

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380102601.3

[51] Int. Cl.

C08F 297/02 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

B29C 41/04 (2006.01)

B29C 41/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1315899C

[22] 申请日 2003.10.30

[21] 申请号 200380102601.3

[30] 优先权

[32] 2002.11.6 [33] JP [31] 321927/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/013943 2003.10.30

[87] 国际公布 WO2004/041886 日 2004.5.21

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.30

[73] 专利权人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山

[72] 发明人 栗原丰明 浜田健一

[56] 参考文献

JP 11-335435 A 1999.7.12

WO 02/26847 A1 2002.4.4

JP 2002-265747 A 2002.9.18

JP 2001-200026 A 2001.7.24

审查员 迟韶华

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟 晶

权利要求书 2 页 说明书 27 页

[54] 发明名称

热塑性聚合物粉末

[57] 摘要

本发明涉及一种热塑性聚合物粉末，该粉末满足以下条件：(i) 将至少一个以衍生自丙烯酸酯的结构单元为主体的聚合物嵌段(A)；和选自以衍生自甲基丙烯酸酯的结构单元为主体的聚合物嵌段(B)和以与丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)不同的以衍生自丙烯酸酯的结构单元为主体的聚合物嵌段(C)的至少一种结合得到丙烯酸类聚合物(I)，以该聚合物为主；(ii) 在温度为 250℃，振动频率为 5 弧度/秒的条件下测定的复数动态粘度 $\eta^*(5)$ 为 $5.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 或以下；(iii) 下述算式表示的牛顿粘性指数为 0.50 或以下， $n = \log \eta^*(5) - \log \eta^*(50)$ (式中， $\eta^*(5)$ 和 $\eta^*(50)$ 表示在温度为 250℃，振动频率分别为 5 弧度/秒和 50 弧度/秒的条件下测定的复数动态粘度(单位 $\text{Pa} \cdot \text{s}$)；并且(iv) 平均粒径为 1mm 或以下。本发明的热塑性聚合物粉末可以适合用

于使用中空成型等的使用粉末的成型技术和粉末涂覆中，可以顺利制造耐气候性、柔软性、力学强度、低温特性、与极性树脂的粘合性、橡胶弹性、安全性等优异的成型体、表皮材料等。

1. 一种热塑性聚合物粉末，其特征在于，

(i) 将至少一个以衍生自丙烯酸酯的结构单元为主体的聚合物嵌段 A；
和选自以衍生自甲基丙烯酸酯的结构单元为主体的聚合物嵌段 B 和以与丙烯酸酯类聚合物嵌段 A 不同的以衍生自丙烯酸酯的结构单元为主体的聚合物嵌段 C 的至少一种；

结合得到丙烯酸类嵌段共聚物 I，以该聚合物为主；该丙烯酸类嵌段共聚物 I 的重均分子量为 5,000—200,000；

其中，构成丙烯酸类嵌段共聚物 I 的聚合物嵌段 A 的重均分子量为 1,000—150,000，聚合物嵌段 B 和聚合物嵌段 C 的重均分子量为 2,000—50,000；

其中，构成聚合物嵌段 A 的原料的单体的溶解度参数 σ (A)，其单位是 $\text{Mpa}^{1/2}$ ，和构成聚合物嵌段 B 或聚合物嵌段 C 的原料的单体的溶解度参数 σ (B) 或 σ (C) 的差为 2.5 或以下；

(ii) 在温度为 250℃，振动频率为 5 弧度/秒的条件下测定的复数动态粘度 $\eta^*(5)$ 为 $5.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 或以下；

(iii) 下述算式 (1) 表示的牛顿粘性指数为 0.50 或以下，

$$n = \log \eta^*(5) - \log \eta^*(50) \quad (1)$$

式中，n 是牛顿粘性指数， $\eta^*(5)$ 表示在温度为 250℃，振动频率为 5 弧度/秒的条件下测定的复数动态粘度，其单位是 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ， $\eta^*(50)$ 表示在温度为 250℃，振动频率为 50 弧度/秒的条件下测定的复数动态粘度，其单位是 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ；并且

(iv) 平均粒径为 1mm 或以下。

2. 权利要求 1 所述的热塑性聚合物粉末，其中，该粉末通过旋转粘度计测定的、在温度为 250℃、剪切速度为 0.2sec^{-1} 下的熔融粘度为 $3000 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 或以下。

3. 权利要求 1 或 2 所述的热塑性聚合物粉末，其中，该粉末由水中切割法或冲击粉碎法制得。

4. 权利要求 1 所述的热塑性聚合物粉末, 其中, 丙烯酸类嵌段共聚物 I 是由聚合物嵌段 B—聚合物嵌段 A—聚合物嵌段 B 构成的三嵌段共聚物。

5. 权利要求 1 所述的热塑性聚合物粉末, 其中, 该粉末用于中空成型或旋转成型。

6. 使用上述权利要求 1—5 中任一项所述的热塑性聚合物粉末进行中空成型或旋转成型制造成型体的方法。

7. 使用上述权利要求 1—5 中任一项所述的热塑性聚合物粉末制造的成型体。

8. 权利要求 7 所述的成型体, 其中, 该成型体是 JIS—A 硬度为 40—95 的玩具部材。

9. 权利要求 7 所述的成型体, 其中, 该成型体是 JIS—A 硬度为 95 或以上的照明灯罩。

热塑性聚合物粉末

技术领域

本发明涉及一种热塑性聚合物粉末，使用其形成的成型体和该成型体的制造方法。更详细的说，本发明涉及可以适用于使用粉末的成型技术和涂覆技术，例如中空成型、旋转成型、粉末热喷涂、挤出成型、滚压成型、压缩成型、粉末涂覆等中的热塑性聚合物粉末，使用其形成的成型体和该成型体的制造方法。通过使用本发明的热塑性聚合物粉末进行上述的成型和涂覆，可以顺利地制造成型体、表皮材料、涂膜、具有该表皮材料和涂膜的复合产品，这些产品能减少由于卤素等导致的环境污染产生的忧虑，并且它们的安全性优异，并且在耐气候性、柔软性、力学强度、低温特性、与极性树脂的粘合性、橡胶弹性等特性上均优异。

背景技术

由于使用软质聚氯乙烯树脂组合物制造的表皮材料便宜，且柔软性、耐损害性优异，因此一直以来在仪器面板、车门内护衬、控制台盒、座位垫等汽车内装材料、沙发和椅子这些家具等领域中广泛使用。在这些表皮材料的制造中，一直以来常用的是将粉末状的聚氯乙烯组合物粘附在具有复杂形状的模具表面并加热成型的中空成型。此外，由于软质聚氯乙烯树脂粉末便宜，柔软性优异且可以赋形为复杂的形状，因此还广泛用于以旋转成型制造玩具等中。

然而，聚氯乙烯在燃烧时会产生二噁烷等有害物质，其中使用的增塑剂被怀疑有导致内分泌紊乱物质和致癌物质的作用，其在环境污染和安全性的方面存在问题。此外，还存在增塑剂渗出和雾化的问题。

鉴于上述观点，近年来，研究了使用不含氯和增塑剂的热塑性弹性体代替聚氯乙烯进行中空成型。

在使用粉末进行成型的方法和涂覆的方法中，中空成型和旋转成型为了实现不施加赋形压力就能进行成型，必须在成型时使粘附在模具上的粉末材

料熔融且在没有加压下形成流动的薄膜，出于这种考虑，中空成型和旋转成型中使用的热塑性弹性体粉末需要具备如下条件，即在低剪切力下熔融粘度低。

作为在低剪切力下熔融粘度低，没有赋形压力的条件下还具有流动性，可以进行中空成型的热塑性弹性体粉末，已知有乙烯· α -烯烃类共聚物橡胶和聚烯烃类树脂的弹性体组合物构成的中空成型用热塑性弹性体粉末（参照特开平 5-5050 号公报）。然而，由于上述特开平 5-5050 号公报中记载的中空成型用热塑性弹性体粉末是非极性树脂，其与聚氨酯树脂和 ABS 树脂等极性树脂的粘合性低，难以制备与极性树脂的复合体等。此外，由该热塑性弹性体粉末制得的成型体在柔软性方面不能完全满足要求。

另一方面，作为显示出与极性树脂具有粘合性的中空成型用材料，提出了由热塑性聚氨酯弹性体、增塑剂、嵌段聚异氰酸酯和颜料构成的中空成型用材料（参照特开平 11-49948 号公报）。然而，该中空成型用材料与使用软聚氯乙烯树脂粉末的情况一样，为保持低温特性、熔融流动性、柔软性等而使用的增塑剂，从而存在渗出和雾化的问题。此外，由于该中空成型用材料以聚氨酯弹性体作为主料，因此耐气候性低。

本发明的目的是提供一种热塑性聚合物粉末，该粉末熔融流动性良好、可以适用于中空成型和旋转成型等这样的使用粉末的成型技术和粉末涂覆技术等中，不含有卤素和增塑剂、不会产生环境污染、没有致癌性等的忧虑、安全性优异，且可以形成在耐气候性、柔软性、橡胶弹性、低温特性、与极性树脂的粘合性、手感、外观上优异的高质量的成型体、表皮材料、涂膜等。

另外，本发明的目的是提供由上述热塑性聚合物粉末形成的成型体和其的制造方法。

发明内容

为实现上述目的，本发明者们进行了精心的研究。结果发现，以具有特定嵌段结构的丙烯酸类嵌段共聚物为主且具有特定的动态粘度特性的热塑性聚合物粉末，其熔融流动性良好、可以适用于中空成型和旋转成型等这样的使用粉末的成型技术和粉末涂覆技术等中。另外，还发现使用该热塑性聚合物粉末制得的成型体、表皮材料、涂膜等不含有卤素和增塑剂，因此没有环

境污染的忧虑，在安全性上也优异，另外，在耐气候性、柔软性、橡胶弹性、低温特性、与极性树脂的粘合性、手感、外观上也是优异的。

可用于中空成型和旋转成型等这样的使用粉末的成型技术和粉末涂覆技术等中的、以这样的成型技术和涂覆技术使成型体和表皮材料、涂膜等在柔软性、橡胶弹性、耐气候性、低温特性、手感等上优异的丙烯酸类聚合物粉末以前是未知的，是本发明者们首次发现的。

也就是说，本发明是一种热塑性聚合物粉末，其特征在于，

(1) (i) 将至少一个以衍生自丙烯酸酯的结构单元为主体的聚合物嵌段(A) (以下称之为丙烯酸酯类聚合物嵌段(A))、选自以衍生自甲基丙烯酸酯的结构单元为主体的聚合物嵌段(B) (以下称之为甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)) 和以与丙烯酸酯类聚合物嵌段(A) 不同的以衍生自丙烯酸酯的结构单元为主体的聚合物嵌段(C) (以下称之为丙烯酸酯类聚合物嵌段(C)) 的至少一种结合得到丙烯酸类聚合物(I)，以该聚合物为主；

(ii) 在温度为 250℃，振动频率为 5 弧度/秒的条件下测定的复数动态粘度 $\eta^*(5)$ 为 $5.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 或以下；

(iii) 下述算式(1) 表示的牛顿粘性指数为 0.50 或以下，

$$n = \log \eta^*(5) - \log \eta^*(50) \quad (1)$$

(式中，n 是牛顿粘性指数， $\eta^*(5)$ 表示在温度为 250℃，振动频率为 5 弧度/秒的条件下测定的复数动态粘度(单位 $\text{Pa} \cdot \text{s}$)， $\eta^*(50)$ 表示在温度为 250℃，振动频率为 50 弧度/秒的条件下测定的复数动态粘度(单位 $\text{Pa} \cdot \text{s}$)。); 并且

(iv) 平均粒径为 1mm 或以下。

此外，本发明是

(2) 上述(1) 的热塑性聚合物粉末，其中，该粉末通过旋转粘度计测定的、温度为 250℃、剪切速度为 0.2 sec^{-1} 下的熔融粘度为 $3000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ；

(3) 上述(1) 或(2) 的热塑性聚合物粉末，其中，该粉末由水中切割法或冲击粉碎法制得；

(4) 上述(1) — (3) 任一项的热塑性聚合物粉末，其中，丙烯酸类嵌段共聚物(I) 的重均分子量为 5000—200000。

(5) 上述(1) — (4)任一项的热塑性聚合物粉末, 其中, 构成丙烯酸类嵌段共聚物(I)的丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)的重均分子量为 1000—150000, 甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)和丙烯酸酯类聚合物嵌段(C)的重均分子量为 2000—50000。

(6) 上述(1) — (5)任一项的热塑性聚合物粉末, 其中, 丙烯酸类嵌段共聚物(I)是由甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B) — 丙烯酸酯类聚合物嵌段(A) — 甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)构成的三嵌段共聚物。

(7) 上述(1) — (6)任一项的热塑性聚合物粉末, 其中, 构成丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)的原料的单体的溶解度参数 σ (A) (单位: $\text{Mpa}^{1/2}$)、构成甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)或丙烯酸酯类聚合物嵌段(C)的原料的单体的溶解度参数 σ (B)或 σ (C)的差为 2.5 或以下; 以及

(8) 上述(1) — (7)任一项的热塑性聚合物粉末, 其中, 该粉末用于中空成型或旋转成型。

此外, 本发明是

(9) 使用上述(1) — (8)任一项的热塑性聚合物粉末进行中空成型或旋转成型制造成型体的方法;

(10) 使用上述(1) — (8)任一项的热塑性聚合物粉末制造的成型体;

(11) 上述(10)的成型体, 其中, 该成型体为 JIS—A 硬度为 40—95 的玩具部材; 以及

(12) 上述(10)的成型体, 其中, 该成型体为 JIS—A 硬度为 95 或以上的照明灯罩。

实施发明的最佳方式

以下对本发明进行详细的说明。

本发明的热塑性聚合物粉末是一种以丙烯酸类嵌段聚合物(I)为主(上述(i)的要求)、满足上述(ii)和(iii)中规定的动态粘度特性、并且平均粒径为 1mm 或以下(上述(iv)的要求)的热塑性粉末。在满足上述(i) — (iv)的要求的条件下, 本发明的热塑性聚合物粉末可以是丙烯酸类嵌段共聚物(I)单独构成的粉末, 或者也可以是混合了除丙烯酸类嵌段共聚物(I)之外其它成分(例如其它的聚合物和添加剂等)的丙烯酸类嵌段共聚物(I)

组合物构成的粉末。

构成本发明的热塑性聚合物粉末的丙烯酸类嵌段共聚物(I)是将1个或者多个的丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)、以及选自甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)和具有与丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)不同结构的丙烯酸酯类聚合物嵌段(C)的1个或者多个聚合物嵌段经结合得到的共聚物。

在构成丙烯酸类嵌段共聚物(I)的丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)中,衍生自丙烯酸酯的结构单位的比例,相对于构成该聚合物嵌段(A)的全部结构单元,优选为60摩尔%或以上,从柔软性的观点出发,更优选为80—100摩尔%。

作为构成丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)的丙烯酸酯,例如,可以列举丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十五烷基酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异龙脑酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸环氧丙酯、丙烯酸烯丙酯等。丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)可以由这些丙烯酸酯的1种或多种形成。

其中,从使用本发明的热塑性聚合物粉末得到的成型体、表皮材料、涂膜等的柔软性更加良好的观点出发,丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)优选由丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十五烷基酯、2-甲氧基乙酯的1种或多种形成,更优选由丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯的1种或多种形成,更优选由丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯的1种或多种形成。

此外,甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)中,衍生自甲基丙烯酸酯的结构单元的比例,优选为60摩尔%或以上,从耐热性的观点出发,更优选为80—100摩尔%。

作为构成甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)的丙烯酸酯,例如,可以列举甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔

丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸十五烷基酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸异龙脑酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-甲氧基乙酯等。甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)可以由这些丙烯酸酯的 1 种或多种形成。其中,从使用本发明的热塑性聚合物粉末得到的成型体、表皮材料、涂膜等的耐热性更加良好的观点出发,甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)优选由甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异龙脑酯的 1 种或多种形成,特别优选由甲基丙烯酸甲酯形成。

此外,在与构成丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)的丙烯酸酯类聚合物的结构不同的丙烯酸酯单元构成的丙烯酸酯类聚合物嵌段(C)中,衍生自丙烯酸酯的结构单元的比例,优选为 60 摩尔%或以上,从耐热性的观点出发,更优选为 80-100 摩尔%。

作为构成丙烯酸酯类聚合物嵌段(C)的丙烯酸酯,例如,可以列举丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸十五烷基酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异龙脑酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-甲氧基乙酯、丙烯酸环氧丙酯、丙烯酸烯丙酯等。丙烯酸酯类聚合物嵌段(C)可以由这些丙烯酸酯的 1 种或多种形成。但是,丙烯酸酯类聚合物嵌段(C)必须与丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)的结构单元不同。

构成丙烯酸类嵌段共聚物(I)的丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)、甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)和/或丙烯酸酯类聚合物嵌段(C),在不损害各聚合物嵌段特性的范围内,根据需要,还可以含有少量衍生自其它单体的结构单元(单体单元)。对丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)、甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)和/或丙烯酸酯类聚合物嵌段(C)中可含有的其它得单体单元的种类没有特别的限定,例如,可以列举甲基丙烯酸、丙烯酸、马来酸酐等不饱和

羧酸；乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、1-辛烯等烯烃；丁二烯、异戊二烯、香叶烯等共轭二烯化合物；苯乙烯、 α -苯乙烯、对甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯等芳香族乙烯化合物；衍生自醋酸乙烯酯、乙烯腈、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯酮、氯乙烯、二氯乙烯、二氟乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺的结构单元，可以含有这些结构单元的1种或多种。

丙烯酸类嵌段共聚物(I)中的丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)、甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)和/或丙烯酸酯类聚合物嵌段(C)的结合数和结合形式，只要是能得到满足上述(ii)和(iii)中规定的动态粘度特性的热塑性聚合物粉末，就可以是任意的，然而，从用本发明的热塑性聚合物粉末形成的成型体、表皮材料、涂膜等在柔软性上更为优异的观点出发，丙烯酸类嵌段共聚物(I)特别优选下式(1)表示的二嵌段共聚物或下式(2)或(3)表示的三嵌段聚合物，更优选下式(3)表示的三嵌段聚合物。



(式中，A表示丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)、B表示甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)、C表示与构成丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)的结构单元不同的丙烯酸酯结构单元所构成的丙烯酸酯类聚合物嵌段(C)。)

在上述通式(1)表示的二嵌段共聚物、通式(2)表示的三嵌段聚合物和通式(3)表示的三嵌段聚合物中，A优选为玻璃态转移温度不足20℃的丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)、B优选为玻璃态转移温度为20℃或以上的甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)、C优选为玻璃态转移温度为20℃或以上的丙烯酸酯类聚合物嵌段(C)。

此外，构成丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)的单体的溶解度参数 σ (A)(单位 $\text{Mpa}^{1/2}$)、和构成甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)或丙烯酸酯类聚合物嵌段(C)原料的单体的溶解度参数 σ (B)或 σ (C)的差优选为2.5或以下，更优选为2.0或以下，进一步优选为1.5或以下。

另外，本发明中所述的溶解度参数(以下，称之为“SP值”)可以通过“聚合手册第四版(POLYMER HANDBOOK Forth Edition)”VII 675页—714

页 (Wiley Interscience 社, 1999 年发行) 和 “聚合物工程和科学 (Polymer Engineering and Science)”, 1974 年, 第 14 卷, 147 页—154 页中所述的方法进行计算。求得本发明中优选使用的主要单体的 SP 值 (() 内表示 SP 值), 分别为甲基丙烯酸甲酯 (18.3)、丙烯酸正丁酯 (18.0)、丙烯酸 2-乙基己酯 (17.6)。

通常, 具有构成 SP 值不同的单体的单元的聚合物嵌段的嵌段聚合物形成微相分离结构, 在熔融状态下显示出非牛顿粘性。此外, 即使是嵌段共聚物, 如果各聚合物嵌段相溶而没有微相分离结构 (无秩序状态) 发生, 则会显示出牛顿粘性。为了使在低剪切力下熔融粘度较低, 不施加赋形压力的条件下具有流动性, 优选在熔融状态下显示出牛顿粘性。如果构成各聚合物嵌段的结构单元的单体的 SP 值的差较小, 就可以降低涉及的嵌段共聚物的秩序—无秩序转移温度, 从而能够在显示出牛顿粘性的温度范围内进行成型加工, 因而是优选的。另一方面, 如果构成各聚合物嵌段的结构单元的单体的 SP 值的差较大, 在该嵌段共聚物中, 秩序—无秩序转移温度有高于该嵌段共聚物的分解温度的倾向, 由于难以在无秩序状态的温度下进行成型加工, 因此是不优选的。

作为丙烯酸类嵌段共聚物 (I) 的优选具体例, 可以是 (聚丙烯酸正丁酯) — (聚甲基丙烯酸甲酯)、(聚丙烯酸 2-乙基己酯) — (聚甲基丙烯酸甲酯) 等的二嵌段共聚物; (聚丙烯酸甲酯) — (聚丙烯酸正丁酯) — (聚甲基丙烯酸甲酯)、(聚丙烯酸甲酯) — (聚丙烯酸 2-乙基己酯) — (聚甲基丙烯酸甲酯)、(聚甲基丙烯酸甲酯) — (聚丙烯酸乙酯) — (聚甲基丙烯酸甲酯)、(聚甲基丙烯酸甲酯) — (聚丙烯酸正丁酯) — (聚甲基丙烯酸甲酯)、(聚甲基丙烯酸甲酯) — (聚丙烯酸 2-乙基己酯) — (聚甲基丙烯酸甲酯) 等的三嵌段共聚物。其中, 当丙烯酸酯类嵌段共聚物 (I) 是 (聚丙烯酸甲酯) — (聚丙烯酸正丁酯) — (聚甲基丙烯酸甲酯) 或聚甲基丙烯酸甲酯) — (聚丙烯酸 2-乙基己酯) — (聚甲基丙烯酸甲酯) 构成的三嵌段共聚物时, 由本发明的热塑性聚合物粉末制得的成型体、表皮材料、涂膜等在柔软性上更优异, 因此是特别优选的。

在丙烯酸类嵌段共聚物 (I) 中, 对各聚合物嵌段的含有比例没有特别的

限定，然而，从使本发明的热塑性聚合物粉末的熔融流动性更良好，并且制得的成型体、表皮材料、涂膜等的柔软性良好的观点出发，基于丙烯酸类嵌段共聚物(I)的质量，丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)的比例优选为20—95质量%，更优选为30—80质量%。

此外，从使由本发明的热塑性聚合物粉末制得的成型体、表皮材料、涂膜等的耐热性更良好的观点出发，基于丙烯酸类嵌段共聚物(I)的质量，甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)的比例优选为5—80质量%，特别优选为20—70质量%(在没有丙烯酸酯类聚合物嵌段(C)的情况下)，甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)和丙烯酸酯类聚合物嵌段(C)总的比例优选为5—80质量%，特别优选为20—70质量%(在同时具有甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)和丙烯酸酯类聚合物嵌段(C)的情况下)，或者丙烯酸酯类聚合物嵌段(C)的比例优选为5—80质量%，特别优选为20—70质量%(在没有甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)的情况下)。

构成丙烯酸类嵌段共聚物(I)的各聚合物嵌段的分子量，只要是使得本发明的热塑性聚合物粉末具有上述(ii)和(iii)中规定的动态粘度特性，也可以是任选的，通常丙烯酸酯类聚合物嵌段(A)的重均分子量优选为1000—150000，特别优选为5000—80000，此外，甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)和丙烯酸酯类聚合物嵌段(C)的重均分子量优选为2000—50000，特别优选为5000—25000。

丙烯酸类嵌段共聚物(I)总的分子量，只要是使得本发明的热塑性聚合物粉末具有上述(ii)和(iii)中规定的动态粘度特性，也可以是任选的，通常，重均分子量优选为5000—200000，更优选为10000—100000。

当丙烯酸类嵌段共聚物(I)是上述(聚丙烯酸甲酯)—(聚丙烯酸正丁酯)—(聚甲基丙烯酸甲酯)或(聚甲基丙烯酸甲酯)—(聚丙烯酸2-乙基辛酯)—(聚甲基丙烯酸甲酯)构成的三嵌段共聚物时，相当于甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)的聚甲基丙烯酸甲酯的重均分子量为2000—25000，特别是5000—15000，从使本发明的热塑性聚合物粉末的熔融流动性良好，并且使用热塑性聚合物粉末得到的成型体、表皮材料、涂膜等的柔软性更良好的观点出发，其是优选的。

其中，特别是当相当于甲基丙烯酸酯类聚合物嵌段(B)的聚甲基丙烯酸甲酯的重均分子量为6000—13000，丙烯酸类嵌段共聚物(I)总的分子量为30000—70000时，本发明的热塑性聚合物粉末的熔融流动性非常好，无需添加流动性提高剂和增塑剂，也具有优异的成型性。

构成本发明热塑性聚合物粉末的丙烯酸类嵌段共聚物(I)可以按照制造丙烯酸类嵌段聚合物的公知方法制造。例如，通常使用活性聚合构成各嵌段的单体的方法。作为这样的活性聚合的方法，例如，可以列举以有机碱金属化合物为聚合引发剂，在碱金属或碱土金属的盐等的存在下进行阴离子聚合的方法(参照特公平7—25859号公报)，以有机碱金属化合物为聚合引发剂，在有机铝化合物的存在下进行阴离子聚合的方法(参照特开平11—335432号公报)、以有机稀土金属络合物为聚合引发剂进行聚合的方法(参照特开平6—93060号公报)，以 α -卤化酯化合物为引发剂，在铜化合物的存在下进行自由基聚合的方法(参照“Macromolecular Chemical Physics”，2000年，第201卷，p1108—1114)等。此外，还可以使用多元自由基聚合引发剂和多元链转移剂，聚合构成各嵌段的单体，制造含有构成本发明的热塑性聚合物粉末的丙烯酸类嵌段共聚物(I)的混合物的方法等。

在这些方法中，将有机碱金属化合物作为聚合引发剂，在有机铝化合物的存在下进行阴离子合成的方法可以以高纯度制得丙烯酸类嵌段共聚物(I)，此外，容易控制分子量和组成比，且是经济的，因此优选采用该方法。

本发明的热塑性聚合物粉末在温度为250℃，振动频率为5弧度/秒的条件下测定的复数动态粘度 $\eta^*(5)$ 必须为 $5.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 或以下(上述要求(ii))，优选为 $1.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 或以下，更优选为 $5.0 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 或以下。如果热塑性聚合物粉末在温度为250℃，振动频率为5弧度/秒下的复数动态粘度 $\eta^*(5)$ 大于 $5.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ，热塑性聚合物粉末不会在模具表面上熔融，成型加工时的剪切速度为 1sec^{-1} 或以下，该值非常低，因此不适合于基本不需要赋形压力就能进行成型的粉末中空成型。

此外，本发明的热塑性聚合物粉末具有以下述算式

$$n = \log \eta^*(5) - \log \eta^*(50) \quad (1)$$

(式中，n是牛顿粘性指数， $\eta^*(5)$ 表示在温度为250℃，振动频率为

5 弧度/秒的条件下测定的复数动态粘度(单位 $\text{Pa} \cdot \text{s}$), $\eta^*(50)$ 表示在温度为 250°C , 振动频率为 50 弧度/秒的条件下测定的复数动态粘度(单位 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。)) 表示的牛顿粘性指数必须为 0.50 或以下(上述要求(iii)), 优选为 0.30 或以下, 更优选为 0.20 或以下。如果热塑性聚合物粉末的牛顿粘性指数 n 大于 0.50, 例如, 即使在温度为 250°C , 振动频率为 5 弧度/秒的条件下测定的复数动态粘度 $\eta^*(5)$ 为 $5.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 或以下, 对复数动态粘度的频率依赖性也较大, 成型时的剪切速度为 1sec^{-1} 或以下, 该值非常低, 此外成型时的赋形压力为 1kg/cm^2 或以下, 且非常小, 在中空成型等成型方法中, 熔融的热塑性聚合物粉末的热熔合会不完全, 仅能得到机械特性恶劣的成型体。

本发明中热塑性聚合物粉末在温度为 250°C , 振动频率为 5 弧度/秒的条件下测定的复数动态粘度 $\eta^*(5)$ (单位 $\text{Pa} \cdot \text{s}$), 和在温度为 250°C , 振动频率为 50 弧度/秒的条件下测定的复数动态粘度 $\eta^*(50)$ (单位 $\text{Pa} \cdot \text{s}$) 均使用 Rheometric Scientific 社产的 ARES 粘弹性测定装置, 在温度为 250°C , 振动频率为 5 弧度/秒以及 50 弧度/秒的条件下测定的值, 详细的内容如以下的实施例的项中所述。

本发明的热塑性聚合物粉末在温度为 250°C , 剪切速度为 0.2sec^{-1} 的条件下测定的熔融粘度优选为 $3000 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 或以下, 更优选为 $2000 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 或以下, 进一步优选为 $1500 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 或以下。

在温度为 250°C , 剪切速度为 0.2sec^{-1} 的条件下测定的熔融粘度为 $3000 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 或以上时, 热塑性聚合物粉末难以在模具表面上融熔, 成型时的剪切速度为 1sec^{-1} 或以下, 该值非常低, 不太适合于基本不需要赋形压力就能进行成型的粉末中空成型。

本发明的热塑性聚合物粉末, 其平均粒径必须为 1mm 或以下, 优选为 $800 \mu\text{m}$ 或以下, 更优选为 $50-500 \mu\text{m}$ 。如果热塑性聚合物粉末的平均粒径超过 1mm , 则在中空成型、旋转成型、使用粉末的其它的成型时和粉末涂覆时, 粉末的流动性和测量性容易不佳, 难以得到高质量的成型体、表皮材料、涂膜等。特别是在将本发明的热塑性聚合物粉末用于中空成型时, 从作业环境的良好形、得到的成型体厚度的均匀性、防止产生气孔、力学强度等的观点出发, 该热塑性聚合物粉末的平均粒径优选为 $50-500 \mu\text{m}$ 。

其中，本说明书中所谓的热塑性聚合物粉末的平均粒径，是指通过散射式粒度分布测定装置（例如 HORIBA 产“LA-920”）测定的平均粒径。

在满足上述（i）—（iv）要求的条件下，本发明的热塑性聚合物粉末可以由丙烯酸类嵌段共聚物（I）单独构成的粉末，或者也可以是混合了除丙烯酸类嵌段共聚物（I）之外其它成分（例如其它的聚合物、添加剂等）的丙烯酸类嵌段共聚物（I）组合物。

当本发明的热塑性聚合物粉末是含有丙烯酸类嵌段共聚物（I）与其它聚合物的丙烯酸类嵌段共聚物（I）组合物时，根据其它聚合物的种类等，其它的聚合物的含有比例可以进行变化，通常，从不损害本发明热塑性聚合物粉末具有的 effects 的观点出发，基于丙烯酸类嵌段共聚物（I）组合物的质量，该其它的聚合物的含有比例优选为 40 质量%或以下，更优选为 20 质量%或以下。

作为本发明的热塑性粉末中与丙烯酸类嵌段共聚物（I）一并含有的其它聚合物的例子，可以列举聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基-戊烯-1、聚降冰片烯等烯烃类树脂；乙烯类离子交联聚合物；聚苯乙烯、苯乙烯-马来酸酐共聚物、高抗冲击聚苯乙烯、AS 树脂、ABS 树脂、AES 树脂、AAS 树脂、ACS 树脂、MBS 树脂等苯乙烯类树脂；聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸类树脂；甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物；聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯树脂；尼龙 6、尼龙 66、聚酰胺弹性体等聚酰胺；聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇共聚物、聚缩醛、聚偏氟乙烯、聚氨酯、变性聚苯醚、聚苯硫醚、硅橡胶变性树脂；丙烯酸类橡胶；硅类橡胶；SEPS、SEBS、SIS 等苯乙烯类热塑性弹性体；IR、EPR、EPDM 等橡胶等，可以含有这些聚合物的 1 种或多种。在这些聚合物中，从与作为热塑性聚合物粉末的构成成分的丙烯酸类嵌段共聚物（I）的相溶性优异的观点出发，优选使用丙烯酸类树脂。

此外，作为本发明的热塑性聚合物粉末中根据需要含有的添加剂，例如，可以列举润滑剂、流动性提高剂、增塑剂（软化剂）、热稳定剂、耐气候性提高剂、抗氧化剂、光稳定剂、抗静电剂、阻燃剂、粘合剂、增粘剂、发泡剂、颜料、燃料、填充剂、增强剂等。更具体的说，例如，用于提高成型加工时的流动性的石蜡类油、萘类油等矿物油软化剂；以提高或增加耐热性、耐气

候性等为目的的碳酸钙、滑石、碳黑、氧化钛、氧化硅、粘土、硫酸钡、碳酸钡等无机填充剂；用于增强的玻璃纤维、碳纤维等无机纤维或有机纤维等。在这些添加剂中，为了使耐热性、耐气候性进一步变得良好，实际中本发明的热塑性聚合物粉末优选含有热稳定剂、抗氧化剂等。

另外，当单独使用丙烯酸类嵌段共聚物(I)，而其不满足上述(ii)或(iii)的要求时，也可通过混合流动性提高剂或增塑剂来得到显示出良好流动性的粉末。其中，如果混合流动性提高剂或增塑剂，该流动性提高剂或增塑剂具有与构成丙烯酸类嵌段共聚物(I)的聚合物嵌段的单体的SP值相近的SP值，通常在防止渗出和雾化的同时，还能得到满足上述(ii)或(iii)要求的熔融流动性优异的粉末。作为其中优选使用的流动性提高剂和增塑剂的例子(()内是SP值)，可以列举磷酸三甲酚(21.4)等磷酸类衍生物；乙酰柠檬酸三正丁酯(20.1)等柠檬酸类衍生物；癸二酸二(2-乙基辛酯)(18.1)等癸二酸类衍生物；己二酸二异壬酯(18.2)等己二酸类衍生物；苯二甲酸二异壬酯(19.2)等苯二甲酸类衍生物；聚酯低聚物、聚(甲基)丙烯酸酯类低聚物等。其中，从耐渗出性、安全性的观点出发，优选使用乙酰柠檬酸三正丁酯。混合流动性提高剂或增塑剂时，相对于100质量份丙烯酸类嵌段共聚物(I)，其混合量优选为300质量份或以下，更优选为150质量份或以下。

作为本发明的热塑性聚合物粉末的制法，在热塑性聚合物粉末不含有其它的聚合物和添加剂，仅由丙烯酸类嵌段共聚物(I)构成时，例如，可以列举将通过聚合得到的丙烯酸类嵌段共聚物(I)通过适当的方法直接制成粉末，根据需要使用筛等进行分级的方法。

此外，在本发明的热塑性聚合物粉末由含有丙烯酸类嵌段共聚物(I)和其它的共聚物和/或添加剂的丙烯酸类嵌段共聚物(I)组合物构成时，构成组合物的各成分可以一并混合或者分别混合，可以列举使用公知的混练机，例如单轴挤出机、双轴挤出机、班伯里混合机、布拉本德(brabender)、开式辊、捏合机等混练机捏合由此得到的混合物，例如制备成颗粒形状的丙烯酸类嵌段共聚物(I)组合物，然后通过适当的方法制成粉末，根据需要使用筛等进行分级的方法等。

在用于制备丙烯酸类嵌段共聚物(I)组合物的进行的上述混合时，直接

将被混合的各成分直接供应至混合机，如果在混合前使用亨舍尔混合机和滚筒等这样的混合机预先进行干式混合，可以得到均匀的丙烯酸类嵌段聚合物（I）组合物。此外，用于制备丙烯酸类嵌段聚合物（I）组合物的温度，根据使用的丙烯酸类嵌段聚合物（I）的熔融温度等，可以进行适当调节，通常，可以在 110℃—300℃ 范围内的温度下进行混合。

其中，对将丙烯酸类嵌段聚合物（I）自身或者丙烯酸类嵌段聚合物（I）组合物制成粉末的方法没有特别的限制，只要是将热塑性聚合物组合物制成粉末时使用的方法，均是可行的。例如，可以采用使用汽轮式碾磨机、棒碾磨机（pin mill）、锤式碾磨机、转子加速碾磨机（rotor speed mill）等冲击式微粉碎装置，在常温或者冻结下，将丙烯酸类嵌段聚合物（I）自身和丙烯酸类嵌段聚合物（I）组合物的块状物、颗粒等微粉碎的方法；加热熔融丙烯酸类嵌段聚合物（I）自身或者丙烯酸类嵌段聚合物（I）组合物，再使用喷雾装置和雾化圆盘等进行喷雾冷却的方法；使用挤出机，通过微模，将丙烯酸类嵌段聚合物（I）自身或者丙烯酸类嵌段聚合物（I）组合物压入水中，在水中热切的方法等。

上述方法中，从设备安全，生产容易的观点出发，优选采用使用冲击式微粉碎装置，在常温或者冻结下进行微粉碎的方法。

此外，通过微模压入水中，在水中热切的方法，特别是在热塑性聚合物粉末是由丙烯酸类嵌段聚合物（I）组合物构成的情况下，由于在使用挤出机制备丙烯酸类嵌段聚合物（I）组合物的同时可以将其制成粉末，因此是有利的。此外，在通过微模压入水中，在水中热切的方法中，由微模吐出（压入）时，由于通过施加的剪切力可快速定向压入物，将其切割得到的粉末凝集较少，流动性优异，从这个观点出发，该方法是优选的。

在通过上述粉末化方法直接得到平均粒径为 1mm 或以下的粉末的情况下，也可以直接将其作为本发明的热塑性聚合物粉末。此外，在通过上述的粉末化方法得到的粉末的平均直径超过 1mm 的情况下，以及即使得到的粉末的平均直径为 1mm 或以下，但欲得到平均直径更小的粉末的情况下，使用筛、集尘装置对通过上述粉末化方法得到的粉末进行分级，可以回收平均粒径为 1mm 或以下的粉末或比其更小的粉末。

本发明的热塑性聚合物粉末可以有效地用于使用粉末状的热塑性聚合物和热塑性聚合物粉末的成型技术和涂覆技术中。例如，可以用于中空成型、旋转成型、压缩成型、粉末热喷涂、挤出成型、滚压成型等的粉末成型、使用粉末的各种涂覆技术（例如，流动浸渍法、静电涂覆法、热喷射法、喷射涂覆等），可以得到薄片状物、薄膜状物、中空状物、层压物等各种成型体、表皮材料、涂膜、涂覆产品等。其中，本发明的热塑性聚合物粉末特别适合通过中空成型或者旋转成型使用。

通过使用本发明的热塑性聚合物粉末进行中空成型等的粉末成型，例如，可以得到具有表皮纹理状和缝线状等的凹凸模样和复杂形状的表皮材料。使用本发明的热塑性聚合物粉末得到的成型体、表皮材料、涂膜等，耐气候性优异，并且在柔软性、力学强度、低温特性和橡胶特性上也是优异的。此外，由于作为构成成分的丙烯酸类嵌段聚合物（I）的耐气候性优异，得到的成形体等在耐气候性上也是优异的。此外，由于不含有氯等卤素和增塑剂，在燃烧时不会产生环境污染，没有致癌性的忧虑，从而在安全性的方面也是优异的。

使用本发明的热塑性聚合物粉末得到的成型体、表皮材料、涂膜等，根据需要，例如也可以用聚氨酯等进行表面涂覆。

使用本发明的热塑性聚合物粉末得到的成型体、表皮材料、涂膜等，由于其优异的柔软性、橡胶弹性、低温特性、力学强度、耐气候性、安全性、没有环境污染等各种特性，可以有效地用于例如，仪器面板、车门内护衬、控制台盒、扶手、头靠、座位垫、柱子、驾驶盘、顶棚等汽车内装材料、沙发、各种椅子用的表皮材料；运动用品；休闲用品；文具；房屋的内衬材料；人体模型等广泛的用途中。其中，如果使用 JIS-A 硬度为 40-95 的柔软的热塑性聚合物粉末，可以特别适用于玩具部材用途。此外，如果使用 JIS-A 硬度为 95 或以上的硬度高的热塑性聚合物粉末，可以有效地用于街路灯灯罩、房檐、天篷等屋外使用部件；活鱼水箱、工业用水箱等水箱类；照明灯罩等的利用该热塑性聚合物粉末的耐气候性、透明性的用途中。

实施例

以下，通过实施例等对本发明进行具体的说明，然而本发明并不受以下的例子进行任何的限定。

在以下的例子中，对嵌段共聚物全体和聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）嵌段的重均分子量、各聚合物嵌段的构成比例、热塑性聚合物粉末的平均粒径、熔融粘度、动态粘度（复数动态粘度）、中空成型性、得到的成型体的柔软性（硬度）和拉伸强度、拉伸断裂延伸率的测定或评价，通过以下方法进行。

（1）嵌段共聚物全体和 PMMA 嵌段的重均分子量：

在以下的参考例中，嵌段共聚物总的重均分子量和 PMMA 嵌段的重均分子量由凝胶渗透色谱法通过聚乙烯换算分子量求得。

（2）嵌段共聚物中的各聚合物嵌段的构成比例：

在以下的参考例中，嵌段共聚物中的各聚合物嵌段的构成比例通过 ^1H -NMR 测定而求得。

（3）热塑性聚合物粉末的平均粒径：

在以下的实施例或比较例中得到的热塑性聚合物粉末的平均粒径，使用散射式粒度测定装置（HORIBA 产“LA-920”）测定。

（4）热塑性聚合物粉末的熔融粘度

使用以下的实施例或比较例中得到的热塑性聚合物，用ブルックフィールド社产的ブルックフィールド粘度计（型号：RVDV-II+），在温度为 250°C ，剪切速度为 0.2sec^{-1} 的条件下，测定熔融粘度。

（5）热塑性聚合物粉末的动态粘度和复数动态粘度：

使用以下的实施例或比较例中得到的热塑性聚合物，用 Rhometric Scientific 社产的 ARES 粘弹性测定装置，测定在测定温度为 250°C ，振动频率为 5 弧度/秒和 50 弧度/秒的条件下的动态粘度，由通过这样得到的动态粘弹性值，计算出复数动态粘度 $\eta^*(5)$ 和 $\eta^*(50)$ 。此外，动态粘弹性的测定在平行平板模具（Dynamic Frequency Sweep；使用 $25\text{mm}\varnothing$ 平板）中进行，按外加形变为 0.5% 进行。

此外，使用上述计算出的复数动态粘度 $\eta^*(5)$ 和 $\eta^*(50)$ ，通过上述的算式（1），计算出牛顿粘性指数。

（6）中空成型性

通过目视，观察以下的实施例或比较例中通过中空成型得到的厚度为 1mm 的薄片状成型体的外观和表面状态，基于下述评价基准，对中空成型性

进行评价。

(中空成型性的评价基准)

◎：得到表面状态极其光滑的薄片状成型体。

○：得到表面状态良好，没有针孔的薄片状成型体。

×：发现表面的凹凸很多，并且有较多针孔。

(7) 成型体的柔软性(硬度)

对以下实施例或比较例中通过中空成型得到的厚度为 1mm 的薄片状成型体，基于 JIS K 6253，测定其柔软性(硬度)。即，使用 A 型硬度计(高分子计器株式会社产)，进行硬度测验器硬度试验，测定硬度。

(8) 成型体的拉伸强度和拉伸断裂延伸率

由以下实施例或比较例中通过中空成型得到的厚度为 1mm 的薄片状成型体，通过 JIS3 号打洞刀刃将试验片打洞，基于 JIS K 6251，测定拉伸强度和拉伸断裂延伸率

《参考例 1》(丙烯酸类嵌段共聚物的合成)

(1) 在 1 升的三颈烧瓶上设置三通阀，将内部脱气，通过氮气置换后，在室温下，加入 278g 甲苯、13.9g 1, 2-二甲氧基乙烷、12.2g 含有 8.18mmol 异丁基二(2, 6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝的甲苯溶液，再加入 1.68mmol 仲丁基锂。向其中加入 17.0g 甲基丙烯酸甲酯，在室温下反应 1 小时。取出 1g 该反应液，作为试样试料 1。然后，将聚合液的内部温度冷却至 -30℃，在 5 小时内加入 79.0g 丙烯酸正丁酯。取出 1g 该反应液，作为试样试料 2。然后，加入 17.0g 甲基丙烯酸乙酯，将反应液升温至室温，在搅拌下反应 10 小时。将该反应液注入大量的甲醇中，将析出的沉淀物作为丙烯酸类嵌段共聚物(以下，称之为“三嵌段共聚物(a)”)分离回收。

(2) 对上述(1)得到的试样试料 1、试样试料 2 和三嵌段共聚物(a)，基于 GPC 测定和 $^1\text{H-NMR}$ 测定的结果，求得总的 M_w (重均分子量)、 M_w/M_n (分子量分布)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)嵌段和聚甲基丙烯酸正丁酯(PnBA)嵌段的质量比等，该共聚物为 PMMA 嵌段-PnBA 嵌段-PMMA 嵌段构成的嵌段共聚物。该嵌段共聚物(a)的两端的 PMMA 嵌段的 M_w 为 10400， M_w/M_n 为 1.07。三嵌段共聚物(a)的总的 M_w 为 77000， M_w/M_n

为 1.10。此外，各聚合物嵌段的比例为 PMMA（15 质量%）—PnBA（70 质量%）—PMMA（15 质量%）。

《参考例 2》（丙烯酸类嵌段共聚物的合成）

改变供应的摩尔量，采用与实施例 1 同样的方法，制造 PMMA 嵌段—PnBA 嵌段—PMMA 嵌段构成的嵌段共聚物（以下，称之为“三嵌段共聚物（b）”）。

该嵌段共聚物（b）两端的 PMMA 嵌段的 M_w 为 10600， M_w/M_n 为 1.07，三嵌段共聚物（b）总的 M_w 为 60800， M_w/M_n 为 1.04。此外，该嵌段共聚物（b）中各聚合物嵌段的比例为 PMMA（20 质量%）—PnBA（60 质量%）—PMMA（20 质量%）。

《参考例 3》（丙烯酸类嵌段共聚物的合成）

改变供应的摩尔量，采用与实施例 1 同样的方法，制造 PMMA 嵌段—PnBA 嵌段—PMMA 嵌段构成的嵌段共聚物（以下，称之为“三嵌段共聚物（c）”）。

该嵌段共聚物（c）两端的 PMMA 的嵌段的 M_w 为 7100， M_w/M_n 为 1.13，三嵌段共聚物（c）总的 M_w 为 82000， M_w/M_n 为 1.13。此外，该嵌段共聚物（c）中各聚合物嵌段的比例为 PMMA（12.5 质量%）—PnBA（75 质量%）—PMMA（12.5 质量%）。

《参考例 4》（丙烯酸类嵌段共聚物的合成）

改变供应的摩尔量，采用与实施例 1 同样的方法，制造 PMMA 嵌段—PnBA 嵌段—PMMA 嵌段构成的嵌段共聚物（以下，称之为“三嵌段共聚物（d）”）。

该嵌段共聚物（d）两端 PMMA 嵌段的 M_w 为 11300， M_w/M_n 为 1.07，三嵌段共聚物（d）总的 M_w 为 116000， M_w/M_n 为 1.06。此外，该嵌段共聚物（d）中各聚合物嵌段的比例为 PMMA（12.5 质量%）—PnBA（75 质量%）—PMMA（12.5 质量%）。

《参考例 5》（丙烯酸类嵌段共聚物的合成）

改变供应的摩尔量，采用与实施例 1 同样的方法，制造 PMMA 嵌段—PnBA 嵌段—PMMA 嵌段构成的嵌段共聚物（以下，称之为“三嵌段共聚物（e）”）。

该嵌段共聚物（e）两端的 PMMA 的嵌段的 M_w 为 8300， M_w/M_n 为 1.08，三嵌段共聚物（e）总的 M_w 为 54000， M_w/M_n 为 1.07。此外，该嵌段共聚物（e）中各聚合物嵌段的比例为 PMMA（17.5 质量%）—PnBA（65 质量%）

—PMMA (17.5 质量%)。

《参考例 6》(丙烯酸类嵌段共聚物的合成)

改变供应的摩尔量,采用与实施例 1 同样的方法,制造 PMMA 嵌段—PnBA 嵌段—PMMA 嵌段构成的嵌段共聚物(以下,称之为“三嵌段共聚物(f)”)。

该嵌段共聚物(f)的两端的 PMMA 嵌段的 Mw 为 10900, Mw/Mn 为 1.12, 三嵌段共聚物(f)总的 Mw 为 37000, Mw/Mn 为 1.08。此外,该嵌段共聚物中各聚合物嵌段的比例为 PMMA(30 质量%)—PnBA(40 质量%)—PMMA (30 质量%)。

《参考例 7》(丙烯酸类嵌段共聚物的合成)

改变供应的摩尔量,采用与实施例 1 同样的方法,制造 PMMA 嵌段—PnBA 嵌段—PMMA 嵌段构成的嵌段共聚物(以下,称之为“三嵌段共聚物(g)”)。

该嵌段共聚物(g)两端的 PMMA 的嵌段的 Mw 为 7600, Mw/Mn 为 1.14, 三嵌段共聚物(g)总的 Mw 为 49000, Mw/Mn 为 1.10。此外,该嵌段共聚物(g)中各聚合物嵌段的比例为 PMMA (15 质量%)—PnBA (70 质量%)—PMMA (15 质量%)。

上述参考例 1—7 得到的丙烯酸类嵌段共聚物的内容,汇集在以下表 1 中。

(表 1)

参考例	三嵌段共聚物						
	记号	构造	PMMA 嵌段		共聚物总计		比例(质量%)
			Mw	Mw/Mn	Mw	Mw/Mn	
1	(a)	PMMA-PnBA-PMMA ¹⁾	10,400	1.07	77,000	1.10	15 / 70 / 15
2	(b)	PMMA-PnBA-PMMA ¹⁾	10,600	1.07	60,800	1.04	20 / 60 / 20
3	(c)	PMMA-PnBA-PMMA ¹⁾	7,100	1.13	82,000	1.13	12.5 / 75 / 12.5
4	(d)	PMMA-PnBA-PMMA ¹⁾	11,300	1.07	116,000	1.06	12.5 / 75 / 12.5
5	(e)	PMMA-PnBA-PMMA ¹⁾	8,300	1.08	54,000	1.07	17.5 / 65 / 17.5
6	(f)	PMMA-PnBA-PMMA ¹⁾	10,900	1.12	37,000	1.08	30 / 40 / 30
7	(g)	PMMA-PnBA-PMMA ¹⁾	7,600	1.14	49,000	1.10	15 / 70 / 15

1) (聚甲基丙烯酸甲酯) — (聚甲基丙烯酸正丁酯) — (聚甲基丙烯酸甲酯) 嵌段共聚物

《实施例 1》(热塑性聚合物粉末的制造和中空成型)

(1) 使用冲击式粉碎机 (フリツチュ社产“转子加速碾磨机”), 在温度为 -100°C 下, 将参考例 1 中得到的三嵌段共聚物 (a) 粉碎后, 使用 32 目筛 (目径 0.495mm), 对粉碎物进行筛分, 将通过筛的粉末作为热塑性聚合物粉末回收。

按上述方法测定得到的热塑性聚合物粉末的平均粒径和熔融粘度, 结果如下表 2 中所示。

此外, 按上述方法计算出得到的热塑性聚合物粉末的复数动态粘度 η^* (5) 和 η^* (50), 由该值通过上述算式 (1) 计算出牛顿粘性指数 n , 结果如下表 2 中所示。

(2) 在表面温度为 250°C 的镍电铸板 (长 $\times$ 宽 $\times$ 厚度 = $150\text{mm} \times 150\text{mm} \times 1\text{mm}$) 构成的模具内, 将上述 (1) 中得到的热塑性聚合物粉末均匀振荡, 在同一温度下, 以静止状态保持 30 秒, 使得热塑性聚合物粉末熔融后, 通过旋转电铸板, 排出未熔融的粉末, 将沉积了热塑性聚合物粉末的电铸板在 250°C 的加热炉内保持 3 分钟, 以熔融粉末。接着, 将电铸板从炉中取出, 用水冷却至 40°C 后, 脱膜, 制造厚度为 1mm 的薄片状成型体 (中空成型)。按上述方法评价此时的中空成型性, 结果如下表 2 中所示。

(3) 由上述 (2) 得到的薄片状成型体制得特定的试验片, 用上述的方法测定其柔软性 (硬度)、拉伸强度和拉伸断裂延伸率, 结果记于下表 2 中。

《实施例 2》(热塑性聚合物粉末的制造和中空成型)

(1) 使用参考例 1 中得到的三嵌段共聚物 (a), 用挤出机通过穴径为 $500\mu\text{m}$ 的微模将其压入水中, 使用水下制丸装置在水中进行热切 (温度为 80°C), 制造热塑性聚合物粉末。

按上述方法测定得到的热塑性聚合物粉末的平均粒径和熔融粘度, 结果如下表 2 中所示。

此外, 按上述方法计算出得到的热塑性聚合物粉末的复数动态粘度 η^* (5) 和 η^* (50), 由该值通过上述算式 (1) 计算出牛顿粘性指数 n , 结果

如下表 2 中所示。

(2) 使用上述 (1) 中得到的三嵌段共聚物 (a)，与实施例 1 的 (2) 同样进行中空成型，制造厚度为 1mm 的薄片状成型体。按上述方法评价此时的中空成型性，结果如下表 2 中所示。

(3) 由上述 (2) 中得到的薄片状成型体得到特定的试验片，按上述方法测定柔软性（硬度）、拉伸强度和拉伸断裂延伸率，，结果如下表 2 中所示。

《实施例 3》（热塑性聚合物粉末的制造和中空成型）

(1) 除使用参考例 2 中得到的三嵌段共聚物 (b) 之外，与实施例 1 的 (1) 进行同样操作，制造热塑性聚合物粉末。

按上述方法测定得到的热塑性聚合物粉末的平均粒径和熔融粘度，结果如下表 2 中所示。

此外，按上述方法计算出得到的热塑性聚合物粉末的复数动态粘度 η^* (5) 和 $\eta^*(50)$ ，由该值通过上述算式 (1) 计算出牛顿粘性指数 n ，结果如下表 2 中所示。

(2) 使用上述 (1) 中得到的三嵌段共聚物 (a)，与实施例 1 的 (2) 同样进行中空成型，制造厚度为 1mm 的薄片状成型体。按上述方法评价此时的中空成型性，结果如下表 2 中所示。

(3) 由上述 (2) 中得到的薄片状成型体得到特定的试验片，按上述方法测定柔软性（硬度）、拉伸强度和拉伸断裂延伸率，，结果如下表 2 中所示。

《实施例 4》（热塑性聚合物粉末的制造和中空成型）

(1) 相对于 90 质量份参考例 1 中得到的三嵌段共聚物 (c)，按 10 质量份的比例混合作为其它成分的甲基丙烯酸树脂 ($M_w=37000$, $M_w/M_n=1.6$ ，甲基丙烯酸甲酯：丙烯酸甲酯的共聚合比例=86：14（质量比）），在 200℃ 下，通过ラボプラス碾磨机熔融混练该混合物，制备三嵌段共聚物 (c) 组合物。

(2) 使用上述 (1) 中得到的三嵌段共聚物 (c) 组合物，与实施例 1 的 (1) 进行同样操作，制造热塑性聚合物粉末。

按上述方法测定得到的热塑性聚合物粉末的平均粒径和熔融粘度，结果如下表 2 中所示。

此外，按上述方法计算出得到的热塑性聚合物粉末的复数动态粘度 η^* (5) 和 η^* (50)，由该值通过上述算式 (1) 计算出牛顿粘性指数 n ，结果如下表 2 中所示。

(3) 使用上述 (2) 中得到的热塑性聚合物粉末，与实施例 1 的 (2) 同样进行中空成型，制造厚度为 1mm 的薄片状成型体。按上述方法评价此时的中空成型性，结果如下表 2 中所示。

(4) 由上述 (3) 中得到的薄片状成型体得到特定的试验片，按上述方法测定柔软性（硬度）、拉伸强度和拉伸断裂延伸率，结果如下表 2 中所示。

《实施例 5》（热塑性聚合物粉末的制造和中空成型）

(1) 除使用参考例 5 中得到的三嵌段共聚物 (e) 之外，与实施例 3 的 (1) 进行同样操作，制造热塑性聚合物粉末。

按上述方法测定得到的热塑性聚合物粉末的平均粒径和熔融粘度，结果如下表 2 中所示。

此外，按上述方法计算出得到的热塑性聚合物粉末的复数动态粘度 η^* (5) 和 η^* (50)，由该值通过上述算式 (1) 计算出牛顿粘性指数 n ，结果如下表 2 中所示。

(2) 使用上述 (1) 中得到的热塑性聚合物粉末，与实施例 1 的 (2) 同样进行中空成型，制造厚度为 1mm 的薄片状成型体。按上述方法评价此时的中空成型性，结果如下表 2 中所示。

(3) 由上述 (2) 中得到的薄片状成型体得到特定的试验片，按上述方法测定柔软性（硬度）、拉伸强度和拉伸断裂延伸率，结果如下表 2 中所示。

《实施例 6》（热塑性聚合物粉末的制造和中空成型）

(1) 除使用参考例 6 中得到的三嵌段共聚物 (f) 之外，与实施例 3 的 (1) 进行同样操作，制造热塑性聚合物粉末。

按上述方法测定得到的热塑性聚合物粉末的平均粒径和熔融粘度，结果如下表 3 中所示。

此外，按上述方法计算出得到的热塑性聚合物粉末的复数动态粘度 η^* (5) 和 η^* (50)，由该值通过上述算式 (1) 计算出牛顿粘性指数 n ，结果如下表 3 中所示。

(2) 使用上述(1)中得到的热塑性聚合物粉末,与实施例1的(2)同样进行中空成型,制造厚度为1mm的薄片状成型体。按上述方法评价此时的中空成型性,结果如下表3中所示。

(3) 由上述(2)中得到的薄片状成型体得到特定的试验片,按上述方法测定柔软性(硬度)、拉伸强度和拉伸断裂延伸率,结果如下表3中所示。

《实施例7》(热塑性聚合物粉末的制造和中空成型)

(1) 除使用参考例7中得到的三嵌段共聚物(g)之外,与实施例3的(1)进行同样操作,制造热塑性聚合物粉末。

按上述方法测定得到的热塑性聚合物粉末的平均粒径和熔融粘度,结果如下表3中所示。

此外,按上述方法计算出得到的热塑性聚合物粉末的复数动态粘度 η^* (5) 和 $\eta^*(50)$,由该值通过上述算式(1)计算出牛顿粘性指数 n ,结果如下表3中所示。

(2) 使用上述(1)中得到的热塑性聚合物粉末,与实施例1的(2)同样进行中空成型,制造厚度为1mm的薄片状成型体。按上述方法评价此时的中空成型性,结果如下表3中所示。

(3) 由上述(2)中得到的薄片状成型体得到特定的试验片,按上述方法测定柔软性(硬度)、拉伸强度和拉伸断裂延伸率,结果如下表3中所示。

《实施例8》(热塑性聚合物粉末的制造和中空成型)

(1) 相对于70质量份参考例4中得到的三嵌段共聚物(d),按30质量份的比例混合作为增塑剂的乙酰柠檬酸三正丁酯(三建化工株式会社产),在200℃下,通过ラボプラス碾磨机熔融混练该混合物,制备三嵌段共聚物(d)组合物。

(2) 使用上述(1)中得到的三嵌段共聚物(d)组合物,与实施例1的(1)进行同样操作,制造热塑性聚合物粉末。

按上述方法测定得到的热塑性聚合物粉末的平均粒径和熔融粘度,结果如下表3中所示。

此外,按上述方法计算出得到的热塑性聚合物粉末的复数动态粘度 η^* (5) 和 $\eta^*(50)$,由该值通过上述算式(1)计算出牛顿粘性指数 n ,结果

如下表 3 中所示。

(3) 使用上述 (2) 中得到的热塑性聚合物粉末, 与实施例 1 的 (2) 同样进行中空成型, 制造厚度为 1mm 的薄片状成型体。按上述方法评价此时的中空成型性, 结果如下表 3 中所示。

(4) 由上述 (3) 中得到的薄片状成型体得到特定的试验片, 按上述方法测定柔软性 (硬度)、拉伸强度和拉伸断裂延伸率, 结果如下表 3 中所示。

《比较例 1》(热塑性聚合物粉末的制造和中空成型)

(1) 除使用参考例 4 中得到的三嵌段共聚物 (d) 之外, 与实施例 1 的 (1) 进行同样操作, 制造热塑性聚合物粉末。

按上述方法测定得到的热塑性聚合物粉末的平均粒径, 结果如下表 3 中所示。此外, 在按上述的方法测定得到的热塑性聚合物粉末的熔融粘度时, ブルックフィールド粘度计超过了测定上限, 无法进行测定。

此外, 按上述方法计算出得到的热塑性聚合物粉末的复数动态粘度 η^* (5) 和 η^* (50), 由该值通过上述算式 (1) 计算出牛顿粘性指数 n , 结果如下表 3 中所示。

(2) 使用上述 (1) 中得到的热塑性聚合物粉末, 与实施例 1 的 (2) 同样进行中空成型, 形成表面的凹凸较多, 并且有较多针孔的成型体, 由于未得到正常的薄片状成型体, 从而无法测定柔软性 (硬度)、拉伸强度和拉伸断裂延伸率。

《比较例 2》(热塑性聚合物粉末的制造和中空成型)

(1) 除使用苯乙烯类嵌段共聚物 (株式会社クラレ产 “SEPTON 2002”) 代替参考例 1 得到的三嵌段共聚物 (a) 之外, 与实施例 1 的 (1) 进行同样操作, 制造热塑性聚合物粉末。

按上述方法测定得到的热塑性聚合物粉末的平均粒径, 结果如下表 3 中所示。此外, 在按上述的方法测定得到的热塑性聚合物粉末的熔融粘度时, ブルックフィールド粘度计超过了测定上限, 无法进行测定。

此外, 按上述方法计算出得到的热塑性聚合物粉末的复数动态粘度 η^* (5) 和 η^* (50), 由该值通过上述算式 (1) 计算出牛顿粘性指数 n , 结果如下表 3 中所示。

(2) 使用上述(1)中得到的热塑性聚合物粉末,与实施例1的(2)同样进行中空成型,形成表面的凹凸较多,并且有较多针孔的成型体,由于未得到正常的薄片状成型体,从而无法测定柔软性(硬度)、拉伸强度和拉伸断裂延伸率。

(表 2)

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
[热塑性聚合物颗粒] · 组合(质量份)					
三嵌段共聚物	(a) 100	(a) 100	(b) 100	(c) 90	(e) 100
甲基丙烯酸树脂				10	
苯乙烯类嵌段共聚物					
乙酰柠檬酸三正丁脂					
· 复数动态粘度					
$\eta^*(5)(Pa \cdot s)$	40.6	40.6	152	33.4	<20
$\eta^*(50)(Pa \cdot s)$	40.5	40.5	148	29.4	<20
· 牛顿粘性指数n	0.001	0.001	0.01	0.05	<0.1
· 平均粒径(μm)	430	550	450	390	250
· 熔融粘度 ($Pa \cdot s$)	40	40	140	30	6
· 中空成型性	◎	◎	◎	○	◎
[中空成型体物体]					
· 拉伸强度(MPa)	11.0	11.3	16.4	6.8	10.9
· 拉伸断裂延伸率(%)	400	420	370	490	300
· 硬度(JIS-A)	65	65	94	35	81

(表 3)

	实施例 6	实施例 7	实施例 8	比较例 1	比较例 2
[热塑性聚合物颗粒] · 组合(质量份)					
三嵌段共聚物	(f) 100	(g) 100	(d) 70	(d) 100	
甲基丙烯酸树脂					
苯乙烯类嵌段共聚物					100
乙酰柠檬酸三正丁脂			30		
· 复数动态粘度 $\eta^*(5)(\text{Pa} \cdot \text{s})$	<20	<20	<20	2128	3079
$\eta^*(50)(\text{Pa} \cdot \text{s})$	<20	<20	<20	381	508
· 牛顿粘性指数 n	<0.1	<0.1	<0.1	0.75	0.78
· 平均粒径(μm)	200	420	400	410	450
· 熔融粘度($\text{Pa} \cdot \text{s}$)	9	4	12	— ¹⁾	— ¹⁾
· 中空成型性	◎	◎	○	×	×
[中空成型体物体]					
· 拉伸强度(MPa)	17	8	4.2	— ¹⁾	— ¹⁾
· 拉伸断裂延伸率(%)	280	530	400	— ¹⁾	— ¹⁾
· 硬度(JIS-A)	96	70	30	— ¹⁾	— ¹⁾

1) 无法测度

如上表 2 和表 3 中所示, 由于实施例 1—8 的热塑性聚合物粉末满足上述 (i) — (iii) 的要求, 并且也满足平均粒径小于 1mm 或以下的要求 (iv), 因此可以通过中空成型顺利地得到中空成型性优良的, 表面状态良好, 没有针孔的成型体, 并且通过中空成型得到的成型体在机械特性上优异。

此外, 由表 2 和表 3 的结果表明, 本发明的热塑性聚合物粉末以满足上述 (i) 的要求的丙烯酸类嵌段共聚物 (I) 为主料, 并且限定为满足上述 (ii) — (iv) 规定的要求的热塑性聚合物粉末, 该热塑性聚合物粉末不管是由丙烯酸类嵌段共聚物 (I) 单独制成 (实施例 1—3 和实施例 5—7), 还是由含有丙烯酸类嵌段共聚物 (I) 和它的成分的组合物形成 (实施例 4 和实施例 8), 在中空成型性上均是优异的。

由参考例 4 中得到的丙烯酸类嵌段共聚物 (I) (三嵌段共聚物 (d)) 单独构成的比较例 1 的粉末, 由于上述算式 (1) 表示的牛顿粘性指数超过料

0.50，不具备上述 (iii) 的要求，熔融流动性较差，因此中空成型性较差，通过中空成型得到的成型体表面上的凹凸较多，并且有较多针孔。

与之相对，实施例 8 的热塑性聚合物粉末使用向不满足上述 (iii) 要求的三嵌段共聚物 (d) 中添加了乙酰柠檬酸三丁酯（流动性提高剂或增塑剂）的组合物进行制造，不仅满足上述 (i) 和 (iv) 的要求，并且也满足要求 (ii) 和 (iii)，因而与实施例 1—7 的热塑性聚合物粉末一样，流动性高，中空成型性优异。

此外，比较例 2 的热塑性聚合物粉末与比较例 1 的热塑性聚合物粉末一样，由于上述算式 (1) 表示的牛顿粘性指数超过 0.50，不具备上述 (iii) 的要求，熔融流动性较差，因此中空成型性较差，通过中空成型得到的成型体表面上的凹凸较多，并且有较多针孔。

产业上的利用可能性

本发明的热塑性聚合物粉末在成型性（特别是熔融流动性）上优异，可以有效地用于中空成型、旋转成型、压缩成型、挤出成型、滚压成型等等使用粉末树脂的成型技术中，并可以良好地用于各种粉末涂覆技术中。此外，在使用中空成型时，可以顺利地制造具有表皮纹理状和缝线状的凹凸（凹凸模样）和复杂形状的成型体。

使用本发明的热塑性聚合物粉末得到的成型体、表皮材料、涂膜等，在耐气候性上优异，并且在柔软性、低温特性、橡胶弹性、手感、外观、与极性树脂的粘合性等上也是优异的。

由于本发明的热塑性聚合物粉末不含有疑为搅乱内分泌的物质和疑为具有致癌性的增塑剂，且在构成热塑性聚合物粉末的聚合物粉末等中不含有卤素，因此，在燃烧时不会产生二噁烷，没有致癌性等的忧虑，在安全性上优异。

由于本发明的热塑性聚合物粉末具有上述优异的特性，因此可以有效地应用于例如，仪器面板、车门内护衬、控制台盒、扶手、头靠、座位垫、柱子、驾驶盘、顶棚等汽车装潢材料、沙发、各种椅子用的表皮材料；运动用品；休闲用品；文具；房屋的内衬材料；人体模型、玩具部材、街道路灯灯罩、房檐、天篷等屋外使用部件；活鱼水箱；工业用水箱等水箱类；照明灯罩等广泛的用途中。