

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 4 月 24 日(24.04.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/061149 A1

- (51) 国際特許分類:
B60K 37/00 (2006.01) *F21S 8/10* (2006.01)
C08F 220/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/077073
- (22) 国際出願日: 2012 年 10 月 19 日(19.10.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 105 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 村上 史樹 (MURAKAMI, Fumiki) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 105 番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木 6-10-1 六本木ヒルズ森タワー 23 階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHACRYLIC RESIN-CONTAINING COVER FOR VEHICLE MEMBERS

(54) 発明の名称: メタクリル系樹脂を含む車両部材用カバー

(57) Abstract: A cover for vehicle members, which contains a methacrylic resin (I) that contains 50-97% by mass of a methacrylic acid ester monomer unit (A), 3-30% by mass of a structural unit (B) which has a ring structure in the main chain and is composed of at least one structural unit that is selected from the group consisting of a maleimide-based structural unit, a glutaric acid anhydride structural unit, a glutarimide-based structural unit and a lactone ring structural unit, and 0-20% by mass of another vinyl monomer unit (C) that is copolymerizable with the methacrylic acid ester monomer, said methacrylic resin (I) having a weight average molecular weight of from 65,000 to 300,000 as determined by gel permeation chromatography (GPC).

(57) 要約: メタクリル酸エステル単量体単位 (A) : 50~97質量%と、マレイミド系構造単位、グルタル酸無水物構造単位、グルタルイミド系構造単位、及びラクトン環構造単位からなる群より選ばれる少なくとも一種の、主鎖に環構造を有する構造単位 (B) : 3~30質量%と、メタクリル酸エステル単量体に共重合可能なその他のビニル系単量体単位 (C) : 0~20質量%と、を、含有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した重量平均分子量が、6.5万~30万であるメタクリル系樹脂 (I) を含む車両部材用カバー。

WO 2014/061149 A1

明 細 書

発明の名称：メタクリル系樹脂を含む車両部材用カバー

技術分野

[0001] 本発明は、メタクリル系樹脂を含む車両部材用カバーに関する。

背景技術

[0002] ポリメタクリル酸メチル（PMMA）に代表されるメタクリル系樹脂は、その高い透明性から、光学材料、車両部材、建築用材料、レンズ、家庭用品、OA機器、照明機器等の分野で幅広く使用されている。

中でも車両部材に用いるカバーの分野においては、耐傷付性や透明性の観点から、メタクリル系樹脂が多く使用されている。

[0003] 近年、車両に搭載される車両部材のうち、車両用内装材は、車両内装のデザイン性、計器類の視認性等の観点から、直射日光に曝されやすい位置に取り付けられる場合が増加しており、従来よりも高温条件下に置かれる傾向があり、より高い耐熱性が求められている。

また、車両部材のうち、テールランプや、車両用灯火等の車両用外装材用途においても、軽量化のために成形品の薄肉化が求められているが、従来のメタクリル系樹脂では耐熱性が不十分であり、ある程度の厚みがないと高温条件下に曝された場合に歪みが出る可能性があることから、従来のメタクリル系樹脂よりも高い耐熱性が求められている。

[0004] さらに、上述したような車両部材のうち、特に計器カバーやテールランプカバー等のような、透明性を必要とする部材においては、偏光サングラスを装着して運転しても内部の目視確認が可能なが必要である。

このような部材の材料として、複屈折の高い樹脂を用いる場合、成型時の歪みにより偏光板を通して見た場合にその歪みによる干渉模様のために目視確認が困難な状態になる場合もある。

上述したような視認性に関する不都合を改善するために、成型温度を高くすることにより成型歪みを低減化する成型方法もあるが、材料として高い熱

安定性が求められる。

[0005] 上述した従来の事情に鑑みて、耐熱性の観点から、車両部材用カバーの材料としてポリカーボネート系樹脂が用いられることがあるが、ポリカーボネート系樹脂は耐傷付性や耐候性に劣るため、耐傷付性、耐候性付与のために表面にハードコートを施す必要があり、これによって形状が限定されてしまう上に、コスト高を招来するという問題を有している。

かかる問題に対して、耐熱性を改善したアクリル系樹脂として、例えば、メタクリル酸メチル単独重合体を主成分とする樹脂が提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。また、無水マレイン酸共重合体を用いたテールランプレンズが提案されている（例えば、特許文献 2 参照）

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献 1：特開 2001-226429 号公報

特許文献 2：特開昭 59-127303 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献 1 に記載されているアクリル系樹脂は、上述したような高温条件下に置かれる車両部材用カバーの材料としては、耐熱性が不十分であり、さらには高温成型時にシルバーが発生する場合がある等、熱安定性にも劣るという問題を有している。

[0008] また、特許文献 2 に記載されているアクリル系樹脂は、特許文献 2 中、ランプレンズのような小さい成形品に用いられており、成型加工時の熱安定性については何ら考慮されておらず、高温成型時にはシルバーが発生するおそれがあるという問題を有している。また、湿熱条件下に曝されることについても何ら想定されておらず、未だ成型加工時の熱安定性や、湿熱条件下における耐久性等の特性を具備する、テールランプカバー等の車両用尾灯用途や、メーターカバー等の車両用計器カバー用途等、各種車両部材用カバーの材

料として好適な材料は未だ存在していないのが現状である。

[0009] そこで本発明においては、耐熱性についてより一層の改善が図られ、かつ透明性、耐湿熱性、熱安定性、及び成型加工性にも優れている、メタクリル系樹脂を含む車両部材用カバーを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上述した従来技術の問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の通りである。

[0011] [1]

メタクリル酸エステル単量体単位 (A) : 50~97 質量%と、
マレイミド系構造単位、グルタル酸無水物構造単位、グルタリイミド系構造単位、及びラクトン環構造単位からなる群より選ばれる少なくとも一種の、主鎖に環構造を有する構造単位 (B) : 3~30 質量%と、
メタクリル酸エステル単量体に共重合可能なその他のビニル系単量体単位 (C) 0~20 質量%と、
を、含有し、

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した重量平均分子量が、6.5 万~30 万であるメタクリル系樹脂 (I) を含む車両部材用カバー。

[2]

前記メタクリル系樹脂 (I) 10~99 質量%と、
メタクリル酸エステル単量体単位 (A') を少なくとも 80~99.5 質量%含み、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した重量平均分子量が 2 万~30 万であるメタクリル系樹脂 (II) を 90~1 質量%と、
を、さらに含む、前記 [1] に記載の車両部材用カバー。

[3]

前記メタクリル系樹脂 (I) と、前記メタクリル系樹脂 (II) とを混合

したメタクリル系樹脂の重量平均分子量が6.5万～30万である、前記〔2〕に記載の車両部材用カバー。

〔4〕

前記主鎖に環構造を有する構造単位（B）が、グルタリミド系構造単位、ラクトン環構造単位、及びマレイミド系構造単位からなる群より選ばれる少なくとも一種の構造単位を含む、前記〔1〕乃至〔3〕のいずれかに記載の車両部材用カバー。

〔5〕

前記主鎖に環構造を有する構造単位（B）が、マレイミド系構造単位を含む、前記〔1〕乃至〔4〕のいずれかに記載の車両部材用カバー。

〔6〕

前記主鎖に環構造を有する構造単位（B）が、N-シクロヘキシルマレイミド系構造単位、及び／又はN-アリール基置換マレイミド系構造単位を含む、前記〔1〕乃至〔5〕のいずれかに記載の車両部材用カバー。

〔7〕

前記主鎖に環構造を有する構造単位（B）が、N-アリール基置換マレイミド系構造単位を含む、前記〔1〕乃至〔6〕のいずれかに記載の車両部材用カバー。

〔8〕

前記メタクリル系樹脂100質量部に対し、熱安定剤を0質量部～5質量部を、さらに含む、前記〔1〕乃至〔7〕のいずれかに記載の車両部材用カバー。

〔9〕

前記メタクリル系樹脂100質量部に対し、熱安定剤の含有割合Y（質量部）が、下記式（i）を満足する、前記〔8〕に記載の車両部材用カバー。

$$(Y) \geq 0.053 \times [\text{メタクリル酸エステル単量体単位含有量} / (B) \text{ 含有量}] - 0.4 \dots (i)$$

〔10〕

前記熱安定剤が、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤からなる群より選ばれる少なくともいずれか一種である、前記〔８〕は〔９〕に記載の車両部材用カバー。

〔１１〕

前記メタクリル酸エステル単量体に共重合可能なその他のビニル系単量体単位（Ｃ）が、アクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体、及びシアン化ビニル系単量体からなる群より選ばれる少なくとも一種により形成されている、前記〔１〕乃至〔１０〕のいずれかに記載の車両部材用カバー。

〔１２〕

前記メタクリル酸エステル単量体に共重合可能なその他のビニル系単量体単位（Ｃ）が、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、スチレン、及びアクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種により形成されている、前記〔１〕乃至〔１１〕のいずれか一項に記載の車両部材用カバー。

〔１３〕

ビカット軟化温度が１１０℃以上である、前記〔１〕乃至〔１２〕のいずれかに記載の車両部材用カバー。

〔１４〕

厚みが０．１～５ｍｍである、前記〔１〕乃至〔１３〕のいずれかに記載の車両部材用カバー。

〔１５〕

車両部材用カバーが、

車両用時計カバー、インジケーターカバー、コンビネーションメーターカバー、メーターカバー、車両用ヘッドアップディスプレイからなる群より選ばれる、いずれかの車両用計器カバー、

又は、

テールランプカバー、リアコンビランプカバー、ハイマウントストップランプカバーからなる群より選ばれるいずれかの車両用尾灯カバーである、前記〔１〕乃至〔１４〕のいずれかに記載の車両部材用カバー。

〔 1 6 〕

車両部材用カバーが、

車両用時計カバー、インジケーターカバー、コンビネーションメーターカバー、メーターカバー、車両用ヘッドアップディスプレイからなる群より選ばれるいずれかの車両用計器カバーである、前記〔 1 〕乃至〔 1 4 〕のいずれかに記載の車両部材用カバー。

〔 1 7 〕

車両部材用カバーが、テールランプカバー、リアコンビランプカバー、ハイマウントストップランプカバーからなる群より選ばれる、いずれかの車両用尾灯カバーである、前記〔 1 〕乃至〔 1 4 〕のいずれかに記載の車両部材用カバー。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、耐熱性が高く、透明性、耐湿熱性、熱安定性、及び成型加工性にも優れている、メタクリル系樹脂を含む車両部材用カバーを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」と言う。）について、詳細に説明するが、本発明は以下の記載に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施できる。

なお、以下において、重合体を構成する構成単位のことを「～単量体単位」という。

また、本実施形態の車両部材用カバーを構成するメタクリル系樹脂の構成材料として記載する場合は、「単位」を省略し、単に「～単量体」と記載する場合もある。

[0014] 〔車両部材用カバー〕

本実施形態の車両部材用カバーは、

メタクリル酸エステル単量体単位（A）：50～97質量%と、

マレイミド系構造単位、グルタル酸無水物構造単位、グルタリイミド系構

造単位、及びラクトン環構造単位からなる群より選ばれる少なくとも一種の、主鎖に環構造を有する構造単位（B）：3～30質量%と、

メタクリル酸エステル単量体に共重合可能なその他のビニル系単量体単位（C）0～20質量%と、

を、含有し

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した重量平均分子量が、6.5万～30万であるメタクリル系樹脂（I）を含む。

[0015] また、本実施形態の車両部材用カバーは、

前記メタクリル系樹脂（I）10～99質量部に対し、

メタクリル酸エステル単量体単位（A'）を少なくとも80～99.5質量%含み、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した重量平均分子量が2万～30万であるメタクリル系樹脂（II）を90～1質量部、さらに含んでもよい。

当該メタクリル系樹脂（II）については、後述する。

[0016] 以下、本実施形態の車両部材用カバーに含まれるメタクリル系樹脂について詳細に説明する。

（メタクリル系樹脂（I））

前記メタクリル系樹脂（I）は、

メタクリル酸エステル単量体単位（A）：50～97質量%と、

グルタル酸無水物構造単位、グルタリイミド系構造単位、ラクトン環構造単位、及びマレイミド系構造単位からなる群より選ばれる少なくとも一種の、主鎖に環構造を有する構造単位（B）：3～30質量%と、

メタクリル酸エステル単量体（A）に共重合可能なその他のビニル系単量体単位（C）0～20質量%と、

を、含有し

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した重量平均分子量が、6.5万～30万である。

[0017] 本実施形態の車両部材用カバー用のメタクリル系樹脂（I）、及び当該メ

タクリル系樹脂（１）に、さらに必要に応じて後述するメタクリル系樹脂（１１）を混合した混合メタクリル系樹脂は、成形体の薄肉化が求められる分野で使用されることから、高い耐熱性が求められ、その成形体のＶＩＣＡＴ軟化温度は１１０℃以上であることが好ましく、より好ましくは１１２℃以上、さらに好ましくは１１３℃以上、さらにより好ましくは１１５℃以上、よりさらに好ましくは１１７℃以上、特に好ましくは１２０℃以上である。

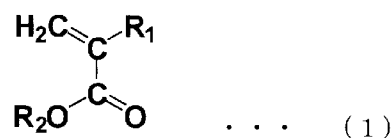
ＶＩＣＡＴ軟化温度は、ＩＳＯ ３０６ Ｂ５０に準拠して測定することができ、具体的には、後述する実施例において記載する方法により測定することができる。

以下、メタクリル系樹脂（１）の各単量体成分についての詳細に記載する。

[0018] ＜メタクリル酸エステル単量体単位（Ａ）＞

本実施形態の車両部材用カバー用のメタクリル系樹脂（１）を構成するメタクリル酸エステル単量体単位（Ａ）（以下、（Ａ）成分と記載する場合がある。）としては、下記一般式（１）で示される単量体が好適に用いられる。

[0019] [化１]



[0020] 前記一般式（１）中、 R_1 はメチル基を表す。

R_2 は炭素数が１～１２の基、好ましくは炭素数が１～１２の炭化水素基を表し、炭素上に水酸基を有していてもよい。

前記一般式（１）に示すメタクリル酸エステル単量体としては、特に限定されるものではないが、例えば、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸（２－エチルヘキシル）、メタクリル酸（ｔ－ブチルシクロヘキシル）、メタク

リル酸ベンジル、メタクリル酸（２，２，２－トリフルオロエチル）等が挙げられ、耐熱性や取扱性、光学特性の観点から、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジルが好ましい。入手しやすさ等の観点からメタクリル酸メチルが好ましい。

前記メタクリル酸エステル単量体は、一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0021] 前記メタクリル系樹脂（１）のメタクリル酸エステル単量体単位（Ａ）は、後述する主鎖に環構造を有する構造単位（Ｂ）による耐熱性付与効果の観点から、メタクリル系樹脂（１）中に５０～９７質量％含まれており、好ましくは５５～９７質量％、より好ましくは５５～９５質量％、さらに好ましくは６０～９３質量％、さらにより好ましくは６０～９０質量％含まれている。

なお、本実施形態の車両部材用カバーが、前記メタクリル系樹脂（１）及び後述するメタクリル系樹脂（１１）の両方を含む場合においても、当該混合メタクリル系樹脂に含まれるメタクリル酸エステル単量体単位の総量（（Ａ）＋（Ａ'））は、後述する主鎖に環構造を有する構造単位（Ｂ）による耐熱性付与効果の観点から、混合メタクリル系樹脂中に５０～９７質量％含まれており、好ましくは５５～９７質量％、より好ましくは５５～９５質量％、さらに好ましくは６０～９３質量％、さらにより好ましくは６０～９０質量％含まれている。

[0022] ＜主鎖に環構造を有する構造単位（Ｂ）＞

本実施形態の車両部材用カバー用のメタクリル系樹脂（１）を構成する、主鎖に環構造を有する構造単位（Ｂ）（以下、（Ｂ）成分と記載する場合がある。）は、グルタル酸無水物構造単位、グルタルイミド系構造単位、ラクトン環構造単位、及びマレイミド系構造単位からなる群より選ばれる少なくとも一種である。

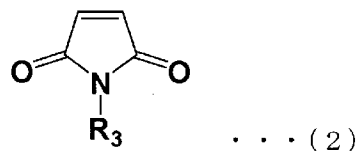
主鎖に環構造を有する構造単位（Ｂ）は、一種のみを単独で用いてもよく

、二種以上の構造単位を組み合わせてもよく、共通の構造単位における二種以上の単量体単位を併用してもよい。

[0023] [マレイミド系構造単位 (B-1)]

本実施形態の車両部材用カバー用のメタクリル系樹脂 (1) を構成するマレイミド系構造単位 (B-1) としては、下記一般式 (2) で示される単量体が好適に用いられる。

[0024] [化2]



[0025] 前記一般式 (2) 中の R_3 は、水素原子、炭素数が 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数が 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数が 6 ~ 12 のアリール基からなる群より選択されるいずれかを表し、炭素原子上に置換基を有していてもよい。

[0026] マレイミド系構造単位 (B-1) を形成するための単量体としては、特に限定されるものではないが、例えば、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-メチルフェニルマレイミド、N-エチルフェニルマレイミド、N-ブチルフェニルマレイミド、N-ジメチルフェニルマレイミド、N-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-メトキシフェニルマレイミド、N-(*o*-クロロフェニル)マレイミド、N-(*m*-クロロフェニル)マレイミド、N-(*p*-クロロフェニル)マレイミド等が挙げられる。

耐熱性付与、耐湿熱性の観点から、好ましくは、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-メチルフェニルマレイミド、N-(*o*-クロロフェニル)マレイミド、N-(*m*-クロロフェニル)マレイミド、N-(*p*-クロロフェニル)マレイミドが挙げられ、入手のしやすさ、耐熱性付与の観点から、より好ましくはN-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミドが挙げられ、さらに好ましくはN-フェニルマレイミドで

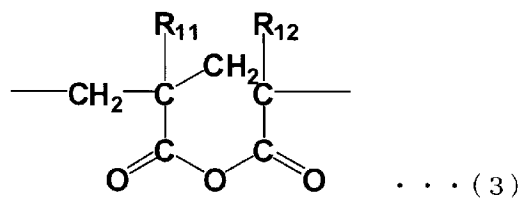
ある。

上述したマレイミド系構造単位（B-1）は、一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0027] [グルタル酸無水物構造単位（B-2）]

本実施形態の車両部材用カバー用のメタクリル系樹脂（I）を構成する（B）成分のうち、グルタル酸無水物構造単位（B-2）を形成するための単量体としては、下記一般式（3）で示される単量体が好適に用いられる。

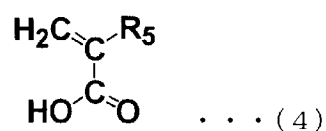
[0028] [化3]



[0029] ここで、一般式（3）において、 R_{11} 、 R_{12} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数が1～6の置換又は非置換のアルキル基を表し、当該アルキル基は、例えば水酸基で置換されていてもよい。

[0030] グルタル酸無水物構造単位（B-2）の製造方法については、特に限定はされないが、例えば、下記一般式（4）で表される構造の単量体を、上述したメタクリル酸エステル系単量体（A）と共重合させた後、触媒の存在／非存在下で加熱処理して環化することでグルタル酸無水物構造単位を重合体に導入することができる。

[0031] [化4]



[0032] ここで、一般式（4）において、 R_5 は水素原子又は炭素数が1～6の置換又は非置換のアルキル基を表し、当該アルキル基は、例えば、アセトキシ基、カルボニル基、ケトン基、カルボキシ基、メルカプト基、水酸基を有していてもよい。

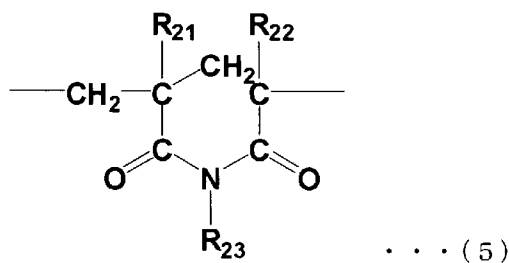
また、本発明の効果を発揮できる範囲であれば、一般式（4）で表される

構造単位がメタクリル系樹脂（Ⅰ）中に未反応のまま残っていてもよい。

[0033] [グルタリイミド系構造単位（B-3）]

本実施形態の車両部材用カバー用のメタクリル系樹脂（Ⅰ）を構成する（B）成分のうち、グルタリイミド系構造単位（B-3）を形成するための単量体としては、下記一般式（5）で示される単量体が好適に用いられる。

[0034] [化5]



[0035] ここで、一般式（5）において、 R_{21} 、 R_{22} は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数が1～6の置換若しくは非置換のアルキル基を表す。

当該アルキル基は、例えば水酸基で置換されていてもよい。

また、 R_{23} は、水素原子又は炭素数が1～6の置換又は非置換のアルキル基、炭素数が6～18の置換又は非置換のアリール基を表す。

[0036] グルタリイミド系構造単位（B-3）は、前記メタクリル酸エステル単量体及び／又はメタクリル酸を共重合させた後、高温下でアンモニア、アミン、尿素又は非置換尿素反応させる方法や、ポリメタクリル酸無水物とアンモニア又はアミンを反応させる方法等の公知の方法によって得ることができる。

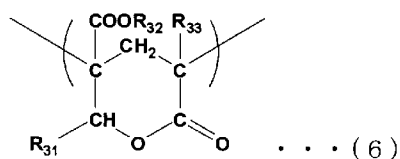
好ましい調製法は、アールエムコプチック（R. M. K o p c h i k）の米国特許第4, 246, 374号明細書に記載された方法等挙げられる。

[0037] [ラクトン環構造単位（B-4）]

本実施形態の車両部材用カバー用のメタクリル系樹脂（Ⅰ）を構成する（B）成分のうち、ラクトン構造単位（B-4）を形成するための単量体としては、下記一般式（6）で示される単量体が好適に用いられる。

[0038]

[化6]



[0039] 前記式(6)中、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1～20の有機残基を表す。なお、有機残基は酸素原子を含んでいてもよい。

ラクトン環構造単位(B-4)は、一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

ラクトン環含有重合体の製造方法については、特に限定はされないが、例えば分子鎖中に水酸基とエステル基とを有する重合体を重合した後に、得られた重合体を、所定の触媒の存在／非存在下で加熱処理することによりラクトン環構造を重合体に導入することにより製造する方法が挙げられる。

[0040] 前記メタクリル系樹脂(1)に含まれる(B)成分としては、熱安定性、成型加工性から、グルタリミド系構造単位、ラクトン環構造単位、及びマレイミド系構造単位であることが好ましく、より好ましくはマレイミド系構造単位、グルタリミド系構造単位であり、さらに好ましくはマレイミド系構造単位である。

入手のしやすさを考慮すると、好ましくはN-シクロヘキシルマレイミド系構造単位及び／又はN-アリール置換マレイミド系構造単位であり、少量添加での耐熱性付与効果を考慮すると、N-アリール置換マレイミド系構造単位がより好ましく、さらに好ましくはN-フェニルマレイミド系構造単位である。

[0041] <(B)成分の割合>

主鎖に環構造を有する構造単位(B)は、耐熱性や熱安定性付与、及び得られるメタクリル系樹脂(1)の強度や流動性の観点から、メタクリル系樹脂(1)中に3～30質量%含まれている。

耐熱性・熱安定性付与の観点から、好ましくは5質量%以上であり、より

好ましくは7質量%以上、さらに好ましくは8質量%以上である。

また、車両部材用カバーとして必要な強度、流動性をバランスよく保持する観点から、前記主鎖に環構造を有する構造単位（B）は、メタクリル系樹脂（I）中に、好ましくは28質量%以下、より好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下、さらにより好ましくは18質量%以下、よりさらに好ましくは15質量%未満含まれている。

なお、本実施形態の車両部材用カバーが、前記メタクリル系樹脂（I）及び後述するメタクリル系樹脂（II）の両方を含む場合においても、当該混合メタクリル系樹脂中において、主鎖に環構造を有する構造単位（B）は、耐熱性・熱安定性付与の観点から、混合メタクリル系樹脂中に3～30質量%、好ましくは5質量%以上、より好ましくは7質量%以上、さらに好ましくは8質量%含まれている。

[0042] <主鎖に環構造を有する構造単位（B）と、熱安定性との関係>

メタクリル系樹脂（I）中に、主鎖に環構造を有する構造単位（B）を含むことにより、メタクリル系樹脂を高温環境下に置いた際、熱分解が抑制され、揮発成分の発生量を低減化できる。これにより、本実施形態の車両部材用カバーの熱安定性の向上効果が得られる。

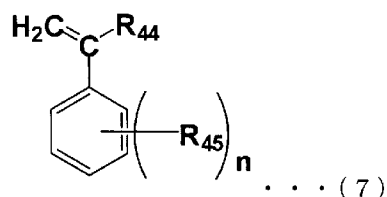
[0043] <メタクリル酸エステル単量体に共重合可能なその他のビニル系単量体単位（C）>

本実施形態の車両部材用カバー用のメタクリル系樹脂（I）においては、本発明の効果を損ねない範囲で、前記（A）成分を構成する単量体（以下、単に（A）成分と簡略化して記載する場合がある。）に共重合可能なその他のビニル系単量体単位（C）（以下、（C）成分と記載する場合がある。）を含有することができる。

前記（A）成分に共重合可能なその他のビニル系単量体単位（C）を使用する場合の含有量は、（B）成分による耐熱性付与効果を発揮する観点から、メタクリル系樹脂（I）中、0～20質量%とし、0～18質量%であることが好ましく、0～15質量%であることがより好ましい。

[0044] 前記 (C) 成分を形成するための単量体としては、以下に限定されるものではないが、例えば、下記一般式 (7) で表される芳香族ビニル系単量体や、一般式 (8) で表されるアクリル酸エステル系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類；エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート等のエチレングリコール又はそのオリゴマーの両末端水酸基をアクリル酸又はメタクリル酸でエステル化したもの；ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ジ (メタ) アクリレート等の 2 個のアルコールの水酸基をアクリル酸又はメタクリル酸でエステル化したもの；トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール誘導体をアクリル酸又はメタクリル酸でエステル化したもの；ジビニルベンゼン等の多官能モノマー等が挙げられる。

[0045] [化7]



[0046] 前記一般式 (7) 中、 R_{44} は、水素原子又は炭素数が 1 ～ 6 のアルキル基を表すものとし、アルキル基上に水酸基を有していてもよい。

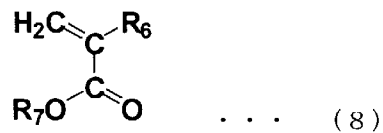
n は、0 ～ 5 の整数を表す。

R_{45} は、水素原子、炭素数が 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数が 1 ～ 12 のアルコキシ基、炭素数が 1 ～ 8 のアリール基、炭素数が 1 ～ 8 のアリーロキシ基からなる群から選択されるいずれかであり、 R_{45} は全て同じ基であっても、異なる基であってもよい。

また、 R_{45} 同士で環構造を形成してもよい。

[0047]

[化8]



[0048] 前記一般式（８）中、 R_6 は水素原子であり、 R_7 は炭素数が１～１８のアルキル基である。

[0049] 前記（Ｃ）成分としては、本実施形態の車両部材用カバーに求められる特性に応じて、適宜材料を選択することができるが、熱安定性、流動性、機械特性、耐薬品性等の特性が特に必要な場合は、芳香族ビニル系単量体単位、アクリル酸エステル単量体単位、及びシアン化ビニル系単量体単位が好適である。

[0050] [芳香族ビニル系単量体単位（Ｃ－１）]

前記芳香族ビニル系単量体単位を形成するための単量体としては、特に限定されるものではないが、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、２，４-ジメチルスチレン、２，５-ジメチルスチレン、３，４-ジメチルスチレン、３，５-ジメチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、１-ビニルナフタレン、２-ビニルナフタレン、１，１-ジフェニルエチレン、イソプロペニルベンゼン（ α -メチルスチレン）、イソプロペニルトルエン、イソプロペニルエチルベンゼン、イソプロペニルプロピルベンゼン、イソプロペニルブチルベンゼン、イソプロペニルペンチルベンゼン、イソプロペニルヘキシルベンゼン、イソプロペニルオクチルベンゼン等が挙げられる。

これらは、本実施形態の車両部材用カバー用のメタクリル系樹脂において、要求される特性に応じて適宜選択する。上記の中でも、スチレン、イソプロペニルベンゼンが好ましく、流動性付与や、重合転化率の向上による未反応モノマー類の低減等の観点から、スチレンがより好ましい。

[0051] 芳香族ビニル系単量体単位（Ｃ－１）を使用する場合の含有量は、耐熱性

、残存モノマー種の低減、流動性のバランスを考慮すると、(A)成分、(B)成分の合計量を100質量部とした場合に、23質量部以下であることが好ましく、より好ましくは20質量部以下、さらに好ましくは18質量部以下、さらにより好ましくは15質量%以下、よりさらに好ましくは10質量%以下である。

[0052] 芳香族ビニル系単量体単位(C-1)を、上述したマレイミド単量体単位(B-1)と併用する場合、その配合割合(質量比)としては、車両部材用カバーを成型加工する際の加工流動性や、残存モノマー低減によるシルバーストリークス低減効果等の観点から、下記式を満足することが好ましい。

$$0.3 \leq (C-1) / (B-1) \leq 5$$

良好な色調や耐熱性を保持する観点から、上限値は5以下であることが好ましく、より好ましくは3以下、さらに好ましくは1以下である。

また、残存モノマー低減の観点から0.3以上であることが好ましく、より好ましくは0.4以上である。

上述した芳香族ビニル系単量体(C-1)は、一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0053] [アクリル酸エステル系単量体単位(C-2)]

前記アクリル酸エステル系単量体単位を形成するための単量体としては、上述したように、前記一般式(8)において、置換基R₇が炭素数1~18のアルキル基である化合物が挙げられ、中でも、本実施形態の車両部材用カバー用のメタクリル系樹脂において、耐候性、耐熱性、流動性、熱安定性を高める観点から、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸sec-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル等が好ましく、より好ましくは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチルであり、入手しやすさの観点から、アクリル酸メチルがさらに好ましい。

アクリル酸エステル系単量体単位(C-2)を使用する場合の含有量は、

耐熱性及び熱安定性の観点から、(A)成分、(B)成分の合計量を100質量部とした場合に、5質量部以下であることが好ましく、より好ましくは3質量部以下である。

アクリル酸エステル単量体単位(C-2)を形成するための単量体は、一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0054] [シアン化ビニル系単量体単位(C-3)]

前記シアン化ビニル系単量体単位を形成するための単量体としては特に制限はないが、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられ、中でも、入手のしやすさ、耐薬品性付与の観点から、アクリロニトリルが好適に使用される。

シアン化ビニル系単量体単位(C-3)を使用する場合の含有量は、耐溶剤性、耐熱性保持の観点から、(A)成分、(B)成分の合計量を100質量部とした場合に、15質量部以下であることが好ましく、より好ましくは12質量部以下、さらに好ましくは10質量部以下である。

[0055] (メタクリル系樹脂(I)の分子量及び分子量分布)

本実施形態の車両部材用カバー用のメタクリル系樹脂(I)は、重量平均分子量が6.5万以上30万以下である。重量平均分子量がこの範囲のメタクリル系樹脂は、機械的強度、耐溶剤性及び流動性に優れる。好ましくは6.5万以上25万以下であり、より好ましくは7万以上23万以下である。

なお、メタクリル系樹脂(I)の分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量: M_w/M_n)は、流動性と機械強度、耐溶剤性のバランスを考慮すると、1.5以上5以下であることが好ましい。より好ましくは1.5以上4.5以下、さらに好ましくは1.6以上4以下、さらにより好ましくは1.6以上3以下、よりさらに好ましくは1.5以上2.5以下である。

本実施形態の車両部材用カバー用のメタクリル系樹脂(I)の重量平均分子量、及び数平均分子量については、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定される。

すなわち、予め単分散の重量平均分子量、数平均分子量、及びピーク分子

量が既知で試薬として入手可能な標準メタクリル樹脂と、高分子量成分を先に溶出する分析ゲルカラムとを用い、溶出時間と重量平均分子量から検量線を作成しておく。次に、得られた検量線から、測定対象であるメタクリル系樹脂の試料の重量平均分子量、及び数平均分子量を求めることができる。

具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0056] (残存モノマー量)

本実施形態の車両部材用カバーにおいて、残存モノマーは、耐熱性、流動性、成型時加工性、及び耐傷付性のバランスを考慮すると、本実施形態の車両部材用カバー中、0.1質量%～1.5質量%であることが好ましい。より好ましくは0.1質量%～1質量%、さらに好ましくは0.2質量%～1質量%、さらにより好ましくは0.2質量%～0.8質量%、よりさらに好ましくは0.3質量%～0.8質量%である。

残存モノマー量は、ガスクロマトグラフィーで測定することができ、具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

ここでいう残存モノマーとは、樹脂に残存している単量体、すなわちメタクリル系樹脂(Ⅰ)に含まれる(A)、(B)、(C)成分、さらには後述するメタクリル系樹脂(Ⅱ)に含まれる(A')成分、及びその他の共重合可能な成分(C')のことであり、ガスクロマトグラフィーで測定できる成分を指す。

また、(B)成分としてマレイミド系単量体を使用する場合、色調と流動性、耐熱性、熱安定性及び耐傷付性の観点から、残存するマレイミド系単量体の残存モノマー含有量は、本実施形態の車両部材用カバー中、0.001質量%～0.8質量%であることが好ましい。より好ましくは0.002質量%～0.7質量%、さらに好ましくは0.003質量%～0.5質量%、さらにより好ましくは0.005質量%～0.5質量%、よりさらに好ましくは0.01質量%～0.44質量%である。

[0057] (メタクリル系樹脂(Ⅰ)の製造方法)

以下、本実施形態の車両部材用カバー用のメタクリル系樹脂(Ⅰ)の製造

方法について説明するが、以下に示す方法に限定されるものではない。

メタクリル系樹脂（I）は、メタクリル酸エステル単量体（A）、主鎖に環構造を有する構造単位（B）、及び、必要に応じて上述したメタクリル酸エステル単量体に共重合可能なその他のビニル系単量体（C）を用い、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、沈殿重合法、乳化重合法により製造できる。好ましくは塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法が用いられ、より好ましくは溶液重合法、懸濁重合法であり、さらに好ましくは懸濁重合法が用いられる。

[0058] <溶液重合法による製造方法>

溶液重合法によりメタクリル系樹脂（I）を製造する場合、メタクリル系樹脂中に残存するモノマーを除去する工程での除去効率を考慮すると、メタクリル系樹脂の良溶媒である有機溶媒を用いる。

メタクリル系樹脂（I）を構成する共重合体の溶解度を考慮して、前記有機溶媒の溶解度パラメーター δ は、 $7.0 \sim 12.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であることが好ましく、より好ましくは $8.0 \sim 11.0$ 、さらに好ましくは $8.2 \sim 10.5$ である。

溶解度パラメーター δ の値や、値の求め方は、例えば、非特許文献「Journal of Paint Technology Vol. 42, No. 541, February 1970」中のP76-P118に投稿されているK. L. Hoy著「New Values of the Solubility Parameters From Vapor Pressure Data」や、J. Brandrup他著「Polymer Handbook Fourth Edition」P-VII/675-P714等を参考にすることができる。

なお、 $1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ は、約 $0.489 \text{ (MPa)}^{1/2}$ である。

[0059] 本実施形態の車両部材用カバー用メタクリル系樹脂（I）の重合工程において使用する有機溶媒の添加量は、重合が進行し、生産時に共重合体や使用モノマーの析出等が起こらず、容易に除去できる量であることが好ましい。

溶液重合法で行う場合に有機溶媒の配合量は、具体的には、配合する単量体の総量を100質量部とした場合に、10質量部以上200質量部以下とすることが好ましい。より好ましくは25質量部以上200質量部以下、さらに好ましくは50質量部以上200質量部以下、さらにより好ましくは50質量部以上150質量部以下である。

[0060] メタクリル系樹脂(1)を溶液重合で製造する場合の重合温度は、重合が進行する温度であればよいが、生産性の観点から50℃以上200℃以下であることが好ましく、より好ましくは80℃以上200℃以下である。さらに好ましくは90℃以上200℃以下、さらにより好ましくは100℃以上180℃以下、よりさらに好ましくは110℃以上170℃以下である。

また、重合時間は、必要な重合度を得ることができる時間であれば特に規定はされないが、生産性等の観点から0.5時間以上10時間以下であることが好ましく、より好ましくは1時間以上8時間以下である。

メタクリル系樹脂(1)の重合工程における、重合溶液中の溶存酸素濃度は10ppm以下であることが好ましい。溶存酸素濃度は、例えば、溶存酸素計 DOメーターB-505(飯島電子工業株式会社製)を用いて測定することができる。溶存酸素濃度を低下する方法としては、重合溶液中に不活性ガスをバブリングする方法、重合前に重合溶液を含む容器中を不活性ガスで0.2MPa程度まで加圧した後に放圧する操作を繰り返す方法、重合溶液を含む容器中に不活性ガスを通ずる方法等の方法を適宜選択することができる。

[0061] <懸濁重合法による製造方法>

本実施形態の車両部材用カバー用のメタクリル系樹脂(1)を、有機懸濁重合法や無機懸濁重合法等の懸濁重合で製造する場合には、後述する攪拌装置を用いた重合工程、洗浄工程、脱水工程、乾燥工程を経て、粒子状のメタクリル系樹脂(1)を製造する。通常、水を媒体として用いる水系の懸濁重合法が好適に用いられる。

<重合工程>

後述する攪拌装置を用い、当該攪拌装置中に適宜原料となる単量体、懸濁剤、必要に応じて重合開始剤、その他の添加剤を供給して重合を行い、メタクリル系樹脂のスラリーを得る。

懸濁重合法によりメタクリル系樹脂を得るための重合工程で使用する攪拌装置としては、内部に傾斜パドル翼、平パドル翼、プロペラ翼、アンカー翼、ファウドラ翼（後退翼）、タービン翼、ブルマージン翼、マックスブレンド翼、フルゾーン翼、リボン翼、スーパーミックス翼、インターミグ翼、特殊翼、軸流翼等の攪拌翼を有する攪拌装置、内部にショベル羽根を有する攪拌装置、内部にチョッパー羽根を有する攪拌装置、内部に円盤型、切欠円盤型あるいはスクリュウ型等の回転ディスクを有する攪拌装置等の公知の攪拌装置が挙げられる。

重合時の攪拌速度は、用いる攪拌装置の種類、攪拌翼の攪拌効率、重合槽の容量等にも依存するが、適当な粒子径を得ることができること、粒子径が0.15mm未満の成分含有量を低減することができること、重合安定性等を考慮すると、1～500回転／分程度であることが好ましい。

[0062] メタクリル系樹脂（I）の重合工程において、原料を添加する際の温度は、本発明の効果が発揮できる範囲であればよく、0℃以上で、使用する原料の沸点以下であることが好ましい。

高温であると、添加時に原料が揮散しやすくなることから、得られる共重合体の組成が変わってしまう可能性もある。また、使用する原材料によっては、高温での水への接触により、原材料の一部が加水分解するなど変質する可能性もあり、湿熱条件下における色調の変化が大きくなる可能性がある。0℃未満の低温であると原料添加後の昇温に時間がかかるため、ある程度の温度で原料混合物の添加を行うことが好ましい。

具体的には、0℃以上85℃以下であることが好ましく、より好ましくは10℃以上85℃以下、さらに好ましくは10℃以上80℃以下、さらにより好ましくは15℃以上70℃以下であり、よりさらに好ましくは15℃以上60℃以下である。

[0063] 懸濁重合工程における温度は、生産性、凝集体の生成量を考慮すると、40℃以上90℃以下であることが好ましい。より好ましくは50℃以上85℃以下であり、さらに好ましくは60℃以上80℃以下、さらにより好ましくは65℃以上80℃以下である。

懸濁重合で製造する場合の重合時間は、重合時の発熱を効果的に抑制し、かつ、後述する凝集体発生の低減、残存モノマーの低減の観点から、好ましくは20分以上240分以下である。より好ましくは30分以上210分以下、さらに好ましくは45分以上180分以下、さらにより好ましくは60分以上180分以下、よりさらに好ましくは90分以上150分以下である。

[0064] また、残存モノマーの低減化の観点から、上記重合工程後に、重合温度よりも高い温度に昇温し、一定時間保持することが好ましい。

保持する際の温度は、重合度を上げることができることから、重合温度よりも高い温度であることが好ましく、より高い温度とする場合は、重合温度より5℃以上昇温することが好ましい。

昇温する場合は、得られる重合体の凝集を防ぐ観点から得られるメタクリル系樹脂（I）のガラス転移温度以下であることが好ましい。具体的には120℃以下であり、好ましくは80℃以上120℃以下、さらに好ましくは90℃以上120℃以下、さらにより好ましくは93℃以上120℃以下、よりさらに好ましくは93℃以上110℃以下である。

[0065] 上述した重合温度と保持時間に従い重合を行うことにより、後述する乾燥工程を経た後、安息角の小さいポリマー粒子を得ることができる。

昇温後に当該温度に保持する時間は、残存モノマーの低減効果を考慮すると、15分以上360分以下であることが好ましく、より好ましくは30分以上240分以下、さらに好ましくは30分以上180分以下、さらにより好ましくは30分以上150分以下、よりさらに好ましくは30分以上120分以下である。

[0066] 〈洗浄工程〉

上述の重合工程を経て得られたメタクリル系樹脂（１）のスラリーは、懸濁剤除去のために、酸洗浄や水洗、アルカリ洗浄等の操作を行うことが好ましい。

これらの洗浄操作を行う回数は、作業効率と懸濁剤の除去効率から最適な回数を選べばよく、一回でも複数回繰り返してもよい。

洗浄を行う際の温度は懸濁剤の除去効率や得られる共重合体の着色度合等を考慮して最適な温度を選べばよく、 $20\sim100^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。より好ましくは $30\sim95^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $40\sim95^{\circ}\text{C}$ である。

[0067] また、洗浄時の一回あたりの洗浄時間は、洗浄効率や安息角低減効果、工程の簡便さの観点から $10\sim180$ 分であることが好ましく、より好ましくは $20\sim150$ 分である。

[0068] 洗浄時に使用する洗浄液のpHは、懸濁剤除去が可能な範囲であればよいが、好ましくはpH $1\sim12$ である。

酸洗浄を行う場合のpHは、懸濁剤の除去効率や得られる共重合体の色調の観点からpH $1\sim5$ であることが好ましく、より好ましくはpH $1.2\sim4$ である。その際使用する酸としては、懸濁剤除去が可能なものであればよく、特に限定はされないが、従来公知の無機酸、有機酸を使用することができる。好適に使用される酸の一例を挙げると、無機酸としては塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、硼酸等が挙げられ、それぞれ水等で希釈された希釈溶液で使用してもよい。有機酸としては、カルボキシル基やスルホ基、ヒドロキシ基、チオール基、エノールを有するものが挙げられる。懸濁剤の除去効果や得られる樹脂の色調を考慮すると、より好ましくは硝酸、硫酸、カルボキシル基を有する有機酸である。

酸洗浄後には、得られる重合体の色調、安息角低減の観点から、更に水洗やアルカリ洗浄を行うことが好ましい。

アルカリ洗浄を行う場合のアルカリ溶液はpH $7.1\sim12$ であることが好ましく、より好ましくはpH $7.5\sim11$ 、さらに好ましくはpH $7.5\sim10.5$ である。

アルカリ洗浄に使用するアルカリ性成分は、以下に限定されるものではないが、例えば、テトラアルキルアンモニウム水酸化物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物等が好適に用いられる。より好適にはアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物であり、さらに好ましくは、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムであり、さらにより好ましくは、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムであり、よりさらに好ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。

これらのアルカリ性成分は、水等で希釈してpHを調整して使用することができる。

[0069] 〈脱水工程〉

得られたメタクリル系樹脂の重合体スラリーから重合体粒子を分離する方法としては、従来公知の方法を適用できる。

例えば、遠心力を利用して水を振り切る遠心分離機を用いる脱水方法、多孔ベルト上や濾過膜上で水を吸引除去し、重合体粒子を分離する方法等が挙げられる。

[0070] 〈乾燥工程〉

上述した脱水工程を経て得られた含水状態のメタクリル系樹脂（I）は、公知の方法により乾燥処理を施し、回収することができる。

例えば、熱風機やブローヒーター等から槽内に熱風を送ることにより乾燥を行う熱風乾燥、系内を減圧した上で必要に応じて加温することで乾燥を行う真空乾燥、得られた重合体を容器中で回転させることにより水分を飛ばすバレル乾燥、遠心力を利用して乾燥させるスピン乾燥等が挙げられる。

これらの方法は単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。

[0071] 得られるメタクリル系樹脂（I）の含有水分量は、得られるメタクリル系樹脂（I）の取扱性、色調等を考慮すると、0.01質量%～1質量%であることが好ましく、より好ましくは0.05質量%～1質量%、さらに好ま

しくは0.1質量%～1質量%、さらにより好ましくは0.27質量%～1質量%である。得られるメタクリル系樹脂(1)の含有水分量は、カールフィッシャー法を用いて測定することができる。

[0072] 上述した懸濁重合法を用いてメタクリル系樹脂(1)を製造する場合、得られるメタクリル系樹脂(1)は、通常、略球状であるが、一部凝集体が形成される場合がある。

前記凝集体とは、得られた重合体を1.68mmメッシュの篩に通した時に、篩の上に残る残渣物のことを指す。

凝集体がメタクリル系樹脂(1)中に残っている場合、得られるメタクリル系樹脂(1)の色調が低下する傾向にある。メタクリル系樹脂(1)中の凝集体の量は1.2質量%以下であることが好ましく、より好ましくは1.0質量%以下である。

凝集体の含有量は1.68mmメッシュの篩を通して篩上に残ったものを80℃の乾燥オーブンで12時間乾燥させた後の重量を測定し、得られた重量を原料の合計量で除して凝集物生成量(質量%)を算出することができる。

[0073] 上述した懸濁重合法を用いて得られたメタクリル系樹脂(1)の平均粒子径は、成型や押出時の作業性等を考慮すると、0.1mm以上であることが好ましく、成形体の色調も考慮すると、より好ましくは0.1mm以上1mm以下であり、さらに好ましくは0.1mm以上0.5mm以下、さらにより好ましくは0.1mm以上0.4mm以下である。

平均粒子径は、例えば、JIS-Z8801に基づいて測定することができる。篩(東京スクリーン製JTS-200-45-44(目開き500 μ m)、34(目開き425 μ m)、35(目開き355 μ m)、36(目開き300 μ m)、37(目開き250 μ m)、38(目開き150 μ m)、61(受け皿))を用いて、篩い分け試験機TSK B-1を用いて振動力MAXにて10分間篩いを行ったときの各篩に残った粒子重量を測定し、重量が50%になるときの粒子径を求めることにより測定できる。

[0074] 本実施形態の車両部材用カバーに含まれるメタクリル系樹脂（１）を製造する各種重合方法、すなわち、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法における重合工程においては、製造する重合体の重合度を調整する目的で、重合開始剤を用いてもよい。

前記重合開始剤としては、ラジカル重合を行う場合は、以下に限定されるものではないが、例えば、ジーｔーブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ｔーブチルパーオキシネオデカネート、ｔーブチルパーオキシピバレート、ジラウロイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ｔーブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、１，１－ビス（ｔーブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔーブチルパーオキシ）シクロヘキサン等の有機過酸化物や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、１，１－アゾビス（１－シクロヘキサンカルボニトリル）、２，２’－アゾビス－４－メトキシ－２，４－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリル、２，２’－アゾビス－２－メチルブチロニトリル等のアゾ系の一般的なラジカル重合開始剤を挙げることができる。

これらは一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

これらのラジカル重合開始剤と適当な還元剤とを組み合わせるとレドックス系開始剤として用いてもよい。

これらの重合開始剤は、使用する全単量体の総量１００質量部に対して、０～１質量部の範囲で用いるのが一般的であり、重合を行う温度と開始剤の半減期を考慮して適宜選ぶことができる。

[0075] 塊状重合法やキャスト重合法、懸濁重合法を選択する場合、メタクリル系樹脂の着色を防止する観点から、過酸化系開始剤のラウロイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、及びｔーブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート等を特に好適に用いることができ、ラウロイルパーオキシドが特に好適に使用される。

また、90℃以上の高温下で溶液重合法や塊状重合を行う場合には、10時間半減期温度が80℃以上で、かつ用いる有機溶媒に可溶である過酸化物、アゾビス開始剤等が好ましい。かかる重合開始剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、シクロヘキサンパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、1,1-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル等を挙げることができる。

これらの重合開始剤は、例えば、使用する全単量体の総量100質量部に対して、0～1質量部の範囲で用いることが好ましい。

[0076] 本実施形態の車両部材用カバーに含まれるメタクリル系樹脂(1)の製造工程においては、本発明の目的を損わない範囲で、製造する重合体の分子量の制御を行うことができる。

例えば、アルキルメルカプタン類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、トリエチルアミン等の連鎖移動剤、ジチオカルバメート類、トリフェニルメチルアゾベンゼン、テトラフェニルエタン誘導体等のイニフィータ等を用いることによって分子量の制御を行うことができ、さらには、これらの連鎖移動剤やイニフィータの添加量を調整することにより、分子量を制御することができる。

これらの連鎖移動剤やイニフィータを用いる場合、取扱性や安定性の点から、アルキルメルカプタン類が好適に用いられ、以下に限定されるものではないが、例えば、n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタン、2-エチルヘキシルチオグリコレート、エチレングリコールジチオグリコレート、トリメチロールプロパントリス(チオグリコート)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)等が挙げられる。

これらは、要求される分子量に応じて適宜添加することができるが、一般

的には使用する全単量体の総量 100 質量部に対して 0.001 質量部～3 質量部の範囲で用いられる。

また、その他の分子量制御方法としては重合方法を変える方法、重合開始剤の量を調整する方法、重合温度を変更する方法等が挙げられる。

これらの分子量制御方法は、一種の方法だけを単独で用いてもよいし、二種以上の方法を併用してもよい。

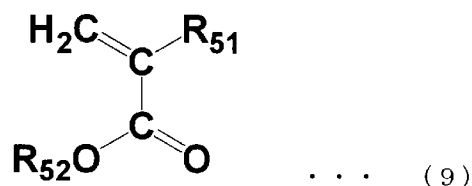
[0077] (メタクリル系樹脂 (11))

本実施形態の車両部材用カバーは、上述したメタクリル系樹脂 (1) の他、さらに、メタクリル酸エステル単量体単位 (A') を少なくとも 80～99.5 質量% 含み、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した重量平均分子量が 2 万～30 万であるメタクリル系樹脂 (11) を、含んでいてもよい。

この場合、色調の観点から、前記メタクリル系樹脂 (1) 10～99 質量% に対し、メタクリル系樹脂 (11) を 90～1 質量% 含むものとするのが好ましく、より好ましくはメタクリル系樹脂 (1) を 15～95 質量%、メタクリル系樹脂 (11) を 85～5 質量%、さらに好ましくはメタクリル系樹脂 (1) を 20～80 質量%、メタクリル系樹脂 (11) を 80～20 質量% である。

[0078] 本実施形態の車両部材用カバー用のメタクリル系樹脂 (1) に、当該メタクリル系樹脂 (1) とは異なるメタクリル系樹脂 (11) を組み合わせて使用する場合に、当該メタクリル系樹脂 (11) 構成するメタクリル酸エステル単量体単位 (A') としては、下記一般式 (9) で示される単量体が好適に用いられる。

[0079] [化9]



[0080] 前記式中、 R_{51} は、メチル基を表す。

また、 R_{52} は炭素数が1～12の基、好ましくは炭素数が1～12の炭化水素基を表し、炭素上に水酸基を有していてもよい。

一般式(9)に示すメタクリル酸エステル単量体(A')としては、以下に限定されるものではないが、例えば、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸(2-エチルヘキシル)、メタクリル酸(t-ブチルシクロヘキシル)、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸(2,2,2-トリフルオロエチル)等が挙げられ、入手しやすさ等の観点からメタクリル酸メチルが好ましい。

前記メタクリル酸エステル単量体は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

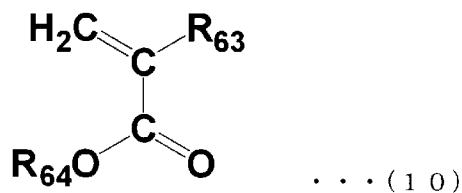
[0081] 前記メタクリル酸エステル単量体単位(A')は、耐熱性、熱安定性及び流動性のバランスを考慮すると、メタクリル系樹脂(11)中に80～99.5質量%含まれており、好ましくは85～99.5質量%、より好ましくは90～99質量%、さらに好ましくは92～99.3質量%、さらにより好ましくは92～99質量%、よりさらに好ましくは94～99質量%である。

[0082] 前記メタクリル系樹脂(11)は、前記メタクリル酸エステル単量体単位(A')と、当該(A')に共重合可能な他のビニル系単量体単位(C')を含む。

前記メタクリル系樹脂(11)に含まれる、前記(A')に共重合可能な他のビニル系単量体単位(C')を形成するために用いる単量体としては、以下に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(10)で表されるアクリル酸エステル単量体；

[0083]

[化10]



[0084] (一般式(10)中、 R_{63} は水素原子であり、 R_{64} は炭素数が1～18のアルキル基である。)、アクリル酸やメタクリル酸等の α 、 β -不飽和酸；アクリル酸やメタクリル酸等の α 、 β -不飽和酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、桂皮酸等の不飽和基含有二価カルボン酸及びそれらのアルキルエステル；スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*para*-tert-ブチルスチレン、イソプロペニルベンゼン(α -メチルスチレン)等のスチレン系単量体；1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、1,1-ジフェニルエチレン、イソプロペニルトルエン、イソプロペニルエチルベンゼン、イソプロペニルプロピルベンゼン、イソプロペニルブチルベンゼン、イソプロペニルペンチルベンゼン、イソプロペニルヘキシルベンゼン、イソプロペニルオクチルベンゼン等の芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体；マレイミドや、*N*-メチルマレイミド、*N*-エチルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド等の*N*-置換マレイミド等；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のエチレングリコール又はそのオリゴマーの両末端水酸基をアクリル酸又はメタクリル酸でエステル化したもの；ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート等の2個のアルコールの水酸基をアクリル酸又はメタクリル

ル酸でエステル化したもの；トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール誘導体をアクリル酸又はメタクリル酸でエステル化したもの；ジビニルベンゼン等の多官能モノマー等が挙げられる。

特に、本実施形態の車両部材用カバーにおいて、耐候性、耐熱性、流動性、熱安定性を高める観点から、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 *sec*-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル等が好ましく、より好ましくは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-ブチルであり、さらに入手しやすい観点から、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルがさらに好ましい。

上記ビニル系単量体は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0085] 前記メタクリル系樹脂（I I）中における、メタクリル酸エステル単量体単位（A'）に共重合可能な他のビニル系単量体単位（C'）を形成するための単量体の添加量は、得られるメタクリル系樹脂（I I）の特性を損なわない範囲で適宜選択できるが、流動性と耐熱性、熱安定性の観点から、メタクリル系樹脂（I I）を構成する全単量体 100 質量%に対して、0.5～20 質量%であり、好ましくは 0.5～15 質量%であり、より好ましくは 0.5～10 質量%、さらに好ましくは 0.7～8 質量%であり、さらにより好ましくは 1～8 質量%であり、よりさらに好ましくは 1～6 質量%である。

[0086] <メタクリル系樹脂（I I）の重量平均分子量、数平均分子量等>

メタクリル系樹脂（I I）の重量平均分子量、及び数平均分子量については、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定することができる。

具体的には、予め単分散の重量平均分子量、数平均分子量、及びピーク分子量が既知で試薬として入手可能な標準メタクリル樹脂と、高分子量成分を先に溶出する分析ゲルカラムとを用い、溶出時間と重量平均分子量から検量線を作成しておく。

次に、得られた検量線から、測定対象であるメタクリル系樹脂の試料の重量平均分子量、数平均分子量、及びピーク分子量を求めることができる。

メタクリル系樹脂（ⅠⅠ）の重量平均分子量は、メタクリル樹脂の耐熱性、加工流動性、熱安定性を考慮して、所望の耐熱性、流動性、熱安定性となるように適宜選択すればよいが、重量平均分子量は2万～30万であることが好ましい。より好ましくは2万～25万、さらに好ましくは5万～25万、とりわけ好ましくは7万～23万である。

また、分子量分布（ M_w/M_n ）は、流動性、機械特性等の特性のバランスを考慮して適宜選択すればよいが、1.5～7であることが好ましく、より好ましくは1.5～5、さらに好ましくは1.5～4である。

なお、上述したメタクリル系樹脂（Ⅰ）とメタクリル系樹脂（ⅠⅠ）との混合メタクリル系樹脂の重量平均分子量は、機械的強度、耐溶剤性及び流動性の観点から、6.5万以上30万以下であることが好ましく、より好ましくは6.5万以上25万以下であり、さらに好ましくは7万以上23万以下である。

[0087]（メタクリル系樹脂（ⅠⅠ）の製造方法）

メタクリル系樹脂（ⅠⅠ）は、メタクリル酸エステル単量体（A'）、当該メタクリル酸エステル単量体に共重合可能なその他のビニル系単量体（C'）を用い、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、沈殿重合法、乳化重合法により製造できる。好ましくは塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法が用いられ、より好ましくは溶液重合法、懸濁重合法であり、さらに好ましくは懸濁重合法が用いられる。

具体的な方法としては、上述したメタクリル系樹脂（Ⅰ）の製造方法と同様の方法が適用できる。

[0088]（メタクリル系樹脂組成物）

本実施形態の車両部材用カバーは、前述のメタクリル系樹脂（Ⅰ）、必要に応じてメタクリル系樹脂（ⅠⅠ）、さらに後述する所定のその他の樹脂、及び所定の添加剤を組み合わせたメタクリル系樹脂組成物を用いて製造する

こともできる。

なお、本実施形態の車両部材用カバーに含まれるメタクリル系樹脂は、メタクリル系樹脂（Ⅰ）のみの場合と、メタクリル系樹脂（Ⅰ）とメタクリル系樹脂（ⅠⅠ）とを含む場合とがあるが、以下、これらを併せて、単に、「メタクリル系樹脂」と記載する場合がある。

[0089] <その他の樹脂>

前述のメタクリル系樹脂に組み合わせるその他の樹脂については、車両部材用カバーに求められる特性を発揮できるものであれば、公知の熱可塑性樹脂を使用することができる。

当該熱可塑性樹脂としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、シンジオタクテックポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ABS系樹脂、アクリル系樹脂、AS系樹脂、BAAS系樹脂、MBS樹脂、AAS樹脂、生分解性樹脂、ポリカーボネートーABS樹脂のアロイ、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリアルキレンアリレート系樹脂；ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。

特に、AS樹脂、BAAS樹脂は、流動性向上の観点から好ましく、ABS樹脂、MBS樹脂は、耐衝撃性向上の観点から好ましい。

また、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、フェノール系樹脂等は、難燃性向上の観点から好ましい。

ポリカーボネート系樹脂は、耐熱性付与、耐衝撃性付与や光学特性の調整が必要な場合に好ましい。

さらに、アクリル系樹脂は、前述のメタクリル系樹脂との相溶性が良好であり、透明性を保持したままで、流動性、耐衝撃性等の特性を調整する場合に好ましい。

前記各種熱可塑性樹脂は、一種のみを単独で用いても、二種以上の樹脂を組み合わせ用いてもよい。

[0090] 本実施形態の車両部材用カバーにおいて、上述したメタクリル系樹脂と、前記その他の樹脂とを組み合わせ使用する場合、これらの配合割合は、本発明の効果を発現できる範囲であればよいが、特性を付与する効果を考慮すると、前述のメタクリル系樹脂（Ⅰ）、（ⅠⅠ）とその他の樹脂の合計量１００質量％に対し、その他の樹脂の配合割合は、５０質量％以下であることが好ましい。より好ましくは４５質量％であり、さらに好ましくは４０質量％以下、さらにより好ましくは３０質量％以下、よりさらに好ましくは２０質量％以下である。

また、その他の樹脂を配合するときの特性付与効果を考慮すると、その他の樹脂を配合する場合の配合量の下限値としては０．１質量％以上であり、より好ましくは１質量％以上、さらに好ましくは２質量％以上、さらにより好ましくは３質量％以上、よりさらに好ましくは５質量％以上である。

その他の樹脂の種類や含有量は、その他の樹脂と組み合わせ使用する場合に期待される効果に応じて適宜選択することができる。

[0091] <添加剤>

本実施形態の車両部材用カバーに用いられるメタクリル系樹脂には、剛性や寸法安定性等の各種特性を付与するため、所定の添加剤を添加してもよい。

添加剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、紫外線吸収剤、熱安定剤、光安定剤等の各種安定剤；可塑剤（パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、パラフィン、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル）、難燃剤（例えば、有機リン化合物、赤リン、無機系リン酸塩等のリン系、ハロゲン系、シリカ系、シリコーン系等）、難燃助剤（例えば、酸化アンチモン類、金属酸化物、金属水酸化物等）、硬化剤（ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジエチルアミノプロピルア

ミン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシレンジアミン、m-フェヒレンジアミン、ジアミノフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド、アジピン酸ジヒドラジド等のアミン類や、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等のフェノール樹脂類、液状ポリメルカプタン、ポリサルファイド等のポリメルカプタン、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ピロメリット酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、ドデシル無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水クロレンジック酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメート)等の酸無水物等)、硬化促進剤(2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等の有機ホスフィン類、ベンジルジメチルアミン、2-ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(ジアミノメチル)フェノール、テトラメチルヘキサレンジアミン等の三級アミン類、トリフェニルホスファインテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリエチルアミンテトラフェニルボレート等のボロン塩、1, 4-ベンゾキノン、1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジメチル-1, 4-ベンゾキノン、2, 6-ジメチルベンゾキノン、2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノン等のキノイド化合物等)、帯電防止剤(例えば、ポリアミドエラストマー、四級アンモニウム塩系、ピリジン誘導体、脂肪族スルホン酸塩、芳香族スルホン酸塩、芳香族スルホン酸塩共重合体、硫酸エステル塩、多価アルコール部分エステル、アルキルジエタノールアミン、アルキルジエタノールアミド、ポリアルキレングリコール誘導体、ベ

タイン系、イミダゾリン誘導体等）、導電性付与剤、応力緩和剤、離型剤（アルコール、及びアルコールと脂肪酸とのエステル、アルコールとジカルボン酸とのエステル、シリコンオイル等）、結晶化促進剤、加水分解抑制剤、潤滑剤（例えば、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等の高級脂肪酸、及びその金属塩、エチレンビスステアロアミド等の高級脂肪酸アミド類等）、衝撃付与剤、摺動性改良剤（低分子量ポリエチレン等の炭化水素系、高級アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、脂肪酸アミド、脂肪酸と脂肪族アルコールとのエステル、脂肪酸と多価アルコールとのフルエステル又は部分エステル、脂肪酸とポリグリコールとのフルエステル又は部分エステル、シリコン系、フッ素樹脂系等）、相溶化剤、核剤、フィラー等の強化剤、流動調整剤、染料（ニトロソ染料、ニトロ染料、アゾ染料、スチルベンアゾ染料、ケトイミン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料、アクリジン染料、キノリン染料、メチン／ポリメチン染料、チアゾール染料、インダミン／インドフェノール染料、アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料、硫化染料、アミノケトン／オキシケトン染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、フタロシアニン染料等の染料）、増感剤、着色剤（酸化チタン、カーボンブラック、チタンイエロー、酸化鉄系顔料、群青、コバルトブルー、酸化クロム、スピネルグリーン、クロム酸鉛系顔料、カドミウム系顔料等の無機顔料、アゾレーキ顔料、ベンズイミダゾロン顔料、ジアリリド顔料、縮合アゾ顔料等のアゾ系顔料、フタリシアニンプール、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料、キナクリドン顔料、ペリレン顔料、アントラキノン顔料、ペリノン顔料、ジオキサジンバイオレット等の縮合多環系顔料等の有機系顔料、リン片状のアルミのメタリック顔料、ウェルド外観を改良するために使用されている球状のアルミ顔料、パール調メタリック顔料用のマイカ粉、その他ガラス等の無機物の多面体粒子に金属メッキやスパッタリングで被覆したもの等のメタリック顔料等）、増粘

剤、沈降防止剤、タレ防止剤、充填剤（ガラス繊維、炭素繊維等の繊維状補強剤、さらにはガラスビーズ、炭酸カルシウム、タルク、クレイ等）、消泡剤（シリコン系消泡剤、界面活性剤やポリエーテル、高級アルコール等の有機系消泡剤等）、カップリング剤、光拡散性微粒子、防錆剤、抗菌・防カビ剤、防汚剤、導電性高分子、ゴム質重合体等が挙げられる。

[0092] 前記光拡散性微粒子としては、以下に限定されるものではないが、例えば、アルミナ、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化珪素、ガラスビーズ等の無機微粒子、スチレン架橋ビーズ、MS架橋ビーズ、シロキサン系架橋ビーズ等の有機微粒子等が挙げられる。

また、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、MS樹脂、環状オレフィン樹脂等の透明性の高い樹脂材料からなる中空架橋微粒子及びガラスからなる中空微粒子等も光拡散性微粒子として使用できる。

前記無機微粒子としては、拡散性、入手のしやすさの観点から、アルミナ及び酸化チタン等がより好ましい。

また、光拡散性微粒子は、一種のみを単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

ここで、光拡散性微粒子の屈折率は、1.3～3.0が好ましく、より好ましくは1.3～2.5、さらに好ましくは1.3～2.0である。

屈折率が1.3以上であると、実用上十分な散乱性が得られ、3.0以下であると、本実施形態の車両部材用カバーが、ランプ近傍の部材に用いられた際、ランプ近傍での散乱を抑制し、輝度ムラや出射光色調のムラの発生を効果的に防止することができる。

前記屈折率とは、D線（589nm）に基づく温度20℃での値である。

光拡散性微粒子の屈折率の測定方法としては、例えば、光拡散性微粒子を、屈折率を少しずつ変化させることのできる液体に浸し、液体の屈折率を変化させながら光拡散性微粒子界面を観察し、光拡散性微粒子界面が不明確になった時の液体の屈折率を測定するという方法が挙げられる。なお、液体の屈折率の測定には、アッペの屈折計等を用いることができる。

[0093] また、前記光拡散性微粒子の平均粒子径は、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 15 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは $0.4 \sim 5 \mu\text{m}$ である。

平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ 以下であると後方反射等による光損失が抑えられ、入光した光を効率的に発光面側に拡散させることができるため好ましい。また、平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上であると出射光を拡散させることが可能となり、所望の面発光輝度、拡散性を得ることができるため好ましい。

[0094] また、メタクリル系樹脂組成物中の光拡散性微粒子の含有量は、光拡散効果の発現、面発光の均一性の観点から、メタクリル系樹脂100質量部に対して $0.0001 \sim 0.03$ 質量部が好ましく、より好ましくは $0.0001 \sim 0.01$ 質量部である。

[0095] 前記熱安定剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤が挙げられ、当該樹脂への熱安定性付与効果の観点から、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。

本実施形態の車両部材用カバーにおいて、例えば、メーターカバーやテールランプカバーのような長尺成形品とする場合、揮発成分が含まれると、成型時にウェルドラインが出やすくなる傾向がある。このため、ウェルドラインの抑制、シルバーストリークス抑制の観点から、熱安定剤の 20°C における蒸気圧(P)は $1.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 以下であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0096] 熱安定剤の含有量は、本発明の効果を発揮する量であればよく、含有量が過剰である場合、加工時にブリードアウトする等の問題が発生するおそれがあることから、メタクリル系樹脂100質量部に対して5質量部以下であることが好ましく、より好ましくは3質量部以下、さらに好ましくは1質量部以下、さらにより好ましくは 0.8 質量部以下、よりさらに好ましくは 0.01 質量部以上 0.8 質量部以下、特に好ましくは 0.01 質量部以上 $0.$

5 質量部未満である。

[0097] 熱安定剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a''-(メシチレン-2, 4, 6-トリイル)トリ-p-クレゾール、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、4, 6-ビス(ドデシルチオメチル)-o-クレゾール、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、ヘキサメチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、1, 3, 5-トリス[(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-キシリン)メチル]-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4, 6-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミン)フェノール、アクリル酸2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニル、アクリル酸2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル等が挙げられる。

特に、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、アクリル酸2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニルが好ましい。

[0098] また、前記熱安定剤としてのヒンダードフェノール系酸化防止剤は、市販

のフェノール系酸化防止剤を使用してもよく、このような市販のフェノール系酸化防止剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、イルガノックス1010 (Irganox 1010:ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イルガノックス1076 (Irganox 1076:オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イルガノックス1330 (Irganox 1330:3,3',3'',5,5',5''-ヘキサ-tert-ブチル-a,a',a''-(メシチレン-2,4,6-トリイル)トリ-p-クレゾール、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イルガノックス3114 (Irganox 3114:1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イルガノックス3125 (Irganox 3125、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、スミライザーBHT (Sumilizer BHT、住友化学製)、シアノックス1790 (Cyanox 1790、サイテック製)、スミライザーGA-80 (Sumilizer GA-80、住友化学製)、スミライザーGS (Sumilizer GS:アクリル酸2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニル、住友化学製)、スミライザーGM (Sumilizer GM:アクリル酸2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル、住友化学製)、ビタミンE (エーザイ製)等が挙げられる。

これらの市販のフェノール系酸化防止剤の中でも、当該樹脂での熱安定性付与効果の観点から、イルガノックス1010、イルガノックス1076、スミライザーGS等が好ましい。これらは一種のみを単独で用いても、二種以上併用してもよい。

[0099] また、前記熱安定剤としてのリン系酸化防止剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、トリス（２，４－ジ－tert－ブチルフェニル）フォスファイト、ビス（２，４－ビス（１，１－ジメチルエチル）－６－メチルフェニル）エチルエステル亜リン酸、テトラキス（２，４－ジ－tert－ブチルフェニル）（１，１－ビフェニル）－４，４’－ジイルビスホスフォナイト、ビス（２，４－ジ－tert－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，６－ジ－tert－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４－ジクミルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラキス（２，４－tert－ブチルフェニル）（１，１－ビフェニル）－４，４’－ジイルビスホスフォナイト、ジ－tert－ブチル－m－クレジルーホスフォナイト、４－[３－[(２，４，８，１０－テトラ－tert－ブチルジベンゾ[d，f][1，3，2]ジオキサホスフェピン)－６－イルオキシ]プロピル]－２－メチル－６－tert－ブチルフェノール等が挙げられる。

さらに、リン系酸化防止剤として市販のリン系酸化防止剤を使用してもよく、このような市販のリン系酸化防止剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、イルガフォス１６８（Irgafos 168：トリス（２，４－ジ－tert－ブチルフェニル）フォスファイト、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製）、イルガフォス１２（Irgafos 12：トリス[２－[[２，４，８，１０－テトラ－tert－ブチルジベンゾ[d，f][1，3，2]ジオキサホスフェピン－６－イル]オキシ]エチル]アミン、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製）、イルガフォス３８（Irgafos 38：亜リン酸エチルビス（２，４－ジ－tert－ブチル－６－メチルフェニル）、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製）、アデカスタブ３２９Ｋ（ADK STAB 329K、旭電化製）、アデカスタブPEP３６（ADK STAB PEP 36、旭電化製）、アデカスタブPEP－８（ADK STAB PEP－8、旭電化製）、Sandstab P－EPQ（クラリアント製）、ウェストン６１８（Weston 618、GE製）、ウェ

ストン619G (Weston 619G、GE製)、ウルトラノックス626 (Ultranox 626、GE製)、スミライザーGP (Sumilizer GP: 4-[3-[(2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン)-6-イルオキシ]プロピル]-2-メチル-6-tert-ブチルフェノール、住友化学製) 等が挙げられる。

これらのリン系酸化防止剤は、1種のみを単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0100] また、本実施形態の車両部材用カバーにおいて、実用上十分に優れた熱安定性を得るためには、メタクリル系樹脂100質量部に対する熱安定剤の配合割合を(Y)/質量部とした場合に、メタクリル酸エステル系単量体単位、主鎖に環構造を有する構造単位(B)、及び熱安定剤の配合割合(Y)が下記式(i)を満たすことが好ましい。

$$(Y) \geq 0.053 \times [\text{メタクリル酸エステル単量体単位含有量} / (B) \text{ 含有量}] - 0.4 \dots (i)$$

なお、本実施形態の車両用カバーに含まれるメタクリル系樹脂が、上述したメタクリル系樹脂(I)のみである場合には、下記式(i-1)を満たすことが好ましく、上述したメタクリル系樹脂(I)及び(II)を含む場合には、下記式(i-2)を満たすことが好ましい。

$$(Y) \geq 0.053 \times [(A) \text{ 含有量} / (B) \text{ 含有量}] - 0.4 \dots \text{式}(i-1)$$

$$(Y) \geq 0.053 \times [(A) + (A') \text{ 含有量} / (B) \text{ 含有量}] - 0.4 \dots \text{式}(i-2)$$

[0101] 本実施形態の車両部材用カバーの材料として用いられるメタクリル系樹脂(I)は、上述したように、主鎖に環構造を有する構造単位(B)を含んでいる。

当該主鎖に環構造を有する構造単位(B)を含むことにより、メタクリル系樹脂が成型時等、高温条件下に曝された際、当該メタクリル系樹脂の熱分

解が抑制され、揮発成分発生量を低減化する効果が得られる。

すなわち、前記主鎖に環構造を有する構造単位（B）の含有量をメタクリル酸エステル系単量体単位（A）に対して増加させることにより、上述した熱安定剤の添加量を低減化することができる。

一方において、前記主鎖に環構造を有する構造単位（B）の含有量に対して、メタクリル酸エステル単量体単位（A）の割合が多いと、メタクリル系樹脂の熱分解が進むため、これを補うために熱安定剤の添加量を増加させる必要がある。

具体的に、後述する実施例に示すメタクリル酸メチル（MMA）と、マレイミド系構造単位（MI）を用い、 MMA/MI （（A）含有量／（B）含有量に相当する。）と、実用上優れた熱安定性を得るために必要な熱安定剤の量との関係を検討した結果、上記式（i）の式が導き出され、前記（i）の条件を満たすメタクリル系樹脂（I）及び熱安定剤量を適用することにより、実用上十分に優れた熱安定性が得られることが分かった。

なお、このとき、「実用上優れた熱安定性」とは、後述する実施例において記載しているように、290℃で30分間保持した際、メタクリル系樹脂が分解することによって、質量の減少量が6%以下であることを意味する。

上記式（i）を満たすように熱安定剤を含有させれば、実用上優れた熱安定性が得られ、熱安定剤の過剰な配合を抑制することもできる。

[0102] 高い熱安定性を得る観点から、より好ましくは $(Y) \geq 0.053 \times [\text{メタクリル酸エステル単量体単位含有量} / (\text{B}) \text{含有量}] - 0.35$ であり、さらに好ましくは $(Y) \geq 0.053 \times [\text{メタクリル酸エステル単量体単位含有量} / (\text{B}) \text{含有量}] - 0.3$ であり、さらにより好ましくは $(Y) \geq 0.053 \times [\text{メタクリル酸エステル単量体単位含有量} / (\text{B}) \text{含有量}] - 0.25$ である。

上記範囲であれば、車両部材用カバーとして好適な高い熱安定性を保持することができる。

[0103] 前記紫外線吸収剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、

ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾトリアジン系化合物、ベンゾエート系化合物、ベンゾフェノン系化合物、オキシベンゾフェノン系化合物、フェノール系化合物、オキサゾール系化合物、マロン酸エステル系化合物、シアノアクリレート系化合物、ラクトン系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンズオキサジノン系化合物等が挙げられる。

特に、該樹脂との相溶性の観点から、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾトリアジン系化合物が好ましい。これらは1種のみを単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

紫外線吸収剤は、メタクリル系樹脂組成物の良好な成形加工性を確保する観点から、20℃における蒸気圧（P）が 1.0×10^{-4} Pa以下であることが好ましく、 1.0×10^{-6} Pa以下であることがより好ましく、 1.0×10^{-8} Pa以下であることがさらに好ましい。

ここで、良好な成形加工性とは、例えば、フィルムとして成形する際、低分子化合物のロールへの付着が少ないこと等を意味する。ロールへ付着すると、さらに表面に再付着するため、外観が劣化したり、光学特性が悪化したりする原因となるため、上記蒸気圧（P）の値を満たし、良好な成形加工性を得ることが好ましい。

[0104] また、前記紫外線吸収剤の融点（ T_m ）は、80℃以上であることが好ましく、100℃以上であることがより好ましく、130℃以上であることがさらに好ましく、160℃以上であることがさらに好ましい。

前記紫外線吸収剤は、23℃～260℃まで20℃/minの速度で昇温した場合の重量減少率が50%以下であることが好ましく、30%以下であることがより好ましく、15%以下であることがさらに好ましく、10%以下であることがさらに好ましく、5%以下であることがより好ましい。

前記紫外線吸収剤の配合量は、本発明の効果を発揮する量であればよいが、多量に入れて過ぎた場合、加工時にブリードアウトする等の問題が発生するおそれもあることから、メタクリル系樹脂100質量部に対して5質量部

以下であることが好ましく、より好ましくは3質量部以下、さらに好ましくは1質量部以下、よりさらに好ましくは0.8質量部以下、さらにより好ましくは0.01質量部以上0.8質量部以下である。

[0105] (メタクリル系樹脂、及びメタクリル系樹脂組成物の加工方法)

メタクリル系樹脂を加工し、又は当該メタクリル系樹脂の種々の添加剤や、その他の樹脂と混合し、メタクリル系樹脂組成物を加工する方法としては、例えば、押出機、加熱ロール、ニーダー、ローラミキサー、バンバリーミキサー等の混練機を用いて混練する方法が挙げられる。

その中でも押出機による混練が、生産性の面で好ましい。

混練温度は、メタクリル系樹脂を構成する重合体や、混合する他の樹脂の好ましい加工温度に従えばよく、目安としては140～300℃の範囲、好ましくは180～280℃の範囲である。

[0106] [車両部材用カバーの製造方法]

上述したメタクリル系樹脂を単独で又はこれを含む前記メタクリル系樹脂組成物を成型することにより車両部材用カバーが得られる。

車両部材用カバーの製造方法としては、射出成型、シート成型、ブロー成型、インジェクションブロー成型、インフレーション成型、Tダイ成型、プレス成型、押出成型、発泡成型等、公知の方法を適用することができ、圧空成型、真空成型等の二次加工成型法も用いることができる。

また、加熱ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、押出機等の混練機を用いてメタクリル系樹脂組成物を混練製造した後、冷却、粉砕し、さらにトランスファー成型、射出成型、圧縮成型等により成型を行う方法も一例として挙げることができる。

[0107] [車両部材用カバーとしての特性]

車両部材用カバーは、一般的に高温高湿条件下に曝されることもあり、高温高湿条件下での歪みがほとんど見られない、優れた耐湿熱性が要求される。また、軽量化の要求から成形体の薄肉化が求められており、それに伴い、より高い耐熱性と成型加工性を有することが求められている。特にテールラ

ンプカバー等の車両用外装材用途においては、長尺成形体を成型する必要がある、より高い耐熱性、成型加工性が求められている。

また、車両用計器カバー用途等では視認性も必要となる。

成型加工時において、複屈折の高い材料を用いた場合、偏光板を通した時に偏光が見られることから、特に車両用計器カバーとして用いた場合にサングラス等の偏光板を通して当該車両用計器カバーを見た場合に、視認性が低下することになり好ましくない。かかる問題点を解決するためには、成型加工温度を高くし、偏光を抑制して視認性を向上させることが有効であるが、同時に、高温で成型加工を行った場合においても、シルバーが発生しないことが必要である。

[0108] (耐熱性)

本実施形態の車両部材用カバーにおけるVICAT軟化温度は、実使用時における成形体の歪み等の不具合抑制の観点から、110℃以上であることが好ましい。より好ましくは112℃以上であり、さらに好ましくは113℃以上、さらにより好ましくは115℃以上、よりさらに好ましくは、117℃以上、特に好ましくは120℃以上である。

VICAT軟化温度は、ISO 306 B50に準拠して測定を行うことができ、具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0109] (透明性)

本実施形態の車両部材用カバーは、視認性の観点から、3mm厚みにおける全光線透過率が70%以上であることが好ましい。より好ましくは75%以上であり、さらに好ましくは80%以上である。

全光線透過率は高い方が好ましいが、実用上は94%以下でも十分に視認性を確保することができる。

透明性は、具体的に、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

また、車両部材用カバー用途では着色して使用することもできる。その場

合の3 mm厚みにおける全光線透過率は、視認性の観点から10%以上であることが好ましく、より好ましくは15%以上、さらに好ましくは20%以上であり、さらにより好ましくは25%以上である。

全光線透過率は、後述する実施例に記載する方法により測定することができる。

[0110] (厚み)

本実施形態の車両部材用カバーの厚みは、重量、強度、成型加工性を勘案して適宜選べばよく、具体的には、0.1~5 mmであることが好ましい。より好ましくは0.5~4 mm、さらに好ましくは0.5~3 mmであり、さらにより好ましくは1~3 mmである。

[0111] (耐湿熱性)

車両部材用カバーを使用する場合、車両の使用条件によっては、高温多湿条件下に置かれることがある。特に、直射日光に曝されやすい環境においては、高温多湿条件下に置かれることになり、従来のメタクリル系樹脂では反りや歪み等の不良が生じる可能性がある。

本実施形態の車両部材用カバーは、耐湿熱性の評価として、設定温度90℃、設定湿度95%条件下で500時間放置した場合に、反りや歪み等の不良が発生しないことが好ましい。

また、計器カバー用途やテールランプカバー用途等で使用に供される場合、高温高湿条件下で長期間曝された際に濁りが見られると視認性が低下することから、高温高湿条件下に曝した前後でのヘイズ値の変化が小さい方が好ましい。具体的には設定温度80℃、設定湿度95%Rh条件下で1000時間放置した場合のヘイズの変化度(試験後のヘイズ値-試験前のヘイズ値)(ΔH_z)が1.3以下であることが好ましい。好ましくは1.0以下、より好ましくは0.8以下、さらに好ましくは0.7以下、さらにより好ましくは0.6以下、よりさらに好ましくは0.5以下である。

耐湿熱性、ヘイズの変化率は、具体的に、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0112] (耐傷付性)

車両部材用カバーとして、特に計器カバーやテールランプカバー等の用途で使用に供される場合、表面に傷がつくことで視認性が低下するため、高い耐傷付性を有していることが好ましい。

本実施形態の車両部材用カバーは、表面硬度として鉛筆硬度がH以上であることが好ましい。

また、計器カバー用途等、車両内で使用される車両部材用カバーにおいては、埃がついたり汚れたりした場合にタオルやティッシュペーパー等で拭き取ることもあり、実用特性としてティッシュペーパー等で表面を拭いた場合に傷がつき難いことが好ましい。

車両部材用カバーの耐傷付性は、具体的に、後述する実施例に記載の方法により評価することができる。

[0113] (成型加工性)

車両部材用カバーは、用途によっては長尺形状の成形体であることから、高い成型流動性を有していることが好ましい。

また、複屈折の大きい樹脂材料を成形した場合、サングラス等の偏光ガラスを通して見ると、成型時の歪により、干渉模様が見られることがある。そうすると、計器カバー用途として使用する場合、内部に設置する計器が見難くなるため、成型時の歪を解消することが必要である。

前記成型流動性を向上させる方法や成型歪を解消する方法としては、成型温度を上げて熔融粘度を下げて成型する方法があるが、成型温度を上げた場合、成形体にシルバーストリークスと呼ばれる銀状痕が発生するおそれがある。

さらに、車用部材用カバー用途においては、軽量化のために薄肉化が求められている。成形体を薄肉化させるためには、上述したように成型温度を高くし、流動性を高めることが有効であるが、成型温度を上げることでシルバーストリークスが発生するおそれがある。

本実施形態の車両部材用カバーを製造するために用いるメタクリル系樹脂

又はメタクリル系樹脂組成物は、成型歪を解消するために成型温度を上げて溶融温度を下げて成型した場合においても、シルバー等の不具合が出ないことが好ましい。具体的には、バレル温度 290℃、金型温度 60℃で、50ショット連続で成型した場合に、シルバーストリークス等の成型不良がほとんど見られないことが好ましい。

成型加工性は、具体的に、後述する実施例に記載の方法により評価することができる。

[0114] (熱安定性)

本実施形態の車両部材用カバーを射出成型により製造する場合、成形機内で数ショット分の樹脂が溶融状態で滞留する場合がある。その際、高温下で長時間滞留することになるため、樹脂材料が熱分解しにくいことが要求される。

[0115] 具体的には、約 270℃で 30 分保持した時の重量減少割合が 2%以下であることが好ましく、より好ましくは 1.5%以下、さらに好ましくは 1.0%以下、さらにより好ましくは 0.5%以下である。

また、約 290℃で 30 分間保持した時の重量減少割合が 6%以下であることが好ましく、より好ましくは 5%以下、さらに好ましくは 3%以下、さらにより好ましくは 2.5%以下、よりさらに好ましくは 2%以下である。

270℃／30 分間保持時の熱分解量、290℃／30 分保持時の熱分解量については、後述する実施例に記載する方法により測定することができる。

[0116] 本実施形態の車両部材用カバーを計器カバーとして使用する場合、視認性を高めるために成型歪みを低減化させる観点から、高温で成型を行うことが必要となり、高い熱安定性が求められる。

かかる観点から、本実施形態の車両部材用カバーを計器カバーとして使用する場合、メタクリル系樹脂又はメタクリル系樹脂組成物の熱分解開始温度は、300℃以上であることが好ましい。より好ましくは 310℃以上、さらに好ましくは 320℃以上、さらにより好ましくは 325℃以上、よりさ

らに好ましくは330℃以上である。

熱分解開始温度は、具体的には、後述する実施例に記載する方法により測定することができる。

[0117] 上述したように、メタクリル系樹脂又はメタクリル系樹脂組成物の熱分解を防止し、実用上優れた熱安定性を有するものとするためには、本実施形態の車両部材用カバーに含まれるメタクリル系樹脂（I）において、主鎖に環構造を有する構造単位（B）の割合を増加させ、相対的にメタクリル酸エステル系単量体単位（（A）成分及び（A'）成分）を共重合させる量を減少させることが効果的である。

しかし、（B）成分のメタクリル酸エステル系単量体単位（（A）成分及び（A'）成分）に対する割合が高すぎると、車両部材用カバーとして求められる成型流動性、表面硬度等の特性が得られないおそれがあるため、これらの特性のバランスを考慮して、

（（A）成分及び（A'）成分）、（B）成分の割合を定める必要がある。

主鎖に環構造を有する構造単位（B）の共重合割合を増やすことは、高温に晒された場合の解重合による分解反応を抑制する意味では効果的であり、

（B）成分のメタクリル酸エステル系単量体単位（（A）成分及び（A'）成分）に対する割合を高めると、熱安定剤の量を減じても十分な熱安定性を付与することができる。

一方において、相対的にメタクリル酸エステル系単量体単位（（A）成分及び（A'）成分）の割合が多いと、高温環境下における熱分解量が増加する。熱分解抑制の観点から熱安定剤を添加してもよいが、多量に添加しすぎても耐熱性の低下を招くうえ、成形時にブリードアウト等の問題も発生する場合もある。

[0118] 車両部材用カバーとして求められる特性を得るためには、上述したように、メタクリル系樹脂100質量部に対する熱安定剤の配合割合を（Y：質量部）とした場合に、高温下での熱分解抑制、成形加工性、耐熱性のバランスの観点から、メタクリル酸エステル系単量体単位と主鎖に環構造を有する構

造単位（B）、熱安定剤の配合割合が下記式（i）を満たすことが好ましい。

$$(Y) \geq 0.053 \times [\text{メタクリル酸エステル単量体単位含有量} / (B) \text{ 含有量}] - 0.4 \cdots (i)$$

なお、本実施形態の車両部材用カバーに含まれるメタクリル系樹脂が、上述したメタクリル系樹脂（I）のみである場合には、下記式（i-1）を満たすことが好ましく、上述したメタクリル系樹脂（I）及び（II）を含む場合には、下記式（i-2）を満たすことが好ましい。

$$(Y) \geq 0.053 \times [(A) \text{ 含有量} / (B) \text{ 含有量}] - 0.4 \cdots \text{式 (i-1)}$$

$$(Y) \geq 0.053 \times [(A) + (A') \text{ 含有量} / (B) \text{ 含有量}] - 0.4 \cdots \text{式 (i-2)}$$

より好ましくは $(Y) \geq 0.053 \times [\text{メタクリル酸エステル単量体単位含有量} / (B) \text{ 含有量}] - 0.35$ であり、さらに好ましくは $(Y) \geq 0.053 \times [\text{メタクリル酸エステル単量体単位含有量} / (B) \text{ 含有量}] - 0.3$ であり、さらにより好ましくは $(Y) \geq 0.053 \times [\text{メタクリル酸エステル単量体単位含有量} / (B) \text{ 含有量}] - 0.27$ であり、よりさらに好ましくは $(Y) \geq 0.053 \times [\text{メタクリル酸エステル単量体単位含有量} / (B) \text{ 含有量}] - 0.25$ である。

[0119] [用途]

本実施形態の車両部材用カバーは、各種用途で好適に用いることができる。

例えば、自動車や二輪車用の、各種車両用時計カバー、インジケータカバー、コンビネーションメーターカバー、メーターカバー、車両用ヘッドアップディスプレイ用途等の車両用計器カバー；テールランプカバー、リアコンビランプカバー、ハイマウントストップランプカバー等の車両用尾灯カバーに好適に用いることができる。

実施例

[0120] 以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0121] [原料]

後述する実施例及び比較例において使用した原料について下記に示す。

(A) 成分：

(A-1)：メタクリル酸メチル (MMA)

：旭化成ケミカルズ (株) 社製 (重合禁止剤として中外貿易 (株) 社製 2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール (2,4-di-methyl-6-tert-butylphenol) を 2.5 ppm 添加されているもの)

(A-2)：シクロヘキシルメタクリレート

：旭化成ケミカルズ (株) 社製

(A-3)：フェニルメタクリレート

：和光純薬 (株) 社製

[0122] (B) 成分：

(B-1)：N-フェニルマレイミド (NPMI)

：株式会社日本触媒製

(B-2)：N-シクロヘキシルマレイミド (NCyMI)

：株式会社日本触媒製

[0123] (C) 成分：

(C-1)：スチレン (St)

：旭化成ケミカルズ (株) 社製

(C-2-1)：アクリル酸メチル (MA)

：三菱化学 (株) 社製 (重合禁止剤として川口化学工業製 4-メトキシフェノール (4-methoxyphenol) が 14 ppm 添加されているもの)

(C-2-2)：アクリル酸エチル (EA)

：三菱化学 (株) 社製

(C-3)：アクリロニトリル (AN)

：旭化成ケミカルズ (株) 社製

[0124] (D) 成分：

(D-1)：無水マレイン酸 (MAH)

：三井化学 (株) 社製

[0125] (E) 成分：

(E-1)：イルガノックス 1076：オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート

：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製

(E-2)：イルガノックス 1010：ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]

：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製

(E-3)：スミライザー GS：アクリル酸 2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル) エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニル

：住友化学製

(E-4)：スミライザー GM：アクリル酸 2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル) フェニル

：住友化学製

(E-5)：イルガフォス 168：トリス (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスファイト

：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製

[0126] (その他成分)：

n-オクチルメルカプタン (n-octylmercaptan、NOM)

：アルケマ (株) 社製

ラウロイルパーオキサイド (lauroyl peroxide、LPO)

：日本油脂 (株) 社製

第三リン酸カルシウム (calcium phosphate)

：日本化学工業 (株) 社製、懸濁剤として使用

炭酸カルシウム (calcium carbonate)

: 白石工業 (株) 社製、懸濁剤として使用

ラウリル硫酸ナトリウム (sodium lauryl sulfate)

: 和光純薬 (株) 社製、懸濁助剤として使用

2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

(2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-p-cresol)

: 城北化学 (株) 製 J F 7 7、紫外線吸収剤として使用

[0127] (熱安定剤の添加量の計算式)

メタクリル系単量体、(B) 成分の質量比: メタクリル系単量体 / (B) を用いて、 $0.053 \times [(\text{メタクリル酸エステル単量体単位含有量}) / (B)] - 0.4$ を算出し、表 2 ~ 表 5 に示した。

なお、表 2 ~ 4 の実施例 1 ~ 15、比較例 1 ~ 7 においては、メタクリル系単量体は、上述した (A) 成分であるものとし、表 5 の実施例 16 ~ 23、比較例 8、9 においては、メタクリル系単量体は、上述した (A) 成分と、後述する製造例 1 ~ 3 において用いたメタクリル系単量体 (A') 成分との合計であるものとする。

なお、上記式により、実用上十分に良好な熱安定性を得るために必要な熱安定剤の配合量を算出できるが、表中、「<0」表記となっている箇所は、「熱安定剤の必要量 = 0 質量部」とみなすことができるものとする。

[0128] [測定法]

(1. メタクリル系樹脂の分子量測定)

メタクリル系樹脂の重量平均分子量を下記の装置、及び条件で測定した。

測定装置: 東ソー株式会社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (HLC-83

20GPC) カラム: TSK guard column SuperH-H 1本、TSK gel SuperHM-M 2本、TSK gel SuperH2500 1本を順に直列接続して使用した。

本カラムでは、高分子量が早く溶出し、低分子量は溶出する時間が遅い。

検出器 : RI (示差屈折) 検出器

検出感度 : 3.0 mV / min

カラム温度 : 40 °C

サンプル : 0.02 g のメタクリル系樹脂のテトラヒドロフラン 20 mL 溶液

注入量 : 10 µL

展開溶媒 : テトラヒドロフラン、流速 ; 0.6 mL / min

内部標準として、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) を、0.1 g / L 添加。

検量線用標準サンプルとして、単分散の重量ピーク分子量が既知で分子量が異なる以下の 10 種のポリメタクリル酸メチル (Polymer Laboratories 製 ; PMMA Calibration Kit M-10) を用いた。

	重量ピーク分子量 (Mp)
標準試料 1	1,916,000
標準試料 2	625,500
標準試料 3	298,900
標準試料 4	138,600
標準試料 5	60,150
標準試料 6	27,600
標準試料 7	10,290
標準試料 8	5,000
標準試料 9	2,810
標準資料 10	850

上記の条件で、メタクリル系樹脂の溶出時間に対する、RI 検出強度を測定した。

GPC 溶出曲線におけるエリア面積と、7 次近似式の検量線を基にメタクリル系樹脂の重量平均分子量 (M_w) を求めた。

[0129] (I I. 残存モノマー量の測定)

メタクリル系樹脂に含まれる残存モノマー量は、下記の条件・装置で測定を行った。

サンプル：下記＜1. 耐熱性；V I C A T軟化温度の測定＞で製造した4 mm厚試験片を切削し、残存モノマー量測定用サンプルとした。

測定装置：株式会社島津製作所製 GC-1700

使用カラム：TC-1 $\phi 0.32\text{ mm} \times 30\text{ m} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$

キャリアガス：窒素 (1.3 mL/min)

スプリット比：(1 : 5)

線速度： 23 cm/sec

カラム圧 42 kPa

全流量 11 mL/min

注入量 $0.8\text{ }\mu\text{L}$

設定温度 I N J / D E T = $230^\circ\text{C} / 300^\circ\text{C}$

昇温プログラム 45°C (5分間保持した。) $\rightarrow 10^\circ\text{C/min}$ で 90°C まで昇温した。 $\rightarrow 30^\circ\text{C/min}$ で 190°C まで昇温した。 $\rightarrow 10^\circ\text{C/min}$ で 220°C まで昇温した。 $\rightarrow 50^\circ\text{C/min}$ で 300°C まで昇温した。

なお、残存モノマー量は、測定対象とするモノマー種であらかじめ検量線を作成しておき、当該検量線を使用して算出した。

下記表中、残存モノマー量は、重合に供したモノマー種の残存量の合計を表し、残M I系モノマー量は、(B)成分として使用したマレイミド系モノマーの残存量の合計を表す。

[0130] (I I I. 物性測定)

＜1. 耐熱性；V I C A T軟化温度の測定＞

I S O 306 B50に準拠し、4 mm厚試験片を用いて測定を行い、V I C A T軟化温度 ($^\circ\text{C}$) を求め、耐熱性評価の指標とした。

[0131] <2. 透明性；全光線透過率の測定>

I S O 13468-1規格に準拠して、3 mm厚試験片を用いて、全光線

透過率の測定を行い、透明性の指標とした。

[0132] <3-1. 耐湿熱性試験>

東芝機械株式会社製 IS-100EN 射出成型機を用いて、成型温度 270℃、金型温度 60℃にて、厚さ 3mm×幅 100mm×長さ 100mm 試験片を製造し、温度 90℃、湿度 95% に設定された恒温恒湿槽に 500 時間放置した後の試験片形状を観察し、以下の基準で評価した。

歪み等の変形が見られたもの：「×」

わずかに変形が見られたもの：「△」

ほとんど変形が見られなかったもの：「○」

[0133] <3-2. 耐湿熱性試験（ヘイズ値の変化率（色調変化）>

東芝機械株式会社製 IS-75S 射出成型機を用いて、成型温度 270℃、金型温度 60℃にて、厚さ約 3mm×幅約 40mm×長さ約 60mm 試験片を製造し、温度 80℃、湿度 95% Rh に設定された恒温恒湿槽に 1000 時間放置した前後でのヘイズ値を JIS-K7136 に準じて測定し、ヘイズ値の変化率を求めることで、色調変化の測定を行った。

[0134] <4. 成型加工性 1：成型時の流動性>

東芝機械株式会社製 IS-100EN 射出成型機を用いて、成型温度 250℃、金型温度 60℃、射出圧力 56MPa、射出時間 20 秒、冷却時間 40 秒にて、厚さ約 3.2mm×幅約 12.7mm×長さ約 127mm 試験片を射出成型により製造し、以下の基準により評価した。

試験片が得られたもの：「○」

流動性が悪すぎて、ショートショットしたもの：「×」

[0135] <5. 成型加工性 2：シルバーの有無及び離型時の割れの有無>

85℃に設定したスチームオーブンで 8 時間乾燥させた試料を用いて、東芝機械株式会社製 IS-100EN 射出成型機を使用して、成型温度 290℃、金型温度 60℃にて、厚さ 3mm×幅 100mm×長さ 100mm 試験片を 50 ショット連続で製造し、以下の基準により評価した。

（シルバーの有無）

10サンプル以上の試験片でシルバーが観測されたもの：「×」

2～9サンプルの試験片でシルバーが観測されたもの：「○」

シルバーが観測されたものが1サンプル以下のもの：「◎」

(離型時の割れの有無)

離型時に成型片に割れが生じたもの：「×」

割れが生じなかったもの：「○」

[0136] <6. 視認性>

85℃に設定したスチームオーブンで8時間乾燥させた試料を用いて、東芝機械株式会社製IS-100EN射出成型機を使用して、成型温度270℃、金型温度60℃にて、厚さ3mm×幅100mm×長さ100mm試験片を作製し、背後に光源を置いた状態で、当該試験片を偏光フィルム（登録商標 TECH SPEC）を通して観察し、以下の基準により評価を行った。

干渉模様が多く見られたもの：「×」

あまり見られなかったもの：「○」

[0137] <7. 熱安定性評価>

(1%重量減少温度)

下記装置、条件で測定を行い、重量が1%減少する時の温度を算出し、熱分解開始温度とした。

測定装置：差動型示差熱天秤Thermo plus EVO II T
G8120（株式会社リガク製）

サンプル作製：上記<4. 成型加工性1：成型時の流動性>の試験片の製造方法と同様の方法で、厚さ約3mm×幅約40mm×長さ約60mm試験片を製造し、当該試験片を切削することで、下記約10mgの測定サンプルを得た。

サンプル量：約10mg

測定雰囲気：窒素（100mL/min）

測定条件：100℃/5min保持した。→10℃/minで400℃まで昇温し、1%重量が減じる点を観測し、前記熱分解開始温度（1%重量減

少温度)を得た。

[0138] (290℃/30分間保持時の分解量、270℃/30分保持時の分解量)

また、下記設定条件(1)、設定条件(2)の各条件で測定を行い、約270℃で30分間保持した際の重量減少割合、及び約290℃で30分間保持した際の重量減少割合を算出した。

測定装置：差動型示差熱天秤Thermo plus EVO II T
G8120(株式会社リガク製)

サンプル量：約10mg

測定雰囲気：窒素(100mL/min)

(設定条件(1))：50℃/2min保持した。→50℃/minで200℃まで昇温した。→20℃/minで250℃まで昇温した。→10℃/minで設定温度284℃まで昇温し、60分間保持し、保持開始から30分間経過後の重量減少割合を算出した。なお、設定温度284℃で測定温度は約290℃となった。

(設定条件(2))：50℃/2min保持した。→20℃/minで200℃まで昇温した。→20℃/minで250℃まで昇温した。→10℃/minで設定温度265℃まで昇温し、60分間保持し、保持開始から30分間経過後の重量減少割合を算出した。なお、設定温度265℃で測定温度は約270℃となった。

[0139] <8. 鉛筆硬度の測定>

東芝機械株式会社製IS-75S射出成型機を用いて、成型温度270℃、金型温度60℃にて、厚さ約3mm×幅約40mm×長さ約60mm試験片を製造し、90℃のオーブンで10時間乾燥後、JIS-K-5600-5-4の条件に準拠して測定を行った。

[0140] <9. ティッシュ傷付性>

85℃に設定したスチームオーブンで8時間乾燥させた試料を用いて、東芝機械株式会社製IS-100EN射出成型機を使用して、成型温度270

℃、金型温度 60℃にて、厚さ 3 mm×幅 20 mm×長さ 220 mm試験片を作製した。

得られた試験片を往復摺動試験機 RT-200（株式会社大栄科学精器製作所製）にて、室温約 23℃、室内湿度約 50% R h で、23℃／50% R h 下で 168 h 以上置いた王子ネピア株式会社製ティッシュペーパー nepia（登録商標、（フレッシュパルプ 100% 寸法：たて 197 mm×よこ 217 mm 150 組入り））の 1 組を 12 等分に折って接地面積 2 cm×2 cm の治具に取り付け、治具を含めた質量が 200 g、摺動速度 33 mm／秒、摺動回数 20 往復した時の傷の状態を目視により観察した。

長さ 3 cm 以上の傷が見られなかったものを「○」、長さ 3 cm 以上の傷つきが見られたものを「×」として評価を行った。

[0141] <10. 総合評価>

上記評価において、車両部材用カバー用途に適していると判断されるものを「○」、いずれかで不良が見られ、車両部材用カバー用途に適していないと判断されるものを「×」とした。

[0142] 以下、メタクリル系樹脂（I）の製造方法を示す。

原料及び配合量については、下記表 1 に示す。

また、単量体の仕込み組成、熱安定剤の種類と配合量を下記表 2～表 4 に示す。

[0143] [実施例 1]

4 枚傾斜パドル翼を取り付けた攪拌機を有する容器に、水 2 kg、第三リン酸カルシウム 65 g、炭酸カルシウム 39 g、ラウリル硫酸ナトリウム 0.39 g を投入し、混合液（a）を得た。

次に、3 枚後退翼を取り付けた攪拌機を有する 60 L の反応器に水 26 kg を投入して 40℃に昇温し、混合液（a）、及び下記表 1 に示す配合量、表 2 に示す配合割合で、メタクリル系樹脂の原料を投入した。

次いで、約 1℃／min の速度で 75℃まで昇温し、約 75℃を保って懸濁重合を行い、原料混合物を投入してから約 150 分後に発熱ピークが観測

された。

その後、約96℃に約1℃/minの速度で昇温した後、120分間熟成し、重合反応を実質終了した。

次に、50℃まで冷却して懸濁剤を溶解させるために20質量%硫酸を投入した。

次に、重合反応溶液を、1.68mmメッシュの篩にかけて凝集物を除去した上で、水分を濾別し、得られたスラリーを脱水してビーズ状ポリマーを得、得られたビーズ状ポリマーを、水洗浄した後、上記と同様に脱水し、更にイオン交換水で洗浄、脱水を繰り返して洗浄し、ポリマー粒子を得た。

得られた前記ポリマー粒子と、前記熱安定剤(E-1)を下記表2に示す量で配合し、さらに紫外線吸収剤JF77(城北化学株式会社製)を、樹脂分に対して300ppmブレンドし、240℃に設定したφ30mmの二軸押出機にて熔融混練し、ストランドを冷却裁断して樹脂ペレットを得た。その際の押出作業性は良好であることを確認した。

得られたペレットを用いて、射出成形体を得、上記物性の評価を行った。評価結果を下記表2に示す。

[0144] [実施例2～12、14、15、比較例1～6]

下記表1に示す原料を用いて、上述した実施例1と同様の方法で重合を行い、ポリマー粒子を得た。

得られた前記ポリマー粒子と、前記(E)成分を下記表2～表4に示す種類、量で配合し、240℃に設定したφ30mmの二軸押出機にて熔融混練し、ストランドを冷却裁断して樹脂ペレットを得た。その際の押出作業性は良好であることを確認した。

また、実施例2～14、15、比較例1～6のメタクリル系樹脂の成形体の物性測定結果を下記表2～表4に示す。

[0145] [実施例13]

4枚傾斜パドル翼を取り付けた攪拌機を有する容器に、水2kg、第三リン酸カルシウム65g、炭酸カルシウム39g、ラウリル硫酸ナトリウム0

． 39 g を投入し、混合液（a）を得た。

次に、3枚後退翼を取り付けた攪拌機を有する60 Lの反応器に水26 kg を投入して75℃に昇温し、混合液（a）、及び下記表1に示す配合量、表3に示す配合割合で、メタクリル系樹脂の原料を投入した。

次いで約75℃を保って懸濁重合を行い、原料混合物を投入してから約130分後に発熱ピークが観測された。

その後、約92℃に約1℃／minの速度で昇温した後、120分間熟成し、重合反応を実質終了した。

次に、50℃まで冷却して懸濁剤を溶解させるために20質量％硫酸を投入した。

次に、重合反応溶液を、1.68 mmメッシュの篩にかけて凝集物を除去した上で、水分を濾別し、得られたスラリーを脱水してビーズ状ポリマーを得、得られたビーズ状ポリマーを水洗浄した後、上記と同様に脱水し、更にイオン交換水で洗浄、脱水を繰り返して洗浄し、ポリマー粒子を得た。

得られた前記ポリマー粒子と、前記熱安定剤（E-1）、（E-3）を下記表3に示す量で配合し、さらにブレンドし、240℃に設定したφ30 mmの二軸押出機にて熔融混練し、ストランドを冷却裁断して樹脂ペレットを得た。その際の押出作業性は良好であることを確認した。

得られたペレットを用いて、射出成形体を得、上記物性の評価を行った。評価結果を下記表3に示す。

[0146] 〔比較例7〕

攪拌装置の付いた容器を用いて、メチルメタクリレート78質量部、スチレン14質量部、無水マレイン酸8質量部、及び、ラウロイルパーオキサイド0.03質量部と、n-オクチルメルカプタン0.23質量部を混合溶解し、モノマー配合液を作製した。

一方、大きさが250×300 mm、厚さが6 mmの2枚のガラス板を用いてこれらの外周近辺を柔軟性のある塩化ビニル製ガセットで貼りまわし、2枚のガラス板の距離が3.5 mmになるようにしたセルを組み立てて準

備した。

上述したモノマー配合液を 50 torr の減圧下で攪拌しながら、2 分間の脱揮操作を行った。その後、減圧を解いて常圧に戻し、直ちに前記ガラスセルに注入して満たした。

次に、60～65℃に温調した温水槽中に22時間保ち、その後110℃に温調した熱風循環オープン中で3時間保った後、室内で静置放冷し、ガラス板を除去し、シート状樹脂を得た。

上記のようにして得られたシート状樹脂を、10mmメッシュの網を取り付けたセイシン企業（株）製粗粉碎機オリエントミルVM-42D型機で粉碎し、その後、粉碎物を500μmの篩にかけて、微粉を取り除いて粉碎組成物を得た。

粉碎組成物の回収率は93.2%であった。

得られた粉碎組成物と、前記（E-1）0.2質量部と、前記（E-5）0.4質量部をブレンドし、240℃に設定したφ30mmの二軸押出機にて溶融混練し、ストランドを冷却裁断して樹脂ペレットを得た。

その際の押出作業性は良好であることを確認した。

得られたペレットを用いて、射出成形体を製造し、上記物性評価を行った。評価結果を下記表4に示す。

[0147]

[表1]

メタクリル系樹脂の原料/g										
	(A)			(B)			(C)			
	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(B-1)	(B-2)	(C-1)	(C-2-1)	(C-2-2)	(C-3)	開始剤
実施例1	17600			4280		1900				42
実施例2	14500			5750		2760				34
実施例3	18600			3250		1390				41
実施例4	18300			2290	2290	0				41
実施例5	18900			2260		1360				45
実施例6	19000			2790		1390				41
実施例7	18600			3000		1160	460			40
実施例8	18600			3000		1160		460		40
実施例9	18900			2260		1130			230	45
実施例10	19300	690		2280		460				46
実施例11	18400		650	2200		440				44
実施例12	19300			1500		870				46
実施例13	18600			3250		1390				41
実施例14	21200			900		450				45
実施例15	18500			2200		1330				42
比較例1	22400					0	700			46
比較例2	23200					0				46
比較例3	22100			450		0				41
比較例4	18800			2260		1360				52
比較例5	17400			2090		1250				27
比較例6	10700			6600		3300				31
										NOM
										48
										44
										49
										34
										52
										49
										47
										47
										41
										53
										44
										44
										43
										49
										40
										44
										56
										46
										47
										118
										14
										50

[表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
樹脂	(A-1)メタクリル酸メチル ／質量部	74	63	80	84	82	80	80
	(A-2)メタクリル酸シクロヘキシル ／質量部							
	(A-3)メタクリル酸フェニル ／質量部							
	(B-1)N-フェニルマレイミド ／質量部	18	25	14	10	12	13	13
	(B-2)N-シクロヘキシルマレイミド ／質量部				10			
	(C-1)スチレン ／質量部	8	12	6	6	6	5	5
	(C-2-1)アクリル酸メチル ／質量部						2	
	(C-2-2)アクリル酸エチル ／質量部							2
	(C-3)アクリロニトリル ／質量部							
	(D-1)無水マレイン酸 ／質量部							
熱安定剤	合計	100	100	100	100	100	100	100
	(E-1)イルガノックス1076 ／質量部	0.15	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	
	(E-2)イルガノックス1010 ／質量部							
	(E-3)スミライザーGS ／質量部				0.05			0.6
	(E-4)スミライザーGM ／質量部		0.1					
	(E-5)イルガノックス168 ／質量部						0.2	
必要熱安定剤量	$0.053 \times [(A)/(B)] - 0.4$	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0
残存モノマー量	全残存モノマー量	0.38	0.39	0.37	0.55	0.36	0.51	0.46
	MI系残存モノマー量	0.09	0.11	0.09	0.41	0.06	0.15	0.16
特性	重量平均分子量	13万	13万	12万	17万	12万	13万	13万
	VICAT軟化温度/℃	129	136	122	132	124	123	120
	熱安定性評価 1%重量減少温度	335	336	336	333	338	333	332
	熱安定性評価 270℃/0.5h 保持時の分解量/%	0.4	0.5	0.4	0.8	0.3	0.6	0.6
	熱安定性評価 290℃/0.5h 保持時の分解量/%	1.4	1.3	1.6	1.9	1.5	1.9	1.8
	全光線透過率/%	90	90	90	91	90	90	90
	耐湿熱性 90℃/95%/500h	○	○	○	○	○	○	○
	成型加工性1(成型時の流動性)	○	○	○	○	○	○	○
	成型加工性 (シルバーの有無) 290℃/60℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	ヘイズの変化率(ΔHz)/80℃/95%RH/1000h	0.12	0.23	0.09	0.21	0.15	0.24	0.14
	成型加工性(離型時の割れの有無)	○	○	○	○	○	○	○
	鉛筆硬度	2H	2H	2H	3H	2H	2H	2H
	耐傷付性(ティッシュ傷付性)	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
	視認性	○	○	○	○	○	○	○
	総合評価	○	○	○	○	○	○	○

[0149]

[表3]

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
		84	85	85	89	80	94	84
樹脂	(A-1)メタクリル酸メチル	質量部						
	(A-2)メタクリル酸シクロヘキシル	質量部	3					
	(A-3)メタクリル酸フェニル	質量部		3				
	(B-1)N-フェニルマレイミド	質量部	10	10	7	14	4	10
	(B-2)N-シクロヘキシルマレイミド	質量部						
	(C-1)スチレン	質量部	5	2	4	6	2	6
	(C-2-1)アクリル酸メチル	質量部						
	(C-2-2)アクリル酸エチル	質量部						
	(C-3)アクリロニトリル	質量部	1					
	(D-1)無水マレイン酸	質量部						
熱安定剤	合計	質量部	100	100	100	100	100	100
	(E-1)イルガノックス1076	質量部				0.2	0.7	
	(E-2)イルガノックス1010	質量部	0.3		0.1			
	(E-3)スミライザーGS	質量部				0.1		
	(E-4)スミライザーGM	質量部						
	(E-5)イルガフォス168	質量部			0.25			
	0.053×[(A)/(B)]-0.4		0.05	0.07	0.27	<0	0.85	0.05
必要熱安定剤量	全残存モノマー量	質量部	0.38	0.49	0.65	0.62	0.21	0.48
	MI系残存モノマー量	質量部	0.09	0.19	0.24	0.52	0.09	0.11
特性	重量平均分子量		14万	11万	13万	12万	10万	13万
	VICAT軟化温度/°C		120	119	121	122	113	122
	熱安定性評価 1%重量減少温度		329	332	332	332	319	329
	熱安定性評価 270°C/0.5h 保持時の分解量/%		0.8	0.6	0.6	0.6	1.2	0.7
	熱安定性評価 290°C/0.5h 保持時の分解量/%		1.9	2.6	2.2	1.9	2.9	2.3
	全光線透過率/%		90	91	90	90	90	90
	耐湿熱性 90°C/95%/500h		○	○	○	○	○	○
	成型加工性(成型時の流動性)		○	○	○	○	○	○
	成型加工性(シルバーの有無) 290°C/60°C		○	○	◎	◎	◎	◎
	ヘイズの変化率(ΔHz)/80°C/95%RH/1000h		-	0.61	0.48	0.53	0.61	0.51
	成型加工性(離型時の割れの有無)		○	○	○	○	○	○
	鉛筆硬度		2H	2H	2H	2H	2H	2H
	耐傷付性(ディップシユ傷付性)		◎	◎	◎	×	○	◎
	視認性		○	○	○	○	○	○
総合評価			○	○	○	○	○	○

[0150]

[表4]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
樹脂	(A-1)メタクリル酸メチル	質量部	97	100	98	84	52
	(A-2)メタクリル酸シクロヘキシル	質量部					78
	(A-3)メタクリル酸フェニル	質量部					
	(B-1)N-フェニルマレイミド	質量部			2	10	32
	(B-2)N-シクロヘキシルマレイミド	質量部					
	(C-1)スチレン	質量部			6	6	16
	(C-2-1)アクリル酸メチル	質量部	3				14
	(C-2-2)アクリル酸エチル	質量部					
	(C-3)アクリロニトリル	質量部					
	(D-1)無水マレイン酸	質量部					8
熱安定剤	合計	質量部	100	100	100	100	100
	(E-1)イルガノックス1076	質量部			0.7	0.2	0.2
	(E-2)イルガノックス1010	質量部					
	(E-3)スミライザ-GS	質量部					
	(E-4)スミライザ-GM	質量部					
	(E-5)イルガフオス168	質量部	0.2	1.2			0.4
	0.053×[(A)/(B)]-0.4				2.20	0.05	<0
	全残存モノマー量	質量部	0.34	0.56	0.45	0.36	0.37
	MI系残存モノマー量	質量部	0	0	0.01	0.05	0.08
	重量平均分子量		10万	13万	13万	6万	35万
特性	VICAT軟化温度/℃		109	109	111	121	121
	熱安定性評価 1%重量減少温度		298	290	310	316	331
	熱安定性評価 270℃/0.5h 保持時の分解量/%		2.6	3.1	1.5	1.6	0.9
	熱安定性評価 290℃/0.5h 保持時の分解量/%		5.8	6.8	3.8	3.4	1.5
	全光線透過率/%		92	92	91	90	90
	耐湿熱性 90℃/95%/500h		×	×	×	△	○
	成型加工性(成型時の流動性)		○	○	○	○	○
	成型加工性(シルバークラックの有無) 290℃/60℃		○	×	×	×	×
	へイズの変化率(1Hz)/80℃/95%RH/1000h		0.22	-	0.24	0.52	0.28
	成型加工性(離型時の割れの有無)		○	○	○	×	○
総合評価	鉛筆硬度		2H	2H	2H	2H	2H
	耐傷付性(ティッシュ傷付性)		◎	◎	◎	◎	◎
	視認性		○	○	○	○	○
	総合評価		×	×	×	×	×

[0151] 実施例1～15においては、十分な耐熱性を有し、車両部材用カバー、特に計器カバー、テールランプカバーとして求められる透明性、耐湿熱性も良好であり、かつ成型加工性にも優れていた。

[0152] [アロイ樹脂]

上述した実施例1、4、6、7において製造したメタクリル系樹脂(1)と、後述する(製造例1)～(製造例3)により製造したメタクリル系樹脂

(I I) とを組み合わせせてアロイ樹脂を製造し、上記実施例 1 と同様に物性の評価を行った。

(アロイ用樹脂の製造)

<製造例 1>

4 枚傾斜パドル翼を取り付けた攪拌機を有する容器に、水 2 k g、第三リン酸カルシウム 6 5 g、炭酸カルシウム 3 9 g、ラウリル硫酸ナトリウム 0 . 3 9 g を投入し、混合液 (A) を得た。

次いで、6 0 L の反応器に水 2 6 k g を投入して 8 0 °C に昇温し、混合液 (A) を投入し、更にメタクリル酸メチル (A') 5 7 0 0 g、ラウロイルパーオキサイド 3 0 g、2-エチルヘキシルチオグリコレート 1 2 2 g を混合した重合体原料 (I) を投入した。

その後、約 8 0 °C を保って懸濁重合を行った。重合体原料 (I) を投入してから 1 0 0 分後に発熱ピークが観測された。

その後、9 2 °C に 1 °C / m i n 速度で昇温した後、3 0 分間約 9 2 °C の温度を保持した。

その後、1 °C / m i n の速度で 8 0 °C まで降温した後、メタクリル酸メチル (A') 1 7 3 0 0 g、アクリル酸メチル 4 4 0 g、ラウロイルパーオキサイド 2 4 g、n-オクチルメルカプタン 2 9 g を混合した重合体原料 (I I) を、反応器に投入し、引き続き約 8 0 °C を保って懸濁重合を行った。重合体原料 (I I) を投入してから 1 2 0 分後に発熱ピークが観測された。

その後、9 2 °C に 1 °C / m i n の速度で昇温した後、6 0 分間熟成し、重合反応を実質終了した。

次に、5 0 °C まで冷却して懸濁剤を溶解させるために 2 0 質量%硫酸を投入した。

次に、重合反応溶液を、1 . 6 8 m m メッシュの篩にかけて凝集物を除去した上で、水分を濾別し、得られたスラリーを脱水してビーズ状ポリマーを得、得られたビーズ状ポリマーを、p H 8 ~ 9 . 5 程度に調整した水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後、上記と同様に脱水し、更にイオン交換水で洗

浄、脱水を繰り返して洗浄し、ポリマー粒子を得た。

当該ポリマーは、GPCを用いて測定した重量平均分子量は10万であり、ビカット軟化温度が109℃であった。

[0153] (製造例2)

4枚傾斜パドル翼を取り付けた攪拌機を有する容器に、水2kg、第三リン酸カルシウム65g、炭酸カルシウム39g、ラウリル硫酸ナトリウム0.39gを投入し、混合液(A)を得た。

次いで、60Lの反応器に水26kgを投入して80℃に昇温し、混合液(A)を添加し、さらに、メタクリル酸メチル(A')21900gとアクリル酸メチル560g、ラウロイルパーオキサイド45g及びn-オクチルメルカプタン54gを予め混合した重合体原料を投入した。

その後、約80℃を保って懸濁重合を行った。前記重合体原料を投入してから120分後に発熱ピークが観測された。

その後、92℃に1℃/min速度で昇温した後、60分間約92℃の温度を保持し、重合反応を実質終了した。

次に、50℃まで冷却して懸濁剤を溶解させるために20質量%硫酸を投入した。

次に、重合反応溶液を、1.68mmメッシュの篩にかけて凝集物を除去した上で、水分を濾別し、得られたスラリーを脱水してビーズ状ポリマーを得、得られたビーズ状ポリマーを、pH8~9.5程度に調整した水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後、上記と同様に脱水し、更にイオン交換水で洗浄、脱水を繰り返して洗浄し、ポリマー粒子を得た。

当該ポリマーは、GPCで測定した重量平均分子量が10万、ビカット軟化温度が109℃であった。

[0154] (製造例3)

攪拌装置の付いた容器を用いて、メタクリル酸メチル(A')78質量部、スチレン14質量部、無水マレイン酸8質量部及び、ラウロイルパーオキサイド0.03質量部とn-オクチルメルカプタン0.23質量部を混合溶

解し、モノマー混合液を作製した。

一方、大きさが250×300mm、厚さが6mmの2枚のガラス板を用いてこれらの外周近辺を柔軟性のある塩化ビニル製ガスケットで貼りまわし、2枚のガラス板の距離が3.5mmになるようにしたセルを組み立てて準備した。

上述したモノマー配合液を50torrの減圧下で攪拌しながら、2分間の脱揮操作を行った。その後、減圧を解いて常圧に復し、直ちに前記ガラスセルに注入して満たした。

次に、60～65℃に温調した温水槽中に22時間保ち、その後110℃に温調した熱風循環オープン中で3時間保った後、室内で静置放冷し、ガラス板を除去し、シート状樹脂を得た。

上記のようにして得られたシート状樹脂を、10mmメッシュの網を取り付けたセイシン企業（株）製粗粉碎機オリエントミルVM-42D型機で粉碎し、その後、粉碎物を500μmの篩にかけて、微粉を取り除いて粉碎物を得た。

当該粉碎組成物中のメタクリル酸メチル（A'）の量は、得られた樹脂をアセトンに溶解し、メタノールから再沈殿を行って残存モノマーを取り除いたのちに乾燥して得た物のNMR測定データにより、算出することができる。

[0155] [実施例16～23]、[比較例8、9]

製造例1、製造例2及び実施例1、4、6、7で得たポリマー粒子、及び製造例3で得た粉碎物を用い、さらには所定の材料を、下記表5に示す配合割合でブレンドし、240℃に設定したφ30mmの二軸押出機にて溶融混練し、ストランドを冷却裁断して樹脂ペレットを得た。

得られたペレットを用いて、射出成形体を製造し、上記物性評価を行った。評価結果を下記表5に示す。

[0156]

[表5]

[illegible]

[0157] 表 5 中に示す記号の意味を下記に示す。

N P M I : N-フェニルマレイミド

N C y M I : N-シクロヘキシルマレイミド

S t : スチレン

[0158] 実施例 16～23 においては、十分な耐熱性を有し、車両部材用カバー、特に計器カバーとして求められる透明性、耐湿熱性も良好であり、かつ成型加工性にも優れていた。

産業上の利用可能性

[0159] 本発明の車両部材用カバーは、自動車や二輪車用のメーターカバー等の車両用計器カバー、車両用ヘッドアップディスプレイ用途等の自動車内装部材や、テールランプカバー、リアコンビランプカバー、ヘッドランプレンズ、バイザー、ピラー等の自動車外装部材用途で、産業上の利用可能性がある。

請求の範囲

- [請求項1] メタクリル酸エステル単量体単位（A）：50～97質量％と、
 マレイミド系構造単位、グルタル酸無水物構造単位、グルタリミド系構造単位、及びラクトン環構造単位からなる群より選ばれる少なくとも一種の、主鎖に環構造を有する構造単位（B）：3～30質量％と、

 メタクリル酸エステル単量体に共重合可能なその他のビニル系単量体単位（C）0～20質量％と、

 を、含有し、

 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した重量平均分子量が、6.5万～30万であるメタクリル系樹脂（I）を含む車両部材用カバー。
- [請求項2] 前記メタクリル系樹脂（I）10～99質量％と、

 メタクリル酸エステル単量体単位（A'）を少なくとも80～99.5質量％含み、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した重量平均分子量が2万～30万であるメタクリル系樹脂（II）を90～1質量％と、

 を、さらに含む、請求項1に記載の車両部材用カバー。
- [請求項3] 前記メタクリル系樹脂（I）と、前記メタクリル系樹脂（II）とを混合したメタクリル系樹脂の重量平均分子量が6.5万～30万である、請求項2に記載の車両部材用カバー。
- [請求項4] 前記主鎖に環構造を有する構造単位（B）が、

 グルタリミド系構造単位、ラクトン環構造単位、及びマレイミド系構造単位からなる群より選ばれる少なくとも一種の構造単位を含む、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の車両部材用カバー。
- [請求項5] 前記主鎖に環構造を有する構造単位（B）が、

 マレイミド系構造単位を含む、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の車両部材用カバー。

- [請求項6] 前記主鎖に環構造を有する構造単位（B）が、
N－シクロヘキシルマレイミド系構造単位、及び／又はN－アリアル基置換マレイミド系構造単位を含む、請求項1乃至5のいずれか一項に記載の車両部材用カバー。
- [請求項7] 前記主鎖に環構造を有する構造単位（B）が、
N－アリアル基置換マレイミド系構造単位を含む、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の車両部材用カバー。
- [請求項8] 前記メタクリル系樹脂100質量部に対し、熱安定剤を0質量部～5質量部を、さらに含む、請求項1乃至7のいずれか一項に記載の車両部材用カバー。
- [請求項9] 前記メタクリル系樹脂100質量部に対し、熱安定剤の含有割合Y（質量部）が、下記式（i）を満足する、請求項8に記載の車両部材用カバー。
$$(Y) \geq 0.053 \times [\text{メタクリル酸エステル単量体単位含有量} / (B) \text{ 含有量}] - 0.4 \dots (i)$$
- [請求項10] 前記熱安定剤が、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤からなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項8又は9に記載の車両部材用カバー。
- [請求項11] 前記メタクリル酸エステル単量体に共重合可能なその他のビニル系単量体単位（C）が、アクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体、及びシアン化ビニル系単量体からなる群より選ばれる少なくとも一種により形成されている、請求項1乃至10のいずれか一項に記載の車両部材用カバー。
- [請求項12] 前記メタクリル酸エステル単量体に共重合可能なその他のビニル系単量体単位（C）が、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、スチレン、及びアクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種により形成されている、請求項1乃至11のいずれか一項に記載の車両部材用カバー。

- [請求項13] ビカット軟化温度が110℃以上である、請求項1乃至12のいずれか一項に記載の車両部材用カバー。
- [請求項14] 厚みが0.1～5mmである、請求項1乃至13のいずれか一項に記載の車両部材用カバー。
- [請求項15] 車両部材用カバーが、
 車両用時計カバー、インジケーターカバー、コンビネーションメーターカバー、メーターカバー、車両用ヘッドアップディスプレイからなる群より選ばれる、いずれかの車両用計器カバー、
 又は、
 テールランプカバー、リアコンビランプカバー、ハイマウントストップランプカバーからなる群より選ばれるいずれかの車両用尾灯カバー
 である、請求項1乃至14のいずれか一項に記載の車両部材用カバー。
 。
- [請求項16] 車両部材用カバーが、
 車両用時計カバー、インジケーターカバー、コンビネーションメーターカバー、メーターカバー、車両用ヘッドアップディスプレイからなる群より選ばれるいずれかの車両用計器カバーである、請求項1乃至14のいずれか一項に記載の車両部材用カバー。
- [請求項17] 車両部材用カバーが、
 テールランプカバー、リアコンビランプカバー、ハイマウントストップランプカバーからなる群より選ばれる、いずれかの車両用尾灯カバーである、請求項1乃至14のいずれか一項に記載の車両部材用カバー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B60K37/00(2006.01)i, C08F220/12(2006.01)i, F21S8/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B60K37/00, C08F220/12, F21S8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-233919 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 28 August 2001 (28.08.2001), claims; paragraphs [0011] to [0015], [0029] to [0031], [0035] to [0037], [0041] to [0042], [0047] to [0049], [0052] to [0053] & US 6417306 B1 & EP 1108731 A2 & KR 10-2001-0067379 A	1-14 15-17
Y	JP 2004-139839 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 13 May 2004 (13.05.2004), claims; paragraphs [0002], [0029], [0049] & WO 2004/036112 A1 & AU 2003273023 A	15-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 December, 2012 (21.12.12)Date of mailing of the international search report
08 January, 2013 (08.01.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077073

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-324016 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 16 December 1997 (16.12.1997), claims; paragraphs [0061] to [0069], [0075] to [0087] (Family: none)	1-17
A	JP 2004-071535 A (Toray Industries, Inc.), 04 March 2004 (04.03.2004), claims; paragraphs [0019], [0042], [0057] to [0062], [0067], [0070] & US 2005/0119418 A1 & EP 1496067 A1 & WO 2003/080683 A1 & CN 1643000 A	1-17
A	JP 62-112612 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 23 May 1987 (23.05.1987), claims; page 3, lower right column, lines 15 to 20; page 4, upper left column, line 20 to upper right column, line 4; page 4, upper right column, line 19 to lower right column, line 1; tables (Family: none)	1-17
A	JP 2-029405 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 31 January 1990 (31.01.1990), claims; page 5, lower right column, line 16 to page 6, upper left column, line 3; page 7, upper left column, line 19 to lower left column, line 16; tables 1, 2 (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
 Int.Cl. B60K37/00(2006.01)i, C08F220/12(2006.01)i, F21S8/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））
 Int.Cl. B60K37/00, C08F220/12, F21S8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2001-233919 A（株式会社日本触媒）2001.08.28, 【特許請求の 範囲】, 段落【0 0 1 1】－【0 0 1 5】, 【0 0 2 9】－【0 0 3 1】, 【0 0 3 5】－【0 0 3 7】, 【0 0 4 1】－【0 0 4 2】, 【0 0 4 7】－【0 0 4 9】, 【0 0 5 2】－【0 0 5 3】 & US 6417306 B1 & EP 1108731 A2 & KR 10-2001-0067379 A	1-14 15-17
Y	JP 2004-139839 A（三菱レイヨン株式会社）2004.05.13, 【特許請求 の範囲】, 段落【0 0 0 2】, 【0 0 2 9】, 【0 0 4 9】 & WO 2004/036112 A1 & AU 2003273023 A	15-17

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 2 1 . 1 2 . 2 0 1 2	国際調査報告の発送日 0 8 . 0 1 . 2 0 1 3
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 河野 隆一郎 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 9-324016 A (株式会社日本触媒) 1997. 12. 16, 【特許請求の範囲】, 段落【0061】－【0069】, 【0075】－【0087】 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2004-071535 A (東レ株式会社) 2004. 03. 04, 【特許請求の範囲】, 段落【0019】, 【0042】, 【0057】－【0062】, 【0067】, 【0070】 & US 2005/0119418 A1 & EP 1496067 A1 & WO 2003/080683 A1 & CN 1643000 A	1-17
A	JP 62-112612 A (旭化成工業株式会社) 1987. 05. 23, 特許請求の 範囲, 第3ページ右下欄15行目～20行目, 第4ページ左上欄 20行目～右上欄4行目, 第4ページ右上欄19行目～右下欄1行 目, 表 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2-029405 A (日立化成工業株式会社) 1990. 01. 31, 特許請求の 範囲, 第5ページ右下欄16行目～第6ページ左上欄3行目, 第7ページ左上欄19行目～左下欄16行目, 第1表, 第2表 (ファミリーなし)	1-17