

發明專利說明書 200424245

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93107982

※申請日期：93.3.24

※IPC 分類：C08J 9/16

壹、發明名稱：(中文/英文)

苯乙烯改質直鏈狀低密度聚乙烯系發泡性樹脂粒子、其製造方法、預發泡粒子及發泡成形體 (一)

EXPANDABLE BEADS OF STYRENE-MODIFIED LINEAR LOW-DENSITY
POLYETHYLENE-BASED RESIN, PRODUCTION METHOD THEREFOR,
PRE-EXPANDED BEADS AND EXPANDED MOLDED ARTICLE

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

積水化成品工業股份有限公司

SEKISUI PLASTICS CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

中西收/NAKANISHI, OSAMU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市北區西天滿二丁目 4 番 4 號

4-4, NISHITENMA 2-CHOME, KITA-KU, OSAKA-SHI, OSAKA 530-0047 JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 松村英保/MATSUMURA, HIDEYASU

2. 筒井恭孝/TSUTSUI, YASUTAKA

住居所地址：(中文/英文)

1. 日本國滋賀縣守山市守山 4-1-14-203

4-1-14-203, MORIYAMA, MORIYAMA-SHI, SHIGA 524-0022 JAPAN

2. 日本國滋賀縣甲賀郡水口町泉 1259

1259, IZUMI, MINAKUTI-CHO, KOUKA-GUN, SHIGA 528-0056 JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本； 2003.3.25； 特願 2003-082973

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

技術領域

本發明係關於一種苯乙烯改質直鏈狀低密度聚乙烯系發泡性樹脂粒子、其製造方法、預發泡粒子及發泡成形體。

【先前技術】

背景技術

一般而言，聚乙烯系樹脂發泡體之彈性高且具優異耐油性及耐衝擊性，故而作為包裝材料使用。但其亦有剛性較低且壓縮強度較弱等缺點。另一方面，聚苯乙烯系樹脂之發泡體雖具有優異之剛性，但卻具有較脆之缺點。

為改良前述缺點，於特公昭51-46138號公報及特開昭62-59642號公報中已提出使苯乙烯單體浸漬於聚乙烯系樹脂再進行聚合以製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂發泡粒子之方法。

作為該等方法中採用之聚乙烯系樹脂，大部分為低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯乙酸乙烯共聚合體，且係使聚乙烯交聯以提高成形性及成形體之物性。氣泡膜之強度因交聯而提高，發泡成形時之張力增加，因此氣泡膜易於破裂，進而可高發泡倍率化。

結果，可製得外觀良好之發泡成形體，亦可提高發泡成形體之衝擊強度。然而，此種方法中，必須使用預先交聯完成之聚乙烯，或設置一於苯乙烯單體聚合結束之時更提高溫度以使聚乙烯交聯之程序。

此外，為解決該等問題，日本專利第2668384號係提出以下方法，即：使無交聯且直鏈狀之低密度聚乙烯系樹脂粒子100重量份、乙烯基芳香族單體5~300重量份以及相對於該單體100重量份為1~3重量份之聚合起始劑分散至水性溶劑中，製得水性懸濁液。再將前述單體加熱至該單體實質上不發生聚合之溫度後，使前述聚乙烯系樹脂粒子之內部及表面浸漬有前述單體，再使該水性懸濁液之溫度上升以進行前述單體之聚合，再使乙烯基芳香族聚合體微分散至聚乙烯中，而製得剛性及耐衝擊性優異之改質聚乙烯系樹脂發泡成形體。

該專利文獻之實施例中，於熔點122°C之直鏈狀低密度聚乙烯系樹脂粒子中加入苯乙烯單體後，係以115°C進行聚合(此外，該專利文獻中雖未載明熔點，但本案發明人係由實施例所載樹脂粒子之商品名來確認樹脂粒子所表現之前述熔點)。以此溫度聚合時，苯乙烯單體易發生對聚乙烯鏈之接枝聚合。結果，所得樹脂雖未發生交聯卻發生對聚乙烯鏈之接枝聚合，而可製得良好之發泡成形體。於此，接枝聚合體係指於凝膠成分中含有聚苯乙烯之凝膠，而交聯體則係指實質上不存有聚苯乙烯之凝膠。

然而，相對於聚乙烯100重量份之苯乙烯單體量為5~300重量份，一旦含有超過300重量份之苯乙烯單體，則有產生多量聚苯乙烯粉末之問題。

更何況，使聚乙烯系樹脂粒子浸漬苯乙烯單體並聚合所得之樹脂含有揮發性發泡劑，再加熱成形製得發泡成形

體時，為提高發泡成形體之衝擊強度或發泡體加熱時之尺寸變化縮小(換言之即使其具有耐熱性或更加提高剛性)，則需使聚乙烯發生交聯。但，使其交聯時，因交聯劑之使用及製造程序增加，而將導致成本提高。

- 5 有鑑於此，目前正殷切期盼苯乙烯改質直鏈狀低密度聚乙烯系發泡性樹脂粒子之開發，以提供一種可使相對於聚乙烯之苯乙烯單體比例變化幅度較廣且具有充分強度之發泡成形體。

【發明內容】

10 發明揭示

本發明之目的在於無須使聚乙烯鏈交聯而製得一種發泡成形體，其可保持聚乙烯系樹脂原性質之優異耐衝擊性，並改良剛性且於加熱時更具有優異之尺寸安定性。

- 15 本案發明人為實現前述目的而反覆精心研究，發現到聚乙烯可選擇直鏈狀低密度聚乙烯系樹脂，並於使該樹脂浸漬有苯乙烯單體而進行聚合時，控制聚合起始劑之種類及用量及聚合溫度，藉此控制來自苯乙烯對聚乙烯鏈之接枝聚合的凝膠之量，進而製得可使發泡成形體滿足耐衝擊性、剛性及耐熱性等物性之苯乙烯改質直鏈狀低密度聚乙
- 20 烯系發泡體樹脂粒子，終得以完成本發明。

據此，若依本發明，可提供一種苯乙烯改質直鏈狀低密度聚乙烯系發泡性樹脂粒子之製造方法，其係依序包含下列程序以製得全樹脂成分中含2~40重量%由接枝聚合體所構成凝膠成分之苯乙烯改質直鏈狀低密度聚乙烯系發泡

性樹脂粒子者；該等程序如下：

於含有分散劑之水性懸濁液中，使無交聯且呈直鏈狀之低密度聚乙烯系樹脂粒子100重量份、苯乙烯系單體30~300重量份以及相對於該苯乙烯系單體100重量份為0.1~0.9重量份之聚合開始劑分散；

將前述苯乙烯系單體加熱至該苯乙烯系單體實質上不發生聚合之溫度後，使該苯乙烯系單體浸漬到前述低密度聚乙烯系樹脂粒子；

令該低密度聚乙烯系樹脂粒子之熔點為 $T^{\circ}\text{C}$ 時，以超過 $(T-8)^{\circ}\text{C}$ 且低於 $(T+1)^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行前述苯乙烯系單體之第1聚合；

於聚合轉化率達到80~99.9%時，加入苯乙烯系單體及相對於苯乙烯系單體100重量份為0.1~0.9重量份之聚合起始劑，而於令該苯乙烯系樹脂粒子之熔點為 $T^{\circ}\text{C}$ 時，以超過 $(T-15)^{\circ}\text{C}$ 且低於 $(T+5)^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行前述苯乙烯系單體之第2聚合(但，相對於低密度聚乙烯樹脂粒子100重量份，第1聚合與第2聚合所用苯乙烯系單體之總量為超過300重量份且於1000重量份以下)；及

於聚合中或聚合結束後，使其浸漬有揮發性發泡劑。

此外，若依本發明，則可提供一種苯乙烯改質直鏈狀低密度聚乙烯系發泡性樹脂粒子，其包含有：基材樹脂，其相對於無交聯且呈直鏈狀之低密度聚乙烯系樹脂成分100重量份，係超過300重量份且於1000重量份以下；及，揮發性發泡劑；且該基材樹脂中含有2~40重量%由該低密

度聚乙烯系樹脂成分與前述聚苯乙烯系樹脂成分所構成之接枝聚合體。

再者，若依本發明，則可提供一種預發泡粒子，其係使前述苯乙烯改質直鏈狀低密度聚乙烯系發泡樹脂粒子預發泡而獲得者，且容積密度為 $20\sim 200\text{kg/m}^3$ 。

此外，若依本發明，則可提供一種發泡成形體，係使前述預發泡粒子發泡成形而製得者，且密度為 $20\sim 200\text{kg/m}^3$ 。

【實施方式】

10 實施發明之最佳型態

首先，依本發明之製造方法而製得之苯乙烯改質直鏈狀低密度聚乙烯系發泡性樹脂粒子(以下稱為發泡性樹脂粒子)包含：含無交聯且呈直鏈狀之低密度聚乙烯系樹脂成分及聚苯乙烯系樹脂成分之基材樹脂，以及揮發性發泡劑。

15 本發明中採用之無交聯且直鏈狀之低密度聚乙烯系樹脂成分(以下僅稱為聚乙烯系樹脂成分)可列舉乙烯與 α -烯烴之共聚物。

α -烯烴可列舉如1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3, 3-二甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、4, 4-二甲基-1-戊烯及1-辛烯等。

20 其中以1-丁烯及1-己烯為佳。

乙烯與 α -烯烴之構成比例可因應所須之物性而加以適當變化，但宜於 $1:0.01\sim 0.1$ (重量比)之範圍。此外，所謂低密度係指 $0.910\sim 0.925\text{g/ml}$ 之範圍。

此外，於不妨礙本發明目的效果之範圍內，亦可併用

具交聯及/或分歧鏈狀之低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯與丙烯共聚合體、乙烯與乙酸乙酯共聚合體、乙烯與丙烯酸共聚合體及該等中之兩種以上。

5 聚苯乙烯系樹脂成分可列舉如來自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯及氯苯乙烯等單體之樹脂成分。

聚苯乙烯系樹脂成分之量相對於聚乙烯系樹脂成分100重量份係超過300重量份且於1000重量份以下，更宜超過300重量份且於900重量份以下。

再者，欲以習知方法製得均勻含有超過300重量份之聚
10 苯乙烯系樹脂的發泡性樹脂粒子甚為困難，但若以本發明則可製得。於超過1000重量份時，聚乙烯系樹脂成分之彈性甚高，而難以展現良好之耐油性及耐衝擊性。此外，苯乙烯無法被聚乙烯系樹脂成分之內部吸收，使得苯乙烯自體單獨聚合，因而產生多量之聚合體粉末。

15 舉例言之，揮發性發泡劑可單獨使用丙烷、丁烷、異丁烷、戊烷、異戊烷、環戊烷及己烷等烴，亦可混合2種以上使用。

發泡劑之含量相對於構成發泡性樹脂粒子之樹脂成分
(聚乙烯系樹脂成分及聚苯乙烯系樹脂成分之總量)100重量
20 份宜為5~10重量份。

本發明，發泡性樹脂粒子之基材樹脂係含2~4重量%(凝膠成分率)之聚乙烯系樹脂成分與聚苯乙烯樹脂成分之接枝聚合體所構成的凝膠成份。於此，係以凝膠成分中是否存有聚苯乙烯為基準判斷出凝膠成分為接枝聚合體，本發

明中係以凝膠成分存有10重量%以上之聚苯乙烯時令其為接枝共聚物。此外，凝膠成分中之聚苯乙烯量之測定方法係載於實施例中。

凝膠成分率於未滿2%時，因衝擊強度及加熱時成形體之尺寸變化等未獲得充分改善而不為理想。另一方面，超過40重量%時，因氣泡膜強度過高，成形時之拉伸不良而外形不佳，亦不理想。更佳之凝膠成分率為5~35重量%。

此外，發泡性樹脂粒子於令粒子長度為L、平均直徑為D時，宜呈L/D為0.6~1.6之圓筒狀或略球狀，且平均粒徑宜為0.3~2.0mm。

L/D為0.6以下或1.6以上而扁平度較大時，於作為苯乙烯改質發泡性樹脂粒子預發泡後，欲填充至模具以製得發泡成形體時對模具之填充性不佳，故不理想。

另，為使填充性較佳，形狀更宜為略球狀。

平均粒徑未滿0.3mm時，發泡劑之保持性降低而難以低密度化，故不為理想。超過2.0mm時，不僅填充性不良，亦難以使發泡成形體薄化，因此亦不宜。

接著，說明本發明之發泡性樹脂粒子之製造方法。

相對於聚苯乙烯系樹脂粒子100重量份，苯乙烯系單體超過300重量份時，若僅以單一階段之浸漬，將有聚苯乙烯之聚合體粉末增多之傾向。為極力減少產生使聚合體粉末，而如下述般使苯乙烯系單體分為兩階段地浸漬到聚苯乙烯系樹脂粒子。

首先，於此使用之聚苯乙烯系樹脂粒子於令粒子長度為

L、平均直徑為D時，宜呈L/D為0.6~1.6之圓筒狀或略球狀，且平均粒徑宜為0.2~1.5mm。L/D為0.6以下或1.6以上而扁平度較大時，於作為苯乙烯改質發泡性樹脂粒子預發泡後，欲填充至模具以製得發泡成形體時對模具之填充性不佳，不為理想。且，為使填充性較佳，形狀更宜為略球狀。平均粒徑未滿0.2mm時，發泡劑之保持性降低而難以低密度化，並不理想。超過1.5mm時，不僅填充性不良，亦難以使發泡成形體薄化，亦不理想。

構成水性懸濁液之水性溶劑可列舉如水以及水與水性溶劑(如低級醇)之混合溶劑。

分散劑則未受特殊限制，可使用任一習知者。具體言之，可列舉如磷酸鈣、吡咯啉酸鎂、吡咯啉酸鈉及氧化鎂等難溶性無機物等。

聚合起始劑可使用一般係用以作為苯乙烯系單體之懸濁聚合起始劑者。但，依聚合起始劑之種類不同，凝膠成分之產生率亦相異。舉例言之，若使用脫氫效果較強之t-丁基過氧苯甲酸酯、過氧化二異丙苯、t-丁基-過氧基-2-乙基己基碳酸酯及2, 5-二甲基-2, 5-二-t-丁基過氧基己烷等，則凝膠成分增多。若使用脫氫效果較弱之t-丁基過氧基-3, 5, 5-三甲基己基酯、t-丁基過氧基乙酸酯及2, 2-二-t-丁基過氧基丁烷等，則凝膠成分減少。該等聚合起始劑可依所需凝膠成分率而單獨使用或併用2種以上。

聚合開始劑之使用量相對於苯乙烯系單體100重量份宜為0.1~0.9重量份，且更宜為0.2~0.5重量份。若未滿0.1重

量份則無法順利進行苯乙烯之聚合，結果導致損及樹脂粒子之之聚苯乙烯與聚乙烯之混合平均性，且聚合體之粉末之產生亦增多，固不甚理想。使用超過0.9重量份將使聚苯乙烯系樹脂之分子量降低。

- 5 此外，為獲得良好之物性，聚苯乙烯系樹脂成分之分子量宜為20萬至40萬程度，但超過0.9重量份則僅能製得低於該值者。

用於第1聚合時之苯乙烯系單體量相對於聚乙烯系樹脂100重量份係於30~300重量份之範圍內。未滿30重量份
10 時，無法使苯乙烯系單體平均地浸漬到聚乙烯而不理想。此外，一旦超過300重量份，則易發生來自苯乙烯系單體之聚合體粉末。

其次，將所得分散液加熱至苯乙烯系單體實質上不發生聚合之溫度，再使苯乙烯系單體浸漬到聚乙烯系樹脂粒
15 子。

使苯乙烯系單體浸漬到聚乙烯系樹脂粒子內部之時間宜為30分鐘至2小時。此係因若於浸漬充分前進行聚合，將產生聚乙烯之聚合體粉末。前述單體於實質上不發生聚合之溫度中，雖說較高者於加快浸漬速度上較為有利，但仍
20 需考慮聚合起始劑之分解溫度再進行決定。

再者，於令前述聚乙烯系樹脂粒子之熔點為 $T^{\circ}\text{C}$ 時，以超過 $(T-8)^{\circ}\text{C}$ 且低於 $(T+1)^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行前述苯乙烯系單體之第1聚合。於溫度較 $(T-8)^{\circ}\text{C}$ 低或較 $(T+1)^{\circ}\text{C}$ 高時，無法引起充分之接枝聚合。

其次，於聚合轉化率達到80~99.9%時，加入苯乙烯系單體及相對於苯乙烯系單體100重量份為0.1~0.9重量份之聚合起始劑，且於令該苯乙烯系樹脂粒子之熔點為 $T^{\circ}\text{C}$ 時，以超過 $(T-15)^{\circ}\text{C}$ 且低於 $(T+5)^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行前述苯乙烯系單體對前述低密度聚乙烯樹脂粒子之浸漬與第2聚合。但，相對於低密度聚乙烯樹脂粒子100重量份，第1聚合與第2聚合所用苯乙烯系單體之總量為超過300重量份且於1000重量份以下。

若聚合轉化率達到80%，則添加超過300重量份之苯乙烯系單體時，聚乙烯系樹脂粒子中之浸漬及聚合將快速進行，而可抑制產生聚苯乙烯之聚合體粉末。若聚合轉化率超過99.9%，則添加之苯乙烯系單體難以浸漬其中，聚合速度亦降低，而難以抑制聚合體粉末之產生。

第二次添加含苯乙烯系單體與聚合起始劑之混合液的方法可為連續性或斷續性，但為防止聚合體粉末產生，宜同時進行浸漬到聚乙烯系樹脂粒子內部及聚合。因係較高溫度下之聚合，添加速度若過快則將於浸漬前進行聚合，並不理想。過緩之添加速度將妨礙聚合，亦不理想。舉例言之，於添加300~1000重量份時添加速度為3~5小時。

此外，若令第2聚合之聚合溫度於 $(T-8)^{\circ}\text{C}$ ~ $(T+1)^{\circ}\text{C}$ 之範圍內，則可更有效率地引起接枝聚合，甚為理想。

最後，可使揮發性發泡劑浸漬到聚合中或聚合結束後之樹脂粒子中而製得發泡性樹脂粒子。該浸漬可藉自體習知方法進行。舉例言之，可使聚合反應於密閉式之容器

中進行，再將揮發性發泡劑擠壓入容器中，藉此進行聚合中之浸漬。而聚合結束後之浸漬則可於密閉式容器中壓入揮發性發泡劑進行之。只要於密閉式容器中進行浸漬，則聚合用之容器可不為密閉式容器。

- 5 如前述般製得之本發明之發泡性樹脂粒子可藉習知方法預發泡至預定之容積密度(如 $20\sim 200\text{kg/m}^3$)而成為預發泡粒子。容積密度之測定法係載於實施例中。

更可將預發泡粒子充填至模具內再度加熱，以使預發泡粒子發泡時，同時使發泡粒子熱熔接著，進而製得發泡
10 成形體。

加熱用之媒介可使用水蒸氣。發泡成形體之密度宜為 $20\sim 200\text{kg/m}^3$ 。若令其為較 20kg/m^3 更低密度，則無法獲得充足之強度，但若較 200kg/m^3 更高密度則無法輕量化，且無法充分發揮為聚乙烯發泡體一特徵之彈性，而不為理想。

- 15 所得成形體強韌且於衝擊強度上甚為優異。此外，因係以苯乙烯進行改質，故剛性亦高。

發泡成形體之落球衝擊值宜於85cm以上。雖則落球衝擊值未滿85cm之成形體亦可使用，但若於85cm以上則可用於易碎物及重物之捆包材料等。更佳之落球衝擊值為90cm
20 以上。落球衝擊值之測定法係載於實施例中。

本發明之發泡成形體可用於各種用途，更特別適用於安裝在汽車內裝材料及保險桿內部之能量吸收材料及重物之捆包材料等。

實施例

以下，藉實施例及比較例來說明本發明，但本發明不限於此。另，實施例及比較例中各種值之測定方法係如記載如下。

(凝膠成分之測定)

- 5 欲測定凝膠成分率時，先計量樹脂粒子之試料，裝入燒瓶並加入甲苯100ml後，於100°C之油浴中經24小時使其解。自油浴取出後，立即以80網目(Ø 0.12mm)之金屬網過濾，再將殘留於金屬網上不溶於沸騰甲苯之試料與金屬網
- 10 放置於130°C之爐中1小時後，除去甲苯並測定殘餘固態物之重量。凝膠成分率係以下式求得者。

$$\frac{\text{殘餘固態物之重量}}{\text{試料重量}} \times 100 = \text{凝膠成分(重量\%)}$$

- 15 精秤約200µg之殘餘固態物，以加壓接著強磁性金屬體(高溫箔(Pyrofoil):日本分析工業社製)之方式包裹，再使用熱分解裝置Curiepoint-Pyroliser JHP-3型(日本分析工業社製)使其產生分解生成物。使用氣相色譜儀Auto System(帕金耶瑪社製)分析分解生成物後，由分析結果算出聚苯乙烯
- 20 量。其分析條件為：590°C之熱分解溫度-5set、爐溫280°C、針溫度300°C，且柱體使用DB-5(0.25µm× Ø 0.25mm× 30m，J&W社製)。柱溫度條件為：50°C(1分鐘)→昇溫10°C/分→100°C→昇溫40°C/分→320°C(3.5分鐘)，且令載體氣體為He、載體流量為1ml/分、柱入口壓力12psi、入口溫度為
- 25 300°C、檢測器溫度300°C、檢測器為FID。並按照對標準試

料使用旭化成社製聚苯乙烯樹脂QC254之絕對減量線法進行定量。

此外，聚乙烯量為10重量%以上時，則判斷凝膠成分非交聯體而係由接枝聚合體所構成者。

5 (粉末量之測定)

欲測定粉末量時，首先計量約1000g之聚合漿料樣本至上部具有貼上35網目金屬網之通水孔的燒杯。再使約6公升之洗淨水徐徐流入，再採取由上部通水孔流出之液體。玻璃纖維濾紙(GA-100)過濾該液體，再使其於60°C之爐中乾燥3小時後，測定已乾燥之聚合體粉末。此外，亦使殘留於洗淨後之漿料樣本中之樹脂乾燥並測定其重量，再以下式求得粉末量。

$$15 \quad \frac{\text{粉末樹脂重量(g)}}{\text{乾燥樹脂重量(g)}} \times 100 = \text{粉末量(重量\%)}$$

(樹脂粒子中之聚苯乙烯樹脂成分之分子量測定)

聚合體之平均分子量(Mw)係以如下之條件按GPC(Gel Permeation Chromatography)測定者。

20 測定裝置：東索社製 高速GPC裝置 HLC-8020

柱：積水精密化學社製 HSG-60S× 2根 HSG-40H× 1根
HSG-20H× 1根

測定條件：柱溫度：40°C

移動相：THF(四氫呋喃)

25 流量：1.0ml/分

注入量：500ml

檢測器：東索社製 RID-6A

試料之分子量測定：欲測定試料之分子量時，所選擇之測定條件為：該試料所具有之分子量分布係包含於由數
5 種單分散聚苯乙烯標準試料作成之分子量的對數與統計數所構成之校正曲線呈直線之範圍內。

此外，本發明中，聚苯乙烯之校正曲線係使用東索社製之重量平均分子量為 2.74×10^3 、 1.91×10^4 、 1.02×10^5 、 3.55×10^5 、 2.89×10^6 及 4.48×10^6 之6個聚苯乙烯標準試料
10 (TSK標準聚苯乙烯)而製出者。

(容積密度之測定)

係以JIS K 6911:1995「熱硬化性塑膠之一般試驗方法」記載之方法測定者。具體言之，藉表觀密度測定器使預發泡粒子自然落下至量筒內並測定其重量，再以下式算出。

15 容積密度(kg/m^3)=重量(kg)/量筒內之粒子容積(m^3)

(測定發泡成形體之密度)

發泡成型體之密度係以JIS A 9511:1995「發泡塑膠保溫板」所載方法測定者。

(壓縮強度之測定)

20 壓縮強度係以JIS A9511:1995「發泡塑膠保溫材」所載之方法測定者。即，使用天施隆萬能試驗機UCT-10T(歐利恩德克社製)，令試驗體尺寸為 $50 \times 50 \times 50\text{mm}$ 、壓縮速度為 $10\text{mm}/\text{分}$ ，以測試壓縮5%時之壓縮強度。

(衝擊強度之測定)

欲測定衝擊強度時，首先製作將發泡成形體裁為215×40×20mm大小之樣本。接著，將該樣本載置於一對配置於155mm之支架上的保持部件後，使重321g之鐵球從預定高度落下至兩保持部件之中間位置(亦為樣本寬度方向之中心位置)，再確認樣本有無破壞。

該試驗係改變鐵球落下之高度後反覆進行，並以樣本遭破壞之高度最低值作為落球衝擊值，藉此評估衝擊強度。因此，值越高衝擊強度便越高。

(加熱尺寸變化率之測定)

10 從成形模具中取出長400mm、寬300mm、厚16mm之平板狀發泡成形體，並放置於溫度23℃、正相對溼度50%之恆溫恆濕室(JIS-K7100之標準溫溼度狀態)24小時後，由該發泡成形體之中央部切出上下面呈平行之正方形狀平板(長150mm、寬16mm)，再於其中央部朝縱向及橫向各記入3
15 條間隔50mm之直線，而成為依照JIS-K6767之試驗片。測定該試驗片之尺寸(加熱前尺寸：L1)後，水平放置於保持在80℃之熱風循環乾燥機中，加熱168小時後取出，再次放置於恆溫恆濕室1小時後，測量試驗片之尺寸(加熱後尺寸：L2)。於加熱試驗前後之尺寸測定係依JIS-K6767進行，
20 尺寸變化率則係依下式求得者。

$$\text{尺寸變化率(\%)} = (L2-L1) \times 100/L1$$

(但，L1為從模具成形後放置於23℃且相對溼度50%處24小時後之發泡成形體製得之試驗片尺寸；L2為以80℃將該成形體加熱168小時後之試驗片尺寸。)

另，尺寸係指記入於由發泡成形體製得之試驗片的縱橫各3條直線之長度平均值。

尺寸變化率於0.5%以下者評估為具有耐熱性者。

實施例1

5 (聚乙烯系樹脂粒子之製作)

以押出機使直鏈狀低密度聚乙烯(乙烯己烯共聚合體、熔體流動指數1.0g/10分、密度0.921g/ml、熔點126°C)造粒，而製得L/D=0.9且平均粒徑0.8mm之略球狀聚乙烯系樹脂粒子。此外，作為造粒時之氣泡調整劑，相對於前述
10 聚乙烯100重量份，添加0.5重量份之滑石。

(苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子之製作)

於容積100公升之高壓釜內添加純水40g、作分散劑用之吡咯啉酸鎂200g及十二烷基苯磺酸鈉20g以作為水性媒介，並使前述聚乙烯系樹脂粒子8kg懸濁，再以轉數150rpm
15 進行攪拌。

於其中添加含有苯乙烯單體16kg(相對於聚乙烯100重量份為200重量份)與作聚合起始劑用之t-丁基過氧基-2-乙基己基碳酸酯(TBPOEHC)48g(相對於苯乙烯單體100重量份為0.3重量份)的混合液，以60°C之溫度放置60分鐘，再使
20 苯乙烯單體浸漬到聚乙烯系樹脂中。

再昇溫至119°C後聚合3小時。於苯乙烯單體之聚合轉化率達85%後，以119°C之溫度下費3小時加入含有苯乙烯單體16kg(相對於聚乙烯100重量份為200重量份)與作為聚合起始劑之t-丁基過氧基苯甲酸酯(TBPB)48g(相對於苯乙

烯單體100重量份為0.3重量份)後，使苯乙烯單體於浸漬到聚乙烯內部之同時進行聚合。之後，昇溫到140°C並維持2小時，使殘存單體強制聚合而減少後，冷卻並取出苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子。

- 5 測定凝膠成分率之結果為7.2重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為22.2重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.7重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為32萬。

(製作苯乙烯改質聚乙烯系發泡性樹脂粒子及評估其發泡性與成形性)

- 10 於容積50公升之耐壓可密閉V形攪拌器中投入前述苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子20kg及甲苯400g，密閉後使其運轉並壓入丁烷(正丁烷：異丁烷=7：3，體積比，以下均同)2800g。接著，昇溫至70°C之溫度，維持4小時再浸漬丁烷後，使其冷卻並取出苯乙烯改質聚乙烯系發泡性樹脂粒
- 15 子。

- 直接以水蒸氣使取出之發泡性樹脂粒子預發泡至33kg/m³。約24小時後，將該等發泡粒子充填至模具內，再以蒸氣加熱使預發泡粒子發泡，同時使發泡粒子彼此熱熔接著，而製得密度33kg/m³之發泡成形體。所得發泡體之壓
- 20 縮強度為40N/cm²，落球衝擊值高達85cm，具有優異之強度。此外，加熱尺寸變化率為0.4%。

實施例2

除令聚合溫度為121°C外，與實施例1同樣地進行聚合，而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子、預發泡粒子及

發泡成形體。

測得凝膠成分率為26.5重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為31.9重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.8重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為31萬。

- 5 所得預發泡粒子之容積密度為 33kg/m^3 ，發泡成形體之密度為 33kg/m^3 ，壓縮強度為 42N/cm^2 ，落球衝擊值高達95cm，具有優異之強度。此外，加熱尺寸變化率為0.3%。

實施例3

- 10 除令聚合溫度為 122°C 外，與實施例1同樣地進行聚合，而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子、預發泡粒子及發泡成形體。

測得凝膠成分率為33.5重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為20.9重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.7重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為30萬。

- 15 所得預發泡粒子之容積密度為 33kg/m^3 ，發泡成形體之密度為 33kg/m^3 ，壓縮強度為 44N/cm^2 ，落球衝擊值高達95cm，具有優異之強度。此外，加熱尺寸變化率為0.2%。

實施例4

- 20 除令聚合溫度為 123°C 外，與實施例1同樣地進行聚合，而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子、預發泡粒子及發泡成形體。

測得凝膠成分率為20.8重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為22.1重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.6重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為29萬。

所得預發泡粒子之容積密度為 33kg/m^3 ，發泡成形體之密度為 33kg/m^3 ，壓縮強度為 42N/cm^2 ，落球衝擊值高達 90cm ，具有優異之強度。此外，加熱尺寸變化率為 0.3% 。

實施例5

- 5 除令聚合溫度為 125°C 外，與實施例1同樣地進行聚合，而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子、預發泡粒子及發泡成形體。

測得凝膠成分率為 5.8% 重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為 34.5% 重量%，聚合漿料中所含粉末量為 0.5% 重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為 28 萬。

所得預發泡粒子之容積密度為 33kg/m^3 ，發泡成形體之密度為 33kg/m^3 ，壓縮強度為 40N/cm^2 ，落球衝擊值高達 85cm ，具有優異之強度。此外，加熱尺寸變化率為 0.4% 。

實施例6

- 15 於容積 100 公升之高壓釜內添加純水 40g 、作分散劑用之吡咯啉酸鎂 200g 及十二烷基苯磺酸鈉 20g 以作為水性媒介，並使實施例1所得之聚乙烯系樹脂粒子 4.4kg 懸濁，再以轉數 150rpm 進行攪拌。

於其中添加含有苯乙烯單體 13.2kg (相對於聚乙烯 100 重量份為 300 重量份)與TBPOEHC 39.6g (相對於苯乙烯單體 100 重量份為 0.3 重量份)的混合液，以 60°C 之溫度放置 60 分鐘，再使苯乙烯單體浸漬到聚乙烯系樹脂中。

再昇溫至 122°C 後聚合 3 小時。於苯乙烯單體之聚合轉化率達 85% 後，以 122°C 之溫度下費 5 小時加入含有苯乙烯

單體22.4kg(相對於聚乙烯100重量份為500重量份)與TBPB 67.2g(相對於苯乙烯單體100重量份為0.3重量份)後,使苯乙烯單體於浸漬到聚乙烯內部之同時進行聚合。之後,昇溫到140°C並維持2小時,使殘存單體強制聚合而減少後,冷卻並取出苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子。

測得凝膠成分率為38.5重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為21.3重量%,聚合漿料中所含粉末量為0.8重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為30萬。

除使用所得之樹脂粒子以外,與實施例1相同地製得容積密度 33kg/m^3 之預發泡粒子及密度 33kg/m^3 之發泡成形體。所得成形體之壓縮強度為 48N/cm^2 ,且落球衝擊值高達85cm,具有優異之強度。此外,加熱尺寸變化率為0.2%。

實施例7

於容積100公升之高壓釜內添加純水40g、作分散劑用之吡咯啉酸鎂200g及十二烷基苯磺酸鈉20g以作為水性媒介,並使實施例1所得之聚乙烯系樹脂粒子8.0kg懸濁,再以轉數150rpm進行攪拌。

於其中添加含有苯乙烯單體8.0kg(相對於聚乙烯100重量份為100重量份)與TBPB 24.0g(相對於苯乙烯單體100重量份為0.3重量份)的混合液,以60°C之溫度放置60分鐘,再使苯乙烯單體浸漬到聚乙烯系樹脂後,昇溫至119°C再聚合3小時。於苯乙烯單體之聚合轉化率達85%後,於121°C之溫度下費4小時加入含有苯乙烯單體24.0kg(相對於聚乙烯100重量份為300重量份)與TBPB 27.0g(相對於苯乙烯單體

100重量份為0.3重量份)後，使苯乙烯浸漬到聚乙烯內部同時進行聚合。之後，昇溫到140°C並維持2小時，使殘存單體強制聚合而減少後，冷卻而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子。之後，與實施例1相同地製得預發泡粒子及發泡成形體。

所得樹脂粒子之凝膠成分率為7.2重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為25.0重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.5重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為30萬。

所得之預發泡粒子之容積密度為33kg/m³，發泡成形體之密度為33kg/m³，壓縮強度為43N/cm²，且落球衝擊值高達85cm，具有優異之強度。此外，加熱尺寸變化率為0.4%。

實施例8

除令第1聚合溫度為126°C並使用DCP作為第1聚合起始劑外，與實施例7同樣地進行聚合，而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子、預發泡粒子及發泡成形體。

測得凝膠成分率為3.5重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為22.8重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.5重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為30萬。

所得預發泡粒子之容積密度為33kg/m³，發泡成形體之密度為33kg/m³，壓縮強度為42N/cm²，落球衝擊值高達85cm，具有優異之強度。此外，加熱尺寸變化率為0.4%。

實施例9

除令第1聚合溫度為123°C、第2聚合溫度為112°C並使用t-丁基過氧基-3, 5, 5-三甲基己基酯(TBPOTMH)作為第2

聚合起始劑外，與實施例7同樣地進行聚合，而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子、預發泡粒子及發泡成形體。

所得樹脂粒子之凝膠成分率為3.2重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為24.4重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.5重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為34萬。

所得預發泡粒子之容積密度為 33kg/m^3 ，發泡成形體之密度為 33kg/m^3 ，壓縮強度為 43N/cm^2 ，落球衝擊值高達85cm，具有優異之強度。此外，加熱尺寸變化率為0.3%。

實施例10

10 除令第1聚合溫度為 123°C 、第2聚合溫度為 130°C 並使用DCP作為第2聚合起始劑外，與實施例7同樣地進行聚合，而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子、預發泡粒子及發泡成形體。

15 所得樹脂粒子之凝膠成分率為3.8重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為24.2重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.6重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為24萬。

所得預發泡粒子之容積密度為 33kg/m^3 ，發泡成形體之密度為 33kg/m^3 ，壓縮強度為 43N/cm^2 ，落球衝擊值高達85cm，具有優異之強度。此外，加熱尺寸變化率為0.4%。

20 實施例11

於容積100公升之高壓釜內添加純水40g、作分散劑用之吡咯啉酸鎂200g及十二烷基苯磺酸鈉20g以作為水性媒介，並使實施例1所得之聚乙烯系樹脂粒子8.0kg懸濁，再以轉數150rpm進行攪拌。

於其中添加含有苯乙烯單體8.0kg(相對於聚乙烯100重量份為100重量份)與TBPB 48.0g(相對於苯乙烯單體100重量份為0.6重量份)的混合液，以60°C之溫度放置60分鐘，再使苯乙基單體浸漬到聚乙烯系樹脂後，昇溫至120°C再聚合5 3小時。

於苯乙烯單體之聚合轉化率達90%後，於120°C之溫度下費4小時加入含苯乙烯單體24.0kg(相對於聚乙烯100重量份為300重量份)與TBPB 144.0g(相對於苯乙烯單體100重量份為0.6重量份)後，使苯乙烯浸漬到聚乙烯內部同時進行聚10 合。之後，昇溫到140°C並維持2小時，使殘存單體強制聚合而減少後，冷卻而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子。之後，與實施例1相同地製得預發泡粒子及發泡成形體。

所得樹脂粒子之凝膠成分率為19.6重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為25.0重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.7 15 重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為26萬。

所得之預發泡粒子之容積密度為33kg/m³，發泡成形體之密度為33kg/m³，壓縮強度為40N/cm²，且落球衝擊值高達90cm，具有優異之強度。此外，加熱尺寸變化率為0.3%。

實施例12

20 除令第1及第2聚合時之聚合起始劑量為0.3重量份且聚合轉化率為95%外，與實施例11同樣地進行聚合，而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子、預發泡粒子及發泡成形體。

測得凝膠成分率為18重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯

量為23.3重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.3重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為32萬。

所得預發泡粒子之容積密度為 33kg/m^3 ，發泡成形體之密度為 33kg/m^3 。壓縮強度為 46N/cm^2 ，落球衝擊值高達5 95cm，具有優異之強度。此外，加熱尺寸變化率為0.2%。

實施例13

於容積100公升之高壓釜內添加純水40g、作分散劑用之吡咯啉酸鎂200g及十二烷基苯磺酸鈉20g以作為水性媒介，並使實施例1所得之聚乙烯系樹脂粒子8.0kg懸濁，再以轉數150rpm進行攪拌。10

於其中添加含有苯乙烯單體8.0kg(相對於聚乙烯100重量份為100重量份)與TBPB 19.20g(相對於苯乙烯單體100重量份為0.24重量份)的混合液，以 60°C 之溫度放置60分鐘，再使苯乙烯單體浸漬到聚乙烯系樹脂。之後，昇溫至 120°C 15 再聚合3小時。於苯乙烯單體之聚合轉化率達90%後，於 120°C 之溫度下費4小時加入含苯乙烯單體24.0kg(相對於聚乙烯100重量份為300重量份)與TBPB 57.6g(相對於苯乙烯單體100重量份為0.24重量份)後，使苯乙烯浸漬到聚乙烯內部同時進行聚合。之後，昇溫到 140°C 並維持2小時，使殘存20 單體強制聚合而減少後，冷卻而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子。之後，與實施例1相同地製得預發泡粒子及發泡成形體。

所得樹脂粒子之凝膠成分率為17.5重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為24.6重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.5

重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為32萬。

所得之預發泡粒子之容積密度為 33kg/m^3 ，發泡成形體之密度為 33kg/m^3 ，壓縮強度為 46N/cm^2 ，且落球衝擊值高達95cm，具有優異之強度。此外，加熱尺寸變化率為0.2%。

5 比較例1

除令聚合溫度為 117°C 外，與實施例1同樣地進行聚合，而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子、預發泡粒子及發泡成形體。

測得凝膠成分率為0.3重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為26.6重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.5重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為33萬。

所得預發泡粒子之容積密度為 33kg/m^3 ，發泡成形體之密度為 33kg/m^3 ，壓縮強度為 36N/cm^2 ，落球衝擊值為80cm，加熱尺寸變化率為0.8%。

15 比較例2

除令聚合溫度為 130°C 且聚合起始劑為二茴香基過氧化物(DCP)外，與實施例1同樣地進行聚合，而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子、預發泡粒子及發泡成形體。

測得凝膠成分率為0.8重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為25.0重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.8重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為24萬。

所得預發泡粒子之容積密度為 33kg/m^3 ，發泡成形體之密度為 33kg/m^3 ，壓縮強度為 38N/cm^2 ，雖落球衝擊值高達80cm而具優良強度，但其加熱尺寸變化率為0.7%。

比較例3

除於聚合轉化率達60%時添加追加之苯乙烯單體外，與實施例1同樣地進行聚合，而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子、預發泡粒子及發泡成形體。

- 5 測得凝膠成分率為5.6重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為21.4重量%，聚合漿料中所含粉末量為1.6重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為32萬。

所得預發泡粒子之容積密度為 33kg/m^3 ，發泡成形體之密度為 33kg/m^3 。此外，因聚合未能順利進行而產生許多聚
10 苯乙烯之聚合粉末，而使發泡粒子之熔融接著性降低，故壓縮強度為 38N/cm^2 且落球衝擊值為60cm。另，加熱尺寸變化率為0.8%。

比較例4

除令第1聚合溫度為 117°C 且第2聚合溫度為 121°C 外，
15 與實施例7同樣地進行聚合，而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子、預發泡粒子及發泡成形體。

測得凝膠成分率為1.6重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為25.0重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.5重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為30萬。

- 20 所得預發泡粒子之容積密度為 33kg/m^3 ，發泡成形體之密度為 33kg/m^3 ，壓縮強度為 38N/cm^2 ，落球衝擊值為80cm。此外，加熱尺寸變化率為0.7%。

比較例5

除令第1聚合溫度為 128°C 且第1聚合起始劑使用DCP

外，與實施例7同樣地進行聚合，而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子、預發泡粒子及發泡成形體。

測得凝膠成分率為1.8重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為25.0重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.6重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為30萬。

所得預發泡粒子之容積密度為 33kg/m^3 ，發泡成形體之密度為 33kg/m^3 ，壓縮強度為 40N/cm^2 ，落球衝擊值為80cm。此外，加熱尺寸變化率為0.7%。

比較例6

10 除令第1聚合溫度為 123°C 、第2聚合溫度為 110°C 且第2聚合起始劑使用TBPO_{TMH}外，與實施例7同樣地進行聚合，而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子、預發泡粒子及發泡成形體。

15 所得樹脂粒子之凝膠成分率為2.6重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為25.0重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.5重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為36萬。

所得預發泡粒子之容積密度為 33kg/m^3 ，發泡成形體之密度為 33kg/m^3 ，壓縮強度為 37N/cm^2 ，落球衝擊值為50cm。此外，加熱尺寸變化率為0.4%。

20 比較例7

除令第1聚合溫度為 123°C 、第2聚合溫度為 132°C 且第2聚合起始劑使用DCP外，與實施例7同樣地進行聚合，而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子、預發泡粒子及發泡成形體。

所得樹脂粒子之凝膠成分率為1.8重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為24.4重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.6重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為22萬。

所得預發泡粒子之容積密度為 33kg/m^3 ，發泡成形體之密度為 33kg/m^3 ，壓縮強度為 40N/cm^2 ，落球衝擊值為80cm。此外，加熱尺寸變化率為0.7%。

比較例8

於容積100公升之高壓釜內添加純水40g、作分散劑用之吡咯啉酸鎂200g及十二烷基苯磺酸鈉20g以作為水性媒介，並使實施例1所得之聚乙烯系樹脂粒子8.0kg懸濁，再以轉數150rpm進行攪拌。於其中添加含有苯乙烯單體32.0kg(相對於聚乙烯100重量份為400重量份)與TBPB 96g(相對於苯乙烯單體100重量份為0.3重量份)的混合液，以 60°C 放置60分鐘，再使苯乙烯單體浸漬到聚乙烯系樹脂粒子中後，昇溫至 121°C 再聚合5小時。之後，昇溫到 140°C 並維持2小時，使殘存單體強制聚合而減少後，冷卻而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子。

測得凝膠成分率為1.7重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為20.6重量%，聚合漿料中所含粉末量為1.8重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為32萬。

聚合漿料所含之粉末量甚多，聚合體粉末阻礙熔融接著性，因此未能製得良好之預發泡粒子及發泡成形品。

比較例9

除令第1及第2聚合時之聚合起始劑量為0.3重量份且

聚合轉化率為75%外，與實施例11同樣地進行聚合，而製得苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子、預發泡粒子及發泡成形體。

5 測得凝膠成分率為7.2重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為22.2重量%。此外，因過剩之苯乙烯單體係獨自聚合或於聚乙烯系樹脂粒子表面聚合，而產生非常多之聚合體粉末，聚合漿料中所含粉末量為1.9重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為32萬。

10 所得預發泡粒子之容積密度為 33kg/m^3 ，發泡成形體之密度為 33kg/m^3 。壓縮強度為 45N/cm^2 。此外，因產生多量聚苯乙烯之聚合體粉末，使得發泡粒子之熔融接著性降低，故落球衝擊值低至40cm。此外，加熱尺寸變化率為0.4%。

15 茲將實施例1~13及比較例1~9之原料比及聚合條件示於表1，並將凝膠成分率、聚苯乙烯量、粉末量、聚苯乙烯樹脂之分子量、壓縮強度、落球衝擊值及加熱尺寸變化率統整示於表2。

表1

	PE/PS (1段+2段)	聚合 轉化 率(%)	聚合溫度 (1段/2段) (°C)	聚合起始劑 (1段/2段)	起始劑量 (1段/2段) (重量%)	
實 施 例	1	100/400(200+200)	85	119/119	TPOEHC/TBPB	0.3/0.3
	2	100/400(200+200)	85	121/121	TPOEHC/TBPB	0.3/0.3
	3	100/400(200+200)	85	122/122	TPOEHC/TBPB	0.3/0.3
	4	100/400(200+200)	85	123/123	TPOEHC/TBPB	0.3/0.3
	5	100/400(200+200)	85	125/125	TPOEHC/TBPB	0.3/0.3
	6	100/800(300+500)	85	122/122	TPOEHC/TBPB	0.3/0.3
	7	100/400(100+300)	85	119/121	TBPB/TBPB	0.3/0.3
	8	100/400(100+300)	85	126/121	DCP/TBPB	0.3/0.3
	9	100/400(100+300)	85	123/112	TBPB/TBPOTMH	0.3/0.3
	10	100/400(100+300)	85	123/130	TBPB/DCP	0.3/0.3
	11	100/400(100+300)	90	120/120	TBPB/TBPB	0.6/0.6
	12	100/400(100+300)	95	120/120	TBPB/TBPB	0.3/0.3
	13	100/400(100+300)	85	120/120	TBPB/TBPB	0.24/0.24
比 較 例	1	100/400(200+200)	85	117/117	TPOEHC/TBPB	0.3/0.3
	2	100/400(200+200)	85	130/130	DCP/DCP	0.3/0.3
	3	100/400(200+200)	60	119/119	TPOEHC/TBPB	0.3/0.3
	4	100/400(100+300)	85	117/121	TBPB/TBPB	0.3/0.3
	5	100/400(100+300)	85	128/121	DCP/TBPB	0.3/0.3
	6	100/400(100+300)	85	123/110	TBPB/TBPOTMH	0.3/0.3
	7	100/400(100+300)	85	123/132	TBPB/DCP	0.3/0.3
	8	100/400	—	121	TBPB	0.3
	9	100/400(200+200)	75	120/120	TBPB/TBPB	0.3/0.3

表2

	凝膠成分率 (重量%)	PS量 (重量%)	粉末量 (重量%)	分子量 (萬)	壓縮強度 (N/cm ²)	落球 衝擊值 (cm ²)	加熱尺寸 變化率 (%)	
實 施 例	1	7.2	22.2	0.7	約32	40	85	0.4
	2	26.5	21.9	0.8	約31	42	95	0.3
	3	33.5	20.9	0.7	約30	44	95	0.2
	4	20.8	22.1	0.6	約29	42	90	0.3
	5	5.8	34.5	0.5	約28	40	85	0.4
	6	38.5	21.3	0.8	約30	48	85	0.2
	7	7.2	25.0	0.5	約30	43	85	0.4
	8	3.5	22.8	0.5	約30	42	85	0.4
	9	3.2	24.4	0.5	約34	43	85	0.3
	10	3.8	24.2	0.6	約24	43	85	0.4
	11	19.6	25.0	0.7	約26	40	90	0.4
	12	18	23.3	0.3	約32	46	95	0.3
	13	17.5	24.6	0.5	約32	46	95	0.2
比 較 例	1	0.3	26.6	0.5	約33	36	80	0.8
	2	0.8	25.0	0.8	約24	38	80	0.7
	3	5.6	21.4	1.6	約32	38	60	0.8
	4	1.6	25.0	0.5	約30	38	80	0.7
	5	1.8	25.0	0.6	約30	40	80	0.7
	6	2.6	25.0	0.5	約36	37	50	0.4
	7	1.8	24.4	0.6	約22	40	80	0.7
	8	1.7	20.6	1.8	約32	—	—	—
	9	7.2	22.2	1.9	約32	45	40	0.4

實施例14

除使用與實施例1熔點相異之直鏈狀低密度聚乙烯(乙烯丁烯共聚合體：熔體流動指數0.7g/10分、密度0.922g/ml、熔點121°C)外，與實施例1相同地製得聚乙烯系樹脂粒子。

- 5 於容積100公升之高壓釜內添加純水40g、作分散劑用之吡咯啉酸鎂200g及十二烷基苯磺酸鈉20g以作為水性媒介，並使前述聚乙烯系樹脂粒子8kg懸濁，再以轉數150rpm進行攪拌。

- 於其中添加含苯乙烯單體16kg(相對於聚乙烯100重量份為100重量份)與作聚合起始劑用之TBPB 24.0g(相對於苯乙烯單體100重量份為0.3重量份)的混合液，以60°C放置60分鐘，再使苯乙烯單體浸漬到聚乙烯系樹脂中。之後，昇溫至118°C並聚合3小時。

- 於苯乙烯單體之聚合轉化率達90%後，以118°C之溫度下費4小時加入含苯乙烯單體24.0kg(相對於聚乙烯100重量份為300重量份)與TBPB 72.0g(相對於苯乙烯單體100重量份為0.3重量份)之混合液後，使苯乙烯單體於浸漬到聚乙烯內部之同時進行聚合。之後，昇溫到140°C並維持2小時，使殘存單體強制聚合而減少後，冷卻並取出苯乙烯改質聚乙烯系樹脂粒子。之後，與實施例1相同地製得預發泡粒子及發泡成形體。

所得樹脂粒子之凝膠成分率為29.8重量%。凝膠成分中之聚苯乙烯量為24.2重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.5重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為32萬。

所得預發泡粒子之容積密度為 33kg/m^3 、發泡成形體之密度為 33kg/m^3 ，壓縮強度為 43N/cm^2 ，落球衝擊值高達 90cm ，具有優異之強度。此外，加熱尺寸變化率為 0.2% 。

茲將實施例14之原料比、聚合條件、粉末量、凝膠成分率、聚苯乙烯量及聚苯乙烯樹脂成分之分子量、落球衝擊值、壓縮強度以及加入尺寸變化率統整後示於表3。

表3

PE/PS(1段+2段)	100/400(100/300)
聚合溫度(1段+2段)	118/118
聚合轉化率(%)	90
聚合起始劑(1段/2段)	TBPB/TBPB
起始劑量(1段/2段)	0.3/0.3
凝膠成分率(%)	29.8
PS量(重量%)	24.2
粉末量(重量%)	0.5
分子量(萬)	約32
落球衝擊值(cm^2)	90
壓縮強度(N/cm^2)	43
加熱尺寸變化率(%)	0.2

由前述表3可知，即便使聚乙烯系樹脂之熔點相異，亦可製得耐衝擊性、剛性及耐熱性優異之發泡成形體。

10 實施例15

於容積100公升之高壓釜內添加純水40g、作分散劑用之吡咯啉酸鎂200g及十二烷基苯磺酸鈉20g以作為水性媒介，並使實施例1所得之聚乙烯系樹脂粒子8kg懸濁，再以轉數150rpm進行攪拌。

15 於其中添加含苯乙烯單體3.2kg(相對於聚乙烯100重量份為40重量份)與DCP 9.6g(相對於苯乙烯單體100重量份為0.3重量份)的混合液，以 60°C 放置60分鐘，再使苯乙基單體

浸漬到聚乙烯系樹脂中後，昇溫至126°C並聚合3小時。

於苯乙烯單體之聚合轉化率達90%後，以122°C之溫度
下費5小時加入含苯乙烯單體28.6kg(相對於聚乙烯100重量
份為358重量份)、 α -甲基苯乙烯0.2kg(相對於聚乙烯100重
5 量份為2重量份)與TBPB 86.4g(相對於苯乙烯單體100重量
份為0.3重量份)之混合液後，使苯乙烯單體於浸漬到聚乙烯
內部，同時進行聚合。之後，昇溫到140°C並維持2小時，
使殘存單體強制聚合而減少後，冷卻而製得苯乙烯改質聚
10 乙烯系樹脂粒子。之後，與實施例1相同地製得預發泡粒子
及發泡成形體。

所得樹脂粒子之凝膠成分率為30.6重量%。凝膠成分中
之聚苯乙烯量為25.0重量%，聚合漿料中所含粉末量為0.8
重量%。聚苯乙烯樹脂成分之分子量約為30萬。

所得預發泡粒子之容積密度為33kg/m³、發泡成形體之
15 密度為33kg/m³，壓縮強度42N/cm²，落球衝擊值高達90cm，
具有優異之強度。此外，加熱尺寸變化率為0.2%。

茲將實施例15之原料比、聚合條件、粉末量、凝膠成
分率、聚苯乙烯量及聚苯乙烯樹脂成分之分子量、落球衝
擊值、壓縮強度以及加入尺寸變化率統整後示於表4。

20

表4

PE/PS(1段+2段)	100/400(100/300)
聚合溫度(1段+2段)	126/122
聚合轉化率(%)	90
聚合起始劑(1段/2段)	DCP/TBPB
起始劑量(1段/2段)	0.3/0.3
凝膠成分率(%)	30.6
PS量(重量%)	25.0
粉末量(重量%)	0.8
分子量(萬)	約30
落球衝擊值(cm^2)	90
壓縮強度(N/cm^2)	42
加熱尺寸變化率(%)	0.2

由前述表4可知，即使採用2種苯乙烯單體，亦可製得耐衝擊性、剛性及耐熱性優異之發泡成形體。

綜上述，若按本發明，則可於使苯乙烯單體浸漬到聚乙烯系樹脂粒子並聚合時，藉選擇聚合起始劑及控制聚合溫度來控制凝膠成分率，進而製得可滿足耐衝擊性、剛性及耐熱性等物性之苯乙烯改質直鏈狀低密度聚乙烯系樹脂發泡粒子。

【圖式簡單說明】

10 (無)

【圖式之主要元件代表符號表】

(無)

伍、中文發明摘要：

若按本發明，則可提供一種苯乙烯改質直鏈狀低密度聚乙烯系發泡性樹脂粒子，包含有：基材樹脂，其相對於無交聯且呈直鏈狀之低密度聚乙烯系樹脂成分100重量份，係超過300重量份且於1000重量份以下；及，揮發性發泡劑；且該基材樹脂中含有2~40重量%之由該低密度聚乙烯系樹脂成分與前述聚苯乙烯系樹脂成分所構成之接枝聚合體。

陸、英文發明摘要：

According to the present invention, there is provided expandable beads of a styrene-modified linear low-density polyethylene-based resin comprising a volatile blowing agent and a base resin, the base resin containing more than 300 parts by weight and less than 1000 parts by weight of a polystyrene-based resin component relative to 100 parts by weight of a non-crosslinked linear low-density polyethylene-based resin component, wherein the base resin contains 2 to 40 wt% of a gel component comprising a graft copolymer of the polystyrene-based resin component and the low-density polyethylene-based resin component.

拾、申請專利範圍：

1. 一種苯乙烯改質直鏈狀低密度聚乙烯系發泡性樹脂粒子之製造方法，係依序包含下列程序以製得全樹脂成分中含2~40重量%由接枝聚合體所構成凝膠成分之苯乙烯改質直鏈狀低密度聚乙烯系發泡性樹脂粒子者；該等程序如下：

於含有分散劑之水性懸濁液中，使無交聯且呈直鏈狀之低密度聚乙烯系樹脂粒子100重量份、苯乙烯系單體30~300重量份以及相對於該苯乙烯系單體100重量份為0.1~0.9重量份之聚合開始劑分散；

將前述苯乙烯系單體加熱至該苯乙烯系單體實質上不發生聚合之溫度後，使該苯乙烯系單體浸漬到前述低密度聚乙烯系樹脂粒子；

令該低密度聚乙烯系樹脂粒子之熔點為 $T^{\circ}\text{C}$ 時，以超過 $(T-8)^{\circ}\text{C}$ 且低於 $(T+1)^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行前述苯乙烯系單體之第1聚合；

於聚合轉化率達到80~99.9%時，加入苯乙烯系單體及相對於苯乙烯系單體100重量份為0.1~0.9重量份之聚合起始劑，而於令該苯乙烯系樹脂粒子之熔點為 $T^{\circ}\text{C}$ 時，以超過 $(T-15)^{\circ}\text{C}$ 且低於 $(T+5)^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行前述苯乙烯系單體之第2聚合(但，相對於低密度聚乙烯樹脂粒子100重量份，第1聚合與第2聚合所用苯乙烯系單體之總量為超過300重量份且於1000重量份以下)；及

於聚合中或聚合結束後，浸漬於揮發性發泡劑中。

2. 如申請專利範圍第1項之苯乙烯改質直鏈狀低密度聚乙烯系發泡性樹脂粒子之製造方法，其中該第2聚合係於超過 $(T-8)^{\circ}\text{C}$ 且低於 $(T+1)^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍下進行。
3. 如申請專利範圍第1項之苯乙烯改質直鏈狀低密度聚乙烯系發泡性樹脂粒子之製造方法，其中該直鏈狀之低密度聚乙烯系樹脂粒子於令粒子長度為 L 、平均直徑為 D 時呈 L/D 為 $0.6\sim 1.6$ 之圓筒狀或略球狀，且平均粒徑為 $0.2\sim 1.5\text{mm}$ 。
4. 一種苯乙烯改質直鏈狀低密度聚乙烯系發泡性樹脂粒子，包含有：基材樹脂，其相對於無交聯且呈直鏈狀之低密度聚乙烯系樹脂成分100重量份，係超過300重量份且於1000重量份以下；及，揮發性發泡劑；且該基材樹脂中含有 $2\sim 40$ 重量%之由該低密度聚乙烯系樹脂成分與前述聚苯乙烯系樹脂成分所構成之接枝聚合體。
5. 一種苯乙烯改質直鏈狀低密度聚乙烯系發泡性樹脂粒子，係由申請專利範圍第1項之製造方法製得者。
6. 一種預發泡粒子，係使申請專利範圍第4或5項之苯乙烯改質直鏈狀低密度聚乙烯系發泡樹脂粒子預發泡而獲得者，且容積密度為 $20\sim 200\text{kg/m}^3$ 。
7. 一種發泡成形體，係使申請專利範圍第6項之預發泡粒子發泡成形而製得者，且密度為 $20\sim 200\text{kg/m}^3$ 。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(無)圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無)

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)