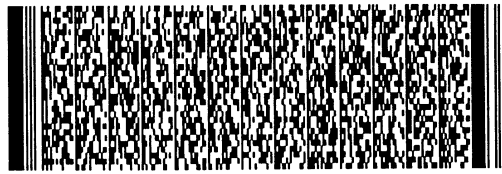
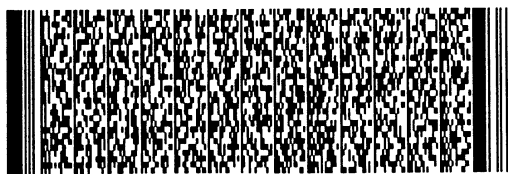
更進一步，本發明亦係有關於一種發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其係為在橡膠狀聚合物粒子 (b) 呈分散於聚苯乙烯系樹脂中之改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c) 內使含有發泡劑 (e) 之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d)，其中：

橡膠狀聚合物粒子 (b) 之分散狀態，係在聚苯乙烯系樹脂之連續相中橡膠狀聚合物粒子 (b) 全體均呈均勻的狀態或靠表層部之中心部的部份橡膠狀聚合物粒子 (b) 呈高密度之狀態；以及

該橡膠狀聚合物粒子 (b)，係為在藉由使上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d) 發泡所得到之改質聚苯乙烯系樹脂發泡體之空室 (cell) 膜中呈扁平之橡膠狀聚合物粒子。

上述橡膠狀聚合物粒子 (b) 係以為本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體之共聚合物所構成之粒子較佳。

又，當以上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d)



五、發明說明 (8)

作成密度 0.02g/cm^3 之改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體時之緩衝係數為A、以該改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為B、以在聚苯乙烯系樹脂粒子(a)中使含浸發泡劑(e)之發泡性未改質聚苯乙烯系樹脂粒子(f)作成密度 0.02g/cm^3 之未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體時之緩衝係數為C、以及以該未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為D時，係以具有以下之關係較佳： $A/C=1.00\sim1.08$ 且 $B/D=1.35\sim2.35$ 。

更進一步，在上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子(d)之中心部份所存在的橡膠狀聚合物粒子(b)之平均面積圓當量粒徑係以 $0.01\sim0.20\ \mu\text{m}$ 較佳，此外，上述改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c)中之凝膠量則以15~40重量%較佳。

在藉由使上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子(d)發泡至密度 0.02g/cm^3 所得到之改質聚苯乙烯系樹脂發泡體之空室(cell)膜中呈扁平之橡膠狀聚合物粒子(b)其平均扁平度係以在1.1~9的範圍內較佳。

本發明又係有關於一種改質聚苯乙烯系樹脂發泡體，其係以橡膠狀聚合物粒子呈分散於聚苯乙烯系樹脂中之改質聚苯乙烯系樹脂作為空室膜，其中：

在該空室膜中之橡膠狀聚合物粒子(b)係呈扁平狀，且在密度 0.02g/cm^3 之改質聚苯乙烯系樹脂發泡體之空室膜中呈扁平之橡膠狀聚合物粒子(b)之平均扁平度在



五、發明說明 (9)

1.5~8 倍的範圍內。

上述橡膠狀聚合物粒子 (b)，係以為本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體之共聚合物所構成之粒子較佳。

當以密度 0.02g/cm^3 之改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之緩衝係數為 A、以該改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為 B、以不含橡膠狀聚合物粒子之密度 0.02g/cm^3 之未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之緩衝係數為 C、以及以該未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為 D 時，係以具有以下之關係較佳： $A/C=1.00\sim1.08$ 且 $B/D=1.35\sim2.35$ 。

本發明亦係更進一步有關於一種藉由使上述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子發泡所得到之改質聚苯乙烯系樹脂發泡體，以及使上述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子發泡之改質聚苯乙烯系樹脂發泡體之製造方法。

更進一步，本發明係有關於一種發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子之製造方法，包括下列步驟：

在聚苯乙烯系聚合物粒子 (a) 中使本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體所構成且苯乙烯系單體之比例較多的混合單體以呈含浸之狀態來進行共聚合，而得到在聚苯乙烯系樹脂之連續相中橡膠狀聚合物粒子 (b) 全體均呈均勻的狀態或靠表層部之中心部的部份橡膠狀聚合物粒子 (b) 呈高密度狀態分散之改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c1)；以及，在該改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c1) 中含



五、發明說明 (10)

浸發泡劑 (e) 。此外，並有關一種發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子之製造方法，包括下列步驟：在該改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c1) 中更進一步將苯乙烯系單體進行含浸聚合而得到改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c2) ，再接著於該改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c2) 中含浸發泡劑 (e) 。

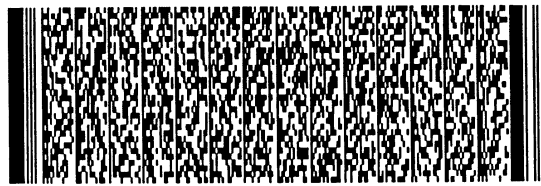
上述之製造方法中，在得到上述改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c1) 之含浸聚合中，係使含浸在相對於60~90重量份之聚苯乙烯系聚合物粒子 (a) 而言為40~10重量份之混合單體，且該混合單體係以使用由超過55重量%、90重量%以下之苯乙烯系單體與10重量%以上、不滿45重量%之共軛二烯系單體所構成之混合單體較佳。

另外，在本說明書中之「發泡體」，係包括使後述之發泡性樹脂粒子發泡所得到之預發泡粒子以及將該預發泡粒子進行模內成形所得到之模內成形體在內，並未特別限定，故所謂「發泡體」之用語可同時用來指兩者而言。

在進入具體的說明之前，先就本發明中之用語等進行說明。

在本發明中，橡膠狀聚合物粒子 (b) 其在聚苯乙烯系樹脂 (a) 中所謂的「全體均呈均勻或靠表層部之中心部的部份橡膠之分佈呈高密度」之狀態，係指在聚苯乙烯系樹脂 (a) 之表層部與中心部之間橡膠狀聚合物粒子 (b) 之分佈狀態沒有變化或表層部的部份呈粗糙的狀態而言。

在本發明中所謂的「表層部」，係指由改質聚苯乙烯



五、發明說明 (11)

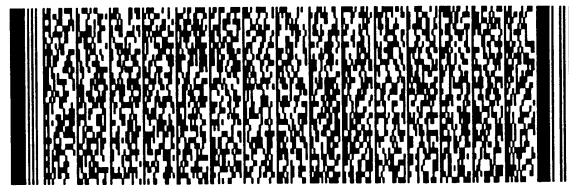
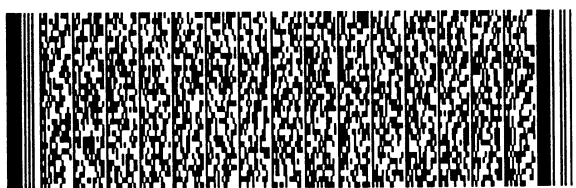
系樹脂粒子 (c) 之表面往中心深入2微米 (μm) ~6微米深度的區域；而所謂的「中心部」，係指若將改質聚苯乙烯系樹脂粒子視為圓球狀，則由其中心開始半徑50微米之球內區域而言。

關於具體的量測法，會在後述之實施例2中基於所製造的改質聚苯乙烯系樹脂粒子之穿透型電子顯微鏡 (TEM) 照片來進行說明。第1圖係「中心部」之TEM照片 (4萬倍)，第2圖係「表層部」之TEM照片 (4萬倍)。然後，第3圖 (第3圖中，x號係表示粒子之中心) 以及第4圖乃分別為用以量測第1圖以及第2圖之橡膠部面積比例 (%) 之模式圖 (複印)。

橡膠部面積比例 (%) 係以如下之方式來進行測定。

首先，將在第3圖以及第4圖中分別以實線所圍起來之區域A (1.25微米 $\times$ 1.25微米) 擴大複印成4倍，量測其重量。接著，將黑色部份 (以氧化鐵染色之橡膠狀聚合物粒子) 切下 (但是，在於內部使包含有赭色聚苯乙烯粒子的橡膠狀聚合物粒子的情況下，則直接在含有赭色聚苯乙烯粒子的狀態下將橡膠狀聚合物粒子切下)，量測所切下部份B (亦可量測剩餘部份) 之重量。橡膠部面積比例係表示為： $(\text{切下部份B} / \text{全區域A}) \times 100$ 。而在第1圖 (第3圖) 以及第2圖 (第4圖) 中則分別為38.4% 以及25.5%。

接著，「表層部」與「中心部」之「橡膠部面積比」係依據下式所算出。



五、發明說明 (12)

表層部之橡膠部份面積比例

橡膠部面積比= -----

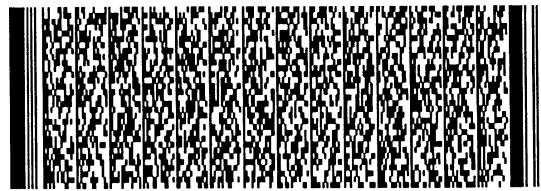
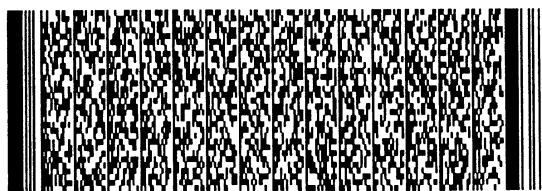
中心部之橡膠部份面積比例

在本發明中，「全體均呈均勻或靠表層部之中心部的部份橡膠之分佈呈高密度」之狀態係同前所述，上述關係若以「橡膠部面積比」來表示的話，則以橡膠部面積比為0.10~1.15較佳、0.30~1.15更佳、0.50~1.15特佳。

當橡膠部面積比超過1.15時，則模內成形時之預發泡粒子彼此間之融合就會有變差的傾向。本發明之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子由於全體均呈均勻或靠表層部之中心部的部份橡膠狀聚合物粒子之分佈呈高密度狀態，故預發泡粒子彼此間之融合很容易，且模內成形也很容易。

本發明中之「緩衝係數比(A/C)」乃係如下所述之值。

首先，緩衝係數係依據JIS Z 0235之基準，將14公斤之重錘由60公分的高度落下於90毫米(mm)×90毫米×50毫米之發泡成形體試料上，而使發泡成形體試料變為試驗前之50%~65%歪斜時之最小緩衝係數。具體的測定以及計算，係先測定作為基準之將未改質聚苯乙烯系樹脂粒子在後述之發泡成形條件下使發泡而進行模內成形所得到之發泡成形體的緩衝係數C，再接著測定將被檢測聚苯乙烯系樹脂粒子在相同發泡條件下發泡成形所得到之發泡成形體的緩衝係數A。以上述A/C之緩衝係數比而言，數值愈小



五、發明說明 (13)

則緩衝功能愈佳。

此外，在本發明中之「落球衝擊強度比 (B/D)」係指下述之值而言。

半數破壞高度係依據JIS K 7211之基準，將321克之鋼球落於200毫米×20毫米×40毫米之發泡成形體試料上，再利用以下之既定計算式來算出：

$$H_{50}=H_i+d\left[\frac{\sum(i \cdot n_i)}{N} \pm 0.5\right]$$

在此處：

H_{50} ：半數破壞高度（公分）

H_i ：高度水平（i）為0時之試驗高度（公分），試驗片被破壞之預測高度

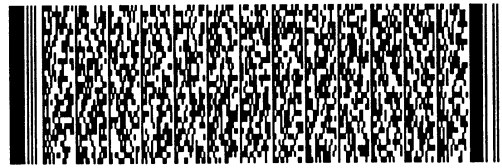
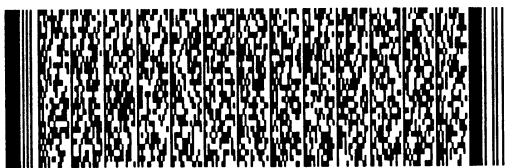
d：試驗高度提高下降時之高度間隔（公分）

i： H_i 時為0，1個個增減之高度水平（i=．．．-3、-2、-1、0、1、2、3、．．．）

n_i ：在各水平中所破壞（或未破壞）的試驗片數目

N：已破壞（或未破壞）試驗片之總數目（ $N=\sum n_i$ ）。使用其中數目較多者之數據。另外，在數目相同時則使用哪一個皆可。

± 0.5：使用已破壞之數據時為負，而使用未破壞之



五、發明說明 (14)

數據時為正。

具體的測定及計算方式，係測出使未改質聚苯乙烯系樹脂粒子在後述之發泡成形條件下發泡而進行模具內成形所得到的發泡成形體其之半數破壞高度D來作為基準，接著再測出使被檢驗聚苯乙烯系樹脂粒子在同樣的發泡成形條件下進行發泡成形所得到的發泡成形體其之半數破壞高度B。此B/D之落球衝擊強度比，其數值愈大表示耐破裂性愈大。

又，本發明中之「密度」係指下述之值而言。

依據JIS K 6767之基準，發泡成形體之密度D (g/cm^3) 可利用以下之式子來求出。

$$D = G / V$$

其中，

G：發泡成形體之重量（克）

V：發泡成形體之體積（立方公分）

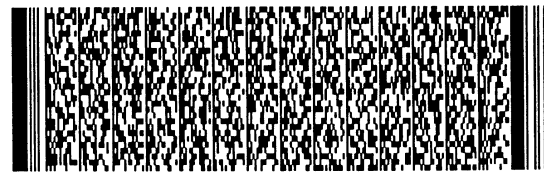
V係將發泡成形體的一部份切割成長方體，再測定出長方體之長、寬、高的尺寸而計算出。測定用具以及精密度係根據JIS K 6767為基準。

在以上的落球衝擊強度比以及緩衝係數比之測定上所使用的發泡成形體之發泡成形條件係如下所述。另外，在後述之實施例與比較例中亦採用上述條件。

（預備發泡條件）

發泡性樹脂粒子

平均粒徑：1毫米



五、發明說明 (15)

發泡劑：戊烷（正/異=40/60）

在已預熱之常壓預發泡器中投入發泡性樹脂粒子1~2公斤，一邊攪拌一邊將設定成約0.061MPa之蒸氣灌入，並同時供給適量的空氣，以使其在約1~3分鐘之間發泡至既定的倍率。

（模具內成形條件）

利用以下的條件來成形之後，施行真空放冷。

成形機：東洋機械金屬（股份有限公司）

TH90VMII

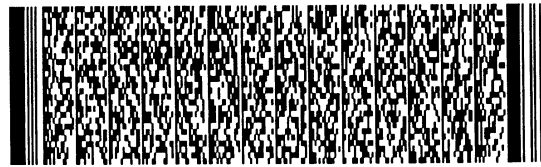
成形後密度：0.02克/立方公分（發泡倍率：約50倍）

成形條件

預備加熱	: 3 秒
一面加熱	: 4 秒
另一面加熱	: 1 秒
雙面加熱	: 12 秒
輔助加熱	: 3 秒
保溫	: 3 秒
水冷	: 20 秒

雙面加熱時之設定蒸氣壓：模槽/模芯=0.066/0.087 (MPa)

又，關於本發明之橡膠狀聚合物粒子（b）的發泡體空室（cell）膜內中之「平均扁平度」，乃利用如下方式來檢測之。另外，在後述之實施例與比較例中亦採用上述



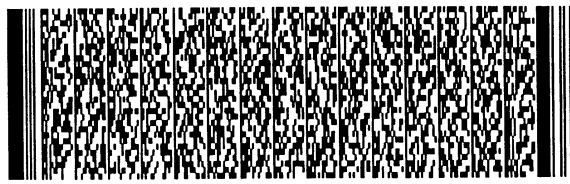
五、發明說明 (16)

條件。

將發泡性樹脂粒子利用上述之方法來發泡成形，以成為0.02克/立方公分之發泡成形體。將該發泡成形體之穴膜中的橡膠狀聚合物粒子以氧化鐵染色之後，利用穿透型電子顯微鏡（日本電子（股份有限公司）製之JEM-1200EX。7200倍~4萬倍）來測定呈扁平橡膠狀聚合物粒子100個之穴膜的膜面方向尺寸以及穴膜的厚度方向尺寸。接著，將橡膠粒子的穴膜面方向尺寸除以穴膜厚度方向尺寸即為扁平度，而上述扁平度為1.1以上之橡膠狀聚合物粒子其扁平度之平均值即為平均扁平度。

關於本發明之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子（d）其中心部份的橡膠狀聚合物粒子（b）之「平均面積圓當量粒徑」，乃利用如下方式來檢測之。另外，在後述之實施例與比較例中亦採用上述條件。

將發泡性樹脂粒子中之橡膠狀聚合物粒子以氧化鐵染色之後，把由利用穿透型電子顯微鏡（日本電子（股份有限公司）製之JEM-1200EX。4萬倍）所拍攝到的照片之比例尺刻度（0.5微米）所計算出的相當於3.76平方微米之部份放大複印成4倍，再將複印紙中以氧化鐵染色的黑色橡膠部份切下（但是，在於內部使包含有赭色聚苯乙烯粒子的橡膠狀聚合物粒子的情況下，則直接在含有赭色聚苯乙烯粒子的狀態下將橡膠狀聚合物粒子切下），測定全部所切下的橡膠狀聚合物粒子部份之紙的重量 E_g 。將此紙的重量 E_g 除以橡膠狀聚合物粒子之個數 F 以計算出1個橡膠狀



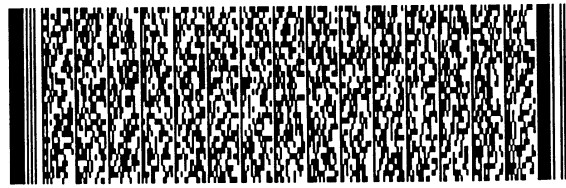
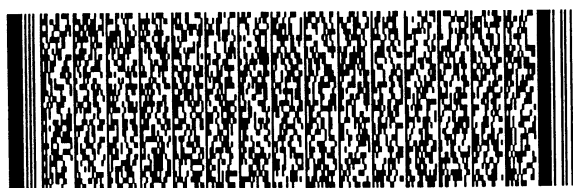
五、發明說明 (17)

聚合物粒子之平均重量 G_g 。另一個方法，係將上述照片包含比例尺刻度（0.5微米）的部份同樣地放大複印成4倍，再將所放大的相當於0.25平方微米大小的部份切下，測定其重量，以求出相當於0.25平方微米大小之紙的重量 H 克。將0.25平方微米除以相當於0.25平方微米大小之紙的重量 H 克，以計算出每1克紙之面積 I 平方微米/克。將1個橡膠狀聚合物粒子之平均重量 G_g 乘以每1克紙之面積 I 平方微米/克來算出橡膠狀聚合物粒子之平均面積 J 平方微米。將此橡膠狀聚合物粒子之平均面積 J 平方微米除以圓週率 π 並開平方根再乘以2所得之值即為平均面積圓當量粒徑 $K \mu m$ 。在本說明書中具體來說，係使用已求出上述橡膠部面積比的第1圖及第2圖來進行測定。

「中心部份」，係指若將改質聚苯乙烯系樹脂粒子視為圓球狀，則由其中心開始半徑50微米之球內區域而言。

在本發明中的「凝膠量」，係以如下方式所求出之值。

將發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子0.5克加入於由甲基乙基酮31.8毫升、甲醇3.2毫升所構成的溶液中。攪拌8小時以上之後，藉由離心分離（15000rpm下30分鐘）來分離出溶液成份（已溶解的部份）與凝膠份（不溶部份）。將溶液成份取出去除，並再次加入由甲基乙基酮31.8毫升、甲醇3.2毫升所構成的溶液，於30℃下攪拌30分鐘之後，藉由離心分離（15000rpm下30分鐘）來分離出溶液成份與凝膠份，並取出去除溶液成份。更進一步，再加入由甲



五、發明說明 (18)

基乙基酮31.8毫升、甲醇3.2毫升所構成的溶液，於50℃下攪拌30分鐘之後，藉由離心分離（15000rpm下30分鐘）來分離出溶液成份與凝膠份，並取出去除溶液成份。令該凝膠份在60℃下乾燥8小時，測定凝膠份之重量。求出發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子0.5克中所含的凝膠份之重量%，此即為凝膠量。

【圖式簡單說明】

第1圖係在本發明之實施例2中所製造之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子之中心部的穿透型電子顯微鏡照片（倍率4萬倍）。

第2圖係在本發明之實施例2中所製造之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子之表面附近的穿透型電子顯微鏡照片（倍率4萬倍）。

第3圖係用以說明來自第1圖之橡膠部面積比例以及橡膠部面積比之測定方法的模式圖。

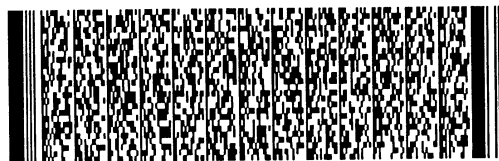
第4圖係用以說明來自第2圖之橡膠部面積比例以及橡膠部面積比之測定方法的模式圖。

第5圖係在本發明之實施例2中所製造之改質聚苯乙烯系樹脂發泡體之穿透型電子顯微鏡照片（倍率4萬倍）。

第6圖係在比較例3中所製造之發泡體之穿透型電子顯微鏡照片（倍率4萬倍）。

第7圖係在比較例4中所製造之發泡體之穿透型電子顯微鏡照片（倍率4萬倍）。

【發明之較佳實施例】



五、發明說明 (19)

首先，就本發明之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子之較佳製造法進行說明。

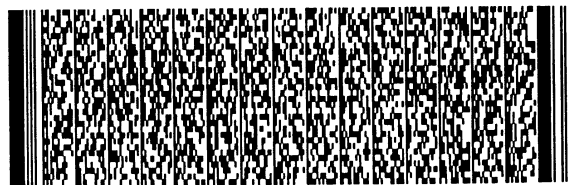
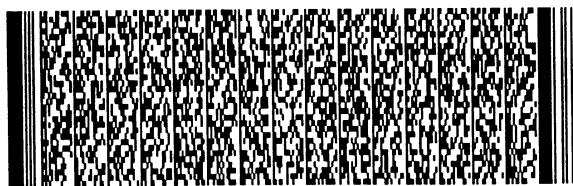
此製造方法，係藉由令改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c)在聚苯乙烯系聚合物粒子(a)中使處在含浸於本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體所構成且苯乙烯系單體之比例較多的混合單體的狀態下來進行共聚合之製造方法。以下，稱上述含浸聚合為第1含浸聚合，而稱所得到的聚苯乙烯系樹脂粒子為改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c1)。甚至，若必要的話，亦可施行後述之第2含浸聚合。

上述製造方法雖與上述特開平6-49263號公報或W098/29485號公報所述的製造法相類似，但是若就在含浸聚合所使用的混合單體中之苯乙烯系單體的比例多於共軛二烯系單體這點來說卻是本質上不相同，其結果是在所得到的改質樹脂粒子、甚至是以此粒子所發泡得到的發泡體中，在物性及機能方面皆會產生很大的差異。

在上述之公報等所述的發明中，橡膠成份使用很多，共軛二烯系單體之混合比例呈多數。然而，在本發明中則將上述想法完全反過來，而令混合單體中之苯乙烯系單體的量比共軛二烯系單體還多。

其結果為：

(1) 由於可得到：橡膠狀聚合物粒子(b)之分散狀態，係以在聚苯乙烯系樹脂之連續相中橡膠狀聚合物粒子(b)全體均呈均勻的狀態或靠表層部之中心部的部份橡膠呈高密度之狀態的物質，故發泡成形體在藉由模具內成



五、發明說明 (20)

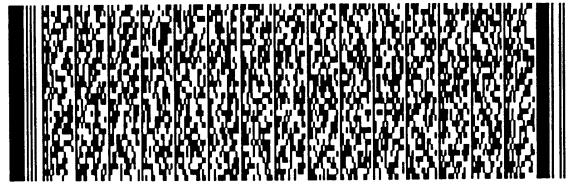
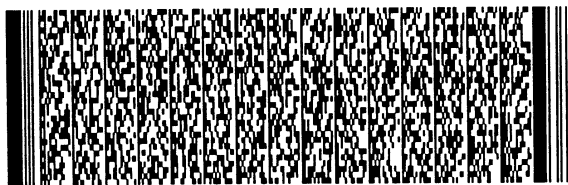
形來製造時，預備發泡粒子彼此間的融合就會變的良好。更進一步，

(2) 以在所得到的聚苯乙烯系樹脂中分散有橡膠狀聚合物粒子 (b) 之改質聚苯乙烯系樹脂作為空室 (cell) 膜的改質聚苯乙烯系樹脂發泡體，因其空室膜中的橡膠系聚合物粒子 (b) 呈適度地扁平，故可提供含充足耐破裂性且與緩衝性之平衡優異的發泡體。

另外，本發明之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d)，在上述之 (1) 點中，係跟於表面緊密存在有橡膠狀聚合物粒子之特開平6-49263號公報之物質，明確地更為不同。此外，在上述之 (2) 點中，係跟發泡前後橡膠狀聚合物粒子大抵上未變形之W098/29485號公報所述之物質，明確地更為不同。又，更進一步，發泡時在空室膜內之橡膠狀聚合物粒子大幅地扁平成絲狀之一般耐衝擊性聚苯乙烯系樹脂 (HIPS) 粒子，亦與上述之 (2) 點中者明確地不同。與HIPS之差異會於後述中進一步來說明。

以下，就各製造步驟及條件等進行具體的說明，然而以下說明並非用以限定本發明。

在較佳之60~90重量份的聚苯乙烯系聚合物粒子 (a) 中，首先使含浸較佳之40~10重量份的與苯乙烯系單體比例較多之共軛二烯單體之混合單體來聚合之。此聚合稱為第1含浸聚合。混合單體係以在聚苯乙烯系樹脂粒子中混合較佳，亦可將苯乙烯系單體與共軛二烯單體分別含浸於聚苯乙烯系樹脂粒子。聚苯乙烯系樹脂粒子 (a) 若低於



五、發明說明 (21)

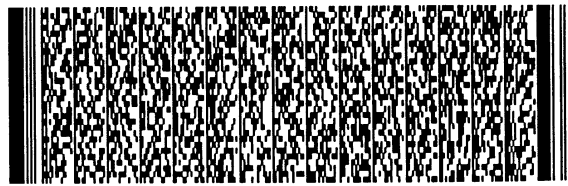
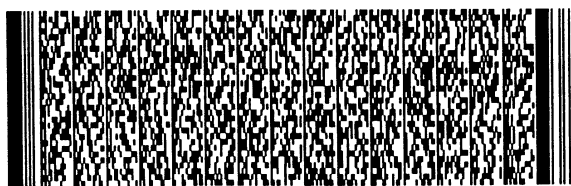
60 重量份的話，則在使混合單體含浸時聚合系就會變得不穩定；若超過90 重量份時，則所得到的樹脂粒子在成為發泡成形體時之耐破裂性就會變得不充足。聚苯乙烯系樹脂粒子 (a) 之量，並以65~85 重量份更佳。

混合單體中之苯乙烯系單體量，係比共軛二烯系單體更多，且由提高耐破裂性之觀點來看，係以超過55 重量%、90 重量% 以下較佳，60~85 重量份更佳，60~80 重量份則特佳。

上述混合單體之對於聚苯乙烯系樹脂粒子 (a) 之含浸，重要的是令其含浸至聚苯乙烯系樹脂粒子 (a) 的內部來使聚合之。

於本發明中所使用的原料之聚苯乙烯系樹脂粒子 (a) 之中的聚苯乙烯系樹脂，可為一般的聚苯乙烯系樹脂，也可為：除了苯乙烯之均聚物以外之甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯等之不飽和脂肪酸酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、無水馬來酸等之不飽和脂肪酸；以及 α -甲基苯乙烯、丙烯腈等之其他單體與苯乙烯之共聚合物。與習知耐衝擊性聚苯乙烯 (HIPS) 之不同處，係在於重量平均分子量可在約15 萬~60 萬的範圍內任意地予以調整，然而若由可賦予發泡體良好的耐破裂性之觀點來看，則係約25 萬以上、較佳為30 萬以上；若由使發泡速度位於適切的範圍內之觀點來看，則係約50 萬以下、較佳為約40 萬以下。

上述聚苯乙烯系樹脂粒子 (a) 由於可直接使用以習知之懸浮聚合法所製造出者，故不需要特別的粒化步驟。



五、發明說明 (22)

當然，亦可使用藉由塊狀聚合法、乳化聚合法、溶液聚合法等來進行聚合再對應必要之粉碎步驟所製成者。平均粒徑為約0.1~3毫米，且通常以0.5~1.5毫米較佳。

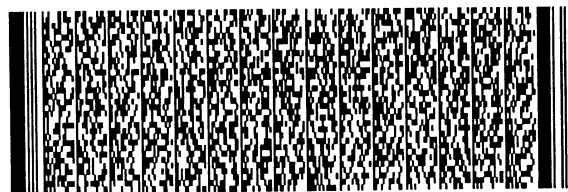
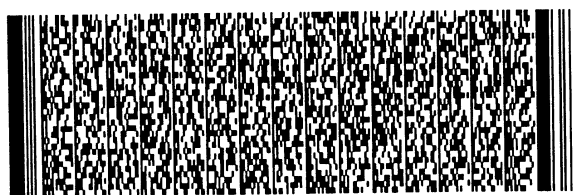
原料之聚苯乙烯系樹脂粒子(a)，在不損及本發明效果之情況下，亦可含有既定量的造核劑、填充材、可塑劑、難燃劑、潤滑劑、著色劑、紫外線吸收劑及抗氧化劑等之一般添加劑。

其次，就本發明中所使用的混合單體來進行說明。以在本發明中所使用的共軛二烯系單體而言，可使用例如：丁二烯、異戊二烯、氯戊二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯等之1種或2種以上，其中並以丁二烯特佳。此外，供予含浸聚合之共軛二烯系單體的量，若由可賦予發泡體良好的耐破裂性之觀點來看，係以相對於改質聚苯乙烯系樹脂粒子(a)而言為3~18重量%較佳、5~15重量%更佳、5~10重量%則特佳。

又，在苯乙烯系單體中係含有苯乙烯以外之苯乙烯衍生物。以苯乙烯衍生物而言，可舉例如： α -甲基苯乙烯、 α -乙基苯乙烯及 α -氯苯乙烯等，此外亦可含二乙烯苯。上述之苯乙烯系單體可單獨或混合使用之。另外，二乙烯苯在併用之情況下亦非常有用。

更進一步，亦可在大抵上不會改變橡膠系聚合物粒子(b)之性質的程度下加入其它單體作為共聚合單體成份。

混合單體之聚合係藉由聚合引發劑來進行之。聚合引



五、發明說明 (23)

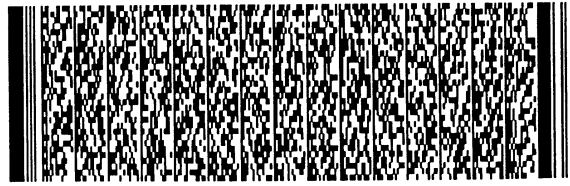
發劑可預先加入於混合單體中而含浸樹脂粒子 (a)，然而為了要令橡膠系聚合物粒子 (b) 以更均勻的分散狀態來得到，故以使混合單體均勻地含浸之後，再使聚合引發劑均勻地含浸而開始聚合較佳。

以聚合引發劑而言，可舉例如：苯醌過氧化物、十二烷醌過氧化物、第3丁基過氧基苯甲酸酯及1,1-二-第3丁基過氧基2,4-二-第3丁基環己烷等之自由基聚合引發劑。其使用量乃以共軛二烯系單體作基準而為0.05~5重量%，並以0.1~2重量%較佳。

上述第1含浸聚合，可藉由在使聚苯乙烯系樹脂粒子 (a) 分散懸浮於水中之系統中，將混合單體與聚合引發劑於聚合溫度或比聚合溫度低之溫度下均勻地含浸之後再於聚合溫度（通常為50~100℃）下保持1~20小時來進行（懸浮含浸聚合法）。

此外，在此懸浮含浸聚合法中，為了提高聚苯乙烯系樹脂粒子 (a) 之分散性，故可以使用例如：部份凝膠化聚乙烯醇、聚丙烯酸鹽、聚乙烯吡咯烷酮、羧基甲基纖維素及甲基纖維素等之有機系分散劑，以及吡咯啉酸鈣、磷酸鈣、碳酸鈣、吡咯啉酸鎂、磷酸鎂、碳酸鎂、氧化鎂等之無機系分散劑等等的分散劑。使用無機系分散劑時則以併用界面活性劑較佳。

在所得到的改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c1) 中，橡膠狀聚合物粒子 (b) 之分散狀態係為在聚苯乙烯系樹脂之連續相全體中均呈均勻的狀態，或靠表層部之中心部的部



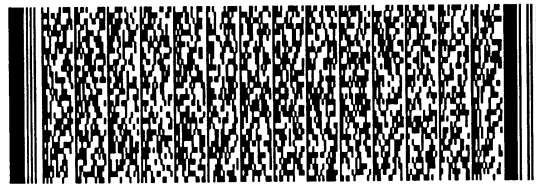
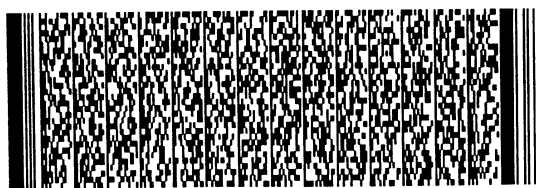
五、發明說明 (24)

份橡膠狀聚合物粒子 (b) 呈高密度之狀態。此外，存在於中心部份之橡膠狀聚合物粒子 (b) 之平均面積圓當量粒徑，係以 $0.01 \sim 0.20 \mu\text{m}$ 較佳。

若由提高其後所得到之發泡預備粒子彼此間於藉由模具內成形來熔合時之熔合性的觀點來看，係以令改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c1) 更進一步與苯乙烯系單體進行含浸聚合較佳。此含浸聚合稱為第2含浸聚合，而其結果所得到的改質聚苯乙烯系樹脂粒子則稱為改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c2)。以在第2含浸聚合中所使用的苯乙烯系單體而言，可舉例如：同第1含浸聚合中所使用的苯乙烯單體，其亦可含有與混合單體中之苯乙烯系單體相同或不同類之單體。

此外，在第2含浸聚合中所含浸之苯乙烯系單體的量，若以聚苯乙烯系樹脂粒子 (a) 為基準而言係為 $3 \sim 50$ 重量%，並以 $5 \sim 30$ 重量% 較佳、 $5 \sim 20$ 重量% 更佳。若超過 50 重量% 的話，則橡膠狀聚合物粒子的量就會相對地變得太少而使得製成發泡成形體時之耐破裂性變得不充足。若低於 3 重量% 以下的話，則熔合性之改善效果就會有變小的傾向。

進而，在第2含浸聚合中，亦可在不影響熔合性之提昇效果的程度下加入共軛二烯系單體。以所使用的共軛二烯系單體而言，可舉例如：同第1含浸聚合中所使用的共軛二烯系單體，其亦可含有與混合單體中之共軛二烯系單體相同或不同類之單體。此外，亦可在不會影響到作為目



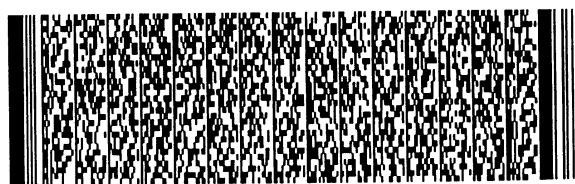
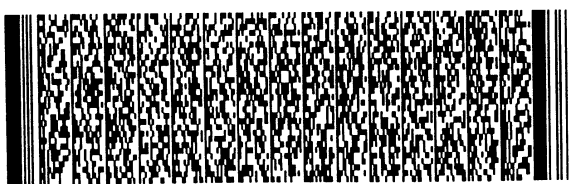
五、發明說明 (25)

的之耐破裂性、粒子彼此間之熔合性及緩衝性的程度下加入其它單體。

聚合引發劑可與在第1含浸聚合中所使用的自由基聚合引發劑相同，其使用量若以在第2含浸聚合中所使用的苯乙烯系單體作為基準，通常為0.05~5重量%，並以0.5~2重量%較佳，而當在第1含浸聚合中殘存有未消耗之物質時亦可予以減量使用。

如此所得到的改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c)所含之橡膠狀聚合物粒子(b)中之橡膠狀聚合物，為了在聚苯乙烯系樹脂粒子(a)之內部中於苯乙烯系單體與共軛二烯單體之雙方皆均勻地含有之狀態下進行上述物質的自由基聚合，故先以苯乙烯系單體與共軛二烯單體之無規共聚物作為基本構造，此無規共聚物之一部份會接枝於聚苯乙烯系樹脂粒子(a)之聚苯乙烯鏈，同時在第2含浸聚合中所含浸的苯乙烯系單體之聚合物會接枝聚合於在第1含浸聚合中所得到的聚合物，進而上述物質亦會變成具有交聯結構之狀態。如上所述之改質聚苯乙烯系樹脂粒子

(c)，即變成不含有僅由共軛二烯單體單元所構成之嵌段部份之結構。亦即，本發明之含有改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c)之橡膠狀聚合物粒子(b)，與在將苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物及直鏈狀聚丁二烯等溶解於苯乙烯系單體中的狀態下令苯乙烯系單體進行均聚合所製造出之一般耐衝擊性聚苯乙烯系樹脂(HIPS)所含之橡膠狀聚合物粒子(具有僅由丁二烯單元所構成之長鏈)，係屬於由完全

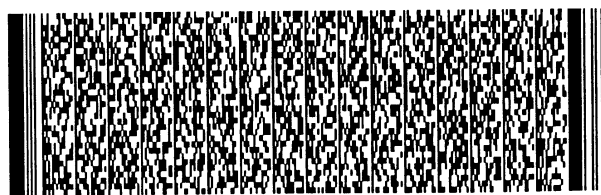
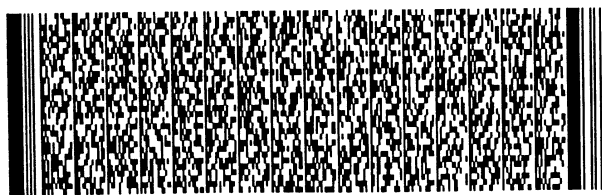


五、發明說明 (26)

不同之結構所構成之物質，此點亦可進一步與一般的耐衝擊性聚苯乙烯系樹脂（例如：特公昭47-18428號公報、特開平7-90105號公報、特開平5-116227號公報、特開平8-188669號公報、特開平8-245822號公報、美國專利第4,409,338號說明書、美國專利第5,880,166號說明書以及美國專利第5,661,191號說明書等）作區別。

更進一步，由於本發明之改質聚苯乙烯系樹脂粒子係含有如上述般的接枝結構及交聯結構等，故變得比習知的HIPS具有更高之凝膠量。凝膠量係以15~40重量%較佳，20~35重量%更佳，而23~35重量%則特佳。藉由令凝膠量位於上述範圍內，就可使發泡粒子彼此間之熔合良好且發泡體之耐破裂性及緩衝性亦變得很優異。另外，在特開平6-49263號公報（在表面緊密存在有橡膠狀聚合物粒子之粒子）中，雖揭示其粒子的凝膠量有0.1~35重量%廣之範圍，但實際上所得到的物質之凝膠量卻僅有1.8~9.3重量%如此小之範圍，根本無法製造出15重量%以上之物質。

此外，如上所述，由於一般耐衝擊性聚苯乙烯（HIPS）係將橡膠狀聚合物溶解於苯乙烯系單體之後再將苯乙烯系單體進行聚合來製造之，故存在於HIPS中之橡膠狀聚合物粒子中的聚苯乙烯系樹脂微粒子本質上是被內包的（一般稱為內包聚苯乙烯（內包PS）。其可利用氧化鐵染色而以穿透型電子顯微鏡觀察來確認之。參照第7圖）。然而，使上述混合單體於聚苯乙烯系樹脂粒子（a）中含浸聚合而形成橡膠狀聚合物粒子（b）之本發明的製法中，於所

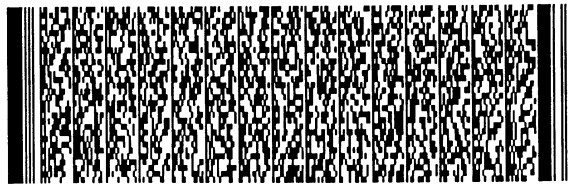
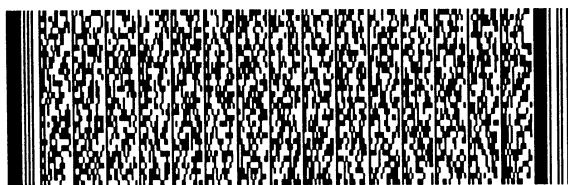


五、發明說明 (27)

得到的改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c)所含有的橡膠狀聚合物粒子(b)中,該被稱為內包聚苯乙烯之物質,即使利用氧化鐵染色並在4萬倍之倍率下以穿透型電子顯微鏡來觀察亦無法確認(參照第1圖)。亦即,橡膠狀聚合物粒子(b),係具有本質上為由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體之共聚合物來構成之粒子的特徵,此點亦可與前述一般的HIPS作區分。但是,苯乙烯系單體與共軛二烯系單體之共聚合物,亦可在不影響到作為橡膠狀聚合物粒子(b)之橡膠的性質之範圍內,如前述般加入作為非本質成份之其他單體等之第3成份。此外,當含浸聚合之混合單體中的苯乙烯系單體的量相當多時,也會有富含於苯乙烯系單體單元之共聚合物共存之情形,此種共聚合物並非內包聚苯乙烯。

更進一步,由於本發明之改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c)所含之橡膠狀聚合物粒子(b),與上述之一般耐衝擊性聚苯乙烯系樹脂(HIPS)在製法上不同,故存在有多數非球形之橡膠狀聚合物粒子。特別是比較大的橡膠狀聚合物粒子具有有角且呈彎曲之特徵(參照第1圖)。此點亦可更進一步與習知之HIPS或特開平6-49263號公報或W098/29458號公報所述之含浸聚合粒子作區分。

本發明之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子(d),係於上述改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c)中使含浸發泡劑(e)者。發泡劑(e)可在改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c)之後含浸之,亦可在第1含浸聚合中與混合單體一起含浸之



五、發明說明 (28)

，亦可在第2含浸聚合中與苯乙烯系單體一起含浸之。然而，若由不提高罐內壓力較佳之觀點以及分散穩定性良好之觀點來看，進行第2含浸聚合時係以在第2含浸聚合以後再含浸發泡劑較佳。

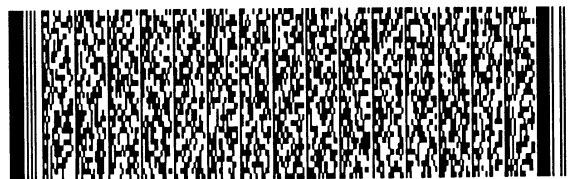
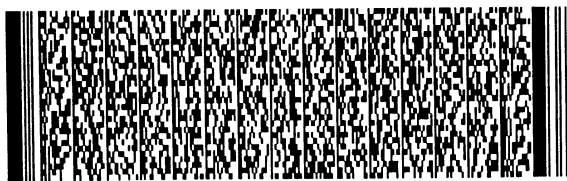
以發泡劑 (e) 而言，係以揮發型發泡劑較佳，例如：丁烷、戊烷等之1種或2種以上。上述者之中，係以丁烷或戊烷單獨或混合使用較佳，此外，亦可少量併用環己烷、環戊烷、己烷等。特別是以戊烷（包括正戊烷、異戊烷之均聚物或混合物）較佳。

發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d) 中之發泡劑的含有量，可跟在未改質之聚苯乙烯系樹脂粒子的情況下相同，但若考量作為目的之發泡倍率等的話，則以在相對於樹脂粒子100重量份而言為3~15重量份、通常為5~10重量份之範圍內來選定較佳。

更進一步，為了改善發泡速度，亦可使用溶劑。以溶劑而言，可舉例如：環己烷以外之甲苯、二甲苯、乙苯等之芳香族烴較佳。

本發明又係更進一步有關於使本發明之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d) 發泡而製造出發泡體之方法以及其發泡體。本發明之發泡體，係如前所述般，亦包括有：由發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子所發泡得到之預備發泡粒子，以及使用該預備發泡粒子進行模具內成形所得到的發泡成形體。

首先，就預備發泡粒子進行說明。一般的預備發泡粒



五、發明說明 (29)

子，係令改質或未改質之聚苯乙烯系樹脂粒子含浸發泡劑之後，再藉由例如水蒸氣等進行加熱而發泡得到。預備發泡法乃眾所週知之技術，於本發明中亦可直接採用之。

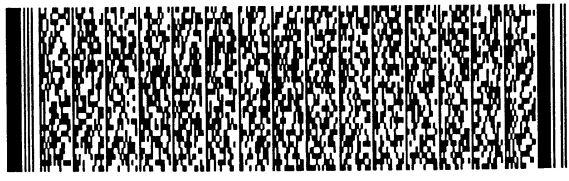
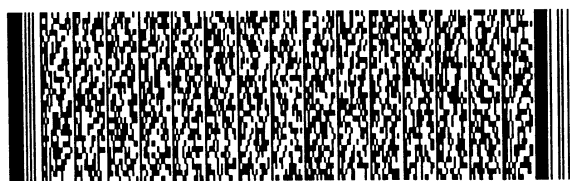
本發明之預備發泡粒子本身亦具有耐破裂性，故也可直接拿來利用為緩衝材等，且藉由以下所說明之模具內成形法來作為發泡成形體之原料特別有用。

模具內成形法，係將預備發泡粒子填充於模具內，再藉由加熱來使預備發泡粒子彼此間熔合而得到發泡成形體之方法，其乃眾所週知之成形法。在本發明中亦可適當選定習知之條件等而採用之。

如此所得到之發泡成形體其預備發泡粒子彼此間可充分地熔合，且展現出高度的耐破裂性。

更進一步，本發明者等，發現在於聚苯乙烯系樹脂之連續相分散有橡膠狀聚合物粒子 (b) 之改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c) 中使用含有發泡劑 (e) 之發泡性改良聚苯乙烯系樹脂粒子 (d) 作為發泡成形體時，當其落球衝擊試驗之半數破壞高度與緩衝係數滿足特定之關係式時，耐破裂性與緩衝性之平衡就會特別優良。

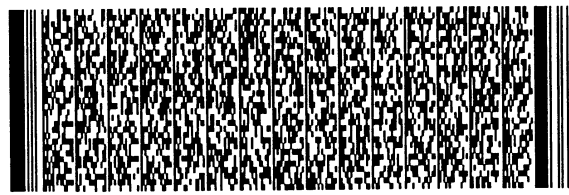
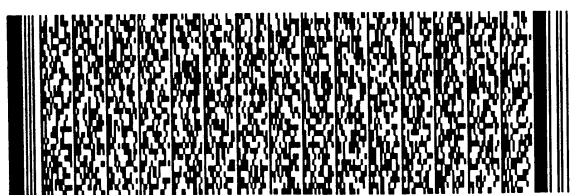
亦即，當以由發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d) 所得到之密度 0.02g/cm^3 之改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之緩衝係數為 A、以該改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為 B、以不含橡膠狀聚合物粒子之密度 0.02g/cm^3 之未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之緩衝係數為 C、以及以該未改質聚苯乙烯系樹脂發



五、發明說明 (30)

泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為D時，其係以具有以下之關係者在作為緩衝用材料上會特別有用：緩衝係數比A/C為1.00~1.08且落球衝擊強度比B/D為1.35~2.35；並以A/C=1.00~1.06且B/D=1.45~2.35較佳，A/C=1.00~1.05且B/D=1.45~2.35則更佳。若緩衝係數比(A/C)在1.08以上(以習知之HIPS的發泡體為代表)的話，則作為緩衝材之能量吸收能力會變弱而使緩衝性能變差；若落球衝擊強度比(B/D)在1.35以下(以未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體為代表)的話，則耐破裂性就會有變得不充足之傾向。

又，更進一步，本發明者等發現：在聚苯乙烯系樹脂之連續相中橡膠狀聚合物粒子全體均呈均勻的狀態或靠表層部之中心部的部份橡膠狀聚合物粒子(b)呈高密度之狀態分散之改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c)中，藉由使含有發泡劑(e)之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子(d)發泡所得到之改質聚苯乙烯系樹脂發泡體，存在於該發泡體的空室膜中之橡膠狀聚合物粒子係呈扁平狀，特別是當平均扁平度在1.1~9的範圍呈扁平態時，就會具有優良的耐破裂性與緩衝性。較佳之平均扁平度則為1.5~8。若橡膠狀聚合物粒子實質上不扁平(平均扁平度不滿1.1)的話，則在成形為密度 0.02g/cm^3 以下之高發泡的發泡體時，耐破裂性就會不充足；若平均扁平度太大，則除了預備發泡粒子的收縮變大以外，緩衝係數也會變大，而有緩衝性變差之傾向。

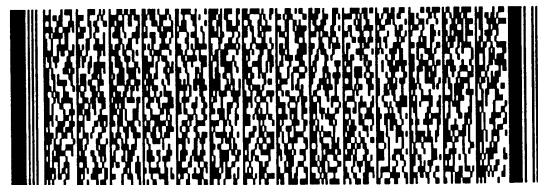
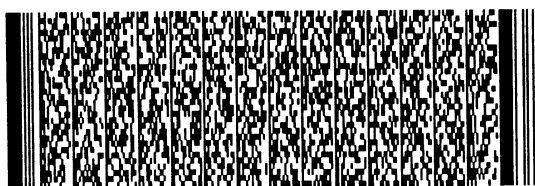


五、發明說明 (31)

第5圖係表示將相當於實施例2之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子作成 $0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 之發泡成形體時其空室膜中之橡膠狀聚合物粒子，而第6圖則係表示將相當於W098/29485號公報所述之發泡性樹脂粒子的比較例3之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子作成 $0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 之發泡成形體時其空室膜中之橡膠狀聚合物粒子。比較第5圖與第6圖即可明顯得知，本發明之橡膠狀聚合物粒子在空室膜中乃呈適度地扁平，故與橡膠狀聚合物粒子未變形之W098/29485號公報所述之發泡性樹脂粒子相比，可知存在於發泡性改質聚苯乙烯系樹脂中之橡膠狀聚合物粒子的性質本身是不同的。

更進一步，本發明者等又發現：在聚苯乙烯系樹脂之連續相中橡膠狀聚合物粒子全體均呈均勻的狀態或靠表層部之中心部的部份橡膠狀聚合物粒子之分佈呈高度分散之狀態的改質聚苯乙烯系樹脂粒子中，含有發泡劑之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子其中心部份的該橡膠狀聚合物粒子之平均面積圓當量粒徑若在 $0.01\sim 0.20\ \mu\text{m}$ 的範圍內，則發泡成為發泡成形體時，就會在耐破裂性與緩衝性之平衡上更為優異。平均面積圓當量粒徑若在 $0.01\ \mu\text{m}$ 以下，則落球衝擊強度就會變弱；若在 $0.20\ \mu\text{m}$ 以上，則緩衝係數就會變大而使緩衝機能有變差的傾向。平均面積圓當量粒徑係以 $0.02\sim 0.18\ \mu\text{m}$ 較佳， $0.04\sim 0.16\ \mu\text{m}$ 更佳， $0.05\sim 0.14\ \mu\text{m}$ 則特佳。

本發明之改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c)中之橡膠狀



五、發明說明 (32)

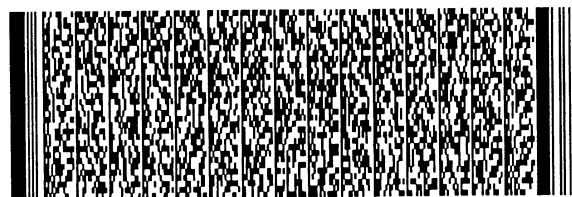
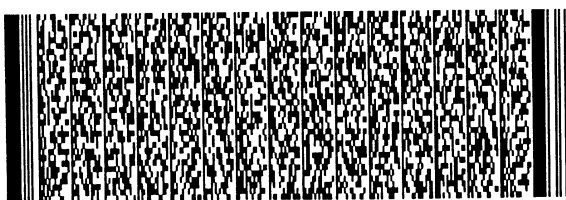
聚合物粒子 (b) 係含有實質上非球形之橡膠狀聚合物粒子，此點亦為本發明之特徵之一。此情形下，由於橡膠狀聚合物粒子之粒徑很難如一般的平均粒徑般來求出，故必須如前述般使用由橡膠狀聚合物粒子之面積所導出的平均面積圓當量粒徑來表現。

本發明之發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子 (d) 與幾個習知之發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子不同之處係如前所述，在此處更進一步以其他觀點針對與其他之習知發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子以及發泡體之差異進行簡單地說明。

一般耐衝擊性聚苯乙烯系樹脂 (HIPS) 之發泡成形體，係具有所謂 0.6~2.0 的寬廣幅度之落球衝擊強度比。

然而，由在橡膠狀聚合物存在下 (已溶解的狀態) 苯乙烯系單體會進行均聚合來製造之限制下來看，聚苯乙烯部份之分子量很難再得到提昇，且因為要作成粒子狀，故必須施行再次粒化之步驟，因此製造成本亦提高。此外，耐衝擊性聚苯乙烯系樹脂 (HIPS) 之發泡成形體的緩衝係數比在 1.08 以上，緩衝性很難再比目前更優異了。另外，一般的橡膠狀聚合物粒子比較大，例如粒徑在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 或以上，故無法展現出良好的物性。

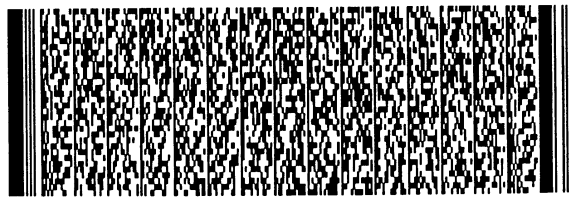
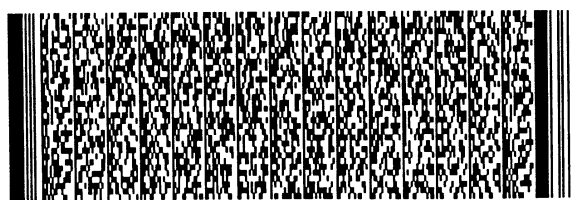
特開平 8-188669 號公報中，係揭示出：在由 1,4-順式結構的比例含有 70 重量% 以上之平均粒徑 $1.5\sim 3.0\ \mu\text{m}$ 的丁二烯橡膠粒子 8~15 重量% 與苯乙烯系樹脂 (Z 平均分子量 35 萬以上) 所構成的橡膠改質苯乙烯系樹脂粒子中，含有礦物油 3 重量% 以下、發泡劑 1~20 重量% 之發泡性橡膠改



五、發明說明 (33)

質苯乙烯系樹脂粒子。1,4-順式結構的比例在70重量%以上時就必須利用離子聚合等特別規定的特殊聚合方法來進行製造。另一方面，在本發明中若於完全未規定的狀態下，苯乙烯系單體與共軛二烯單體會進行自由基共聚合而成為無規共聚物，此時1,4-順式結構之比例就會變得非常地低。關於此點，首先，其與特開平8-188669號公報所述之橡膠狀聚合物粒子完全不同。更進一步，特開平8-188669號公報所述之橡膠狀聚合物粒子之粒徑亦與一般的HIPS樹脂粒子相同大小，此點亦與含有較小粒徑的橡膠狀聚合物粒子之本發明不同。

此外，在特開昭56-67344號公報中所揭示者，係為一般的HIPS系樹脂，並非本發明之利用含浸聚合法所製之樹脂，且聚合物組合物亦為由完全不同之製法所製成。亦即，其係利用以下製法來製造耐衝擊性樹脂粒子：將直鏈狀苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物與直鏈狀聚丁二烯溶解於甲苯中，再以溶劑鑄造（cast）法去除甲苯之後，置於140℃下使聚丁二烯交聯之製法。在此發明中，由於係藉由一次溶解於溶劑中之溶劑鑄造法來去除溶劑，故苯乙烯成份與共軛二烯系聚合物成份會形成微相分離結構，而其橡膠部份之粒徑則比與嵌段共聚物之特點相通的HIPS系樹脂為小。然而，上述之操作由於成本過高故並不實用。更進一步，用以構成上述橡膠部份之粒子係大量地含有聚丁二烯嵌段部份，其與以苯乙烯系單體與共軛二烯系單體所構成之無規共聚物作為基本之本發明的橡膠狀聚合物



五、發明說明 (34)

粒子在結構、性質及特性上皆不同。

以下，基於本發明之實施例來進行說明，並更進一步對上述本發明之特徵及較佳的實施例其與習知技術之不同處一併說明之。然而，以下實施例並非用以限定本發明。實施例1~5

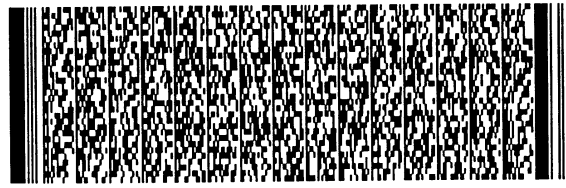
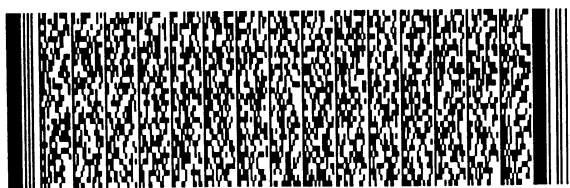
在內容積5升之具有攪拌機的反應器內，加入作為水性懸浮液的水110份（重量份，以下皆同）、 α -烯烴磺酸鈉0.013份、磷酸鈣0.44份以及平均粒徑1mm之如表1所示量之聚苯乙烯粒子，密閉反應器。接著，在攪拌下昇溫至80℃，含浸如表1所示量之混合單體，再加入作為引發劑之十二烷醯過氧化物0.066份，而進行6小時的第1含浸聚合。

之後，昇溫至90℃，並在1小時內追加加入苯乙烯10.1份及苯醯過氧化物0.049份，再進而於1小時內昇溫至115℃，而進行2小時的第2含浸聚合。

之後，壓入作為發泡劑之戊烷（正戊烷/異戊烷=40/60）6.6份。在115℃下含浸2小時之後，冷卻至30℃再由反應器取出，施行脫水乾燥，即得到本發明之發泡性改質聚苯乙烯粒子。

使用此發泡性樹脂粒子在前述的條件下預備發泡成約50倍而製造出密度0.02克/立方公分之預備發泡粒子。將此預備發泡粒子放置24小時之後，於前述的條件下利用模具內成形法而製成發泡成形體。

實施例6



五、發明說明 (35)

在內容積5升之具有攪拌機的反應器內，加入作為水性懸浮液的水110份、 α -烯烴磺酸鈉0.013份、磷酸鈣0.44份以及平均粒徑1mm之如表1所示量之聚苯乙烯粒子，密閉反應器。接著，在攪拌下昇溫至80℃，含浸如表1所示量之混合單體，再加入作為引發劑之十二烷醯過氧化物0.066份，而進行6小時的第1含浸聚合。接著，再昇溫至115℃，進行2小時的後聚合。

之後，壓入作為發泡劑之戊烷（正戊烷/異戊烷=40/60）6.6份。在115℃下含浸2小時之後，冷卻至30℃再由反應器取出，施行脫水乾燥，即得到本發明之發泡性改質聚苯乙烯粒子。

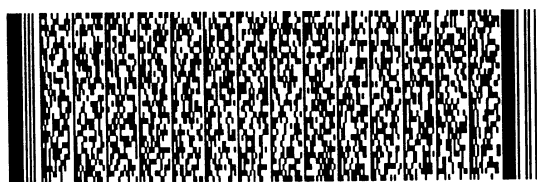
使用此發泡性樹脂粒子同實施例1般預備發泡成約50倍而製造出密度0.02克/立方公分之預備發泡粒子，其次以模具內成形法來製成發泡成形體。

比較例1

除了將在實施例1中之原料聚苯乙烯粒子不改質（含浸聚合）而直接含浸發泡劑（正戊烷/異戊烷=40/60混合物）以外，其餘步驟皆相同而製出發泡性聚苯乙烯粒子。將此發泡性樹脂粒子同實施例1般施行預備發泡、模具內成形，以製出發泡成形體。

比較例2

在內容積5升之具有攪拌機的反應器內，加入作為水性懸浮液的水96份、 α -烯烴磺酸鈉0.0096份、磷酸鈣0.32份以及平均粒徑1mm之聚苯乙烯粒子80份，密閉反應



五、發明說明 (36)

器。

此外，將苯乙烯單體8份與丁二烯12份於加壓下混合之，製成液狀的混合單體，再於其中加入作為聚合引發劑之苯醌過氧化物0.1份及第3丁基過氧基苯甲酸酯0.025份，而成為混合物。

於上述反應器中加入上述混合物，以使混合物與聚苯乙烯粒子一起分散於水性介質中，再將分散液於60℃下攪拌2小時而使混合物為聚苯乙烯粒子所吸收。接著，將分散液於90℃下保持4小時，並進而在125℃下保持2小時，以使苯乙烯與丁二烯共聚合。其後，冷卻至100℃之後，壓入戊烷10份，保持6小時而使粒子含浸於發泡劑。其次，冷卻至30℃再由反應器取出，施行脫水乾燥，即製成發泡性聚苯乙烯粒子。

另外，本比較例可對應特開平6-49263號公報所述之發明。

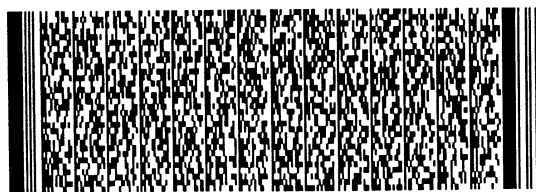
比較例3

除了將實施例1中之混合單體改成依據表2所示的量以外，其餘步驟皆相同而製出發泡性聚苯乙烯粒子。將此發泡性樹脂粒子同實施例1般施行預備發泡、模具內成形，以製出發泡成形體。

另外，本比較例可對應W098/29485所述之發明。

比較例4

將耐衝擊性聚苯乙烯系樹脂（HIPS。橡膠量8%，聚苯乙烯部份之分子量約23萬）壓出後予以切斷，製成約1



五、發明說明 (37)

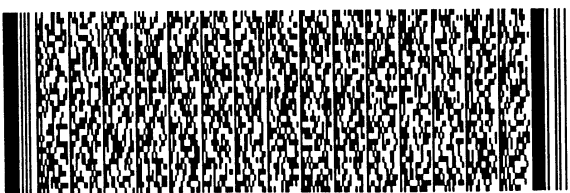
毫克之小粒子。將該樹脂粒子如同實施例1般含浸於發泡劑而作成發泡性耐衝擊性聚苯乙烯系樹脂粒子，並同實施例1般施行預備發泡、模具內成形，以製出發泡成形體。

比較例5

除了將實施例1中之混合單體改成依據表2所示的量以外，其餘步驟皆相同而製出發泡性聚苯乙烯粒子。將此發泡性樹脂粒子同實施例1般施行預備發泡、模具內成形，以製出發泡成形體。

另外，比較例5可對應W098/29485號公報所述之發明。

實施例1~6以及比較例1~5中之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂與發泡成形體之評鑑結果係如表1（實施例）及表2（比較例）所示。表1中，Bd係表示丁二烯、St係表示苯乙烯。



五、發明說明 (38)

表 1

	實施例					
	1	2	3	4	5	6
發包生PS 粒子(d)之製造						
原料PS 粒子(a)量 (重量份)	79	75	73	68	83	75
第1 含變聚合						
混合單體(重量份)	21	25	27	32	17	25
苯乙烯(重量%)	57	64	67	72	65	64
丁二烯(重量%)	43	36	33	28	35	36
第2 含變聚合						
苯乙烯(重量份)	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	-
發包生PS 粒子(d)之物性						
橡膠狀聚合物粒子之形狀	非球形	非球形	非球形	非球形	非球形	非球形
橡膠狀聚合物粒子(b)之 分佈	均勻	均勻	均勻	均勻	均勻	均勻
有無內包PS	無	無	無	無	無	無
橡膠面積比	0.75	0.66	0.64	0.63	0.72	0.90
平均面積當量粒徑(μm)	0.08	0.09	0.09	0.11	0.07	0.08
膨脹量(重量%)	25.3	30.2	32.2	33.4	22.0	26.5
發泡體之物性						
落球衝擊強度(cm)	17	23	20	18.5	18	22
落球衝擊強度比	1.36	1.84	1.60	1.48	1.44	1.76
緩衝指數	2.93	2.92	2.91	2.90	2.90	2.91
緩衝係數	1.05	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
平均扁平度	3.2	3.6	4.0	4.8	3.6	3.6



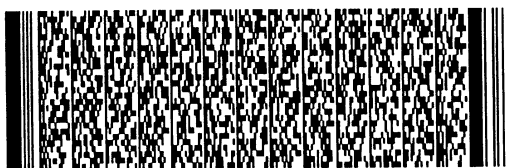
五、發明說明 (39)

表 2

	比較例				
	1	2	3	4	5
發泡性PS粒子(d)之製造					
原料PS粒子(a)量 (重量份)	100	80	90	-	85
第1含浸聚合					
混合單體(重量份)	-	20	10	-	15
苯乙烯(重量%)	-	40	0	-	33
丁二烯(重量%)	-	60	100	-	67
第2含浸聚合					
苯乙烯(重量份)	-	-	10	-	10.1
發泡性PS粒子(d)之物性					
橡膠狀聚合物粒子之形狀	-	非球形	球形	球形	非球形
橡膠狀聚合物粒子(b)之 分佈	均勻	表面附近 為高密度	均勻	均勻	均勻
有無內包PS	-	無	無	有	無
橡膠面積比	-	1.17	0.87	-	0.97
平均面積當量粒徑(μm)	-	0.01	0.01	0.2	0.1
膨脹量(重量%)	-	20	15	15	18
發泡體之物性					
落球衝擊強度(cm)	12.5	15	14	20	17
落球衝擊緩比	1.0	1.2	1.12	1.6	1.36
緩衝指數	2.80	2.95	2.98	3.04	2.93
緩衝緩比	1.00	1.05	1.06	1.09	1.05
平均扁平度	-	-	1	20	3.2

如上所示，本發明之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子及發泡體乃如表1所示般可提供耐破裂性優異的發泡體。表2所示之比較例、特別是使用橡膠狀聚合物粒子發泡前後大抵上不變形的發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子(W098/29485號公報)之比較例3及比較例5，其耐衝擊性及耐破裂性亦提昇。

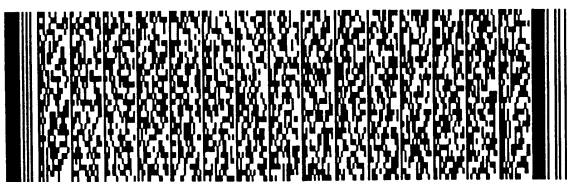
【產業上之可利用性】



五、發明說明 (40)

若依據本發明的話，即可提供一種具有優異耐破裂性與融合率之改質聚苯乙烯系發泡體以及其原料之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，比起使用HIPS時之高價，改質聚苯乙烯樹脂發泡成形體可較廉價地來製造之。

又，本發明之發泡體可直接取代習知耐衝擊性聚苯乙烯系樹脂系之發泡成形體的使用用途而使用之，特別是在作為CRT、印表機等之辦公室自動(OA)機器或音響、電視等之AV機器等等的精密電製品之緩衝用材料使用時最為有用。

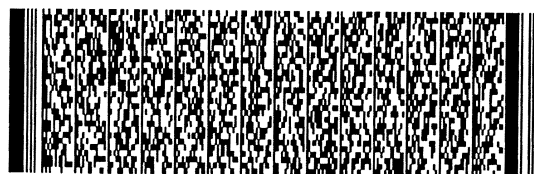
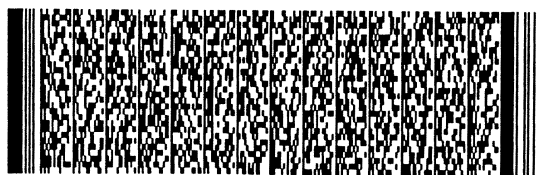


四、中文發明摘要 (發明之名稱：發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子以及使用此樹脂粒子之發泡體)

一種發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其係為在橡膠狀聚合物粒子 (b) 呈分散於聚苯乙烯系樹脂中之改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c) 內使含有發泡劑 (e) 之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d)，其中：橡膠狀聚合物粒子 (b) 之分散狀態，係在聚苯乙烯系樹脂之連續相中橡膠狀聚合物粒子 (b) 全體均呈均勻的狀態或靠表層部之中心部的部份橡膠狀聚合物粒子 (b) 呈高密度之狀態；改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c)，係在聚苯乙烯系聚合物粒子 (a) 中使本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體所構成且苯乙烯系單體之比例較多、例如使呈含浸在含有超過55重量%、90重量%以下之苯乙烯系單體之混合單體的狀態下來進行共聚合所得到之改質聚苯乙烯系樹脂粒

英文發明摘要 (發明之名稱：FOAMABLE POLYSTYRENE RESIN PARTICLES AND FOAMED ARTICLE PRODUCED BY USING SAME)

Foamable modified polystyrene resin particles which are foamable modified polystyrene resin particles (d) comprising modified polystyrene resin particles (c) containing a blowing agent (e); the modified polystyrene resin particles (c) comprising a polystyrene resin and rubber polymer particles (b) being dispersed in the resin, wherein the rubber polymer particles (b) are dispersed uniformly throughout a continuous phase of the polystyrene resin or in a state of a

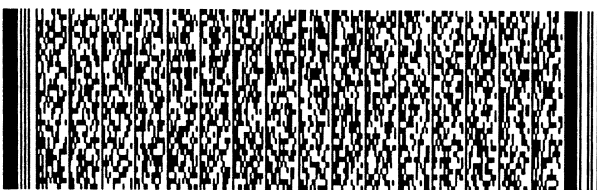


四、中文發明摘要 (發明之名稱：發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子以及使用此樹脂粒子之發泡體)

子 (c1) 。若使用該粒子，即可廉價地提供一種具有可與習知之耐衝擊性聚苯乙烯系發泡成形體 (HIPS) 匹敵之耐破裂性、且緩衝性亦很優異的改質聚苯乙烯系發泡體。

英文發明摘要 (發明之名稱：FOAMABLE POLYSTYRENE RESIN PARTICLES AND FOAMED ARTICLE PRODUCED BY USING SAME)

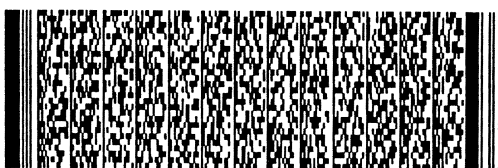
density of the particles (b) being higher in a center portion of the resin particle than in a surface layer portion thereof, and the modified polystyrene resin particles (c) are modified polystyrene resin particles (c1) prepared by impregnating a monomer mixture consisting essentially of a styrene monomer and a conjugated diene monomer and comprising the styrene monomer in a larger amount than the conjugated diene monomer, for example, in an amount of more than

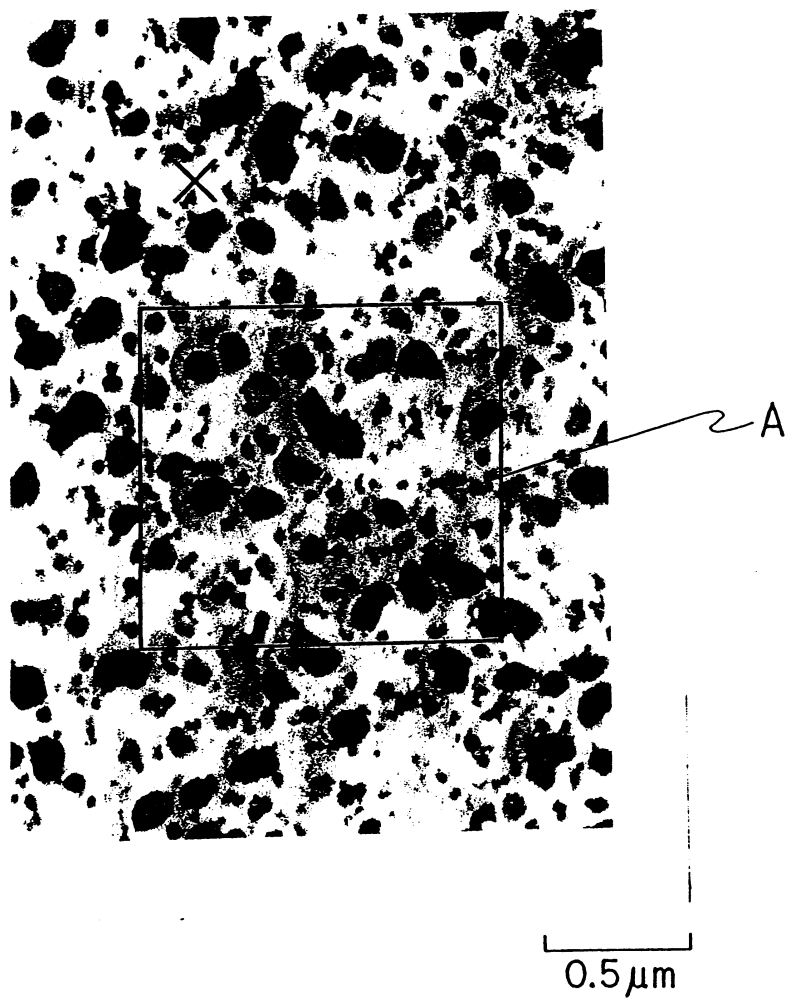


四、中文發明摘要 (發明之名稱：發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子以及使用此樹脂粒子之發泡體)

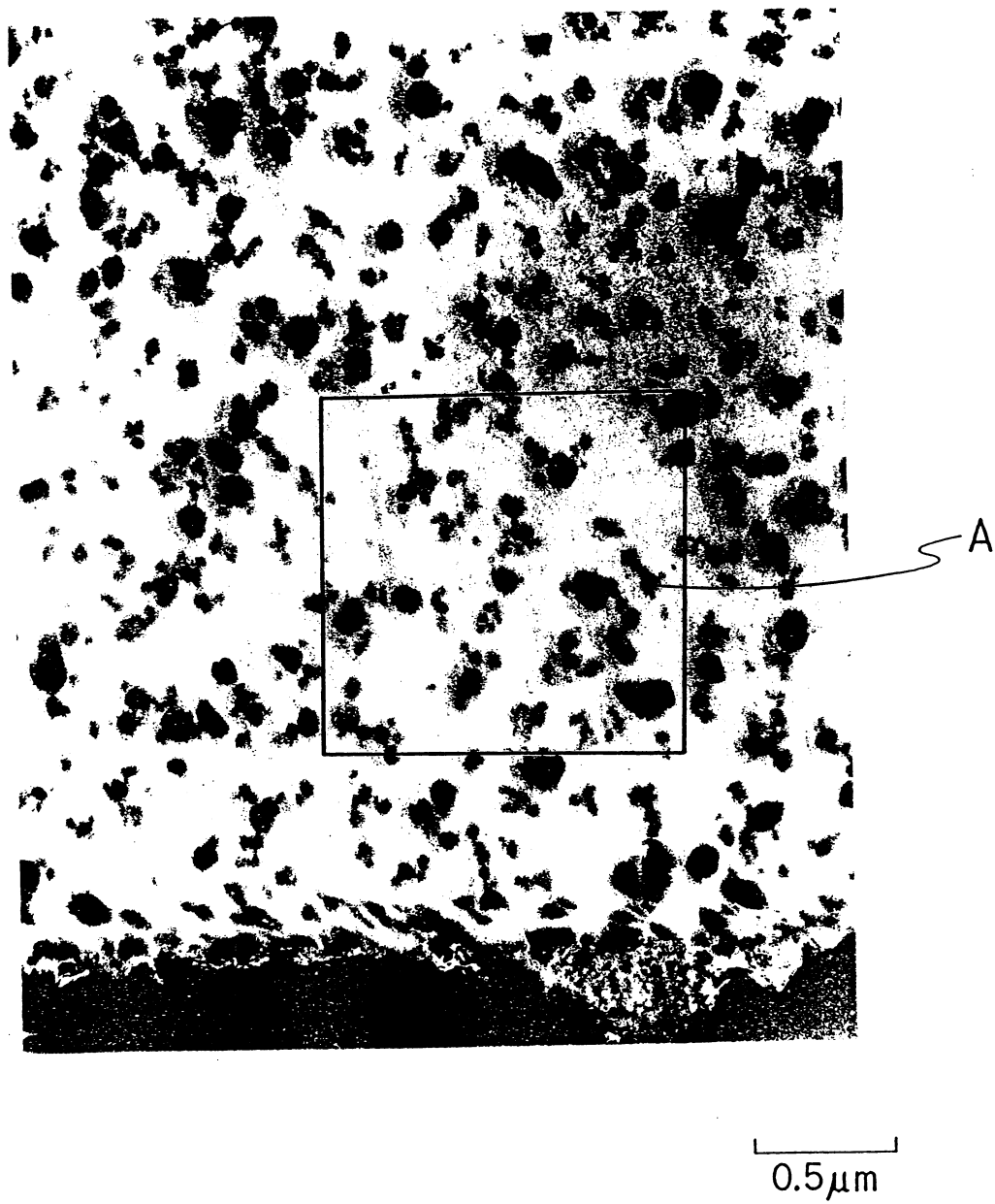
英文發明摘要 (發明之名稱：FOAMABLE POLYSTYRENE RESIN PARTICLES AND FOAMED ARTICLE PRODUCED BY USING SAME)

55% by weight and not more than 90% by weight, into polystyrene resin particles (a) and carrying out copolymerization. Those foamable modified polystyrene resin particles can provide a modified polystyrene foamed article having break resistance equivalent to conventional high impact polystyrene foamed article (HIPS) and being excellent in cushioning property at low cost.





第 3 圖



第 4 圖

六、申請專利範圍

1. 一種發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其係為在橡膠狀聚合物粒子(b)呈分散於聚苯乙烯系樹脂中之改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c)內使含有發泡劑(e)之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子(d)，

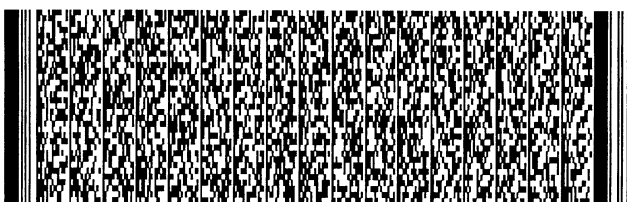
其中：

橡膠狀聚合物粒子(b)係為本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體之共聚合物所構成之粒子，其之分散狀態，係在聚苯乙烯系樹脂之連續相中橡膠狀聚合物粒子(b)全體均呈均勻的狀態或靠表層部之中心部的部份橡膠狀聚合物粒子(b)呈高密度之狀態；以及

改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c)，係在聚苯乙烯系聚合物粒子(a)中使本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體所構成且苯乙烯系單體之比例超過55%重量比的混合單體以呈含浸之狀態來進行共聚合所得之改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c1)。

2. 如申請專利範圍第1項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，上述改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c)，係為在聚苯乙烯系聚合物粒子(a)中使本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體所構成且苯乙烯系單體之比例超過55%重量比的混合單體以呈含浸之狀態來進行共聚合所得之改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c1)之中，更進一步將苯乙烯系單體進行含浸聚合所得之改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c2)。

3. 如申請專利範圍第1項所述之發泡性改質聚苯乙烯



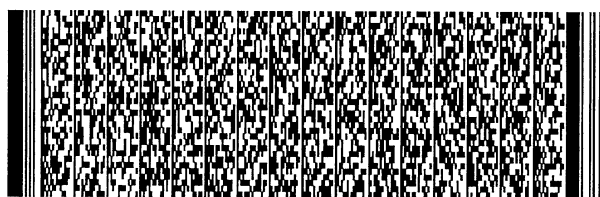
六、申請專利範圍

系樹脂粒子，其中，上述改質聚苯乙烯系樹脂粒子（c）），係為在聚苯乙烯系聚合物粒子（a）中使本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體所構成且苯乙烯系單體之比例超過55%重量比的混合單體以呈含浸之狀態來進行共聚合所得到之改質聚苯乙烯系樹脂粒子（c1）之中，更進一步將苯乙烯系單體進行含浸聚合所得到之改質聚苯乙烯系樹脂粒子（c2）；且該橡膠狀聚合物粒子（b）係為本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體之共聚合物所構成之粒子。

4. 如申請專利範圍第1項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，上述改質聚苯乙烯系樹脂粒子（c1）），係為在60~90重量份之聚苯乙烯系聚合物粒子（a）中使含浸40~10重量份之混合單體的狀態下進行共聚合所得到之粒子，且該混合單體係由超過55重量%、90重量%以下之苯乙烯系單體與10重量%以上、不滿45重量%之共軛二烯系單體所構成。

5. 如申請專利範圍第2項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，上述改質聚苯乙烯系樹脂粒子（c1）），係為在60~90重量份之聚苯乙烯系聚合物粒子（a）中使含浸40~10重量份之混合單體的狀態下進行共聚合所得到之粒子，且該混合單體係由超過55重量%、90重量%以下之苯乙烯系單體與10重量%以上、不滿45重量%之共軛二烯系單體所構成。

6. 如申請專利範圍第3項所述之發泡性改質聚苯乙烯



六、申請專利範圍

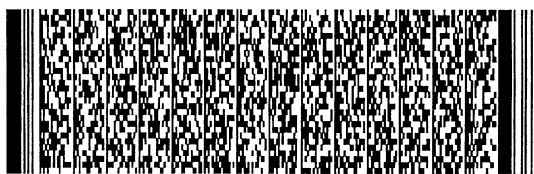
系樹脂粒子，其中，上述改質聚苯乙烯系樹脂粒子（c1），係為在60~90重量份之聚苯乙烯系聚合物粒子（a）中使含浸40~10重量份之混合單體的狀態下進行共聚合所得之粒子，且該混合單體係由超過55重量%、90重量%以下之苯乙烯系單體與10重量%以上、不滿45重量%之共軛二烯系單體所構成。

7. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5、或6項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，當以上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子（d）作成密度 0.02g/cm^3 之改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體時之緩衝係數為A、以該改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為B、以在聚苯乙烯系樹脂粒子（a）中使含浸發泡劑（e）之發泡性未改質聚苯乙烯系樹脂粒子（f）作成密度 0.02g/cm^3 之未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體時之緩衝係數為C、以及以該未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為D時，具有以下之關係：

$$A/C=1.00\sim 1.08 \text{ 且 } B/D=1.35\sim 2.35。$$

8. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5、或6項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，在上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子（d）之中心部份所存在的橡膠狀聚合物粒子（b）之平均面積圓當量粒徑為 $0.01\sim 0.20\text{ }\mu\text{m}$ 。

9. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5、或6項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，上述改質聚苯乙烯系樹脂粒子（c）中之凝膠量為15~40重量%。



六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5、或6項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，上述橡膠狀聚合物粒子（b），係為在藉由使上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子發泡所得之改質聚苯乙烯系樹脂發泡體之空室（cell）膜中呈扁平之橡膠狀聚合物粒子。

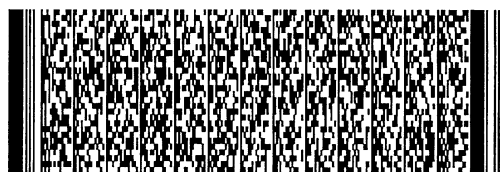
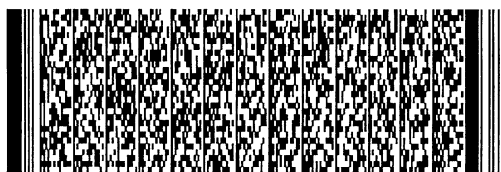
11. 如申請專利範圍第10項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，在藉由使上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子（d）發泡至密度 0.02g/cm^3 所得之改質聚苯乙烯系樹脂發泡體之空室（cell）膜中呈扁平之橡膠狀聚合物粒子（b）其平均扁平度在1.1~9的範圍內。

12. 一種發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其係為在橡膠狀聚合物粒子（b）呈分散於聚苯乙烯系樹脂中之改質聚苯乙烯系樹脂粒子（c）內使含有發泡劑（e）之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子（d），

其中：

橡膠狀聚合物粒子（b）之分散狀態，係在聚苯乙烯系樹脂之連續相中橡膠狀聚合物粒子（b）全體均呈均勻的狀態或靠表層部之中心部的部份橡膠狀聚合物粒子（b）呈高密度之狀態；以及

當以該發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子（d）作成密度 0.02g/cm^3 之改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體時之緩衝係數為A、以該改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為B、以在聚苯乙烯系樹脂粒子（a）中使含浸發泡劑（e）之發泡性未改質聚苯乙烯系樹脂



六、申請專利範圍

粒子 (f) 作成密度 0.02g/cm^3 之未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體時之緩衝係數為C、以及以該未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為D時，具有以下之關係： $A/C=1.00\sim 1.08$ 且 $B/D=1.35\sim 2.35$ 。

13. 如申請專利範圍第12項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中上述橡膠狀聚合物粒子 (b) 係為本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體之共聚合物所構成之粒子。

14. 如申請專利範圍第12項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，在上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d) 之中心部份所存在的橡膠狀聚合物粒子 (b) 之平均面積圓當量粒徑為 $0.01\sim 0.20\ \mu\text{m}$ 。

15. 如申請專利範圍第13項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，在上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d) 之中心部份所存在的橡膠狀聚合物粒子 (b) 之平均面積圓當量粒徑為 $0.01\sim 0.20\ \mu\text{m}$ 。

16. 如申請專利範圍第12、13、14或15項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，上述改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c) 中之凝膠量為15~40重量%。

17. 一種發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其係為在橡膠狀聚合物粒子 (b) 呈分散於聚苯乙烯系樹脂中之改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (c) 內使含有發泡劑 (e) 之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d)，

其中：



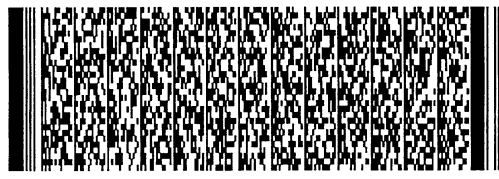
六、申請專利範圍

橡膠狀聚合物粒子 (b) 係為本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體之共聚合物所構成之粒子，其之分散狀態，係在聚苯乙烯系樹脂之連續相中橡膠狀聚合物粒子 (b) 全體均呈均勻的狀態或靠表層部之中心部的部份橡膠狀聚合物粒子 (b) 呈高密度之狀態；以及

該橡膠狀聚合物粒子 (b)，係為在藉由使上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d) 發泡所得到之改質聚苯乙烯系樹脂發泡體之空室 (cell) 膜中呈扁平之橡膠狀聚合物粒子。

18. 如申請專利範圍第17項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，當以上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d) 作成密度 $0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 之改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體時之緩衝係數為A、以該改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為B、以在聚苯乙烯系樹脂粒子 (a) 中使含浸發泡劑 (e) 之發泡性未改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (f) 作成密度 $0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 之未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體時之緩衝係數為C、以及以該未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為D時，具有以下之關係： $A/C=1.00\sim 1.08$ 且 $B/D=1.35\sim 2.35$ 。

19. 如申請專利範圍第17項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，當以上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子 (d) 作成密度 $0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 之改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體時之緩衝係數為A、以該改質聚苯乙烯系樹脂發



六、申請專利範圍

泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為B、以在聚苯乙烯系樹脂粒子(a)中使含浸發泡劑(e)之發泡性未改質聚苯乙烯系樹脂粒子(f)作成密度 0.02g/cm^3 之未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體時之緩衝係數為C、以及以該未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為D時，具有以下之關係： $A/C=1.00\sim 1.08$ 且 $B/D=1.35\sim 2.35$ 。

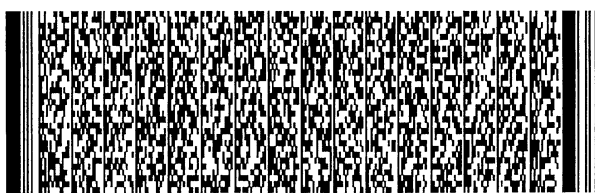
20. 如申請專利範圍第11項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，在上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子(d)之中心部份所存在的橡膠狀聚合物粒子(b)之平均面積圓當量粒徑為 $0.01\sim 0.20\ \mu\text{m}$ 。

21. 如申請專利範圍第17項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，在上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子(d)之中心部份所存在的橡膠狀聚合物粒子(b)之平均面積圓當量粒徑為 $0.01\sim 0.20\ \mu\text{m}$ 。

22. 如申請專利範圍第17項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，在上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子(d)之中心部份所存在的橡膠狀聚合物粒子(b)之平均面積圓當量粒徑為 $0.01\sim 0.20\ \mu\text{m}$ 。

23. 如申請專利範圍第18項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，在上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子(d)之中心部份所存在的橡膠狀聚合物粒子(b)之平均面積圓當量粒徑為 $0.01\sim 0.20\ \mu\text{m}$ 。

24. 如申請專利範圍第19項所述之發泡性改質聚苯乙烯



六、申請專利範圍

烯系樹脂粒子，其中，在上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子（d）之中心部份所存在的橡膠狀聚合物粒子（b）之平均面積圓當量粒徑為 $0.01\sim 0.20\ \mu\text{m}$ 。

25. 如申請專利範圍第17、18、19、20、21、22、23、或24項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，上述改質聚苯乙烯系樹脂粒子（c）中之凝膠量為15~40重量%。

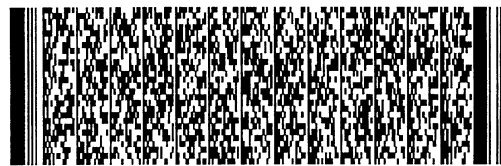
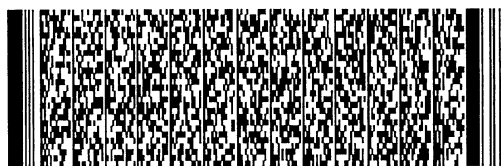
26. 如申請專利範圍第17、18、19、20、21、22、23、或24項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子，其中，在藉由使上述發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子（d）發泡至密度 $0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 所得到之改質聚苯乙烯系樹脂發泡體之空室（cell）膜中呈扁平之橡膠狀聚合物粒子（b）其平均扁平度在1.1~9的範圍內。

27. 一種改質聚苯乙烯系樹脂發泡體，其係以橡膠狀聚合物粒子呈分散於聚苯乙烯系樹脂中之改質聚苯乙烯系樹脂作為空室膜，

其中：

在該空室膜中之橡膠狀聚合物粒子係呈扁平狀，且在密度 $0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 之改質聚苯乙烯系樹脂發泡體之空室膜中呈扁平之橡膠狀聚合物粒子（b）之平均扁平度在1.1~9的範圍內。

28. 如申請專利範圍第27項所述之改質聚苯乙烯系樹脂發泡體，其中上述橡膠狀聚合物粒子（b）係為本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體之共聚合物所構成之粒



六、申請專利範圍

子。

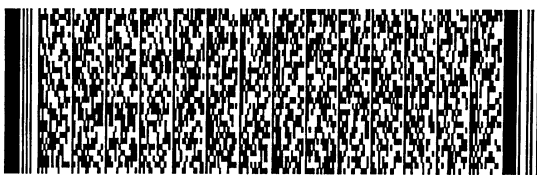
29. 如申請專利範圍第27項或第28項所述之改質聚苯乙烯系樹脂發泡體，其中，當以密度 $0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 之改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之緩衝係數為A、以該改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為B、以不含橡膠狀聚合物粒子之密度 $0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 之未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之緩衝係數為C、以及以該未改質聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之落球衝擊試驗的半數破壞高度為D時，具有以下之關係： $A/C=1.00\sim 1.08$ 且 $B/D=1.35\sim 2.35$ 。

30. 一種改質聚苯乙烯系樹脂發泡體，係藉由使如申請專利範圍第1項~第6項、第11項~第15項、第17項~第24項中之任一項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子發泡而得。

31. 一種發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子之製造方法，包括下列步驟：

在聚苯乙烯系聚合物粒子(a)中使本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體所構成且苯乙烯系單體之比例超過55%重量比的混合單體以呈含浸之狀態來進行共聚合，而得到在聚苯乙烯系樹脂之連續相中橡膠狀聚合物粒子(b)全體均呈均勻的狀態或靠表層部之中心部的部份橡膠狀聚合物粒子(b)呈高密度狀態分散之改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c1)；以及

在該改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c1)中含浸發泡劑



六、申請專利範圍

(e)。

32. 一種發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子之製造方法，包括下列步驟：

在聚苯乙烯系聚合物粒子(a)中使本質上由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體所構成且苯乙烯系單體之比例超過55%重量比的混合單體以呈含浸之狀態來進行共聚合而得到改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c1)；

在該改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c1)中更進一步將苯乙烯系單體進行含浸聚合而得到改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c2)；以及

在該改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c2)中含浸發泡劑(e)。

33. 如申請專利範圍第31項或第32項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子之製造方法，其中，在得到上述改質聚苯乙烯系樹脂粒子(c1)之含浸聚合中，係使含浸在相對於60~90重量份之聚苯乙烯系聚合物粒子(a)而言為40~10重量份之混合單體，且該混合單體係使用由超過55重量%、90重量%以下之苯乙烯系單體與10重量%以上、不滿45重量%之共軛二烯系單體所構成之混合單體。

34. 一種改質聚苯乙烯系樹脂發泡體之製造方法，係藉由使如申請專利範圍第1項~第6項、第11項~第15項、第17項~第24項中之任一項所述之發泡性改質聚苯乙烯系樹脂粒子(d)發泡而得。

