



(21)申請案號：101107171

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 03 日

(51)Int. Cl. : C08J9/228 (2006.01)

C08J9/224 (2006.01)

C08L25/04 (2006.01)

C08L51/06 (2006.01)

(30)優先權：2011/03/04 日本

2011-047791

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

日本

(72)發明人：筒井恭孝 TSUTSUI, YASUTAKA (JP)；寺崎慎悟 TERASAKI, SHINGO (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

TW 200635999A

TW 201038641A1

審查人員：梁一凡

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：7 共 63 頁

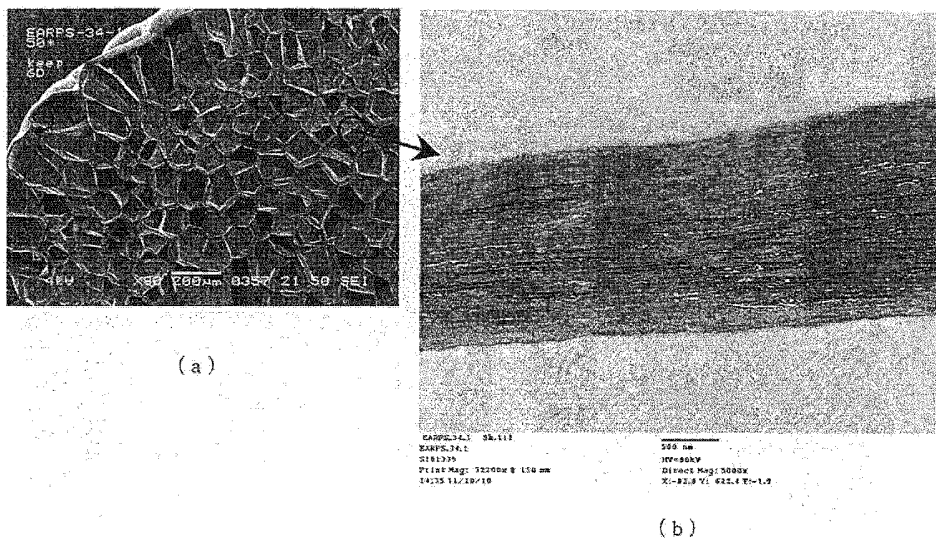
(54)名稱

複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及其發泡成形體

(57)摘要

本發明係一種複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子，其具有複數氣泡及區隔該等氣泡之氣泡膜，前述氣泡膜包含：形成連續相之聚苯乙烯系樹脂；及，分散於前述連續相中而形成分散相之聚丙烯酸酯系樹脂微粒子；且，該複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子係前述聚苯乙烯系樹脂業經前述聚丙烯酸酯系樹脂微粒子複合化而成者；並且，前述分散相係在前述複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子的氣泡膜剖面的氣泡膜厚度方向上以複數且呈層狀之方式存在。

指定代表圖：



第1圖

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關於一種複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及其發泡成形體。依照本發明，能夠提供一種即便高發泡倍率亦成為耐衝擊性優良且外觀亦良好的發泡成形體之複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子。

【先前技術】

發明背景

由聚苯乙烯系樹脂所構成之發泡成形體，因為係具有優良緩衝性及絕熱性而且容易成形，被大量地使用在包裝材料和絕熱材料，但是因為耐衝擊性和柔軟性不充分，有容易產生龜裂和缺損，例如有不適合於精密機器製品的包裝等之問題。

另一方面，由聚丙烯系樹脂所構成之發泡成形體，雖然係耐衝擊性和柔軟性優良的發泡成形體，但是其成形時必須有大規模的設備。又，在樹脂的性質上，必須以發泡粒子的形態從原料廠商輸送至成形加工廠商，且必須輸送高體積物質而有製造成本上升之問題。

近年來，有提案揭示一種發泡成形體，相較於由聚苯乙烯系樹脂所構成的發泡體，其係改良耐衝擊性及柔軟性且容易成形之橡膠改性聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，亦即係使用在聚苯乙烯系樹脂調配丁二烯橡膠等的彈性體而成之高耐衝擊聚苯乙烯樹脂(以下亦稱為「HIPS」)而成(例如

參照特開昭56-67344號公報(專利文獻1)、特許第28141303號公報(專利文獻2)、特許4101379號公報(專利文獻3)及特開平3-182529號公報(專利文獻4))。

例如專利文獻1係揭示一種由使非配向性的橡膠粒子分散在聚苯乙烯中而成之樹脂所構成之經改善耐衝擊性的發泡粒子。

但是，因為橡膠粒子係非配向性，橡膠粒子不容易產生變形且在形成發泡體之薄氣泡膜中，橡膠粒子容易從氣泡膜面露出，特別是在發泡倍率高的預發泡粒子，由於橡膠粒子露出而有發泡劑氣體的保持性變為不充分問題。

又，專利文獻2係揭示一種發泡體，其係將HIPS及氫化後的苯乙烯-丁二烯的嵌段共聚物機械性混合而成之樹脂。

但是，因為該發泡體係含有機械性混合之橡膠成分，混合後的橡膠成分若分散不充分時，發泡體氣泡膜的橡膠成分的分散係變為不均勻，而有氣泡容易連通化(連續氣泡化)之問題。該傾向係特別是使其高倍率發泡時較為顯著，而且高倍率發泡粒子的膨脹力低落且在發泡成形體會產生粒子間空隙，致使發泡成形體的外觀變差。又，相較於先前的聚苯乙烯系發泡成形體，雖然該發泡成形體的耐衝擊性係提升，但是在實用上仍然是不充分的水準。

又，特許第3462775號公報(專利文獻5)係揭示一種橡膠改性苯乙烯系樹脂組成物的發泡成形體，其係在由聚苯乙烯系樹脂所構成之連續相，分散有包藏聚苯乙烯系樹脂之二烯系橡膠的粒子。

先前技術文獻

專利文獻

[專利文獻1] 日本專利特開昭56-67344號公報

[專利文獻2] 日本專利特許第2841303號公報

[專利文獻3] 日本專利特許第4101379號公報

[專利文獻4] 日本專利特開平3-182529號公報

[專利文獻5] 日本專利特許第3462775號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

儘管本來HIPS係使聚苯乙烯系樹脂的耐衝擊性提升而成者，但是上述先前技術所揭示之聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，特別是欲得到發泡倍率高的發泡成形體時，不僅是由於收縮等致使發泡成形體的外觀變差，而且耐衝擊性亦低落。因此，無法以高發泡倍率使用發泡成形體，致使包裝材料的省資源化有其界限。推測其原因如下：因為使用HIPS製造發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子時，在所調配的丁二烯橡膠等的彈性體缺乏柔軟性時，特別是發泡倍率高時，因為發泡粒子的氣泡膜的厚度變薄，在氣泡膜中無法良好地配向之橡膠粒子係容易從氣泡膜露出，致使揮發性發泡劑的保持性低落，同時氣泡容易連通化。

因此，為了解決上述課題，本發明之課題係提供一種即便高發泡倍率亦成為耐衝擊性優良且外觀亦良好的發泡成形體之複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及以發泡成形體。

用以欲解決課題之手段

因此，依照本發明，能夠提供一種複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子，其係具有複數氣泡及區隔該等氣泡之氣泡膜，前述氣泡膜包含：形成連續相之聚苯乙烯系樹脂；及，分散於前述連續相中而形成分散相之聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子；且，該複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子係前述聚苯乙烯系樹脂經前述聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子複合化而成者；

並且，前述分散相係在前述複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子之氣泡膜剖面的氣泡膜厚度方向上，以複數且呈層狀之方式存在。

又，依照本發明，能夠提供一種複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，其具有複數氣泡及區隔該等氣泡之氣泡膜，前述氣泡膜包含：形成連續相之聚苯乙烯系樹脂；及，分散於前述連續相中而形成分散相之聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子；且，該複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體係前述聚苯乙烯系樹脂業經前述聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子複合化而成者；

並且，前述分散相係在前述複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之氣泡膜剖面的氣泡膜厚度方向上，以複數且呈層狀之方式存在。

發明效果

依照本發明，能夠提供一種即便高發泡倍率亦成為耐衝擊性優良且外觀亦良好的發泡成形體之複合聚苯乙烯系

樹脂發泡粒子及以發泡成形體。

亦即，本發明的複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子係一種使聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子分散在聚苯乙烯系樹脂的連續相而成之複合聚苯乙烯系樹脂所構成的發泡粒子，其具有下述分佈結構：以厚度方向的剖面觀察發泡粒子的氣泡膜時，聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子在厚度方向上以複數且呈層狀之方式存在。

因此，在將其填充至成形模具的模槽內，進行加熱且模具內發泡成形而製造發泡成形體時，聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子係在氣泡膜的厚度方向層狀地存在，亦即在氣泡膜中聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子係良好地配向著，聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子不會從氣泡膜面露出而使氣泡連通化，而且因為良好地保持揮發性發泡劑的保持性，所以能夠提供機械強度、成形性及耐衝擊性的全部均優良之複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體。

又，依照本發明，能夠提供一種複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，其令分散相在複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子之氣泡膜剖面之氣泡膜厚度方向上的尺寸(聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子的厚度)及氣泡膜面方向上的尺寸(聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子的長度)分別為 a 及 b 時，在具有7以上且60以下(較佳是20以上且50以下)之縱橫比(b/a)的情況下，會具有更優良的機械強度、成形性及耐衝擊性。

而且，依照本發明，能夠提供一種複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，其在聚苯乙烯系樹脂具有200,000~350,000

之重量平均分子量(MW)及2~4之Z平均分子量(MZ)相對於重量平均分子量(MW)的比值(MZ/MW)時，具有更優良的機械強度、成形性及耐衝擊性。

又，依照本發明，能夠提供一種複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，其在聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子係由丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯或該等的混合物的聚合物形成者時，以及進一步在聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子相對於100重量份之前述聚苯乙烯系樹脂為5~100重量份時，具有更優良的機械強度、成形性及耐衝擊性。

而且，依照本發明，能夠提供一種複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，其在複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子進一步含有源自聚丁二烯末端丙烯酸酯的成分時，能夠使聚苯乙烯系樹脂與聚丙烯酸酯系樹脂相溶化而使耐衝擊性進一步提升。

在此，所謂「相溶化」係意指：聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子不僅只是以相分離的形式存在於聚苯乙烯系樹脂中，而是兩者的一部分或全部透過某些鍵結(例如接枝鍵結)而鍵結並混合存在，可想見如此可有助於耐衝擊性的提升。

又，依照本發明，能夠提供一種複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，其在複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子具有 0.015g/cm^3 以上且 0.1g/cm^3 以下的體積密度時，具有更優良的機械強度、成形性及耐衝擊性。

而且，依照本發明，能夠提供一種複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，其在複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子係使發

泡性聚苯乙烯系樹脂粒子預發泡而成且該發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子係使以戊烷為主成分的揮發性發泡劑相對於發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子含有2~10重量%時，具有更優良的機械強度、成形性及耐衝擊性。

又，依照本發明，能夠提供一種複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，其在複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子係由含抗靜電劑之成分被覆表面而成者時，抗靜電能性優良。

圖式簡單說明

第1圖(a)係實施例1的發泡粒子剖面的掃描型電子顯微鏡(SEM)照片，(b)係發泡粒子氣泡膜剖面的透射型電子顯微鏡(TEM)照片。

第2圖係用以說明發泡粒子氣泡膜剖面的縱橫比的測定方法之透射型電子顯微鏡(TEM)照片。

第3圖係用以說明發泡成形體的龜裂量的測定方法之概略圖。

第4圖係實施例13的發泡粒子剖面的掃描型電子顯微鏡(SEM)照片。

第5圖係實施例14的發泡粒子剖面的掃描型電子顯微鏡(SEM)照片。

第6圖係實施例15的發泡粒子剖面的掃描型電子顯微鏡(SEM)照片。

第7圖係實施例14的發泡成型體剖面的透射型電子顯微鏡(TEM)照片。

【實施方式】

用以實施發明之形態

本發明的複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子(以下亦稱為「發泡粒子」)，係具有複數氣泡及將該等區隔之氣泡膜，前述氣泡膜包含：形成連續相之聚苯乙烯系樹脂；及，分散於連續相中而形成分散相之聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子；且該複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子係聚苯乙烯系樹脂經聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子複合化而成者，其特徵在於：前述分散相係在前述複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子之氣泡膜剖面的氣泡膜厚度方向上，以複數且呈層狀之方式存在。

亦即，在本發明的發泡粒子之「複合聚苯乙烯系樹脂」係意味著將苯乙烯系樹脂及聚丙烯酸烷酯系樹脂組合(複合)而成之樹脂。

又，因為「複合聚苯乙烯系樹脂」係在由聚苯乙烯系樹脂所構成之分散介質中，由聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子所構成的分散質分散而成之形態，所以將前者稱為「連續相」、將後者稱為「分散相」)。

(聚苯乙烯系樹脂粒子：連續相)

作為構成本發明之複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子的連續相之聚苯乙烯系樹脂，係只要以苯乙烯系單體作為主成分之樹脂，沒有特別限定，可舉出苯乙烯或苯乙烯衍生物的同元或共聚物。

作為苯乙烯的衍生物，可舉出 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯、乙基苯乙烯、異丙基苯乙烯、二甲基苯

乙烯、溴苯乙烯。該等的苯乙烯系單體係可以單獨使用，亦可以併用。

聚苯乙烯系樹脂，係亦可以是併用苯乙烯系單體及能夠共聚合的乙烯系單體而成者。

作為乙烯系單體，例如可舉出鄰二乙烯基苯、間二乙烯基苯、對二乙烯基苯等的二乙烯基苯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等的伸烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯等的多官能性單體； α -甲基苯乙烯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯等。該等之中，係以多官能性單體為佳，以乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、 n 為4~16的聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯為較佳，以二乙烯基苯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯為特佳。

又，使用併用的單體時，較佳是其含量係以苯乙烯系單體作為主成分的量(例如50重量%以上)之方式設定。

在本發明，所謂「(甲基)丙烯酸」係意味著「丙烯酸」或「甲基丙烯酸」。

聚苯乙烯系樹脂，以重量平均分子量(MW)為200,000~350,000以及Z平均分子量(MZ)對重量平均分子量(MW)之比(MZ/MW)為2~4為佳。

重量平均分子量(MW)小於200,000時，氣泡膜中的聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子係不容易配向，作為發泡成形體時有耐衝擊性低落之情形。另一方面，重量平均分子量(MW)大於350,000時，將複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子發泡成形時，發泡性低落且發泡成形體表面的伸長率不足而有發泡

成形體的外觀差之情形。

具體上的MW係例如200,000、250,000、300,000及350,000等。

又，Z平均分子量(MZ)對重量平均分子量(MW)之比(MZ/MW)小於2時，氣泡膜中的聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子係不容易配向，作為發泡成形體時有耐衝擊性低落之情形。另一方面，Z平均分子量(MZ)對重量平均分子量(MW)之比(MZ/MW)大於4時，將複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子發泡成形時，發泡性低落且發泡成形體表面的伸長率不足而有發泡成形體的外觀差之情形。

較佳重量平均分子量(Mw)係230,000~330,000，較佳Z平均分子量(MZ)對重量平均分子量(MW)之比(MZ/MW)係2~3。

具體上的MZ/MW係例如2.0、2.5及3.0等。

(聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子：分散相)

構成本發明的複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子的分散相之聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子，係只要以丙烯酸烷酯系單體作為主成分之樹脂，沒有特別限定，例如可舉出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸己酯等，該等之中，以丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸己酯為佳。該等丙烯酸烷酯系單體係可以單獨使用，亦可以併用。又，上述「烷基」係意味著碳數1~30。

因而，聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子係以由丙烯酸乙

烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯或該等的混合物之聚合物所形成為佳。

聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子係相對於聚苯乙烯系樹脂100重量份，以5~100重量份為佳。

樹脂微粒子的重量比例係在上述範圍時，能夠提供具有更優良的機械強度、成形性及耐衝擊性之複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體。

相對於聚苯乙烯系樹脂100重量份，樹脂微粒子小於5重量份時，所得到的複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體的耐衝擊性提升之效果係有無法充分地得到之情形。另一方面，相對於聚苯乙烯系樹脂100重量份，樹脂微粒子大於100重量份時，難以使所得到的發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子高倍率發泡，有無法將發泡成形體低密度化之情形。較佳樹脂微粒子，係相對於聚苯乙烯系樹脂100重量份，為10~70重量份。

具體的聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子，係例如相對於聚苯乙烯系樹脂100重量份，為5、10、15、20、25、30、50、70、75及100重量份等。

在本發明，當作原料之樹脂及單體的比率，係與在發泡粒子及發泡成形體之該等的比率大略相同。

本發明之複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子的分散相，係從厚度方向的剖面觀察複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子的氣泡膜時，係聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子在厚度方向為複數且層狀地存在之結構。

在本發明，以發泡粒子及發泡成形體中的氣泡膜單元觀察時，認為微粒子係大略均勻地分散，基於如此的觀點，在分散相之微粒子的分布狀態係在發泡粒子與發泡成形體為大略均勻。

分散相係從厚度方向的剖面觀察發泡粒子的氣泡膜時，設作分散相的氣泡膜厚度方向之尺寸(樹脂微粒子的厚度 a)及分散相的氣泡膜面方向之尺寸(樹脂微粒子的長度 b)時，以具有7以上、60以下的縱橫比(b/a)為佳。

縱橫比(b/a)為小於7時，樹脂微粒子容易從氣泡膜面露出，有發泡劑氣體的保持性容易低落之情形。另一方面，縱橫比(b/a)大於60時，樹脂微粒子變為太扁平且太薄而難以抑制龜裂的傳播，有發泡成形體的耐衝擊性低落之情形。較佳縱橫比(b/a)係10以上、60以下，更佳縱橫比(b/a)係20以上、50以下。

具體上 b/a 係例如10、15、20、25、30、35、45、50、55及60等。

又，針對發泡成形體亦同樣，將發泡粒子之厚度 a 及長度 b 各自取代成為 c 及 d 而表示。

針對該縱橫比及其測定方法，係在實施例詳述。

在本發明，發泡前的複合聚苯乙烯系樹脂粒子中的樹脂微粒子的形狀係沒有特別限定，例如可採用球狀、橢圓球狀及不定形狀等。

而且，發泡後的發泡粒子之氣泡膜剖面的樹脂微粒子的形狀，係沒有特別限定，例如採用圓、橢圓、不定形等。

又，發泡前的複合聚苯乙烯系樹脂粒子中的樹脂微粒的平均粒徑係以100~1000nm為佳。

樹脂微粒子的平均粒徑小於100nm時，所得到之發泡成形體的耐衝擊性有變為不充分之情形。另一方面，樹脂微粒子的平均粒徑大於1000nm時，發泡劑的散逸速度有變快之情形。樹脂微粒子的平均粒徑係以200~500nm為較佳。

具體的平均粒徑係例如100、200、250、500、750及1000nm等。

(複合聚苯乙烯系樹脂粒子)

在本發明，複合聚苯乙烯系樹脂粒子的形狀係沒有特別限定，例如可採用球狀、橢圓球狀、圓柱狀等。以球狀為佳。

本發明的複合聚苯乙烯系樹脂粒子為球狀時，其平均粒徑係考慮隨後使浸漬有揮發性發泡劑發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子進一步發泡後之發泡粒子在成型模具內的填充性等時，以0.3~2.0mm為佳，以0.5~1.5mm為較佳。

具體的平均粒徑係例如0.3、0.5、0.8、1.0、1.5及2.0mm等。

(聚丁二烯末端丙烯酸酯)

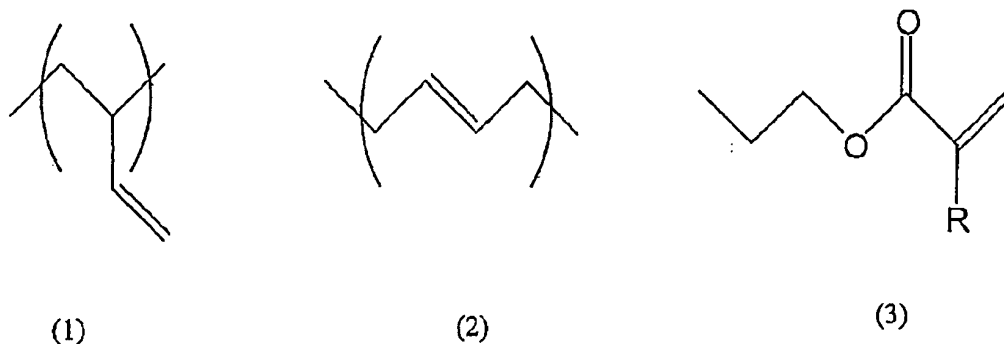
複合聚苯乙烯系樹脂粒子係以進一步含有源自聚丁二烯末端丙烯酸酯的成分為佳。

藉此，聚苯乙烯與聚丙烯酸酯相溶化，能夠提供使耐衝擊性進一步提升之複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體。

聚丁二烯末端丙烯酸酯係能夠使用在含有80%以上的1,2-鍵結及1,4-鍵結之聚丁二烯分子，1個以上的(甲基)丙烯

醯基鍵結而成的結構之單體。該單體係以在聚丁二烯分子末端導入(甲基)丙烯醯基之結構為佳。具體上，聚丁二烯末端丙烯酸酯係具有聚丁二烯分子及官能基((甲基)丙烯醯基)之單體，其中該聚丁二烯分子係含有1,2-鍵結之下述重複單元(1)及1,4-鍵結之下述重複單元(2)；而該官能基((甲基)丙烯醯基)係在聚丁二烯分的一末端或兩末端且以下述式(3)表示。

[化1]



單元(1)及(2)的莫耳比係以 $(1)/[(1)+(2)] \geq 0.8$ 為佳。單元(2)係可以是反式結構，亦可以是順式結構。又，單元(1)及(2)係能夠以無規、嵌段、交替等各種重複形態存在於單體中。

式(3)中，R係以氫原子或碳數1~4的低級烷基為佳。式(3)的官能基係以位於聚丁二烯分子的兩末端為佳。

聚丁二烯末端丙烯酸酯係例如能夠使用能夠從大阪有機化學工業公司取得的商品名BAC-45、BAC-15等。又，亦能夠使用藉由以下眾所周知的方向而新合成者。

亦即，可舉出藉由使含羥基的聚丁二烯與具有(甲基)丙烯酸基的化合物反應，而在聚丁二烯結構導入(甲基)丙烯

酸之方法。

上述方法係例如可舉出(i)使用如對甲苯磺酸的脫水催化劑，來使含羥基的聚丁二烯之羥基、與具有(甲基)丙烯酸基的化合物之羧基進行脫水反應之方法；及(ii)使用鈦催化劑、錫催化劑等的酯交換催化劑，來使(甲基)丙烯酸酯與聚丁二烯的羥基進行酯交換反應之方法。

作為具有(甲基)丙烯酸基的化合物，例如可舉出(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等(丙基及丁基係包含結構異構物)。

聚丁二烯末端丙烯酸酯係以具有200~10,000的範圍之數量平均分子量為佳。數量平均分子量小於200時，有複合聚苯乙烯系樹脂粒子的彈性低落之情形。大於10,000時，有不容易投入至反應系統內來使其溶解之情形。較佳的數量平均分子量係2500~3000的範圍，在此，數量平均分子量係藉由使用凝膠滲透層析儀測定而得到的值。

具體的數量平均分子量係例如200、1000、1500、2000、2500、3000、3500、5000及10,000等。

聚丁二烯末端丙烯酸酯係以具有500~9000Pa·s的範圍的黏度(25℃)為佳。黏度小於500Pa·s時，複合聚苯乙烯系樹脂粒子的彈性有低落之情形。大於9000Pa·s時，有不容易投入至反應系統內來使其溶解之情形。更佳黏度係4000~8000Pa·s的範圍。在此的黏度係使用旋轉式黏度計測定而得到的值。

源自聚丁二烯末端丙烯酸酯的成分，係相對於複合聚苯乙烯系樹脂粒子100重量份，以在0.1~3.0重量份的範圍被含有在複合聚苯乙烯系樹脂粒子為佳。該成分的含量小於0.1重量份時，複合聚苯乙烯系樹脂粒子的彈性有低落之情形。大於3.0重量份時，有難以被複合聚苯乙烯系樹脂粒子吸收之情形。較佳含量係0.1~2.0重量份的範圍，特別是0.5~1.0重量份的範圍。

具體的聚丁二烯末端丙烯酸酯，係例如相對於複合聚苯乙烯系樹脂粒子100重量份，為0.1、0.3、0.5、0.8、1.0、1.5、2.0及3.0重量份等。

(複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子)

在本發明，複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子係以具有 0.015g/cm^3 以上、 0.1g/cm^3 以下的體積密度為佳。

發泡粒子的體積密度係上述範圍時，能夠提供具有更優良的機械強度、成形性及耐衝擊性之複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體。

發泡粒子的體積密度小於 0.015g/cm^3 時，發泡成形體的耐衝擊性有低落之情形。另一方面，發泡粒子的體積密度大於 0.1g/cm^3 時，將發泡成形體作為包裝材料、緩衝材料而使用時在重量上變大，在經濟上有不利的情形。更佳發泡粒子的體積密度係 0.018g/cm^3 以上、 0.05g/cm^3 以下。

具體的體積密度係例如可舉出0.015、0.018、0.02、0.03、0.04、0.05、0.08及0.1等。

在本發明，發泡粒子的氣泡膜剖面的樹脂微粒子係成

為特定的扁平狀，係意味著在樹脂發泡之過程、亦即分散相的樹脂微粒子伴隨著氣泡的膨脹係適當地被延伸。這意味著有必要使形成連續相之聚苯乙烯系樹脂的黏彈性、亦即分子量在特定範圍。因此，聚苯乙烯系樹脂係以具有如上述範圍的重量平均分子量(MW)及Z平均分子量(MZ)對重量平均分子量(MW)之比(MZ/MW)為佳。

本發明的複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子，係能夠藉由使用眾所周知的方法，使浸漬有揮發性發泡劑發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子，預發泡成為預定的體積密度(例如0.015~0.1g/cm³)來製造。

本發明的發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子，係例如能夠藉由在水性介質中使由聚苯乙烯系樹脂所構成之種粒子，吸收含有聚丙烯酸烷酯的單體混合物之後，使單體混合物聚合而在種粒子中分散形成聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子之步驟，隨後在水性介質中，使分散形成有聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子之種粒子，吸收含有苯乙烯系單體的單體混合物之後，使單體混合物聚合而使聚苯乙烯系樹脂粒子進一步成長之步驟、以及在其聚合後或聚合途中使其浸漬發泡劑之步驟來製造。

更具體地，本發明的發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子，係能夠藉由第1聚合步驟及第2聚合步驟及浸漬步驟來製造，其中該第1聚合步驟係在使由聚苯乙烯系樹脂所構成之種粒子分散在水中而成之分散液中，相對於由聚苯乙烯系樹脂所構成之種粒子100重量份，供給10~90重量份之丙

烯酸烷酯系單體，來使種粒子吸收該丙烯酸烷酯系單體且聚合而使聚苯乙烯系樹脂粒子成長；該第2聚合步驟係隨後供給苯乙烯系單體至該分散液中，使種粒子將其吸收且聚合而使聚苯乙烯系樹脂粒子進一步成長；而該浸漬步驟係在其聚合後或聚合途中使其浸漬發泡劑。

在第1聚合步驟所使用之丙烯酸烷酯系單體及其使用量以及在第2聚合步驟所使用之苯乙烯系單體，係如在(聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子)及(聚苯乙烯系樹脂粒子)所記載。
(種粒子)

由聚苯乙烯系樹脂所構成之種粒子係沒有特別限定，能夠藉由眾所周知的方法來製造。例如可舉出懸浮聚合法；及使用擠出機將原料樹脂熔融混煉後，擠出成為股線狀且切成所需要的粒徑之方法。又，能夠一部分或全部使用聚苯乙烯系樹脂回收品，而且亦可以是藉由將懸浮聚合法和切割方法所得到之粒子直接、或使其粒子在水性介質中浸漬苯乙烯系單體且聚合而得到的粒子。

種粒子的粒徑係能夠按照製造之複合聚苯乙烯系樹脂粒子的平均粒徑等而適當地調整，例如製造平均粒徑為1mm的複合聚苯乙烯系樹脂粒子時，以使用平均粒徑為0.4~0.7mm左右的種粒子為佳。

又，種粒子的重量平均分子量係沒有特別限定，以15萬~70萬為佳，以20萬~50萬為較佳。

(其他成分)

而且，種粒子係在不損害物性的範圍內，亦可添加可

塑劑、抗結合劑、氣泡調整劑、交聯劑、填料、阻燃劑、
阻燃助劑、滑劑、著色劑等的添加劑。

(聚合起始劑)

作為在上述的製造方法所使用之聚合起始劑，只要以往在苯乙烯系單體聚合被使用者，沒有特別限定，例如可舉出過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、過氧化苯甲酸第三丁酯、過氧化-2-乙基己酸第三丁酯、第三丁基過氧化物、過氧化三甲基乙酸第三丁酯、過氧化異丙基碳酸第三丁酯、過氧化乙酸第三丁酯、2,2-雙(第三丁基過氧)丁烷、過氧化-3,3,5-三甲基己酸第三丁酯、過氧化六氫對酞酸二第三丁酯、2,2-二-第三丁基過氧丁烷、二-第三己基過氧化物、過氧化二異丙苯等的有機過氧化物和偶氮雙異丁腈、偶氮雙二甲基戊腈等的偶氮化合物等。該等可以單獨使用，亦可以併用，為了得到10小時的半衰期，以併用分解溫度為60~130℃之複數種類的聚合起始劑為佳。

(懸浮安定劑)

又，在上述的製造，為了使苯乙烯系單體的液滴及聚苯乙烯系樹脂種粒子的分散性安定，亦可使用懸浮安定劑。作為此種懸浮安定劑，只要以往在苯乙烯系單體的懸浮聚合被使用者，沒有特別限定，例如可舉出聚乙烯醇、甲基纖維素、聚丙烯醯胺、聚乙基吡咯啉酮等的水溶性高分子、第三磷酸鈣、焦磷酸鎂等的難溶性無機化合物等。

而且，使用難溶性無機化合物時，通常亦可併用陰離子界面活性劑。

作為此種陰離子界面活性劑，例如可舉出脂肪酸肥皂、N-鹼基胺基酸或其鹽、烷基醚羧酸鹽等的羧酸鹽、烷基苯磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、二烷基磺酸基琥珀酸酯鹽、烷基磺酸基乙酸鹽、 α -烯烴磺酸鹽等的磺酸鹽、高級醇硫酸酯鹽、第二級高級醇硫酸酯鹽、烷基醚硫酸鹽、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸鹽等的硫酸酯鹽、烷基醚磷酸酯鹽、烷基磷酸酯鹽等的磷酸酯鹽等。

(其他成分)

而且，複合聚苯乙烯系樹脂粒子係在不損害物性的範圍內，亦可添加可塑劑、抗結合劑、氣泡調整劑、交聯劑、填料、阻燃劑、阻燃助劑、滑劑、著色劑等的添加劑。

又，亦可在後述之發泡複合聚苯乙烯系樹脂粒子的表面，塗布如硬脂酸鋅之粉末狀金屬肥皂類。藉由該塗布，在發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子的預發泡步驟，能夠減少發泡粒子之間的結合。

為了即便在發泡時所使用之水蒸氣壓力為較低，亦能夠維持良好的發泡成形性，能夠使複合聚苯乙烯系樹脂粒子含有在1氣壓下的沸點為大於200°C之可塑劑。

作為可塑劑，例如可舉出酞酸酯、甘油二乙醯基一月桂酸酯、甘油三硬脂酸酯、甘油二乙醯基一硬脂酸酯等的甘油脂肪酸酯、己二酸二異丁酯等的己二酸酯、椰子油等的可塑劑。

可塑劑在複合聚苯乙烯系樹脂粒子中的含量，係小於2重量%。

本發明的複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子，係以使用抗靜電劑被覆表面為佳。

表面被覆係例如可舉出在複合聚苯乙烯系樹脂粒子的表面塗布抗靜電劑之方法。具體上，以在攪拌中同時攪拌抗靜電劑及複合聚苯乙烯系樹脂粒子為佳，作為攪拌機，能夠使用轉鼓攪拌機、Lodige mixer等的攪拌機。

作為抗靜電劑，例如可舉出羥烷基胺、羥烷基一醚胺、甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚等的非離子系界面活性劑；烷基磺酸鹽、烷基苯磺酸鹽等的陰離子系界面活性劑；四烷基銨鹽、三烷基苄銨鹽等的陽離子系界面活性劑等。羥烷基胺、羥烷基一醚胺、甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚等的非離子系界面活性劑。

作為此種抗靜電劑的具體例，例如可舉出N,N-雙(羥乙基)十二基胺、N,N-雙(羥乙基)十四基胺、N,N-雙(羥乙基)十六基胺、N,N-雙(羥乙基)十八基胺、N-羥乙基-N-(2-羥十四基)胺、N-羥乙基-N-(2-羥十六基)胺、N-羥乙基-N-(2-羥十八基)胺、N-羥丙基-N-(2-羥十四基)胺、N-羥丁基-N-(2-羥十四基)胺、N-羥戊基-N-(2-羥十四基)胺、N-羥戊基-N-(2-羥十六基)胺、N-羥戊基-N-(2-羥十八基)胺、N,N-雙(2-羥乙基)十二基胺、N,N-雙(2-羥乙基)十四基胺、N,N-雙(2-羥乙基)十六基胺、N,N-雙(2-羥乙基)十八基胺、甘油一硬脂酸酯、甘油二硬脂酸酯、十二基苯磺酸鈉、烷基苯磺酸鈉、聚乙二醇、聚氧乙烯油烯基醚、氯化月桂基三甲銨、氯化硬脂醯基三甲銨、月桂基甜菜鹼、硬脂醯基甜菜鹼等。該

等抗靜電劑係可以單獨使用，亦可以併用。

抗靜電劑係相對於複合聚苯乙烯系樹脂粒子100重量份，以0.5~5.0重量份的範圍為佳。

抗靜電劑的被覆量較少且小於0.5重量份時，有無法得到充分的抗靜電性能之情形。另一方面，抗靜電劑的被覆量大於5.0重量份時，有損害發泡成形體的熔合性之情形。較佳含量係0.8~2.0重量份的範圍，更佳含量係0.9~1.5重量份的範圍。

具體的抗靜電劑，係例如相對於複合聚苯乙烯系樹脂粒子100重量份，為0.5、0.8、0.9、1.0、1.5、2.0及5.0等。
(發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子)

本發明的發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子，係含有複合聚苯乙烯系樹脂粒子及揮發性發泡劑，且能夠藉由使其在前述第2聚合步驟的聚合後或聚合途中浸漬揮發性發泡劑來製造。

作為使其浸漬揮發性發泡劑之溫度，較低時浸漬花費時間而有發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子的製造效率低落之情形。另一方面，較高時，因為發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子之間會大量地黏在一起，以70~130℃為佳，以80~120℃為較佳。

(揮發性發泡劑)

作為揮發性發泡劑，只要以往在聚苯乙烯系樹脂的發泡被使用者，沒有特別限定，例如可舉出異丁烷、正丁烷、正戊烷、異戊烷、新戊烷、環戊烷等碳數10以下的脂肪族

烴等的揮發性發泡劑，特別是以丁烷系發泡劑、戊烷系發泡劑為佳，以將戊烷作為主成分(例如50重量%以上)而含有之揮發性發泡劑為特佳。又，戊烷亦可以期待作為可塑劑之作用。

揮發性發泡劑在發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子中的含量，通常認為係2~10重量%的範圍，以3~10重量%的範圍為佳，以3~8重量%的範圍為特佳。

揮發性發泡劑的含量太少且例如小於2重量%時，因為有無法從發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子得到低密度的複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之情形，同時無法得到提高模具內發泡成形時的二次發泡力之效果，所以複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體的外觀有低落之情形。另一方面，揮發性發泡劑的含量太多、例如大於10重量%時，在使用複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子之複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體的製造步驟，冷卻步驟花費時間變長而有生產性低落之情形。

(發泡助劑)

本發明的複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子係能夠同時含有揮發性發泡劑及發泡助劑。

作為發泡助劑，只要以往在聚苯乙烯系樹脂的發泡被使用者，沒有特別限定，例如可舉出苯乙烯、甲苯、乙苯、二甲苯等的芳香族有機化合物、環己烷、甲基環己烷等的環狀脂肪族烴、乙酸乙酯、乙酸丁酯等在1氣壓下之沸點為200℃以下的溶劑。

發泡助劑在複合聚苯乙烯系樹脂粒子中的含量，係通常認為0.2~2.5重量%的範圍，以0.3~2重量%的範圍為佳。

發泡助劑的含量少、例如小於0.2重量%時，有聚苯乙烯系樹脂的可塑化效果無法顯現之情形。另一方面，又，發泡助劑的含量多、例如大於2.5重量%時，在使發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子發泡成形而得到之複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，有產生收縮和熔化致使外觀低落、或是在使用複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子之複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體的製造步驟之冷卻步驟花費時間變長之問題。

隨後，藉由使用眾所周知的方法，使浸漬有揮發性發泡劑發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子，預發泡成為所需要的體積密度(例如 $0.015\sim 0.1\text{g/cm}^3$)，能夠得到本發明之複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子。

在預發泡係亦可按照必要在發泡時與蒸氣同時導入空氣。

在預發泡之條件，係依照所使用的樹脂粒子和所需要的物性等而適當地選擇即可。例如壓力為 $0.01\sim 0.04\text{MPa}$ 左右，以 $0.01\sim 0.03\text{MPa}$ 為較佳，以 $0.015\sim 0.02\text{MPa}$ 為更佳。具體上可舉出 0.01MPa 、 0.015MPa 、 0.02MPa 、 0.03MPa 及 0.004MPa 等。

又，時間係 $30\sim 240$ 秒左右，以 $60\sim 180$ 秒為較佳，以 $90\sim 150$ 秒為更佳。具體上可舉出 30 秒、 60 秒、 90 秒、 120 秒、 150 秒、 180 秒及 240 秒等。

本發明之複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子，係以具有 0.015g/cm^3 以上、 0.1g/cm^3 以下的體積密度為佳。

發泡粒子的體積密度為上述範圍時，能夠提供具有更優良的機械強度、成形性及耐衝擊性之複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體。

發泡粒子的體積密度小於 0.015g/cm^3 時，發泡成形體的耐衝擊性有低落之情形。另一方面，發泡粒子的體積密度大於 0.1g/cm^3 時，將發泡成形體作為包裝材料、緩衝材料使用時在重量上變大，在經濟上有不利的情形。更佳發泡粒子的體積密度係 0.018g/cm^3 以上、 0.05g/cm^3 以下。

具體上的體積密度，係例如 0.015 、 0.018 、 0.02 、 0.03 、 0.04 、 0.05 、 0.08 及 0.1 等。

因此，本發明的複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子，係以相對於發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子，使含有 $2\sim 10$ 重量%之以戊烷作為主成分的揮發性發泡劑之發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子預發泡而成者為佳。

(複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體)

本發明的複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，係能夠藉由將本發明的複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子使用眾所周知的方法處理而得到，以將本發明的複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子藉由在成形機內部所安裝的成形模具內熔合整體化而得到為佳。具體上，係能夠藉由在發泡成形機的模具內填充本發明的複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子且再次加熱，邊發泡、發泡粒子之間邊熱熔合來得到發泡成形體。

在發泡成形之條件，係依照所使用之樹脂粒子和所需要的物性而適當地選擇即可。例如壓力為 $0.06\sim 0.10\text{MPa}$ 左

右，以0.07~0.09MPa為較佳，以0.075~0.08MPa為更佳。具體上可舉出0.06MPa、0.07MPa、0.075MPa、0.08MPa、0.09MPa及0.10MPa等。

又，加熱時間係20~60秒左右，以25~50秒為較佳，以30~40秒為更佳。具體上可舉出20秒、25秒、30秒、40秒、50秒、60秒等。

本發明的複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，係以具有11cm以上之依據JIS K7211的落球衝擊值、12mm以上之依據JIS K7221-1之彎曲斷裂點位移量及小於50%之依據JIS Z0235的龜裂量為佳。

落球衝擊值、彎曲斷裂點位移量及龜裂量係各自以13cm以上、14mm以上及小於45%為較佳。

該等的測定方法係在實施例詳述。

[實施例]

以下，藉由實施例而顯示本發明的具體例，但是以下的實施例只不過是本發明的例示，本發明係不只限定於以下的實施例。又，在以下，只要未特別記載，「份」及「%」係重量基準。

在以下的實施例及比較例，複合聚苯乙烯系樹脂粒子的平均粒徑、複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子的體積密度及體積倍數、發泡粒子氣泡膜剖面的聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子的縱橫比、複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子的分子量、體積倍數50倍之發泡成形體的氣泡膜剖面的聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子的縱橫比、分子量、落球衝擊值、彎曲斷裂

點位移量、龜裂量以及成形性，係藉由以下的測定方法及評價基準來測定、評價。

又，藉由以下的方法來測定發泡成形體的表面電阻率且評價抗靜電性。

<複合聚苯乙烯系樹脂粒子的平均粒徑>

所謂平均粒徑，係以D50表達之值。

具體上，係使用Ro-Tap(商品名)型篩振盪機(飯田製作所製)，篩孔眼開度為4.00mm、3.35mm、2.80mm、2.36mm、2.00mm、1.70mm、1.40mm、1.18mm、1.00mm、0.85mm、0.71mm、0.60mm、0.50mm、0.425mm、0.355mm、0.300mm、0.250mm、0.212mm及0.180mm的JIS標準篩將試料約50g進行分級10分鐘且測定篩網上的試料重量。從所得到的結果製作累積重量分布曲線且將累積重量為50%之粒徑(中位直徑)設作平均粒徑。

<複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子的體積密度及體積倍數>

複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子的體積密度及體積倍數係如以下測定。

將約5g的發泡粒子的重量(a)以小數以下2位稱量，且將所稱量的發泡粒子添加至最小刻度單位為 5cm^3 之 500cm^3 量筒。隨後，在量筒的口將加壓器具接觸而讀取發泡粒子的體積(b)，其中該加壓器係比量筒的口徑稍小之圓形的樹脂板，而且在其中心，寬度約1.5cm、長度約30cm的棒狀樹脂板係直立而被固定。

從所得之發泡粒子的重量(a)及發泡粒子的體積

(b)，依照下式來求取。

$$\text{發泡粒子的體積密度(g/cm}^3\text{)}=(a)/(b)$$

$$\text{體積倍數}=\text{體積密度的倒數}=(b)/(a)$$

<發泡粒子氣泡膜剖面的聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子的縱橫比>

將發泡粒子切割且從發泡粒子的中心附近切取切片，使其切片埋封在環氧樹脂中，而且將含有發泡粒子切片之環氧樹脂使用超薄切片機(Leica Microsystems製、LEICA ULTRACUT UCT)加工而製作超薄切片。染色劑係使用四氧化鈦。

隨後，將超薄切片藉由透射型電子顯微鏡(日立High Technologies製、H-7600)以5000倍(依照情況為10000倍、20000倍)進行拍攝照片。將所拍攝的照片以在A4用紙為1畫像的方式放大印刷，且在畫像中的150mm×200mm的範圍，從兩端能夠確認之聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子之較長者依照順序選擇30個粒子，來測定該等粒子的厚度a(氣泡膜厚度方向的尺寸)及長度b(氣泡膜面方向的尺寸)且算出其縱橫比(b/a)。又，各自係設作最長部分的尺寸。亦即，即便粒子係彎曲的情況，亦將能夠確認的粒子的兩端之距離設作b，且將在與連結其粒子的兩端的線分為垂直方向之最長的部分之距離設作a。從所得到的縱橫比算出總平均縱橫比且設作複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子中的聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子之縱橫比(參照第2圖)。

<發泡成形體氣泡膜剖面的聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子的

縱橫比>

從發泡成形體除去表皮，且從該除去表皮後之面的中心附近切取切片，使其切片埋封在環氧樹脂中，而且將含有發泡成形體切片之環氧樹脂使用超薄切片機(Leica Microsystems製、LEICA ULTRACUT UCT)加工而製作超薄切片。染色劑係使用四氧化鈦。

隨後，將超薄切片藉由透射型電子顯微鏡(日立High Technologies製、H-7600)以5000倍(依照情況為10000倍、20000倍)進行拍攝照片。將所拍攝的照片以在A4用紙為1畫像的方式放大印刷，且在畫像中的150mm×200mm的範圍，從兩端能夠確認之聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子之較長者依照順序選擇30個粒子，來測定該等粒子的厚度 c (氣泡膜厚度方向的尺寸)及長度 d (氣泡膜面方向的尺寸)且算出其縱橫比(d/c)。又，各自係設作最長部分的尺寸。亦即，即便粒子係彎曲的情況，亦將能夠確認的粒子的兩端之距離設作 c ，且將在與連結其粒子的兩端的線分為垂直方向之最長的部分之距離設作 d 。從所得到的縱橫比算出總平均縱橫比且設作複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體中的聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子之縱橫比。

<複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子的分子量>

分子量係意味著使用凝膠滲透層析法(GPC)測定之換算聚苯乙烯(PS)的平均分子量(內部標準法)。

以通過發泡粒子的中心之方式進行分割為兩半，將該分割為兩半後的發泡粒子 $30\text{mg} \pm 3\text{mg}$ ，使其溶解至添加0.1

重量%BHT(丁基羥基甲苯)之氯仿4mL，使用非水系0.45 μ m層析盤過濾，而且將所得到的濾液使用以下的條件且使用層析儀測定。從預先測定且製成之標準苯乙烯校正曲線求取試料的平均分子量。

測定裝置：TOSOH HPLC(Pump DP-8020 AUTOSAMPLER AS-8020、檢測器 UV-8020、RI-8020)

管柱：GPC K-806L(Φ 8.0 $\times$ 300mm、Shodex公司製)2支

保護管柱：GPC K-LG(Φ 8.0 $\times$ 50mm、Shodex公司製)1支

試驗數：2

測定條件：管柱溫度(40 $^{\circ}$ C)、移動相(氯仿)、移動相流量(1.2mL/min)、泵溫度(室溫)、檢測器溫度(室溫)、測定時間(25 分)、檢測波長(UV254nm)、注入量(50 μ L)

校正曲線用標準聚苯乙烯:昭和電工公司製、商品名「Shodex」、重量平均分子量(Mw):5,620,000、3,120,000、1,250,000、442,000、131,000、54,000、20,000、7,590、3,450、1,320

從所得到的重量平均分子量MW及Z平均分子量MZ求取該等的比MZ/MW。

<複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體的分子量>

分子量係意味著使用凝膠滲透層析法(GPC)測定之換算聚苯乙烯(PS)的平均分子量(內部標準法)。

從發泡成形體採取30mg $\pm$ 3mg的試料，使該試料溶解至添加0.1重量%BHT(丁基羥基甲苯)之氯仿4mL，使用非水系0.45 μ m層析盤過濾，而且將所得到的濾液使用以下的條件

且使用層析儀測定。從預先測定且製成之標準苯乙烯校正曲線求取試料的平均分子量。

測定裝置：TOSOH HPLC(Pump DP-8020 AUTOSAMPLER AS-8020、檢測器 UV-8020、RI-8020)

管柱：GPC K-806L(Φ 8.0×300mm、Shodex公司製)2支

保護管柱：GPC K-LG(Φ 8.0×50mm、Shodex公司製)1支

試驗數：2

測定條件：管柱溫度(40℃)、移動相(氯仿)、移動相流量(1.2mL/min)、泵溫度(室溫)、檢測器溫度(室溫)、測定時間(25 分)、檢測波長(UV254nm)、注入量：50μl

校正曲線用標準聚苯乙烯：昭和電工公司製、商品名「Shodex」、重量平均分子量(Mw)：5,620,000、3,120,000、1,250,000、442,000、131,000、54,000、20,000、7,590、3,450、1,320

從所得到的重量平均分子量MW及Z平均分子量MZ求取該等的比MZ/MW。

<發泡成形體的落球衝擊值>

依據JIS K7211：1976年「硬質塑膠的落球衝擊值試驗方法通則」所記載之方法測定落球衝擊強度。

將所得之體積倍數為50倍的發泡成形體在溫度50℃乾燥1天之後，從該發泡成形體切取40mm×215mm×20mm(厚度)的試片(6面均無表皮)。

隨後，以支點之間的間隔為150mm的方式將試片的兩端使用夾鉗固定，並且使重量為321g的剛球從預定高度落

下至試片的中央部而觀察試片有無破壞。

從5個試片全數破壞之最低高度至全部未破壞的最高高度，以5cm間隔改變剛球的落下高度(試驗高度)而試驗，並且依照以下的計算式算出落球衝擊值(cm)、亦即50%破壞高度。

$$H50 = H_i + d[\Sigma(i \cdot n_i) / N \pm 0.5]$$

式中的記號係意味著以下情形。

H50：50%破壞高度(cm)

H_i ：高度水準(i)為0時的試驗高度(cm)，且試片被預測破壞之高度

d：將試驗高度上下時之高度間隔(cm)

i：將 H_i 時設作0，每增減1之高度水準($i = \dots -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \dots$)

n_i ：在各水準之已破壞的(或未破壞的)試片之數目，使用任一較多者的數據(同數時係可以使用任一者)

N：已破壞的(或未破壞的)試片的數目之總數($N = \Sigma n_i$)，使用任一較多者的數據(同數時係可以使用任一者)

± 0.5 ：使用已破壞的數據時係採用負數，使用未破壞的數據時係採用正數

使用以下的基準評價所得到之落球衝擊值。落球衝擊值越大時，係表示發泡成形體的耐衝擊性越大。

◎(優)：落球衝擊值為13cm以上

○(良)：落球衝擊值為11cm以上、小於13cm的範圍

△(可)：落球衝擊值為9cm以上、小於11cm的範圍

x(不好)：落球衝擊值為小於9cm

<發泡成形體的彎曲斷裂點位移量>

依據JIS K7221-1：2006年「硬質發泡塑膠-彎曲試驗-第1部：彎曲試驗」所記載的方法測定彎曲強度。

將所得之體積倍數50倍的發泡成形體，於溫度50℃乾燥1天之後，從該發泡成形體切取25mm×130mm×20mm(厚度)的試片。

隨後，在萬能試驗器(ORIENTEC公司製、TENSILON(註冊商標)UCT-10T)安裝加壓楔子5R及支撐座5R作為前端夾具，且以支點間距離為100mm安裝試片，而且以壓縮速度為10mm/分鐘的條件進行彎曲試驗。在該試驗，將斷裂檢出感度設為0.5%，相較於眼前荷重取樣點，其減少為大於設定值0.5%時，將眼前的取樣點作為彎曲斷裂點位移量(mm)而測定。

使用以下的基準評價所得之彎曲斷裂點位移量。彎曲斷裂點位移量越大時，係表示發泡成形體的柔軟性越大。

◎(優)：彎曲斷裂點位移量為14cm以上

○(良)：彎曲斷裂點位移量為12cm以上、小於14cm的範圍

△(可)：彎曲斷裂點位移量為10cm以上、小於12cm的範圍

x(不好)：彎曲斷裂點位移量為小於10cm

<發泡成形體的龜裂量>

依據JIS Z0235：1976年「包裝用緩衝材料-評價試驗方

法」所記載之方法測定龜裂量。

將所得到之體積倍數50倍的發泡成形體，於溫度50℃乾燥1天之後，從該發泡成形體切取75mm×300mm×50mm(厚度)的試片。

隨後，在緩衝材用落下衝擊試驗機(吉田精機公司製、CST-320S)的基盤中央上，以試片在受到衝擊時不會移動的方式將試片輕輕地固定，而且，如第3圖所表示，以在試片的長度方向的大約中央部且寬度方向的全面範圍的方式，使重量為13.5公斤的錘從高度60cm落下，觀察此時所產生的試片龜裂且使用以下的計算式算出龜裂量(%)。

$$S=H/T \times 100$$

式中的記號係意味著以下的情形。

S：龜裂量(%)

H：龜裂尺寸(mm)

T：試片的厚度(mm)

使用以下的基準評價所得到之龜裂量，龜裂量越大時，係表示發泡成形體的耐衝擊性越大。

◎(優)：龜裂量為小於45%

○(良)：龜裂量為45%以上、小於50%的範圍

△(可)：龜裂量為50%以上、小於55%的範圍

×(不好)：龜裂量為55%以上

<發泡成形體的成形性>

預發泡後，將於常溫熟成24小時之體積倍數50倍的發泡粒子，填充至具備具有內尺寸為300mm×400mm×

50mm(厚度)的正方體狀模槽的成形模具之發泡顆粒成型機(積水工機製作所公司製、ACE-3SP)的模槽內，使用以下的條件進行蒸氣加熱及冷卻之後，將發泡成形體從模具取出且評價發泡成形體的外觀。

(成形條件) 模具加熱 : 5秒

一側加熱 : 10秒

相反側加熱 : 5秒

兩面加熱 : 20秒

水冷 : 10秒

設定蒸氣壓 : 0.06、0.07、0.08MPa

◎(優): 成形體表面係充分地延伸且表面完全沒有已熔融的發泡粒子(發泡粒子之間沒有間隙，成形體表面係非常平滑且成形體外觀非常良好)

○(良): 發泡粒子之間の間隙非常少，成形體表面係大致平滑且成形體外觀係良好

△(可): 成形體表面的延伸不足或表面存在有已熔融的發泡粒子，而且在成形體表面有無數の間隙且成形體外觀差(對耐衝擊性沒有影響)

×(不好): 成形體表面不延伸或成形體產生收縮，達到對耐衝擊性產生影響、或耐衝擊性評價困難之程度。

<抗靜電性>

依據JIS K6911:1995年「熱硬化性塑膠通常試驗方法」所記載之方法測定表面電阻率。

將所得到之體積倍數50倍的發泡成形體，於溫度50℃

乾燥1天之後，從該相同的發泡成形體切取100mm×100mm×原厚度(10mm以下)的試片10個。

隨後，使用數位超高電阻/微少電流計及電阻率弧箱(resistivity chamber)(Advantest 股份有限公司製、R8340 及 R12702A)，以約30N的荷重使試片壓黏電極，且將電壓500V施加1分鐘而充電之後，測定試片的電阻值，而且使用以下的計算式算出表面電阻率。

$$\rho_s = \pi(D+d)/(D-d) \times R_s$$

式中的記號係意味著以下情形。

ρ_s ：表面電阻率(M Ω)

D：表面的環狀電極之內徑(cm)

d：表面電極的內圓之外徑(cm)

R_s ：表面電阻(M Ω)

使用以下的基準評價所得到之表面電阻率(10個試片的平均值)。

○(有抗靜電性)：表面電阻率為 $1 \times 10^{12} \Omega$ 以下

×(無抗靜電性)：表面電阻率為大於 $1 \times 10^{12} \Omega$

實施例1

(種(核PS)粒子的製造)

在內容積為100升之附有攪拌機的聚合容器，供給40g水、作為懸浮安定劑之100g第三磷酸鈣及作為陰離子界面活性劑之2.0g十二基苯磺酸鈉，邊攪拌邊添加40kg苯乙烯單體和作為聚合起始劑之96.0g過氧化苯甲醯及28.0g過氧化苯甲酸第三丁酯之後，升溫至90℃而聚合。然後，在該

溫度保持6小時，進而升溫至125°C之後，在2小時後冷卻而得到聚苯乙烯系樹脂種粒子(A)。

將前述聚苯乙烯系樹脂種粒子(A)篩選而各自得到作為種粒子之粒徑為0.5~0.71mm(平均粒徑D50=0.66mm)的聚苯乙烯系樹脂種粒子(B-1)、粒徑為0.71~1.18mm(平均粒徑D50=0.99mm)的聚苯乙烯系樹脂種粒子(B-2)。

(複合聚苯乙烯系樹脂粒子的製造)

其次，在內容積為5升之附有攪拌機的聚合容器，供給2000g水、500g前述聚苯乙烯系樹脂種粒子(B-1)、作為懸浮安定劑之10.0g 焦磷酸鎂及作為陰離子界面活性劑之0.4g 十二基苯磺酸鈉，邊攪拌邊升溫至75°C。

其次，將使作為聚合起始劑的0.6g過氧化二異丙苯溶解之丙烯酸丁酯200g，供給至前述5升聚合容器之後，使種粒子內吸收且於75°C保持60分鐘後，升溫至130°C而保持2小時。

隨後，降溫至75°C，將溶解有作為聚合起始劑之5.2g過氧化苯甲醯及0.75g過氧化苯甲酸第三丁酯之苯乙烯單體200g供給至前述5升聚合容器之後，使種粒子內吸收且於75°C保持60分鐘。

接著，以180分鐘將反應液從75°C升溫至120°C之同時，而且從75°C至115°C以160分鐘將1100g苯乙烯單體每次一定量供給至聚合容器內。其次，升溫至120°C之後，進而升溫至140°C且在經過2小時後冷卻，來得到複合聚苯乙烯系樹脂粒子(C)。

(發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子的製造)

其次，在內容積為5升之附有攪拌機的聚合容器，供給2200g水、1800g複合聚苯乙烯系樹脂粒子(C)、作為懸浮安定劑之7.2g焦磷酸鎂及0.36g十二基苯磺酸鈉，邊攪拌邊升溫至100℃。其次，將作為發泡劑之正戊烷/異戊烷=75/25~85/15的戊烷(氣體種a：COSMO石油公司製、製品名PENTANE)144g壓入至前述5升聚合容器而保持3小時之後，冷卻至30℃以下且從聚合容器取出。接著，使其乾燥且在13℃的恆溫室內放置7天而得到發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子。

(複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子的製造)

其次，將1500g發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子，使用由1.2g硬脂酸鋅、1.2g羥基硬脂酸三甘油酯及0.75g聚乙二醇(MW=300)所構成之表面處理劑進行被覆處理。處理後，將發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子投入經使用蒸氣預熱之常壓預發泡機，邊攪拌邊以約0.03MPa的設定導入蒸氣，而且使其以約2~3分鐘預發泡至50倍的體積倍數。

(發泡成形體的製造)

預發泡後，將於常溫熟成24小時之體積倍數50倍的複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子，填充至具備具有內尺寸為300mm×400mm×50mm(厚度)的正方體狀模槽的成形模具之發泡顆粒成型機(積水工機製作所公司製、ACE-3SP)的模槽內，使用以下的條件進行蒸氣加熱及冷卻之後，將發泡成形體從模具取出而得到發泡成形體。

(成形條件)模具加熱 : 5秒

一側加熱 : 10秒

相反側加熱 : 5秒

兩面加熱 : 20秒

水冷 : 10秒

設定蒸氣壓 : 0.06、0.07、0.08MPa

將所得到之複合聚苯乙烯系樹脂粒子、複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體使用上述方法測定、評價。將該等的結果顯示在表1及表2。

又，在第1圖顯示複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子剖面的掃描型電子顯微鏡(SEM)照片(a)、及內部氣泡膜的透射型電子顯微鏡(TEM)照片(b)。

實施例2

在複合聚苯乙烯系樹脂粒子的製造，除了使用丙烯酸2-乙基己酯代替丙烯酸丁酯以外，與實施例1同樣地進行而得到複合聚苯乙烯系樹脂粒子、發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子、複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體且進行測定、評價。將該等的結果顯示在表1及表2。

實施例3

在複合聚苯乙烯系樹脂粒子的製造，除了使用丙烯酸乙酯代替丙烯酸丁酯以外，與實施例1同樣地進行而得到複合聚苯乙烯系樹脂粒子、發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子、複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體且進行測定、評價。將該等的結果顯示在表1及表2。

實施例4

(複合聚苯乙烯系樹脂粒子的製造)

在內容積為5升之附有攪拌機的聚合容器，供給2000g水、600g前述聚苯乙烯系樹脂種粒子(B-1)、作為懸浮安定劑之10.0g焦磷酸鎂及作為陰離子界面活性劑之0.4g十二基苯磺酸鈉，邊攪拌邊升溫至75℃。

其次，將溶解有作為聚合起始劑之1.2g過氧化二異丙苯之丙烯酸丁酯400g，供給至前述5升聚合容器之後，使種粒子內吸收且於75℃保持60分鐘後，升溫至130℃而保持2小時。

隨後，降溫至75℃，將溶解有作為聚合起始劑之4.0g過氧化苯甲醯及0.7過氧化苯甲酸第三丁酯之苯乙烯單體200g供給至前述5升聚合容器之後，使種粒子內吸收且於75℃保持60分鐘。

接著，以180分鐘將反應液從75℃升溫至120℃之同時，而且從75℃至115℃以160分鐘將800g苯乙烯單體每次一定量供給至聚合容器內。其次，升溫至120℃之後，進而升溫至140℃且在經過2小時後冷卻，來得到複合聚苯乙烯系樹脂粒子(C)。

發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子、複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體的製造係與實施例1同樣地進行而得到發泡成形體且進行測定、評價。將該等的結果顯示在表1及表2。

實施例5

在複合聚苯乙烯系樹脂粒子的製造，除了使用前述聚苯乙烯系樹脂種粒子(B-2)代替前述聚苯乙烯系樹脂種粒子(B-1)，且將過氧化苯甲醯4.0g變更為3.0g以外，與實施例4同樣地進行而得到複合聚苯乙烯系樹脂粒子、發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子、複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體且進行測定、評價。將該等的結果顯示在表1及表2。

實施例6

在複合聚苯乙烯系樹脂粒子的製造，除了將過氧化苯甲醯5.2g變更為6.5g以外，與實施例1同樣地進行而得到複合聚苯乙烯系樹脂粒子、發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子、複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體且進行測定、評價。將該等的結果顯示在表1及表2。

實施例7

在複合聚苯乙烯系樹脂粒子的製造，除了將使作為聚合起始劑的0.6g過氧化二異丙苯以外、使0.2g二乙烯基苯溶解之丙烯酸丁酯200g，供給至前述5升聚合容器，且將過氧化苯甲醯5.2g變更為7.15g以外，與實施例1同樣地進行而得到複合聚苯乙烯系樹脂粒子、發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子、複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體且進行測定、評價。將該等的結果顯示在表1及表2。

實施例8

在複合聚苯乙烯系樹脂粒子的製造，除了將過氧化苯甲醯5.2g變更為6.5g以外，與實施例1同樣地進行而得到複合聚苯乙烯系樹脂粒子、發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒

子、複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體且進行測定、評價。將該等的結果顯示在表1及表2。

實施例9

在發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子的製造，除了作為發泡劑，係使用正丁烷/異丁烷=60/40~70/30的丁烷(氣體種b：COSMO石油公司製、製品名COSMO BUTANE SILVER)代替正戊烷/異戊烷=75/25~85/15的戊烷(氣體種a：COSMO石油公司製、製品名PENTANE)以外，與實施例1同樣地進行而得到複合聚苯乙烯系樹脂粒子、發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子、複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體且進行測定、評價。將該等的結果顯示在表1及表2。

實施例10

在複合聚苯乙烯系樹脂粒子的製造，除了將使作為聚合起始劑的1.2g過氧化二異丙苯以外、使1.0g二乙烯基苯溶解之丙烯酸丁酯400g，供給至前述5升聚合容器以外，與實施例4同樣地進行而得到複合聚苯乙烯系樹脂粒子、發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子、複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體且進行測定、評價。將該等的結果顯示在表1及表2。

實施例11

在複合聚苯乙烯系樹脂粒子的製造，除了使用過氧化-2-乙基己酸第三丁酯6.5g代替過氧化苯甲醯5.2g以外，與實施例1同樣地進行而得到複合聚苯乙烯系樹脂粒子、發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子、複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子

及發泡成形體且進行測定、評價。將該等的結果顯示在表1及表2。

實施例12

在複合聚苯乙烯系樹脂粒子的製造，除了將過氧化苯甲醯5.2g變更為9.1g以外，與實施例1同樣地進行而得到複合聚苯乙烯系樹脂粒子、發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子、複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體且進行測定、評價。將該等的結果顯示在表1及表2。

比較例1

(聚苯乙烯系樹脂粒子的製造)

在內容積為5升之附有攪拌機的聚合容器，供給2000g水、500g前述聚苯乙烯系樹脂種粒子(B-1)、作為懸浮安定劑之8.0g 焦磷酸鎂及作為陰離子界面活性劑之0.4g十二基苯磺酸鈉，邊攪拌邊升溫至75℃。

其次，將使作為聚合起始劑的6.0g過氧化二異丙苯及0.75g過氧化苯甲酸第三丁酯溶解之苯乙烯單體100g，供給至前述5升聚合容器之後，使種粒子內吸收苯乙烯單體，且於75℃保持30分鐘。

接著，以180分鐘將反應液從75℃升溫至120℃之同時，而且從75℃至115℃以160分鐘將1400g苯乙烯單體每次一定量供給至聚合容器內。其次，升溫至120℃之後，進而升溫至130℃且在經過2小時後冷卻，來得到聚苯乙烯系樹脂粒子(C)。

(發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子的製造)

其次，在內容積為5升之附有攪拌機的聚合容器，供給2200g水、1800g聚苯乙烯系樹脂粒子(C)、作為懸浮安定劑之7.2g 焦磷酸鎂及0.36g十二基苯磺酸鈉，邊攪拌邊升溫至100℃。其次，將作為發泡劑之正丁烷/異丁烷=60/40~70/30的丁烷(氣體種b：COSMO石油公司製、製品名COSMO BUTANE SILVER)126g壓入至前述5升聚合容器而保持3小時之後，冷卻至30℃以下且從聚合容器取出。接著，使其乾燥且在13℃的恆溫室內放置7天而得到發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子。

苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體的製造，係依據實施例1的複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體的製造而進行，來得到發泡成形體且進行測定、評價。將該等的結果顯示在表1及表2。

比較例2

(橡膠改性聚苯乙烯系樹脂粒子的製造)

使丁二烯成分為60重量%之苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物溶解於苯乙烯單體而成為14.5重量%溶液。在100重量份該溶液，添加5重量份乙苯、0.05重量份1,1-雙(第三丁基過氧)環己烷及0.05重量份第三-十二基硫醇而得到聚合原料。

其次，將所得到的聚合原料，供給至內容積為5升之附有攪拌機的聚合容器且使用以下條件進行聚合。使其於聚合溫度105℃3小時、升溫且於130℃2小時，進而升溫於145℃1小時進行聚合之後，將所得到的聚合液送至加熱真空下的脫氣裝置且將未反應的苯乙烯單體及乙苯除去而得到聚

合物。

將所得到的聚合物供給至擠壓機且混煉，而且從塑模的細孔拉出股線且立刻水冷卻之後，切斷成為直徑約1mm、長度約1.5mm的顆粒狀。所得到之顆粒狀的橡膠改性聚苯乙烯系樹脂粒子之丁二烯成分的含量，從苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯的質量平衡算出時為10.5重量%。
(發泡性橡膠改性聚苯乙烯系樹脂粒子的製造)

其次，在另外內容積為5升之附有攪拌機的聚合容器，供給2200g水、1800g橡膠改性聚苯乙烯系樹脂粒子、作為懸浮安定劑之7.2g焦磷酸鎂及0.36g十二基苯磺酸鈉，邊攪拌邊升溫至125℃。其次，藉由將作為發泡劑之正戊烷/異戊烷=75/25~85/15的戊烷(氣體種a：COSMO石油公司製、製品名PENTANE)144g壓入至前述5升聚合容器且保持5小時而得到發泡性橡膠改性聚苯乙烯系樹脂粒子。保持後，冷卻至30℃以下之後，將發泡性橡膠改性聚苯乙烯系樹脂粒子從聚合容器取出且使其乾燥之後，在13℃的恆溫室內放置5天。

(橡膠改性聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體的製造)

依據實施例1之複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體的製造，進行橡膠改性聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體的製造，來得到發泡成形體且進行測定、評價。將該等的結果顯示在表1及表2。

[表 1]

	複合PS系樹脂粒子			發泡性複合PS系樹脂粒子		複合PS系樹脂發泡粒子				
	核PS	AE	核PS/AE/SM (重量比)	平均粒徑 (mm)	添加氣體		評價			
					種類	添加量 (wt%/樹脂粒子)	體積密度 (g/cm ³)	縱橫比 b/a	Mw ×10 ⁴	Mz/Mw
實施例1	B-1	Ab	25/10/65	1.04	a	8	0.02	40.1	26.4	2.56
實施例2	B-1	Aeh	25/10/65	1.04	a	8	0.02	38.3	26.7	2.59
實施例3	B-1	Ae	25/10/65	1.03	a	8	0.02	37.8	26.1	2.52
實施例4	B-1	Ab	30/20/50	0.93	a	8	0.02	36.5	26.3	2.54
實施例5	B-2	Ab	30/20/50	1.54	a	8	0.02	45.3	29.4	2.68
實施例6	B-1	Ab	25/10/65	1.04	a	8	0.02	29.6	23.6	2.28
實施例7	B-1	Ab	25/10/65	1.04	a	8	0.02	14.7	21.3	2.17
實施例8	B-1	Ab	25/10/65	1.04	a	8	0.02	58.4	33.6	3.15
實施例9	B-1	Ab	25/10/65	1.04	b	8	0.02	39.1	26.5	2.55
實施例10	B-2	Ab	30/20/50	0.92	a	8	0.02	7.5	25.9	2.61
實施例11	B-2	Ab	25/10/65	1.03	a	8	0.02	67.5	30.2	1.94
實施例12	B-1	Ab	25/10/65	1.03	a	8	0.02	15.3	18.7	2.21
比較例1	B-1	-	25/ 0/75	1.08	b	7	0.02	-	28.3	2.83
比較例2	PB/PS=10.5/89.5			1.10	a	8	0.02	4.3	25.7	2.19

核PS:聚苯乙烯系樹脂種粒子
AE:丙烯酸酯
SM:苯乙烯單體(相當於聚苯乙烯)
Ab:丙烯酸丁酯
Aeh:丙烯酸2-乙基酯
Ae:丙烯酸乙酯
Mw:重量平均分子量
Wz:重均分子量
PB/PS:聚丁二烯成分/聚苯乙烯成分

[表 2]

	複合PS系樹脂發泡成形體評價									
	體積密度 (g/cm ³)	縱橫比 d/c	Mw ×10 ⁴	Mz/Mw	落球衝擊值 (cm)	彎曲斷裂點 位移量 (mm)	龜裂量 (%)	成形性 設定蒸氣壓		
								0.06MPa	0.07MPa	0.08MPa
實施例1	0.02	41.1	26.7	2.53	16.5(◎)	15.8(◎)	42.2(◎)	◎	◎	◎
實施例2	0.02	39.1	26.5	2.61	16.5(◎)	16.3(◎)	41.7(◎)	◎	◎	◎
實施例3	0.02	38.3	26.3	2.49	14.5(◎)	14.5(◎)	43.3(◎)	◎	◎	◎
實施例4	0.02	37.3	26.6	2.51	15.5(◎)	15.1(◎)	42.5(◎)	◎	◎	◎
實施例5	0.02	46.9	29.7	2.65	17.5(◎)	17.3(◎)	40.8(◎)	◎	◎	◎
實施例6	0.02	30.3	23.4	2.31	14.5(◎)	14.6(◎)	43.5(◎)	◎	◎	◎
實施例7	0.02	15.3	21.1	2.13	12.5(○)	13.5(○)	45.8(○)	◎	◎	◎
實施例8	0.02	59.3	33.8	3.19	15.5(◎)	15.3(◎)	41.9(◎)	○	◎	◎
實施例9	0.02	40.5	26.9	2.53	12.5(○)	13.8(○)	45.3(○)	◎	◎	◎
實施例10	0.02	8.1	25.5	2.63	9.5(△)	10.8(△)	52.3(△)	○	○	○
實施例11	0.02	68.1	39.5	1.93	10.5(△)	11.3(△)	50.8(△)	×	△	○
實施例12	0.02	16.1	18.3	2.23	10.3(△)	10.9(△)	51.8(△)	○	○	△
比較例1	0.02	-	26.7	2.85	7.5(×)	8.6(×)	55.8(×)	◎	◎	◎
比較例2	0.02	5.5	25.3	2.21	8.5(×)	9.8(×)	55.3(×)	○	○	△

實施例13

(複合聚苯乙烯系樹脂粒子的製造)

在內容積為5升之附有攪拌機的聚合容器，供給2000g水、作為種粒子之500g在實施例1所得到的聚苯乙烯系樹脂種粒子(B-1)、作為懸浮安定劑之10.0g 焦磷酸鎂及作為陰離子界面活性劑之1.6g十二基苯磺酸鈉，邊攪拌邊升溫至75℃。

其次，將使作為聚合起始劑的0.6g過氧化二異丙苯、10g聚丁二烯末端丙烯酸酯(大阪有機化學工業公司製、製品名：BAC-45)溶解之丙烯酸丁酯200g，供給至前述5升聚合容器之後，使種粒子內吸收丙烯酸丁酯且於75℃保持60分鐘後，升溫至130℃而保持2小時。

隨後，冷卻至75℃，將溶解有作為聚合起始劑之7.0g過氧化苯甲醯及0.75g過氧化苯甲酸第三丁酯之苯乙烯單體200g供給至前述5升聚合容器之後，使種粒子內吸收且於75℃保持60分鐘使其聚合而得到反應液。

接著，以180分鐘將反應液從75℃升溫至120℃之同時，而且以160分鐘將1100g苯乙烯單體每次一定量供給至聚合容器內。其次，升溫至120℃之後，進而升溫至140℃且在經過2小時後冷卻，來得到複合聚苯乙烯系樹脂粒子(C)。

(發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子的製造)

其次，在另外內容積為5升之附有攪拌機的聚合容器，供給2200g水、1800g之複合聚苯乙烯系樹脂粒子(C)、作為懸浮安定劑之7.2g 焦磷酸鎂及1.44g十二基苯磺酸鈉，邊攪

拌邊升溫至125℃。其次，將作為發泡劑之正戊烷/異戊烷=75/25~85/15的戊烷(氣體種a：COSMO石油公司製、製品名PENTANE)144g壓入至前述5升聚合容器而保持3小時之後，冷卻至30℃以下且從聚合容器取出。接著，使其乾燥且在13℃的恆溫室內放置5天而得到發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子。

(複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體的製造)

與實施例1同樣地進行而從所得到的發泡粒子得到預發泡粒子及發泡成形體且測定、評價。將該等的結果顯示在表3及表4。

實施例14

在複合聚苯乙烯系樹脂粒子的製造，除了將聚丁二烯末端丙烯酸酯10g變更為16g以外，與實施例13同樣地進行而得到複合聚苯乙烯系樹脂粒子、發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子、複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體且進行測定、評價。將該等的結果顯示在表3及表4。

實施例15

在複合聚苯乙烯系樹脂粒子的製造，除了將聚丁二烯末端丙烯酸酯10g變更為20g以外，與實施例13同樣地進行而得到複合聚苯乙烯系樹脂粒子、發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子、複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體且進行測定、評價。將該等的結果顯示在表3及表4。

實施例16

在複合聚苯乙烯系樹脂粒子的製造，除了將聚丁二烯

末端丙烯酸酯10g變更為40g以外，與實施例13同樣地進行而得到複合聚苯乙烯系樹脂粒子、發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子、複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體且進行測定、評價。將該等的結果顯示在表3及表4。

實施例17

(發泡性粒子的被覆)

在內容積為20L的轉鼓攪拌機，投入1500g上述發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子。其次，依照順序投入1.2g硬脂酸鋅、1.2g羥基硬脂酸三甘油酯及作為抗靜電劑之15.0g聚氧乙烯羥烷基胺(TANAKA化學研究所製、商品名ANTISTAR 80FS)且攪拌15分鐘。其次，投入0.75聚乙二醇(MW=300)、0.45g己二酸二異丁酯，且繼續攪拌15分鐘1而在發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子的表面被覆前述表面處理劑。

除了上述以外，與實施例13同樣地進行而得到複合聚苯乙烯系樹脂粒子、發泡性複合聚苯乙烯系樹脂粒子、複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及發泡成形體且進行測定、評價。將該等的結果顯示在表3及表4。

又，在第4圖~6圖，各自顯示實施例13~15之發泡粒子剖面的掃描型電子顯微鏡(SEM)照片。在第7圖顯示實施例14之發泡成型體剖面的透射型電子顯微鏡(TEM)照片。

[表 3]

	複合PS系樹脂粒子				發泡性複合PS系樹脂粒子		複合PS系樹脂發泡粒子				
	核PS	AE	核PS/AE/SM (重量比)	PBA (重量份)	平均粒徑 (mm)	添加氣體		評價			
						種類	添加量 (wt%/樹脂粒子)	體積密度 (g/cm ³)	縱橫比 b/a	Mw ×10 ⁴	Mz/Mw
實施例13	B-1	Ab	25/10/65	0.5	1.08	a	8	0.02	15.2	26.1	2.35
實施例14	B-1	Ab	25/10/65	0.8	1.07	a	8	0.02	8.3	25.9	2.33
實施例15	B-1	Ab	25/10/65	1.0	1.04	a	8	0.02	8.0	28.1	2.79
實施例16	B-1	Ab	25/10/65	2.0	1.05	a	8	0.02	18.1	29.0	2.87
實施例17	B-1	Ab	25/10/65	0.5	1.08	a	8	0.02	15.2	26.1	2.35

核PS:聚苯乙烯系樹脂種粒子
AE:丙烯酸酯
SM:苯乙烯單體(相當於聚苯乙烯)
Ab:丙烯酸丁酯
PBA:聚丁二烯末端丙烯酸酯
MW:重量平均分子量
Wz:Z平均分子量

[表 4]

複合PS系樹脂發泡成形體評價										
	體積密度 (g/cm ³)	縱橫比 d/c	Mw ×10 ⁴	Mz/Mw	落球衝擊值 (cm)	彎曲斷裂點 位移量 (mm)	龜裂量 (%)	成形性 設定蒸氣壓		
								0.06MPa	0.07MPa	0.08MPa
實施例13	0.02	15.7	26.5	2.47	19.5(◎)	19.8(◎)	40.9(◎)	◎	◎	◎
實施例14	0.02	10.3	26.1	2.48	17.5(◎)	17.8(◎)	41.9(◎)	◎	◎	◎
實施例15	0.02	10.1	27.8	2.72	16.5(◎)	17.9(◎)	42.0(◎)	◎	◎	◎
實施例16	0.02	18.3	29.0	2.86	18.5(◎)	17.4(◎)	41.8(◎)	○	◎	◎
實施例17	0.02	15.7	26.5	2.47	19.5(◎)	19.8(◎)	40.9(◎)	◎	◎	◎

實施例17的抗靜電性能之結果：○

【圖式簡單說明】

第1圖(a)係實施例1的發泡粒子剖面的掃描型電子顯微鏡(SEM)照片，(b)係發泡粒子氣泡膜剖面的透射型電子顯微鏡(TEM)照片。

第2圖係用以說明發泡粒子氣泡膜剖面的縱橫比的測定方法之透射型電子顯微鏡(TEM)照片。

第3圖係用以說明發泡成型體的龜裂量的測定方法之概略圖。

第4圖係實施例13的發泡粒子剖面的掃描型電子顯微鏡(SEM)照片。

第5圖係實施例14的發泡粒子剖面的掃描型電子顯微鏡(SEM)照片。

第6圖係實施例15的發泡粒子剖面的掃描型電子顯微鏡(SEM)照片。

第7圖係實施例14的發泡成型體剖面的透射型電子顯微鏡(TEM)照片。

【主要元件符號說明】

1...試片

2...錘

3...龜裂

a...聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子的厚度

b...聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子之氣泡膜面方向的長度

g...聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子

t...氣泡膜厚度

H...龜裂尺寸

T...試片厚度

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101107191

※申請日：101.7.3

※IPC 分類：C08J 9/28 (2006.01)
9/24 (2006.01)
C08L 25/04 (2006.01)
51/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子及其發泡成形體

二、中文發明摘要：

本發明係一種複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子，其具有複數氣泡及區隔該等氣泡之氣泡膜，前述氣泡膜包含：形成連續相之聚苯乙烯系樹脂；及，分散於前述連續相中而形成分散相之聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子；且，該複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子係前述聚苯乙烯系樹脂業經前述聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子複合化而成者；並且，前述分散相係在前述複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子的氣泡膜剖面的氣泡膜厚度方向上以複數且呈層狀之方式存在。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子，具有複數氣泡及區隔該等氣泡之氣泡膜，前述氣泡膜含有：形成連續相之聚苯乙烯系樹脂；及，分散於前述連續相中而形成分散相之聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子；且，該複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子係前述聚苯乙烯系樹脂業經前述聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子複合化而成者；

並且，前述分散相係在前述複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子的氣泡膜剖面的氣泡膜厚度方向上以複數且呈層狀之方式存在。

2. 如申請專利範圍第1項之複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子，其令前述分散相在前述複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子之氣泡膜剖面之氣泡膜厚度方向的尺寸(聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子的厚度)及氣泡膜面方向的尺寸(聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子的長度)分別為a及b時，具有7以上且60以下之縱橫比(b/a)。
3. 如申請專利範圍第1項之複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子，其中前述聚苯乙烯系樹脂具有：200,000~350,000之重量平均分子量(MW)；及，2~4之Z平均分子量(MZ)相對於重量平均分子量(MW)的比值(MZ/MW)。
4. 如申請專利範圍第2項之複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子，其中前述縱橫比(b/a)為20以上且50以下。
5. 如申請專利範圍第1項之複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子，其中前述聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子係由丙烯酸乙

酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯或該等之混合物的聚合物所形成。

6. 如申請專利範圍第1項之複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子，其中相對於100重量份之前述聚苯乙烯系樹脂，前述聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子為5~100重量份。
7. 如申請專利範圍第1項之複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子，其中前述複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子進一步含有源自聚丁二烯末端丙烯酸酯的成分。
8. 如申請專利範圍第1項之複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子，其中前述複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子具有 0.015g/cm^3 以上且 0.1g/cm^3 以下的體積密度。
9. 如申請專利範圍第1項之複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子，其中前述複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子係使發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子預發泡而成者，且該發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子係使以戊烷為主成分的揮發性發泡劑相對於發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子含有2~10重量%者。
10. 如申請專利範圍第1項之複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子，其中前述複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子係由含抗靜電劑之成分被覆表面而成。
11. 一種複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，具有複數氣泡及區隔該等氣泡之氣泡膜，前述氣泡膜含有：形成連續相之聚苯乙烯系樹脂；及，分散於前述連續相中而形成分散相之聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子；且，該複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體係前述聚苯乙烯系樹脂業經前述

聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子複合化而形成者；

並且，前述分散相係在前述複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之氣泡膜剖面的氣泡膜厚度方向上以複數且呈層狀之方式存在。

12. 如申請專利範圍第11項之複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，其令前述分散相在前述複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體之氣泡膜剖面之氣泡膜厚度方向上的尺寸(聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子的厚度)及氣泡膜面方向上的尺寸(聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子的長度)分別為c及d時，具有7以上且60以下之縱橫比(d/c)。
13. 如申請專利範圍第11項之複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，其中前述聚苯乙烯系樹脂具有：200,000~350,000之重量平均分子量(MW)；及，2~4之Z平均分子量(MZ)相對於重量平均分子量(MW)的比值(MZ/MW)。
14. 如申請專利範圍第12項之複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，其中前述縱橫比(d/c)為20以上且50以下。
15. 如申請專利範圍第11項之複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，其中前述聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子係由丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯或該等之混合物的聚合物所形成。
16. 如申請專利範圍第11項之複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，其中相對於100重量份之前述聚苯乙烯系樹脂，前述聚丙烯酸烷酯系樹脂微粒子為5~100重量份。
17. 如申請專利範圍第11項之複合聚苯乙烯系樹脂發泡成

形體，其中前述複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體進一步含有源自聚丁二烯末端丙烯酸酯的成分。

18. 如申請專利範圍第11項之複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，其中前述複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體具有 0.015g/cm^3 以上及 0.1g/cm^3 以下的體積密度。
19. 如申請專利範圍第11項之複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，其中前述複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體具有：
11cm以上之落球衝擊值(依據JIS K7211)；12mm以上之彎曲斷裂點位移量(依據JIS K7221-1)；及，小於50%之龜裂量(依據JIS Z0235)。
20. 如申請專利範圍第11項之複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體，其中前述複合聚苯乙烯系樹脂發泡成形體係使複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子發泡成形而成者，且該複合聚苯乙烯系樹脂發泡粒子業經含抗靜電劑之成分被覆表面。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(110.4)

(110.4)

(110.4)

(110.4)

(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：