

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-99865

(P2004-99865A)

(43) 公開日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 101/00	C08L 101/00	3D023
B60J 1/00	B60J 1/00	G 3D025
B60K 15/03	B60K 37/00	A 3D038
B60K 37/00	B60R 1/06	D 3D044
B60R 1/06	B60R 13/02	C 3D053

審査請求 未請求 請求項の数 47 O L (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-89952 (P2003-89952)
 (22) 出願日 平成15年3月28日 (2003.3.28)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-96071 (P2002-96071)
 (32) 優先日 平成14年3月29日 (2002.3.29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-207817 (P2002-207817)
 (32) 優先日 平成14年7月17日 (2002.7.17)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 800000080
 タマティーエルオー株式会社
 東京都八王子市旭町9番1号 八王子スク
 エアビル1 1階
 (71) 出願人 000003997
 日産自動車株式会社
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
 (74) 代理人 100072349
 弁理士 八田 幹雄
 (74) 代理人 100102912
 弁理士 野上 敦
 (74) 代理人 100110995
 弁理士 奈良 泰男
 (74) 代理人 100111464
 弁理士 齋藤 悦子

最終頁に続く

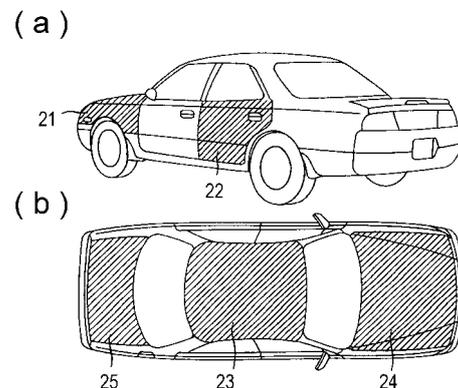
(54) 【発明の名称】 樹脂組成物およびこれを用いた成形体と部品、それらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 透明性や衝撃強度を低下させることなく、剛性や寸法安定性の向上を実現し得る様に、充填材である微細な金属酸化物の表面に、樹脂側の官能基と化学反応可能な官能基を付け、該充填材である金属酸化物を樹脂中に配合し、均一に分散させた樹脂組成物およびこれを用いた成形体と部品を提供する。

【解決手段】 充填材と共有結合を形成可能な官能基を有する重合体または共重合体中に、該充填材である微細な金属酸化物の表面を該重合体または共重合体と共有結合可能な官能基を有する様に表面改質した該金属酸化物が、均一に分散しており、該充填材と該重合体または共重合体とが共有結合していることを特徴とする樹脂組成物およびこれを用いた成形体と部品。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

充填材と共有結合を形成可能な官能基を有する重合体または共重合体中に、該充填材である微小な金属酸化物の表面を該重合体または共重合体と共有結合可能な官能基を有する様に表面改質した該金属酸化物が分散していることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】

上記重合体または共重合体が、アミノ基と共有結合を形成可能な官能基を有する少なくとも 1 種類の不飽和単量体と、メタクリル系単量体および/またはアクリル系単量体との共重合体であるアクリル系コポリマーであり、

上記充填材が、シリカ表面のシラノール基の一部を、アミノ基を有する改質剤で表面改質したシリカ化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂組成物。 10

【請求項 3】

上記不飽和単量体が有するアミノ基と共有結合を形成可能な官能基が、エポキシ基であることを特徴とする請求項 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

上記重合体または共重合体が、アミノ基および/またはアミド基を有する少なくとも 1 種類の不飽和単量体と、メタクリル系単量体および/またはアクリル系単量体との共重合体であるアクリル系コポリマーであり、

上記充填材が、シリカ表面のシラノール基の一部を、アミノ基および/またはアミド基と共有結合を形成可能な官能基を有する改質剤で表面改質したシリカ化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂組成物。 20

【請求項 5】

上記改質剤が有するアミノ基および/またはアミド基と共有結合を形成可能な官能基が、エポキシ基であることを特徴とする請求項 4 に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

上記メタクリル系単量体および/またはアクリル系単量体が、メチルメタクリレートを主成分とすることを特徴とする請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

上記不飽和単量体の質量分率がアクリル系コポリマーに対して 0.1 ~ 30 質量%であることを特徴とする請求項 2 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。 30

【請求項 8】

上記シリカ化合物の質量分率が、樹脂組成物 100 質量部に対して 1 ~ 80 質量部であることを特徴とする請求項 2 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

上記シリカ化合物は、粒子状、鎖状あるいは網目状であることを特徴とする請求項 2 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 10】

上記シリカ化合物は、最大長さが 380 nm 以下であることを特徴とする請求項 2 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 11】

上記シリカ化合物は、平均 1 次粒径が 5 ~ 50 nm であることを特徴とする請求項 2 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。 40

【請求項 12】

前記シリカ表面の表面改質が、該シリカ表面のシラノール基と反応性のある官能基を有する改質剤によってなされており、

該改質剤の官能基が、クロル基、メトキシ基またはエトキシ基のいずれかであることを特徴とする請求項 2 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を製造する方法であって、充填材と共有結合を形成可能な官能基を有する不飽和単量体 (A) 若しくは該不飽和単量 50

体 (A) とその他の不飽和単量体 (B) の混合物に、表面を該不飽和単量体 (A) と共有結合可能な官能基を有する改質剤で表面改質した微小な金属酸化物である該充填材若しくは該充填材を分散媒に分散したものを、重合開始前あるいは重合中に添加混合した後、該不飽和単量体 (A) 若しくは該不飽和単量体 (A) および (B) を重合する、または表面を不飽和単量体 (A) と共有結合可能な官能基を有する改質剤で表面改質した微小な金属酸化物である充填材若しくは該充填材を分散媒に分散したものに、該不飽和単量体 (A) を添加混合した後に、これにその他の不飽和単量体 (B) を混合し、該不飽和単量体 (A) および (B) を重合することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項 14】

請求項 2 または 3 または 6 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を製造する方法であって、

アミノ基と共有結合可能な官能基を有する不飽和単量体と、メタクリル系単量体および / またはアクリル系単量体とを混合した溶液を調製し、これにシリカ表面のシラノール基の一部をアミノ基を有する改質剤で表面改質した微小なシリカ化合物を、直接あるいは分散媒に分散して、重合開始前あるいは重合工程中に添加混合し、該不飽和単量体と該メタクリル系単量体および / またはアクリル系単量体とを重合することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項 15】

請求項 4 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を製造する方法であって、アミノ基および / またはアミド基を有する不飽和単量体と、メタクリル系単量体および / またはアクリル系単量体とを混合した溶液を調製し、これにシリカ表面のシラノール基の一部をアミノ基および / またはアミド基と共有結合を形成可能な官能基を有する改質剤で表面改質した微小なシリカ化合物を、直接あるいは分散媒に分散して、重合開始前あるいは重合工程中に添加混合し、該不飽和単量体と該メタクリル系単量体および / またはアクリル系単量体とを重合することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項 16】

請求項 2 または 3 または 6 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を製造する方法であって、シリカ表面のシラノール基の一部をアミノ基を有する改質剤で表面改質した微小なシリカ化合物に直接に、あるいは該表面改質した微小なシリカ化合物を分散媒に分散した溶液に、アミノ基と共有結合可能な官能基を有する不飽和単量体を加えた後、これにメタクリル系単量体および / またはアクリル系単量体を混合し、該不飽和単量体と該メタクリル系単量体および / またはアクリル系単量体とを重合することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項 17】

請求項 4 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を製造する方法であって、シリカ表面のシラノール基の一部をアミノ基および / またはアミド基と共有結合を形成可能な官能基を有する改質剤で表面改質した微小なシリカ化合物に直接に、あるいは該表面改質した微小なシリカ化合物を分散媒に分散した溶液に、アミノ基および / またはアミド基を有する不飽和単量体を加えた後、これにメタクリル系単量体および / またはアクリル系単量体を混合し、該不飽和単量体と該メタクリル系単量体および / またはアクリル系単量体とを重合することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 12 に記載の樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする車両用内外装部品成形体および車両用外板。

【請求項 19】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 1 2 に記載の樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ワイパーシステム。

【請求項 2 0】

請求項 1 ~ 1 2 に記載の樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ドアミラーステイ。

【請求項 2 1】

請求項 1 ~ 1 2 に記載の樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ピラー。

【請求項 2 2】

透明部と不透明部を有する樹脂成形体において、少なくとも透明部が請求項 1 ~ 1 2 に記載の樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂成形体。 10

【請求項 2 3】

透明部と不透明部が一体成形されたことを特徴とする請求項 2 2 に記載の樹脂成形体。

【請求項 2 4】

不透明部が樹脂中に分散した顔料により着色され形成されることを特徴とする請求項 2 2 または 2 3 に記載の樹脂成形体。

【請求項 2 5】

上記樹脂成形部品の不透明部が成形前あるいは成形後に塗装もしくは印刷され形成されることを特徴とする請求項 2 2 または 2 3 に記載の樹脂成形体。 20

【請求項 2 6】

上記樹脂成形部品の不透明部が着色シートを用いて形成されることを特徴とする請求項 2 2 または 2 3 に記載の樹脂成形体。

【請求項 2 7】

請求項 1 ~ 1 2 に記載の樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする熱線付き樹脂製ウインドウ。

【請求項 2 8】

請求項 1 ~ 1 2 に記載の樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ミラー。

【請求項 2 9】

請求項 1 ~ 1 2 に記載の樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ランプリフレクター。 30

【請求項 3 0】

請求項 1 ~ 1 2 に記載の樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製エンジンルーム内カバーおよびケース。

【請求項 3 1】

透明であることを特徴とする請求項 3 0 に記載のエンジンルーム内カバーおよびケース。

【請求項 3 2】

請求項 1 ~ 1 2 に記載の樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製冷却装置部品。 40

【請求項 3 3】

請求項 1 ~ 1 2 に記載の樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂組成物を含んで成る、大気と連通した中空構造および / あるいは密閉された中空構造を有することを特徴とする樹脂一体成形体。

【請求項 3 4】

中空構造が、気体または液体または固体あるいはこれらの混合物が充填され封入されていることを特徴とする請求項 3 3 に記載の樹脂一体成形体。

【請求項 3 5】

一体成形体の最表層が、加飾材で構成されていることを特徴とする請求項 3 3 または 3 4 に記載の樹脂一体成形体。 50

【請求項 36】

樹脂一体成形体は、自動車の外板あるいは内外装部品であることを特徴とする請求項 33 ~ 35 のいずれか 1 項に記載の樹脂一体成形体。

【請求項 37】

請求項 1 ~ 12 に記載の樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂組成物を含んで成る樹脂シート 2 枚を加熱し、これを開状態の金型に挿入し、シート外周部を押圧し、外周部を溶着する前あるいは溶着後にシート間に加圧流体を注入し、シートを拡張しつつ/または拡張後、金型を閉状態にし、加圧流体圧を保持し中空構造を形成することを特徴とする請求項 33 ~ 36 記載の樹脂一体成形体の製造方法。

【請求項 38】

閉状態の金型内に溶融した請求項 1 ~ 12 に記載の樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂組成物を充填しつつ/または充填後、キャビティ容積を拡大しつつ加圧流体を溶融樹脂内に注入し中空構造を形成する請求項 33 ~ 36 のいずれか 1 項に記載の樹脂一体成形体の製造方法。

【請求項 39】

開状態の金型キャビティ面に請求項 1 ~ 12 に記載の樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂組成物を含んで成る樹脂シートを 1 枚もしくは 2 枚インサートし、金型を閉状態で 2 枚のシート間もしくは 1 枚のシート背面に溶融樹脂を充填しつつ/または充填後、キャビティ容積を拡大しつつ加圧流体を溶融樹脂内に注入し中空構造を形成する請求項 33 ~ 36 のいずれか 1 項に記載の樹脂一体成形体の製造方法。

【請求項 40】

請求項 1 ~ 12 に記載の樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂組成物を含んで成る、異なる機能を有する二種類以上の部品を統合し、ひとつの部品に少なくともこれら二種類以上の機能を付与したことを特徴とする一体成形部品。

【請求項 41】

請求項 1 ~ 12 に記載の樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする可動部と非可動部を有する成形体。

【請求項 42】

二色成形により可動部と非可動部が一体で得られることを特徴とする請求項 41 に記載の成形体。

【請求項 43】

可動部が気体流動を制御する開閉蓋で、非可動部は流動気体を導入する筒状成形品であることを特徴とする請求項 41 または 42 に記載の成形体。

【請求項 44】

請求項 1 ~ 12 に記載の樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする炭化水素系燃料を収納する部品あるいは容器。

【請求項 45】

車両用の一連の燃料系部品であることを特徴とする請求項 44 に記載の炭化水素系燃料収納部品。

【請求項 46】

車両用の燃料タンクであることを特徴とする請求項 44 または 45 に記載の炭化水素系燃料収納部品。

【請求項 47】

吹き込み成形法で成形された車両用の燃料タンクであることを特徴とする請求項 46 に記載の炭化水素系燃料収納部品。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【産業上の利用分野】**

本発明は、透明性や衝撃強度を犠牲にすることなく剛性や寸法安定性の向上を実現し得る、微小な金属酸化物を分散させた樹脂組成物およびその製造方法、並びにこれを用いた車

10

20

30

40

50

両用の樹脂ウィンドウ等の成形体や部品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機ガラスやプラスチックレンズ等の光学用途に利用し得る透明樹脂としては、メタクリル系樹脂、ポリカーボネート、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂等が提案されている。有機ガラスが用いられる理由としては、無機ガラスに比べ耐衝撃性、軽量性、成形性に優れるため、特にメタクリル系樹脂は光線透過率が高く、光散乱性が小さく透明性に優れ、耐候性に優れることから用途、使用量ともに増加している。

【0003】

樹脂製ウィンドウの従来技術として特許公開公報に記載の発明が一例として挙げられる（例えば、特許文献1参照。）。これによれば、P M M Aに疎水化したシリカ球状微粒子を添加したもので、透明性があり、表面硬度は向上するというものである。しかしながら、剛性不足であり、かつ熱膨張率が大きいという残された課題があり、実用には適していない。

【0004】

また、ゾルゲル法による有機-無機ポリマーハイブリッド（例えば、非特許文献1参照。）では、海島構造の海がシリカで、島が樹脂であるが、これは、硬度はあるが、可撓性や耐衝撃性が不足する。

【0005】

またアミノ基の表面処理剤で、ゾルゲル法でのシリカの表面を処理すると、海のリカ全体に拡散して、効率良く処理できない。

【0006】

また、ゾルゲル法でのシリカでは、繊維状のように補強効果のある形状に定めることができないので、有効な補強効果が得られないと言う問題がある。

【0007】

【特許文献1】

特開平11-343349号公報

【非特許文献1】

中條善樹著，季刊化学総説No. 42，無機有機ナノ複合物質，日本化学会，（1999）

【0008】

【発明が解決しようとする問題点】

従来の透明樹脂（有機ガラス）および複合材料においては以下のような問題がある。

【0009】

有機ガラスは、先に挙げた利点を有する反面、無機ガラスに比べ剛性が低く、例えば、車両のフロントウィンドウ等の大型かつある程度の剛性が要求される部位に適用しようとする場合、厚みを増す必要があり軽量化効果は望めない。

【0010】

一方、ガラス繊維等の充填材を添加すると透明性が低下し視界確保に問題が生じる。そこで、先述のようにガラス繊維の代わりにナノオーダーの層状クレーを分散させ複合材とする方法が考えられるが、透明性が不十分であり、着色の問題も生じる。また要求物性を満足するまでには剛性が上がらず、むしろ充填材とポリマーの界面強度が不十分なため非充填の有機ガラスに比べ耐衝撃性が低下するという問題も生じる。

【0011】

【発明の目的】

本発明は、このような従来の問題に鑑みてなされたものであり、他の性能、特に透明性や衝撃強度を低下させることなく、剛性や寸法安定性の向上を実現し得る様に、微小な金属酸化物の表面に、樹脂側の官能基と化学反応可能な官能基を付け、該金属酸化物を樹脂中に配合し、（均一に）分散させた樹脂組成物およびその製造方法並びにこれを用いた成形体と部品を提供することを目的としている。

10

20

30

40

50

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、樹脂組成物を構成するポリマーと微小な金属酸化物の界面結合力を共有結合を用いて増加させることで、他の性能を犠牲にすることなく剛性や寸法安定性を向上できることを見出し、本発明に至った。

【0013】

すなわち、上記目的を達成するための本発明は、充填材と共有結合を形成可能な官能基を有する重合体または共重合体中に、該充填材である微小な金属酸化物の表面を該重合体または共重合体と共有結合可能な官能基を有する様に表面改質した該金属酸化物が分散していることを特徴とする樹脂組成物である。

10

【0014】

【発明の効果】

以上のように構成された本発明によれば、樹脂組成物を構成する上記重合体または共重合体と上記充填材である表面改質した微小な金属酸化物との界面結合力を増加することができるので、衝撃強度を犠牲にすることなく剛性や寸法安定性の向上を実現し得る樹脂組成物を提供することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態をその作用・効果と共に詳述する。

【0016】

本発明における樹脂組成物は、充填材と共有結合を形成可能な官能基を有する重合体または共重合体中に、該充填材である微小な金属酸化物の表面を該重合体または共重合体と共有結合可能な官能基を有する様に表面改質した該金属酸化物が分散していることを特徴とするものである。特に、前記重合体または共重合体中に前記充填材である表面改質した金属酸化物が均一に分散していることがより好ましい。更に、前記重合体または共重合体中に前記充填材が均一に分散しており、該充填材と該重合体または共重合体とが共有結合していることがより好ましい。

20

【0017】

ここで、本発明の樹脂組成物中での、充填材である金属酸化物の分散状態は、樹脂組成物を乾燥して、温度170、圧力20 kg/cm²、加圧時間5分の製造条件で加熱プレス成形して、長さ70 mm、幅10 mm、厚さ0.5~1 mmとした試験片を厚さ方向に切断し、切断面を透過電子顕微鏡を使用し、倍率80000倍に拡大し、写真撮影し、拡大される海島構造で、島（金属酸化物またはそれらの凝集物）の大きさを測定する。なお、島の大きさは、写真撮影した範囲に含まれる島（金属酸化物またはそれらの凝集物）の最大長さの平均値とする。また測定範囲は、撮影した写真の切断面部分の全範囲とする。測定により、島の大きさが可視光線の波長380 nm以下であれば、透明性は良好であり、200 nm以下であれば透明性が特に良好なことから、本発明では、樹脂組成物を用いて形成した上記試験片において、島（金属酸化物またはそれらの凝集物）の大きさが380 nm以下となるものを、重合体または共重合体中に充填材が均一に分散しているものとする。これらに関しては、以下に説明する下位概念の発明においても同様である。

30

40

【0018】

上記充填材と重合体または共重合体とが共有結合していることは、従来公知の測定分析法、例えば、赤外分光分析法、核磁気共鳴分析法などで、生成する共有結合起因のスペクトルを測定することができる。ただし、例えば、充填材と重合体または共重合体とが、それぞれに共有結合の形成可能な官能基として有する、アミノ基および/またはアミド基とエポキシ基との間の反応（共有結合生成）のように、容易に進行することが一般的に知られている（周知である）ような場合に、共有結合していることは特に確認するまでもないが、ここで測定分析法を記載したのは、むしろ本発明品と従来品（充填材と重合体または共重合体とが結合していないもの）とを区別する上で、有効な判別手段の一つになり得るためである。ただし、多くの場合には、後述する実施例に示すように本発明品と従来品とで

50

は、他の特性（物性値など）が大きく相違するため、共有結合の有無まで調べなくとも十分に区別できるものといえる。これらの点に関しては、以下に説明する下位概念の発明においても同様である。

【0019】

上記金属酸化物としては、シリカ化合物、アルミナ、チタニア、ジルコニア等、および複合酸化物、例えば、チタニアの表面をアルミナで処理したものなどが挙げられるが、これらに制限されるべきものではない。なお、これらの金属酸化物の表面改質により導入した重合体または共重合体と共有結合可能な官能基に関しては、以下に説明するシリカ化合物の表面改質により導入した官能基と同じものが例示され、好ましい官能基についても同じであるため、詳しい説明は後述する。また、上記重合体または共重合体が有する充填材と共有結合を形成可能な官能基に関しても、重合体または共重合体の具体例として以下に詳述するアクリル系コポリマーが有する官能基と同じものが例示され、好ましい官能基についても同じであるため、詳しい説明は後述する。

10

【0020】

また、本発明における樹脂組成物は、アミノ基と共有結合を形成可能な官能基を有する少なくとも1種類の不飽和単量体と、メタクリル系単量体および/またはアクリル系単量体との共重合体であるアクリル系コポリマー（以下、単にポリマーとも称する）に、シリカ表面のシラノール基の一部を、アミノ基を有する改質剤で表面改質したシリカ化合物が（均一に）分散していることを特徴とするものである。

【0021】

またこの場合、本発明におけるシリカ化合物は、表面にシラノール基（ $-Si-OH$ ）を有するシリカ（微粒子）を原料として、その表面がアミノ基を有する有機化合物（改質剤）で表面改質されていることを特徴とするものである。

20

【0022】

これにより、透明性や衝撃強度を犠牲にすることなく剛性や寸法安定性の向上を実現し得る微小なシリカ化合物を（均一に）分散させた樹脂組成物を提供することができる。

【0023】

特に、可視光線波長よりも小さい微小なシリカ化合物を凝集することなく、透明な非結晶のアクリル系コポリマーに（均一に）分散することができる。このことによって、透明なアクリル系コポリマーの光線透過率を低減することなく、従来の透明樹脂単独に比べて、剛性向上、寸法安定性向上、熱膨張率低減、表面硬度向上を得ることができる。

30

【0024】

従来のように、シリカ微粒子の表面にあるシラノール基にアルキル基あるいはフェニル基などの官能基を導入した場合は、樹脂との相互作用を増加させることは可能であるが、樹脂側の官能基と化学反応を起こさせることが困難である。

【0025】

そこで、本発明では、シリカ微粒子の表面にあるシラノール基の一部をアミノ基を有する改質剤で表面改質することで、樹脂（アクリル系コポリマー）側の官能基との化学結合を可能とすること、さらに樹脂（アクリル系コポリマー）側の官能基として、アミノ基との化学結合（共有結合）をするエポキシ基（例えば、グリシジル基など）を使用することに着眼したのである。すなわち、本発明における樹脂組成物では、上記不飽和単量体が有するアミノ基と共有結合を形成可能な官能基が、エポキシ基であることを特徴とするものである。これにより、樹脂組成物を構成するアクリル系コポリマーとシリカ化合物との間でより強い界面の結合力が向上し強固な共有結合を形成し、その結果、シリカ化合物と樹脂との密着力が大きくなり樹脂組成物の剛性や寸法安定性が向上する点で有利である。すなわち、アクリル系コポリマーの有する不飽和単量体起因のこれら官能基と、表面処理後のシリカ化合物のアミノ基との間でより強い共有結合を形成可能である点で特に有用である。また一般に、ポリマーにシリカ微粒子（表面改質されていないもの）のような充填材を配合すると衝撃強度が減少するが、本発明の樹脂組成物は上記のように強い界面結合力（共有結合）を有するため、衝撃強度の低下は実用上僅かである点でも有利である。

40

50

【0026】

本発明における樹脂組成物では、ゾルゲル法による有機/無機複合材に比べ、海が樹脂（アクリル系コポリマー）で島がシリカ化合物であり、可撓性に優れ、耐衝撃性に優れる。

【0027】

また、本発明における樹脂組成物は、アミノ基および/またはアミド基を有する少なくとも1種類の不飽和単量体と、メタクリル系単量体および/またはアクリル系単量体との共重合体であるアクリル系コポリマーに、シリカ表面のシラノール基の一部を、アミノ基および/またはアミド基と共有結合を形成可能な官能基を有する改質剤で表面改質したシリカ化合物が（均一に）分散していることを特徴とするものである。これにより、透明性や衝撃強度を犠牲にすることなく剛性や寸法安定性の向上を実現し得る微小なシリカ化合物を（均一に）分散させた樹脂組成物を提供することができる。

10

【0028】

またこの場合、本発明におけるシリカ化合物は、表面にシラノール基（ $-Si-OH$ ）を有するシリカ（微粒子）を原料として、その表面がエポキシ基を有する有機化合物（改質剤）で表面改質されていることを特徴とするものである。すなわち、上記シリカ化合物が有するアミノ基と共有結合を形成可能な官能基が、エポキシ基であることを特徴とするものである。これにより、樹脂組成物を構成するアクリル系コポリマーとシリカ化合物との間でより強い界面の結合力が向上し強固な共有結合を形成し、その結果、シリカ化合物と樹脂との密着力が大きくなり樹脂組成物の剛性や寸法安定性が向上する点で有利である。

【0029】

上記充填材であるシリカ化合物は、表面改質前の表面のシラノール基（ $-Si-OH$ ）の水酸基（ $-OH$ ）の15～50%が表面改質されているのが好ましく、より好ましくは20～45%である。また、表面改質前のシリカ微粒子は、シリカ表面のすべての珪素原子（ Si ）に水酸基（ $-OH$ ）が結合しているものとする。かかるシリカ微粒子を好適に用いることができるからである。

20

【0030】

本発明では、剛性や寸法安定性向上のため樹脂組成物を構成するポリマーと表面改質してなる微小なシリカ化合物の界面結合力を共有結合を用いて増加させる。シリカ表面のシラノール基の一部が、アミノ基、もしくはエポキシ基を有する有機化合物で表面改質されていないと、樹脂組成物の製造段階において、ポリマー（ないしその単量体成分の1種である不飽和単量体）中のこれらと共有結合を形成可能な官能基（好ましくは、エポキシ基、もしくはアミノおよび/またはアミド基）との化学反応が起きない。そのため、樹脂組成物中のシリカ化合物の濃度が不足し、またシリカ化合物の表面と樹脂との結合が不十分となり、シリカ化合物の配合による特性向上効果が十分に望めない。

30

【0031】

表面改質処理を行なうための物質（改質剤）としては、上述したように、アミノ基、もしくはエポキシ基を有する有機化合物であれば特に限定されないが、さらにシリカ表面のシラノール基と反応可能な有機化合物、より具体的には、該シリカ表面のシラノール基と反応性のある官能基を有する有機化合物（改質剤）が望ましい。ここで、該改質剤の上記シラノール基との反応性のある官能基としては、特に制限されないが、シラノール基との反応性に優れる、クロル基、メトキシ基またはエトキシ基のいずれかであることが望ましく、2種類以上の官能基が含まれていてもよい。

40

【0032】

すなわち、本発明の樹脂組成物においては、前記シリカ表面の表面改質が、該シリカ表面のシラノール基と反応性のある官能基を有する改質剤によってなされており、該改質剤の官能基が、クロル基、メトキシ基またはエトキシ基のいずれかであることを特徴とすることが望ましい。これにより、上記シラノール基との反応性に優れ、剛性向上のため樹脂組成物を構成するポリマーと微小なシリカ化合物の界面を共有結合を用いて増加させることができる。また該樹脂組成物の製造段階において、ポリマー中へ分散するシリカ化合物の濃度が不足し、十分な効果が望めないというような問題を生ずることもない点で特に有利

50

である。

【0033】

上記シリカ表面の改質処理を行なうための物質（改質剤）の具体例を以下に示す。

【0034】

アミノ基を導入するためのものとしては、例えば、アミノアルキルアルコキシシラン系化合物、アミノアルキルクロロシラン系化合物等の有機ケイ酸化合物が挙げられる。アミノアルキルアルコキシシラン系化合物の例としては、N - 2 - (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - 2 - (アミノエチル) 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。また、アミノアルキルクロロシラン系化合物の例としては、3 - アミノプロピルジメチルクロロシラン、4 - アミノブチルジメチルクロロシラン等が挙げられる。これらシリカ表面の改質処理を行なうための物質（改質剤）は、1種単独で用いられていてもよいし、2種以上を併用して用いてもよい。

10

【0035】

次にエポキシ基を導入するためのものとしては、例えば、エポキシ基もしくはグリシジル基を有するアルコキシシラン系化合物、クロロシラン系化合物、等の有機ケイ酸化合物が挙げられる。具体的には2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、5, 6 - エポキシヘキシルトリエトキシシラン、(3 - グリシドキシプロピル) トリメトキシシラン、(3 - グリシドキシプロピル) メチルジメトキシシラン、(3 - グリシドキシプロピル) メチルジエトキシシラン、(3 - グリシドキシプロピル) ジメチルエトキシシラン等が挙げられる。これらシリカ表面の改質処理を行なうための物質（改質剤）は、1種単独で用いられていてもよいし、2種以上を併用して用いてもよい。

20

【0036】

これらシリカ表面の改質処理を行なうための物質（改質剤）によるシリカ表面の処理方法（表面改質方法）としては液相法と気相法があるが、本発明では何れを用いてもよい。

【0037】

本発明の樹脂組成物を構成するアクリル系コポリマーは、アミノ基と共有結合を形成可能な官能基を有する少なくとも1種類の不飽和単量体と、メタクリル系単量体および/またはアクリル系単量体を有する単量体成分からなる共重合体、もしくは、エポキシ基と共有結合を形成可能な官能基を有する少なくとも1種類の不飽和単量体と、メタクリル系単量体および/またはアクリル系単量体を有する単量体成分からなる共重合体であればよい。

30

【0038】

本発明における少なくとも1種類の不飽和単量体は、上述したようにシリカ表面の表面改質後にシリカ化合物表面に導入されたアミノ基やエポキシ基と共有結合を形成可能な官能基を有することを特徴とする。該アミノ基やエポキシ基と共有結合を形成可能であれば官能基の種類は特に限定されないが、より強い共有結合を形成可能であるという理由から、シリカ表面に導入した官能基がアミノ基の場合はエポキシ基を有する不飽和単量体、シリカ表面に導入した官能基がエポキシ基の場合はアミノ基および/またはアミド基を有する不飽和単量体がよい。本発明のエポキシ基を有する不飽和単量体の例としては、グリシジルメタアクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。また、アミノ基および/またはアミド基を有する不飽和単量体の例としては、アクリルアミド、メタアクリルアミド、アミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタアクリレート等が挙げられる。これら不飽和単量体は、1種単独で用いてもよいが、2種以上を併用してもよい。

40

【0039】

本発明における上記不飽和単量体と共重合しアクリル系コポリマーをなすもう一方の単量体としては、特に制限されないが、少なくとも、メタクリル系単量体および/またはアクリル系単量体（以下、単に（メタ）アクリル系単量体ともいう）が含まれてなるものである。

【0040】

50

(メタ)アクリル系単量体としては、特に限定されないが、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられる。

【0041】

これら不飽和単量体と共重合しうるもう一方の単量体は、1種単独または2種類以上を混合して用いてもよいが、メチルメタクリレートが主成分であることが好ましい。これにより、透明性、剛性、硬度などのバランスの点で特に有利である。より好ましくは上記不飽和単量体と共重合しうるもう一方の単量体全量に対してメチルメタクリレートが70質量%以上であり、特に好ましくはメチルメタクリレート単独である。尚、例中の例えばメチル(メタ)アクリレートは、メチルメタクリレートとメチルアクリレートの両者を意味している。

【0042】

樹脂組成物中の微小なシリカ化合物の表面のアミノ基が、アクリル系コポリマーの有する官能基のエポキシ基と共有結合を形成することによって、またはシリカ化合物表面のエポキシ基がアクリル系コポリマーの有する官能基のアミノ基および/またはアミド基と共有結合を形成することによって、該アクリル系コポリマーと微小なシリカ化合物の界面の結合力が向上し、その結果、樹脂組成物の剛性が向上する。また一般に、ポリマーに充填材を配合すると衝撃強度が減少するが、本発明の樹脂組成物は上記のように強い界面結合力を有するため、衝撃強度の低下は実用上僅かである。

【0043】

本発明におけるアクリル系コポリマーに対する不飽和単量体の質量分率は、0.1~30質量%が好ましい。これにより、得られるアクリル系コポリマーと微小なシリカ化合物との界面の結合力が向上し、またアクリル系コポリマーの熔融粘性が大きくなることもなく、成形加工性が悪化することもないので、当該特性を犠牲にすることもなく、上述してきたような剛性向上、寸法安定性向上、熱膨張率低減、表面硬度向上等を実現し得るものである。アクリル系コポリマーに対する不飽和単量体の質量分率が0.1質量%未満では上述した微小なシリカ化合物との界面の結合力が認められず、30質量%を超えるとアクリル系コポリマーの熔融粘性が大きくなり、成形加工性が悪化する。より好ましくは1~10質量%がよい。ただし、アクリル系コポリマーに対する不飽和単量体の質量分率は、本発明の必須構成要件ではなく、上記範囲に制限されるべきものではなく、上記範囲を外れる場合であっても、従来の有機ガラス等の用途に用いられる透明樹脂や複合材料に比して、本発明に有用な作用効果が認められるものであれば、本発明の範囲に含まれるものである。

【0044】

本発明における樹脂組成物100質量部に対する微小なシリカ化合物の質量分率は、1~80質量部が好ましい。これにより、剛性向上の効果が顕著であり、また透明性の低下や比重の増加などを招くこともなく、こうした特性を犠牲にしなくてもよく、また衝撃強度の低下も抑えることができる点で有利である。微小なシリカ化合物の質量分率が樹脂組成物100質量部に対して1質量部未満では剛性向上の効果がほとんど認められない。80質量部を超えると透明性の低下や比重の増加が生じ本発明の目的とするところに反する。また衝撃強度の低下も無視できないものとなる。より好ましくは1~35質量部がよい。ただし、本発明の樹脂組成物に対する微小なシリカ化合物の質量分率は、本発明の必須構成要件ではなく、上記範囲に制限されるべきものではなく、上記範囲を外れる場合であっても、従来の有機ガラス等の用途に用いられる透明樹脂や複合材料に比して、本発明の効果が認められるものであれば、本発明の範囲に含まれるものである。

【0045】

また、本発明の樹脂組成物を構成する微小なシリカ化合物の形状については、特に限定されず、一般的な略球状（粒子状）だけでなく、直方体や板状、繊維のような直線形状（鎖状形状の1種）、枝分かれした分岐形状（鎖状形状の1種）、網目状等も用いることができる。これは、透明性を確保し、強度および弾性率を向上する上で、後述する実施例に示すように、略球状（粒子状）のほか、繊維のような直線形状や分岐形状（鎖状）や網目状のものにおいても有用な効果が充分認められているためである。このことから、上記シリカ化合物の形状は、粒子状、鎖状あるいは網目状であることが望ましい。これにより、剛性向上の効果代が低下することもなく、また微細加工上の困難さを要することもなく工業的にもコスト的にも現実的である点で有利であり、透明性を確保し、強度および弾性率を向上する上で有用である。

10

【0046】

さらに、本発明の樹脂組成物においては、これを構成する透明なアクリル系コポリマーの強度、剛性を改良するのに、上記微小なシリカ化合物として透明性を確保しうる可視光線波長380nm以下の無機微粒子連結体を、該透明なアクリル系コポリマー中に（均一に）分散混合したものを好適に用いることができる。この無機微粒子連結体は、円柱状の無機微粒子（例えば、表面改質した円柱状の微小なシリカ化合物）が、その長さ方向に複数個連結し鎖状となり、条件によっては網目状をなす形状を有しているものである。

【0047】

上記円柱状の無機微粒子としては、その太さ（円柱の直径）が5～10nmであり、長さ（円柱の高さ）が7～50nmの粒子を好適に用いることができる。

20

【0048】

また、上記無機微粒子連結体は、上記円柱状の無機微粒子が複数個（好ましくは4～7個程度）長さ方向に化学結合し、該無機微粒子が鎖状あるいは網目状に連結してなるものである。該無機微粒子連結体の最長部分の長さ（最大長さ）は、透明性を確保する観点からは、可視光線波長である380nm以下、好ましくは28～350nmである。また、強度および弾性率向上の観点からは、該無機微粒子連結体の長さおよび太さの比は9～35を有するのが望ましい。かかる無機微粒子連結体を非結晶性で透明な樹脂であるアクリル系コポリマー中に共有結合によって（均一に）分散した樹脂組成物では、高い透明性や衝撃強度を犠牲にすることなく保持したまま、より一層の剛性の向上を図ることができる。

30

【0049】

本発明における微小なシリカ化合物（上記無機微粒子連結体に限らない）の最大長さは、その形状によらず380nm以下が好ましい。これにより、剛性向上の効果代が低下することもなく、さらに透明性の大幅な低下を招くこともなく、こうした特性を犠牲にしなくてもよい点で有利である。特に、シリカ化合物として最大長さが380nm以下で、長さおよび太さの比が9～35を有する無機微粒子連結体を用いることで、高い透明性や衝撃強度を犠牲にすることなく保持したまま、より一層の剛性の向上を図ることができる。380nmを超えると透明性の低下が顕著になり本発明の目的とするところに反する場合がある。かかる透明性の観点からすると、より好ましくは5～200nmがよい。なお、上記無機微粒子連結体を含む微小なシリカ化合物の最大長さは、該シリカ化合物の直線距離で最も長い部分の長さをいう。

40

【0050】

本発明の樹脂組成物において、上記シリカ化合物は、平均1次粒径が5～50nmであることを特徴とするものが好ましい。これにより、透明な樹脂であるアクリル系コポリマーの強度、剛性を改良するのに有効かつ効果的なシリカ化合物として、高い透明性を確保し得る可視光線波長380nm以下の最長径を有する無機微粒子連結体を構成する上で、該平均1次粒径を有するシリカ微粒子を用いて鎖状あるいは網目状に連結することで容易に達成することができる点で有利である。

【0051】

このとき上記無機微粒子連結体のようなシリカ化合物では、平均1次粒径が5～50nm

50

の無機微粒子が結合、連結したものが高い透明性を確保しうる点から好ましい。これは、先に説明した該無機微粒子連結体を構成する無機微粒子の大きさの範囲と同様であり、かかる範囲を外れる場合には、高い透明性や衝撃強度を犠牲にすることなく保持したまま、より一層の剛性の向上を図るのが困難な場合がある。なお平均1次粒径とは、1次粒子（上記無機微粒子）の短径の平均値～長径の平均値と定義する。例えば、微小なシリカ化合物（充填材）の形状が粒子状である場合には、当該粒子状のシリカ化合物の短径の平均値～長径の平均値をいい、また無機微粒子連結体のような繊維のような直線形状（鎖状）の場合には、該無機微粒子連結体等の鎖状のシリカ化合物を構成するのに用いる無機微粒子（これを、1次粒子という）の短径の平均値～長径の平均値をいう。このほか、直方体や板状、枝分かれした分岐形状、網目状のシリカ化合物においても、その構造が、上記粒子状シリカ化合物と同様に1つの粒子ないし構造物からなる場合には、上記粒子状のシリカ化合物の定義が適用でき、一方、上記鎖状のシリカ化合物と同様に複数の微粒子（1次粒子）で構成される場合には、上記鎖状のシリカ化合物の定義が適用できる。

【0052】

次に、上記無機微粒子連結体を構成し得る無機微粒子（表面改質前のもの）には、シリカ、すなわち酸化ケイ素を用いることができる。シリカは、透明性を有し、低比重で、その表面の改質が容易で樹脂との相互作用を持たせることが可能だからである。

【0053】

上記無機微粒子連結体（表面改質前のもの）を製造するには、例えば、ケイ酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ：水ガラス）を原料とし、イオン交換によってナトリウムを除去して、核ゾル（約5nm）を得て、これらの微粒子（無機微粒子ないし1次粒子）を液中で単独で成長させ、10～100nmの鎖状のシリカ微粒子連結体とする。この際、該微粒子の成長過程で網目状のシリカ微粒子連結体を得ることもできる。この溶液を濃縮すれば、網目状または鎖状の無機微粒子連結体（表面改質前のもの）のコロイダルシリカが得られる。無機微粒子連結体（表面改質前のもの）としては市販品を使用することもでき、例えば、日産化学株式会社製のスノーテックス-UP、これをイオン交換でナトリウムを除去したスノーテックスOUPなどの鎖状のシリカ微粒子連結体（表面改質前のもの）が好ましく使用できる。図19に鎖状のシリカ微粒子連結体（表面改質前のもの）の200,000倍の電子顕微鏡写真を示す。

【0054】

本発明では、上記無機微粒子連結体（表面改質前のもの）のシリカ表面のシラノール基の一部を、アミノ基やエポキシ基を有する改質剤で表面改質してなる無機微粒子連結体（シリカ化合物）を使用するが、このような表面改質としては、特に限定されず、上述したように、改質剤であるアミノ基やエポキシ基を有する有機化合物によるシリカ表面の処理方法（表面改質方法）により行うことができる。例えば、無機微粒子連結体のシリカ表面のシラノール基を、アミノアルキルアルコキシシラン系化合物、アミノアルキルクロロシラン系化合物等の有機ケイ酸化合物（改質剤）で処理してアミノ基を導入することができるし、エポキシ基もしくはグリシジル基を有するアルコキシシラン系化合物、クロロシラン系化合物、等の有機ケイ酸化合物で処理してエポキシ基を導入することができる。

【0055】

このように、表面改質処理によって表面にアミノ基やエポキシ基を有する無機微粒子連結体（シリカ化合物）を用いると、樹脂（例えばポリメチルメタクリレートなど）のこれらの基と共有結合を形成可能な官能基との界面結合力を増加させることができ、無機微粒子連結体（シリカ化合物）の分散性に優れ、得られた樹脂組成物は透明性や衝撃強度を低下させることなく、剛性や寸法安定性の向上を実現することができる。該無機微粒子連結体（シリカ化合物）は、使用する改質剤の種類を適宜選択することで、その表面に至適なアミノ基やエポキシ基を導入することができる。

【0056】

本発明に係る樹脂組成物の製造方法は、充填材と共有結合を形成可能な官能基を有する不飽和単量体（A）若しくは該不飽和単量体（A）とその他の不飽和単量体（B）の混合物

に、

表面を該不飽和単量体（A）と共有結合可能な官能基を有する改質剤で表面改質した微小な金属酸化物である該充填材若しくは該充填材を分散媒に分散したものを、重合開始前あるいは重合中に添加混合した後、該不飽和単量体（A）若しくは該不飽和単量体（A）および（B）を重合する、または

表面を不飽和単量体（A）と共有結合可能な官能基を有する改質剤で表面改質した微小な金属酸化物である充填材若しくは該充填材を分散媒に分散したものに、該不飽和単量体（A）を添加混合した後に、これにその他の不飽和単量体（B）を混合し、該不飽和単量体（A）および（B）を重合することを特徴とする。

【0057】

本製造方法により、樹脂（母材である不飽和単量体（A）若しくは該不飽和単量体（A）および（B）の重合体もしくは共重合体）中に微小な金属化合物である充填材が（均一に）分散した樹脂組成物を提供することができる。本製造方法の具体的な実施形態を例に挙げて、以下に詳しく説明する。すなわち、以下、金属酸化物の具体的な実施形態としてシリカ化合物を、不飽和単量体（A）の具体的な実施形態としてアミノ基と共有結合可能な官能基を有する不飽和単量体を、不飽和単量体（B）の具体的な実施形態としてメタクリル系単量体および/またはアクリル系単量体を、それぞれ例に挙げて詳しく説明するが、本製造方法がこれらに制限されるべきものではない。

【0058】

上記製造方法の具体的な実施形態の1つである本発明の樹脂組成物の製造方法は、シリカ化合物表面のアミノ基もしくはエポキシ基と共有結合形成可能な官能基を有する不飽和単量体とメタクリル系単量体および/またはアクリル系単量体とを混合した溶液を調製し、これにシリカ表面のシラノール基の一部をアミノ基もしくはエポキシ基を有する改質剤で表面改質した微小なシリカ化合物を、直接あるいは分散媒に（均一に）分散して、重合開始前あるいは重合工程中に添加混合し、該不飽和単量体と該メタクリル系単量体および/またはアクリル系単量体とを重合することを特徴とする。

【0059】

本製造方法により、樹脂中に微小なシリカ化合物が（均一に）分散した樹脂組成物を提供することができる。

【0060】

さらに、本製造方法により、表面処理したシリカのアミノ基もしくはエポキシ基とモノマーの官能基（エポキシ基、もしくはアミノ基および/またはアミド基）との共有結合が重合工程で期待できるので、樹脂組成物を構成するシリカ化合物とポリマーとの密着力が大きくなり、補強効果が大きくなる。特に、本発明の製造方法では、シリカ表面のみに改質剤を使用することができる。そのため、表面改質効率の大きいシリカ化合物を用いることができる。その結果、シリカ化合物と樹脂の密着力をより一層高めることができ、補強効果の更なる向上を図ることもできる。

【0061】

具体的な例としては、不飽和単量体とメタクリル系単量体および/またはアクリル系単量体を適当な溶媒中で混合しもしくは溶媒を用いず混合し、これに微小なシリカ化合物を直接もしくは適当な分散媒に（均一に）分散したものを混合し、その後開始剤を添加し重合させる。

【0062】

また本発明に係る樹脂組成物のもうひとつの製造方法は、シリカ表面のシラノール基の一部をアミノ基もしくはエポキシ基を有する改質剤で表面改質した微小なシリカ化合物に直接に、あるいは該表面改質した微小なシリカ化合物を分散媒に（均一に）分散した溶液に、シリカ化合物表面のアミノ基もしくはエポキシ基と共有結合形成可能な官能基（エポキシ基、もしくはアミノ基および/またはアミド基）を有する不飽和単量体を加えた後、これにメタクリル系単量体および/またはアクリル系単量体を混合し、該不飽和単量体と該メタクリル系単量体および/またはアクリル系単量体とを重合することを特徴とする。本

10

20

30

40

50

製造方法によっても、樹脂中に微小なシリカ化合物が（均一に）分散した樹脂組成物を提供することができる。更に本製造方法によれば、上述した製造方法に比べシリカ化合物と樹脂との界面結合数が増加し、更なる性能の向上を図ることができる。

【0063】

具体的な例としては、表面改質した微小なシリカ化合物を適当な分散媒に（均一に）分散した溶液に、まず不飽和単量体を加え、その後、メタクリル系単量体および/またはアクリル系単量体を混合し、更に開始剤を添加し重合させる。

【0064】

重合方法としては、一般的なラジカル重合法である塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、沈殿重合等から用途、設備等に応じて適宜選択できるが、本発明の産業上の利用分野で示したような成形用途の場合、工業的には懸濁重合法、乳化重合法が好ましい。このとき、シリカ化合物の表面が表面改質されていないと、シリカ化合物は溶媒（ないし分散媒）中により多く分散してしまい、回収される重合物たる樹脂組成物中のシリカ化合物濃度が上がらず、剛性の向上は見込めない。しかし、本発明においては表面の一部が表面改質処理されたシリカ化合物を用いているので、このような問題は生じず、工業的に好ましい重合法を選択することができる。

10

【0065】

尚、上述の説明において適宜使用可能とされてなる溶媒ないし分散媒の種類は、用いる重合法に合わせて適宜選択でき、例えば、水、メチルエチルケトン、トルエン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどが挙げられる。開始剤としても適宜選択でき、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイルなどが挙げられる。尚、重合後に、得られた樹脂組成物を沈降回収するのに用いられる凝固用溶剤の種類は、用いる重合法に合わせて適宜選択でき、例えば、ヘキサンなどが挙げられる。

20

【0066】

本発明の樹脂組成物は、透明性や衝撃強度を犠牲にすることなく剛性の向上を実現し、また熱膨張率が低く、高温時にソリなどを抑制し得るといった特性を兼ね備えているため、これらの機能が要求される部材に好適であり、例えば、内装材では計器盤の透明カバー並びに外装材では窓ガラス（ウィンドウ）やヘッドランプ、サンルーフ及びコンビネーションランプカバー類などの、自動車や家電そして住宅に用いられる透明部材・備品に適している。特に、本発明の樹脂組成物は、軽量化と成形の自由度が要求される無機ガラス代替用途としての樹脂製ウィンドウ（特に、熱線付き樹脂製ウィンドウ）；車両用内外装部品成形体及び車両用外板；樹脂製ワイパーシステム；樹脂製ドアミラーステイ；樹脂製ピラー；樹脂成形体；樹脂製ミラー；樹脂製ランプリフレクター；樹脂製エンジンルーム内カバー及びケース；樹脂製冷却装置部品；大気と連通した中空構造および/または密閉された中空構造を有する樹脂一体成形体；一の部品に異なる2種以上の機能が付与される一体成形部品；可動部と非可動部を有する成形体；ならびに炭化水素系燃料を収納する部品あるいは容器で、その効果を有効に発揮できる。

30

【0067】

すなわち、以下に説明する製品や部品等については、いずれも本発明に係る樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも1種の樹脂組成物を用いた各種用途製品や部品等に関するものであり、透明性や衝撃強度を犠牲にすることなく剛性の向上を実現し、また熱膨張率が低く、高温時にソリなどが抑制可能な上記樹脂組成物を使用することで、大型かつ剛性および耐衝撃性に対する要求性の強い車両用途に有効に使用でき、特に視野の確保に強い要求性のある樹脂製ウィンドウ等の諸用途としても有効に使用できる。すなわち、本発明の樹脂組成物による透明性や衝撃強度が高く、熱膨張率が低くかつ剛性に優れるという特性を活かして、軽量化と成形の自由度が要求される無機ガラス代替用途としての樹脂製ウィンドウ（特に、熱線付き樹脂製ウィンドウ）；自動車の内外装部品成形体及び車両用外板；樹脂製ワイパーシステム；樹脂製ドアミラーステイ；樹脂製ピラー；樹脂成形体；樹脂製ミラー；樹脂製ランプリフレクター；樹脂製エンジンルーム内カバー及びケース；樹脂製冷却装置部品；大気と連通した中空構造および/または密閉された中空構造を有

40

50

する樹脂一体成形体；ひとつの部品に二種類以上の機能が付与される一体成形部品；可動部と非可動部を有する成形体；ならびに炭化水素系燃料を収納する部品あるいは容器など、透明性や衝撃強度を犠牲にすることなく剛性の向上を実現し、高温時にソリなどが抑制可能な上記樹脂組成物を使用することで、大型かつ剛性および耐衝撃性に対する要求性の強い車両用途に有効に使用できる。例えば、樹脂ウィンドウを例にとれば、従来の無機ガラスの自動車のウィンドウは周囲を機械加工で仕上げる必要があるが、この樹脂組成物を用いて射出成形して樹脂ウィンドウを成形すると、周囲の加工は不必要で生産性は向上する。また、一般的なガラス繊維強化樹脂のリサイクル性は、せん断応力を繰り返し受けることによってガラス繊維が壊れ、その物性は徐々に低下していくが、本発明の樹脂組成物を用いた樹脂ウィンドウのリサイクル性は、微小なシリカ化合物を用いているためせん断応力を受けにくく、物性の低下度が小さいのも特徴である。同様に、従来の自動車の樹脂成形品、金属部品、ガラス部品などに代えて、この樹脂組成物を用いて、射出成形、押出成形、ブロー成形により上記の特性を持つデザイン自由度の大きい自動車の樹脂成形品ないし部品を得ることができるものである。

10

【0068】

以下、本発明に係る樹脂組成物の用途について詳述する。

【0069】

本発明に係る樹脂組成物用途の1つとしては、本発明の樹脂組成物を用いた車両用内外装部品成形体及び車両用外板である。

【0070】

本発明の樹脂組成物は、透明性、耐衝撃性、剛性に優れ、さらに高耐熱性であり、熱膨張率が低く、熱時/成形時の寸法安定性にも優れるため、車両用の内外装部品成形体や車両用外板の用途に好適である。例えば、図1で示すような、ドアモール1、ドアミラーのフレーム枠2、ホイールキャップ3、スポイラー4、バンパー5、ウィンカーレンズ6、ピラーガーニッシュ7、リアフィニッシャー8、ヘッドランプカバー（図示せず）等の車両用外装部品成形体、図2(a)や図2(b)で示すような、フロントフェンダー21、ドアパネル22、ルーフパネル23、フードパネル24、トランクリッド25、バックドアパネル（図示せず）等の車両用外板が挙げられる。

20

【0071】

本発明に係る樹脂組成物の用途の1つとしては、本発明の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ワイパーシステム、樹脂製ドアミラーステイ、樹脂製ピラーである。

30

【0072】

本発明の樹脂組成物は、透明性、耐衝撃性、剛性に優れ、さらに高耐熱性であり、熱膨張率が低く、熱時/成形時の寸法安定性にも優れるため、例えば、ワイパーシステム、ドアミラーステイやピラー等のような視界の向上が要求される部品の用途に好適である。

【0073】

従来のワイパーシステムは、黒色塗装仕上げの鋼鉄と黒色のゴムで構成され、低速作動時に視界が妨げられるという課題があった。また、従来のドアミラーステイは、外板と同色もしくは黒色塗装仕上げの樹脂製であり、右左折時の視界が妨げられるという課題があった。また、従来のピラーは鋼鉄製であり、フロントピラー、センターピラーは通常走行時や右左折時、リアピラーは後方移動時や後方確認時に視界が妨げられるという課題があった。

40

【0074】

これらの部品に透明な樹脂材料を使用できれば視界は向上するが、高い剛性や耐熱性、熱時/成形時の寸法安定性も要求されることから、従来の透明樹脂材料では実現が難しかった。これに対して、透明性に優れ、高剛性、低熱膨張率、低熱収縮率を有する本発明の樹脂組成物を上記したような透明材として用いることで、これらの課題が解決可能となり、透明な上記部品が得られる。これらの部品の透明化は視界向上だけでなく、意匠性の向上にも寄与できると期待される。

【0075】

50

本発明のワイパーシステムの一実施態様を、図3に模式的に示す。図3に示されるように、ワイパーシステム30は、ワイパーアーム31とワイパーブレード32から構成され、ワイパーアーム固定用ナット穴33を中心として半弧を描くように作動する。ワイパーブレード32は、弾性を有する支持部品と軟らかいゴム部品とから構成されている。本発明のワイパーシステムにおいては、ワイパーアームとワイパーブレードの支持部品の少なくとも1つに本発明の樹脂組成物を透明材として用いたものである。なお、本発明のワイパーシステムにおけるワイパーブレードのゴム部品については、耐久性が高く比較的透明性の高いシリコンゴム等を用いるのが好ましい。また、ワイパーブレードの支持部品は、本発明の樹脂組成物に適量のアクリルゴム成分を加えた樹脂-ゴム混合組成物を用いて調製してもよい。ワイパーブレードの支持部品に適度な弾性を与えることができるからである。このような樹脂-ゴム混合組成物としては、例えば、本発明の樹脂組成物100質量部に対して、アクリルゴム成分(アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルやその共重合体等で、例えば日本ゼオン株式会社製Nipol AR31がある)を1~30質量部添加したものがあ

10

20

30

40

50

【0076】

本発明のドアミラーステーおよびピラーは、本発明の樹脂組成物のみを透明材として用いてもよいが、例えば、本発明の樹脂組成物を他の樹脂材料と積層した多層積層体で構成することも可能である。このような多層積層体は、少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層(1層以上)にも該樹脂組成物から成る層を設けることができる。このように多層積層体とすることで、本発明の樹脂組成物のみでは発現できないような付加機能をも付与することが可能となる。多層積層体を用いる場合の各層の厚さは、最終的な成形品の厚さと積層数から至適な厚さを選択することができる。このような多層積層体とする場合の他の樹脂材料としては、ポリカーボネート、ポリスチレン、スチレン/メチルメタアクリレート共重合体等がある。また、製造方法や構成は特に限定されず、それぞれ単独の部品としてもよいし、例えば、ドアミラーステーとフロントピラーや各ピラーと樹脂ルーフパネルを後記する一体成形体の製造方法等によって一体化してもよい。

【0077】

本発明に係る樹脂組成物の用途の1つとしては、透明部と不透明部を有する樹脂成形体であって、少なくとも透明部が本発明の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂成形体である。

【0078】

本発明の樹脂組成物は、高剛性、高耐熱性であり、熱時/成形時の寸法安定性、耐薬品性、透明性、耐衝撃性にも優れるため、透明部と不透明部を併せもつ部品の用途に好適である。このような透明部と不透明部を併せもつ部品用途に、透明部と不透明部を有する樹脂成形体であって、少なくとも透明部が本発明の樹脂組成物を含んで成る樹脂成形体を適用してなる例として、自動車部品を例に説明する。

【0079】

自動車には、例えば、各種ランプ類やカバー、ガラスのような透明な部品と、例えば、外板や各種内装部品のような不透明な部品が混在している。これらの部品にはそれぞれ透明性、剛性、耐熱性、低線膨張率、低成形収縮率、耐薬品性等、異なる様々な特性が要求されるため、従来、樹脂材料ではこれら透明な部品と不透明な部品の一体化は難しかった。これに対して、高剛性、高耐熱性、低線膨張率、低成形収縮率、高耐薬品性という特徴を有する本発明の樹脂組成物を少なくとも透明材として使用することで、これらの課題が解決可能になる。さらに、透明な部品と不透明な部品を一体成形することにより部品点数及び工程数の削減、部品重量の低下が可能になる。また、数種の部品を一体で形成できるため、従来分割されていた外形線が一つの連続するラインで形成できることから、部品外観の向上が図れる。

【0080】

例えば、透明性を必要とするヘッドランプは、その周囲に存在するバンパ、フロントグリ

ル、フェンダ、フードといった別々の（透明または不透明な）部品と接している。これら透明部・不透明部を一体成形することにより部品点数の削減が可能である（図4を参照のこと）。さらに従来は個々の部品を一つずつ組みつけていたが、一体化された部品一つを組み付ければよいため、組み立て時の工程数も削減できる。また、本発明の樹脂組成物は、高い耐熱性を有するため、ランプの熱源が近くても樹脂が溶けてしまうなどの問題も発生しない。従来ヘッドランプは、ポリカーボネート樹脂製でできており、耐光性が低く、太陽光に暴露されると黄変するため、表層にコーティングしなければならなかったが、本発明の材料（樹脂組成物）を用いることにより、このような課題も解決される。

【0081】

また、例えば、透明性を必要とする自動車用ガラスには、ドアに付属するサイドガラスとバックドアガラス、リアフェンダーとルーフに接着してあるリアクォーターガラスとリアガラス等がある。本発明の樹脂組成物を少なくとも透明部に用いることにより、これらとガラスとの一体成形部品を得ることができる。例えば、サイドガラスとバックドアガラスは、ドアアウターとドアインナーとの間にガラスが配置されているが、本発明の材料（樹脂組成物）を用いて内部に中空部を形成することにより、ドアアウター・ドアインナー・ガラスを一体型でかつ同時に成形することができ、部品点数を削減することができる（図4を参照のこと）。あるいは、予めドアアウターとドアインナーとを用いて内部に中空部を形成させ、該中空部に本発明の樹脂組成物を流し込むことで、ドアアウター・ドアインナー・ガラスを一体に成形することができる。なお、ドアロック、ワイパーモーター等は後工程で部品の中空部に設置する。同様にして、ピラーガーニッシュとリアクォーターガラスとを一体化することもできる。

【0082】

また、例えば、本発明の材料（樹脂組成物）が持つ透明かつ高強度・高剛性の特徴を利用して、構造用部品の部分的な透明化にも適用できる。例えば、ルーフの一部に本発明の樹脂組成物を用いると該部分を透明にすることができ、ガラス製サンルーフを設けなくとも透明なルーフを得ることができる。このように、本発明の樹脂組成物を使用して、樹脂成形体の一部が透明部であり他の部分が不透明部である、高強度・高剛性を保持した構造用部品とすることもできる。なお、不透明部は着色していてもよい。

【0083】

また、例えば、自動車用内装材としてインストルメントパネルがあるが、計器類、その透明なカバー、クラスターリッドは別部品で作られている。図5は、本発明に係る透明樹脂部と不透明樹脂部とを一体で成形した例として、インストルメントパネルと計器類のカバーとの一体化の例を示す模式図である。図5に示すように、本発明の材料（樹脂組成物）を用いることにより、透明樹脂部と不透明樹脂部が一体で成形できるため、予めインストルメントパネル51と計器類のカバー52を同時に（一体的に）成形しておき、インストルメントパネルに数種の部品を集約することで、部品点数を削減し、かつ軽量化を図ることができる。

【0084】

また、例えば、ピラーガーニッシュとリアクォーターガラスを一体成形することにより、自動車の内装取り付け時にリアクォーターガラスも一緒に取り付けることができ、部品取り付けの工数削減が図れる（図4を参照のこと）。ピラーガーニッシュとリアクォーターガラスだけには限らず、その他の部品の組み合わせにも適用できる。

【0085】

図4に、本発明に係る透明部と不透明部を有する樹脂成形体であって、少なくとも透明部が本発明の樹脂組成物を含んで成る樹脂成形体の車両用外装部品用途の一例として、ランプ・フード・フェンダー一体樹脂成形体、ピラーガーニッシュ・ガラス一体樹脂成形体、ルーフ・フェンダ・ガラス一体樹脂成形体、バックドア・ガラス一体樹脂成形体およびドア・ガラス一体樹脂成形体を示す説明図であって、これらの車両用外装部品の位置を解説したワゴン車のリアサイドからの外観斜視図を示す。図4に示すように、ランプ・フード・フェンダー一体樹脂成形体41、上記ピラーガーニッシュとリアクォーターガラスと

を一体化した樹脂成形体である、ピラーガーニッシュ・ガラス一体樹脂成形体 4 2、ルーフ・フェンダ・ガラス一体樹脂成形体 4 3、バックドア・ガラス一体樹脂成形体 4 4 およびドア・ガラス一体樹脂成形体 4 5 等を一体樹脂成形体とすることができる。

【0086】

本発明における透明部と不透明部とを有する樹脂成形体において、着色した不透明部の樹脂成形体を得るには、着色した原料樹脂を用いる方法、不透明部に塗装または印刷して着色する方法、または不透明樹脂として着色シートを使用する方法等がある。

【0087】

着色した原料樹脂の調製方法としては、原料樹脂に予め顔料を分散させておく方法の他、原料樹脂ペレットと顔料ペレットを同時に溶融・混練させ、射出成形機を用いて金型内に射出して着色樹脂を得る方法がある。該着色樹脂を用いて本発明の樹脂成形体を製造するには、続いて金型を開き、または溶融樹脂通過経路を新たに作り、別のシリンダを用いて金型の空隙部に透明溶融樹脂を射出すればよい。これによって透明部と着色した不透明部とを有する樹脂成形体を製造することができる。なお、不透明樹脂を先に射出するか透明樹脂を先に射出するかはどちらでも良い。

10

【0088】

塗装または印刷により着色した不透明部を形成するには、予め透明樹脂を溶融して目的の樹脂成形体を形成し、その後該樹脂成形体の表面または裏面から塗装または印刷を施して着色および不透明性を確保する方法である。溶融樹脂の賦形前に塗装または印刷を施し、その後に賦形することもできる。

20

【0089】

不透明樹脂として着色シートを使用する場合には、予め着色された不透明シートを予備賦形しておき金型内に配置し、続いて溶融透明樹脂を金型内に注入し、樹脂を冷却固化させ、その後に金型より取り出せば、本発明の樹脂成形体を得ることができる。

【0090】

また、上記方法によれば、例えばルーフ・フェンダ・ガラス一体樹脂成形体として、ガラス部が透明部であり、ルーフとフェンダとが不透明である樹脂成形体に限られず、ガラスの上部とルーフの一部が透明部であり、フェンダとガラスおよびルーフの残部が不透明の樹脂成形体とすることもできる。

【0091】

更に、本発明の透明部と不透明部とが一体成形された樹脂成形体は、本発明の樹脂組成物のみ（一部、顔料等により着色する場合を含む）によって構成できるが、例えば、本発明の樹脂組成物と他の樹脂とを積層した多層積層体で構成することも可能である。このような多層積層体は少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を設けることができる。このように多層積層体とすることで本発明の樹脂組成物のみでは発現できないような付加機能をも付与することが可能となる。なお、多層を構成する他の樹脂の種類や各層の厚さは、樹脂成形体の用途に応じて適宜選択することができる。

30

【0092】

本発明に係る樹脂組成物の用途の1つとしては、本発明の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ウィンドウ、特に好ましくは熱線付き樹脂製ウィンドウ、樹脂製ミラー、樹脂製ランプリフレクター、樹脂製エンジンルーム内カバーおよびケース、樹脂製冷却装置部品である。

40

【0093】

本発明の樹脂組成物は、高剛性、高耐熱性であり、熱時/成形時の寸法安定性、耐薬品性、透明性にも優れるため、例えば樹脂製ウィンドウや樹脂製ミラー、ランプリフレクター、エンジンルーム内カバーおよびケース等の部品の用途に好適であり、部品点数、工程数、重量の低減が可能になる。更に本発明の樹脂組成物を透明材として用いることで、透明性が要求される部品の材料代替が可能になり、防曇性や視界の向上が図られる。

【0094】

50

図6は、本発明に係る樹脂製ミラー、樹脂製ウィンドウを示す説明図であって、これらの車両用部品の位置を解説したセダン系自動車の平面図である。例えば、図6に示すように、リアウィンドウ63、ドアウィンドウ(サイドウィンドウ)62、フロントウィンドウ61などの樹脂製ウィンドウは、防曇機能を付与するため、成形体の内部あるいは表面に加熱可能な熱線ヒータを設けることがある。このような場合では、ウィンドウは、風雨を防ぐための部品として、図6のように車両の前面と後面そして側面のドアに設置されるが、その使用面積は3~4m²と大きく、また、従来の無機ガラスの場合では、重量が30~35kgと重いため、本発明の樹脂組成物を使用することにより、軽量化が期待できる。また、従来の透明樹脂材料を用いた場合には、熱線ヒータによる樹脂材料の耐熱性や熱膨張が課題となるが、本発明の樹脂組成物は加熱時/成形時の寸法安定性に優れるため、本発明の樹脂組成物を用いるとこれらの問題がない。さらに、本発明の樹脂組成物は高い剛性を有するので、図6におけるようなフロントウィンドウ61、ドアウィンドウ62、リヤウィンドウ63等の大型部品に応用可能で軽量化することができる。尚、熱線ヒータの形成方法としては、特に制限されず、公知の方法が使用でき、例えば、フィルム化された熱線部をインサート成形する方法や、室内側表面に熱線部を蒸着・塗布・印刷法等により形成する方法等が挙げられる。また、本発明の樹脂組成物は高い剛性を有するので、フロントウィンドウ、ドアウィンドウ、リヤウィンドウ等の大型部品にも適用可能で、軽量化が可能となる。尚、熱線ヒータの形成方法としては、例えばフィルム化された熱線部をインサート成形する方法や、室内側表面に熱線部を蒸着・塗布・印刷法等により形成する方法等が挙げられる。

10

20

【0095】

また、本発明の透明樹脂を用いて樹脂製サイドミラー64(図6参照)を製造すると、従来のガラスや透明樹脂を用いた場合に比べ軽量化ができ、これに熱線ヒータを設ければ防曇機能を付与することも可能になる。図6に示したサイドミラー以外にも車室内のルームミラー等にも適用可能である。

【0096】

上記したように、本発明の樹脂組成物は、透明性や衝撃強度を犠牲にすることなく剛性の向上を実現し、また熱膨張率が低く、高温時にソリなどを抑制し得るといった特性を兼ね備えているために、安全性と機能面で解決すべき課題があるためまだ本格的な採用までには至っていなかったウィンドウやミラーなどの様々な用途にも適用することができる。これにより、従来要望の高かった車両の軽量化及びデザインの自由度の拡大が達成できる。また、近年、ワンボックス型のRV車の普及が目覚しくウィンドウの占める割合が増大してきており、軽量化と乗員の視認性と快適性向上から、ウィンドウの樹脂化に対する要求は益々強くなってきている。本発明の樹脂組成物により成形される透明樹脂製ガラスは、これら自動車用ウィンドウに要求される機能を備えており、車両の軽量化と快適性向上に貢献できるものである。なお、上記記載の樹脂ウィンドウ以外でも美観、平滑性、透明感等の外観品質が要求され、かつ高剛性や表面の耐擦傷性を求められる用途、例えば、建造物の外装材、内装材、鉄道車両の内装材等にも使用できる。

30

【0097】

また、図7に自動車ランプの横断面図を示す。図7に示すように、車体側基体71に固定されたアウト部材72の内部にリフレクター73が配置され、該リフレクター73にはバルブ74と光軸調整器75が連結され、該アウト部材72は、さらにアウトレンズ76が嵌合されている。従来の樹脂材料を用いてリフレクター73を構成すると、耐熱性・線膨張率・線膨張異方性に劣る場合があったが、本発明の樹脂組成物を用いることで、これらの課題が解決できる。特に、本発明の樹脂組成物は高い剛性を有するため軽量で高耐熱性が確保でき、かつ寸法安定性と表面平滑性に優れるランプリフレクターとすることができ、ヘッドランプ、フォグランプ、リアコンピランプ等のリフレクター、またはヘッドランプのサブリフレクター等に好適に使用できる。尚、反射部の形成方法としては、例えば、該部材を製造する際に反射膜部をインサート成形する方法や、該部材を射出成形・プレス成形により成形後に、反射部に蒸着膜を形成させる方法等がある。

40

50

【0098】

また、本発明の樹脂組成物を使用して、エンジンルーム内カバーおよびケースに応用することができる。エンジンルーム内を図8および図9に示す。本発明の樹脂組成物は透明性、耐熱性、耐薬品性、剛性強度に優れるため、温度条件の厳しいエンジンルーム内において使用可能で、かつ軽量な部品とすることができる。このような部品としては、例えば、ラジエーター81、冷却液リザーブタンク82、ウォシャータンクインレット83、電気部品ハウジング84、ブレーキオイルタンク85、シリンダーヘッドカバー86、エンジンボディー91、タイミングチェーン92、ガスカート93、フロントチェーンケース94などがある。しかも、本発明の樹脂組成物は透明であるため、上記ウォシャータンクインレット、電気部品ハウジング、ブレーキオイルタンク、シリンダーヘッドカバー、タイミングベルトカバー等のタンクあるいはカバー内の視認性を向上させることができる。

10

【0099】

本発明の樹脂組成物は、耐熱性、耐薬品性、剛性強度に優れたより軽量な部品とすることができることから、自動車エンジンルーム内で冷却水との接触下で使用される部品用途に好適に使用される。このような樹脂製冷却装置部品を図10、11に示す。例えば、図10に示すウォータパイプ101、O-リング102、ウォータポンプハウジング103、ウォータポンプインペラ(羽車)104、ウォータポンプ105、ウォータポンプブリー106、図11に示すウォータパイプ111、サーモスタットハウジング112、サーモスタット113、ウォータインレット114等のラジエータータンクのトップおよびベースなどのラジエータータンク部品、冷却液リザーブタンク、バルブなどの部品が挙げられる。該樹脂組成物を使用すると軽量化、耐薬品性向上、燃費向上が図られるため、その実用価値が高い。

20

【0100】

なお、本発明の上記各部品は、本発明の樹脂組成物のみでも構成できるが、例えば本発明の樹脂組成物を他の樹脂材料と積層した多層積層体で構成することも可能である。このような多層積層体は少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を設けることができる。多層積層体とすることで本発明の樹脂組成物のみでは発現できないような付加機能をも付与することが可能となる。なお、各層を構成する他の樹脂の種類や各層の厚さなどは、使用目的に応じて適宜選択することができる。

30

【0101】

本発明に係る樹脂組成物の用途の1つとしては、本発明の樹脂組成物を含んで成る、大気と連通した中空構造および/または密閉された中空構造を有することを特徴とする樹脂一体成形体である。上記のように、本発明の樹脂組成物は、高剛性、高耐熱性であり、加熱時/成形時の寸法安定性にも優れるため、例えば、ドアやルーフ、フード等のような中空構造を有する部品の用途に好適である。本発明の樹脂一体成形体としては、自動車の外板および内外装部品が好ましく挙げられる。この際、自動車の外板および内外装部品は、鋼板と樹脂パネルより構成され、かつ部品内部に補機等を装着する中空構造を有している部品が多い。例えば、側面ドアおよびバックドアは、外側および内側を鋼板で中空構造を構成し、塗装を経て組み立て工程で内側鋼板に樹脂パネルを取り付け、中空構造内に各種補機等を取り付けている。また、ルーフ、フード、トランクリッド、バックドア等は、外板および補強レインホース等を鋼板で構成し、塗装後に内側に樹脂部品を取り付けている。これらの中空構造を有する部品は大型であり、剛性や寸法安定性も要求されるため、従来の樹脂材料では一体成形が難しかった。しかしながら、高剛性、低熱膨張率、低熱収縮率を有する本発明の樹脂組成物を使用すると一体成形が可能となり、これらの部品の部品点数、工程数、重量の低減が可能になる。

40

【0102】

本発明の樹脂一体成形体は、本発明の樹脂組成物のみでも構成できるが、例えば、本発明の樹脂組成物を他の樹脂材料と積層した多層積層体で構成することも可能である。このような多層積層体は少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく

50

、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を設けることができる。多層積層体とすることで本発明の樹脂組成物のみでは発現できないような付加機能をも付与することが可能となる。多層積層体を構成する他の樹脂の種類や各層の厚さなどは、使用目的に応じて適宜選択することができる。

【0103】

本発明の樹脂一体成形体は、最表面層に表皮材、意匠印刷層等の加飾層を設けることで意匠性、触感、質感を高め商品性を向上することができるため、一体成形体の最表面層が加飾材で構成されることが好ましい。例えば、起毛シート、エンボス紋様シート、レーザー紋様シート、木目調シート等の表皮材を最表面層に設けた成形体は、ルーフ室内側、ピラーガーニッシュ類、インストルメントパネル等に用いることができる。前述の多層積層体を用いた場合には、意匠印刷層はその中間層に設けてもよく、表層を透明材とすることで光沢感、深み感を高めることができる。

10

【0104】

本発明の中空構造を有する一体成形体において、中空構造は、気体、液体若しくは固体またはこれらの混合物が充填、封入されることが好ましい。断熱性能、遮音性能を向上させることができるからである。充填、封入される材料は、特に制限されず、公知の充填・封入材が使用できるが、例えば、透明性が要求される場合には、窒素、アルゴン、二酸化炭素、空気等の気体が好ましく、透明性が要求されない場合には、前述の気体の他、封入時の加熱で液状を示しかつ封入後の常温では固体状になるパラフィン、ワックス等が好ましい。上記封入材により、夏期には車室内から冷熱の逃げ、外気の高熱の侵入を、冬期には温熱の逃げ、外気の冷熱の侵入を抑制し快適な車室内環境を維持できる。また二重壁で内に中空部を有する構造により、外部からの騒音エネルギーを緩和、あるいは吸収し静粛な車室内環境を達成できる。また、フードに本発明の樹脂一体成形体を適用することでエンジンルームからの放射音、放射熱を低減できる。

20

【0105】

本発明の中空構造を有する一体成形体の製造方法は、特に限定されず、公知の方法が適用できるが、例えば、一般的な真空圧空成形法、射出成形法、ブロー成形法、プレス成形法等を用いることができる、また、例えば、下記第一から第三の方法が好適に用いられる。

【0106】

本発明の中空構造を有する樹脂一体成形体の製造方法の第一の方法としては、本発明に係る樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも1種の樹脂組成物を用いた樹脂シートを金型に挿入し、該挿入積層体間に加圧流体を注入して中空構造を形成することを特徴とするものである。これにより、不要の工程を増加させることなく自動車用樹脂一体成形体を製造できる。

30

【0107】

上記第一の方法としてより具体的な例を挙げて説明すれば、加圧流体導入経路を備えたホルダーに、2枚の本発明の樹脂組成物よりなる樹脂シートを固定し、公知の方法でホルダーをシールして2枚のシート間に密閉空間を形成する。各シートを荷重たわみ温度以上に加熱し、開放状態の金型に挿入した後に、軟化したシートの外周部を金型で押圧して溶着する。この際、外周部を溶着する前あるいは溶着しつつあるいは溶着した後に、好ましくは溶着する前あるいは溶着した後に、2枚のシート間の密閉空間に加圧流体を注入し、シートを拡張しつつ/または拡張後、金型を閉状態にして成形体が冷却するまで加圧流体圧を保持し、これにより中空構造を形成する。好ましくは、真空引き孔を設けた金型を用い、シート拡張時に真空吸引を併用して、金型面とシートとの密着性を高める。真空吸引を用いることによって、得られる一体成形体の転写性を向上できる。すなわち、本発明に係る樹脂一体成形体の代表的な1つの製造方法としては、本発明の樹脂組成物を含んでなる樹脂シート2枚を加熱し、これを開状態の金型に挿入し、シート外周部を押圧し、外周部を溶着する前あるいは溶着した後にシート間に加圧流体を注入し、シートを拡張しつつ/または拡張した後に、金型を閉状態にし、加圧流体圧を保持し中空構造を形成することを特徴とするものである。

40

50

【0108】

本発明の中空構造を有する樹脂一体成形体の製造方法の第二の方法としては、本発明に係る樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも1種の樹脂組成物を金型に充填し、溶融樹脂内に加圧流体を注入して中空構造を形成することを特徴とするものである。これにより、不要の工程を増加させることなく自動車用樹脂一体成形体を製造できる。

【0109】

上記第二の方法としてより具体的な例を挙げて説明すれば、閉状態の金型内に溶融した本発明の樹脂組成物を充填しつつあるいは充填した後、金型を後退して、キャビティ容積を拡大しつつ溶融樹脂内部に加圧流体を注入し中空構造を形成する方法である。すなわち、本発明に係る樹脂一体成形体の代表的な他の製造方法としては、閉状態の金型内に溶融した本発明の樹脂組成物を充填しつつ/または充填後、キャビティ容積を拡大しつつ加圧流体を溶融樹脂内に注入し中空構造を形成することを特徴とするものである。

10

【0110】

本発明の中空構造を有する樹脂一体成形体の製造方法の第二の方法としては、本発明に係る樹脂組成物よりなる群から選ばれてなる少なくとも1種の樹脂組成物を用いた樹脂シートを金型に挿入し、シートに溶融樹脂を金型に充填し、溶融樹脂内に加圧流体を注入して中空構造を形成することを特徴とするものである。これにより、不要の工程を増加させることなく自動車用樹脂一体成形体を製造できる。

【0111】

上記第三の方法としてより具体的な例を挙げて説明すれば、金型片面のキャビティ面に本発明の樹脂組成物よりなる樹脂シートを1枚インサートし、背面に溶融樹脂を充填しつつ、あるいは充填後に金型を後退しキャビティ容積を拡大しつつ溶融樹脂内部に加圧流体を注入し中空構造を形成する方法、あるいは2枚の樹脂シートを用い金型両面のキャビティ面にシートをインサートし、シート間に溶融樹脂を充填しキャビティ容積を拡大し加圧流体を注入し中空構造を形成する方法である。すなわち、本発明に係る樹脂一体成形体の代表的なさらに他の製造方法としては、開状態の金型キャビティ面に本発明の樹脂組成物を含んでなる樹脂シートを1枚もしくは2枚インサートし、金型を閉状態で2枚のシート間もしくは1枚のシート背面に溶融樹脂を充填しつつまたは充填した後、キャビティ容積を拡大しつつ加圧流体を溶融樹脂内に注入し中空構造を形成することを特徴とする、樹脂一体成形体の製造方法を提供するものである。

20

30

【0112】

上記態様において、シートに充填される樹脂の種類は、本発明の樹脂組成物からなるシートと密着する樹脂であれば特に制限されないが、好ましくは、シートの樹脂組成物と接する樹脂種と同種の樹脂またはこれとSP値が近いものが使用される。このような充填樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1、熱可塑性ポリウレタン樹脂等が挙げられ、特にポリカーボネート樹脂を使用することが好ましい。ここにポリカーボネート樹脂は、ビスフェノールAに代表される二価のフェノール系化合物から誘導される重合体で、ホスゲン法、エステル交換法、あるいは固相重合法のいずれにより製造されたものでもよい。更に、従来からあるポリカーボネート樹脂の他にエステル交換法で重合したポリカーボネート樹脂でもよい。

40

【0113】

本発明において、加圧流体としては、特に制限されず、樹脂シートの成分等を考慮して公知の加圧流体から選択される。例えば、空気、窒素ガス等の気体、水やシリコンオイル等の液体などが好ましく使用される。

【0114】

本発明の中空構造を有する樹脂一体成形体の適用部品としては、図12、13に示すように、例えば、フード121、ドア122、バックドア123、ルーフ124、フェンダー125、ウィンドウ126、トランクリッド127、センターコンソールボックス131、ピラーガーニッシュ132、インストルメントパネル133、ヘッドライニング(図示せず)等を挙げることができる。これらの部品はインナー/アウターおよび付帯する部品

50

やレインホース等を同時にかつ一体で成形でき、部品数の低減および工程数を短縮することができる。更に中空部に気体、液体、固体あるいはこれらの混合物を封入することで、断熱性能、遮音性能等の付加的な機能を付与することができる。例えば、フードではレインホースとの一体化や遮音・遮熱機能の付与が可能であり、ルーフではヘッドライニングとの一体化や断熱・遮音機能の付与が可能であり、ドアやフェンダーではインナー/アウトターの一体化が可能である。

【0115】

本発明に係る樹脂組成物の用途の1つとしては、本発明の樹脂組成物を含んで成る、異なる機能を有する2種類以上の部品を統合することを可能にし、ひとつの部品に異なる2種類以上の機能が付与される一体成形部品である。ここに異なる機能とは、例えば、インスト
10
ルメントパネルのような表示機能、エアダクトなどのような通風機能、ルーフレール等の固定機能などをいう。本発明の樹脂組成物は、高剛性、高耐熱性であり、加熱時/成形時の寸法安定性、耐薬品性等の多彩な機能を有するため、種々の機能の確保が期待される部材に応用することができ、これらを一体成形することで異なる機能を有する二種類以上の部品を統合し、ひとつの部品に二種類以上の機能が付与された一体成形部品とすることができる。これによって大型部品の一体化、いわゆるモジュール化やインテグレーション(統合化)に好適であり、高品質を維持しながら部品点数、工程数、重量の低減が可能になる。

【0116】

例えば、大型内装部品であるインストルメントパネルは、現在、パネル部とエアコンのエ
20
アダクトやケース、クロスカービーム(ステアリングクロスメンバー)を別々に作り、これらを車の製造ラインで組み立てている。従来の樹脂材料でパネル部とエアコンのエアダクトやケースを一体成形しようとする
ると、大型かつ複雑な形状の部品のため、成形収縮によるヒケや歪み、熱時の膨張などが課題となるが、本発明の樹脂組成物を用いることでこのような課題が解決可能となる。また、本発明の樹脂組成物は上記したように高耐熱性を有し、加熱時/成形時の寸法安定性に優れているので、本発明の樹脂組成物を含んで成る一体成形部品であるインストルメントパネルは、図14に示すように、パネル部141と
30
エアコンのエアダクトやケース142を一体成形により部品全体を構造体とすることが可能で、従来スチールが使用されているクロスカービーム(ステアリングクロスメンバー)を廃することが可能である。また本発明の樹脂組成物を用いることでスチールでは後付け
する必要があったブラケット等も一体成形可能となる。また一体成形時に金型内に表皮材等の加飾材を投入しインサート成形することにより、加飾材との一体成形も可能になる。同様の効果は、例えば、ドアに適用した場合でも得られる。現在のドアインナーパネルはスチール製が主で、ここにサイドウィンドウ用のガイドレールやレギュレータ、ドアロック、スピーカ等の各種部品が製造ラインで組み付けられる。本発明の樹脂組成物を用いることでドアインナーパネル、ガイドレール、スピーカハウジング等を一体成形部品と
40
することができる。

【0117】

図15に本発明の一体成形部品の他の例を示す。図15に示すように、大型外装部品であるルーフレール151を例にすると、前述した本発明の樹脂組成物製のルーフパネル15
40
2との一体成形が可能となる。ルーフレールは重量がかかり、また温度的にも厳しい環境で使用されるため、従来の樹脂材料では特に剛性と耐熱性(耐寒性を含む)が課題となっていた。しかしながら、本発明の樹脂組成物を用いることで、このような課題が解決可能となる。同様の効果は、例えば、スポイラーに適用した場合でも得られ、前述した本発明の樹脂組成物製のトランクリッドとの一体成形が可能である。

【0118】

また、図16に示すように、大型車体部品であるラジエタコアを例にすると、現在フロントエンドモジュールとして樹脂製のラジエタコアが世に出つつあるが、本発明の樹脂組成物を用いることで更に耐熱性、耐薬品性、剛性強度に優れた、より軽量な部品とすることができ、またファンシュラウドやブラケット等も一体成形可能となる。また、本発明では
50

、樹脂組成物を透明材として用いることも可能であり、このような場合には、例えば、ラジエタのリザーバタンク、ヘッドランプカバー等の透明部材を含めて一体成形することも可能である。さらに、従来は別体であったバンパ補強材をも含めて一体成形することも可能となる。

【0119】

また、エンジンルーム内部品であるエアクリナーやスロットルチャンバー等を例にすると、耐熱性と耐薬品性に優れ、低熱線膨張の本発明の樹脂組成物を用いることで、これらの一体成形が可能となる。従来よりこのような一体化は試みられているが、エンジンルーム内は高温かつオイル等の薬品による厳しい環境であり、従来の樹脂材料ではこの対策が課題になるが、本発明の樹脂組成物を用いることでこのような課題が解決可能となる。同様の効果は、インテークマニホールドやシリンダヘッドカバーに適用した場合でも得られ、前述の部品とともに一体成形することも可能である。

10

【0120】

本発明の一体成形部品は、本発明の樹脂組成物のみでも構成できるが、本発明の樹脂組成物を他の樹脂材料と積層した多層積層体で構成することも可能である。このような多層積層体は少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を設けることができる。多層積層体とすることで本発明の樹脂組成物のみでは発現できないような付加機能をも付与することが可能となる。

【0121】

本発明の樹脂組成物は、高剛性、高耐熱性であり、加熱時/成形時の寸法安定性にも優れるため、例えば、スロットルチャンバーのような可動部と非可動部を有する部品の用途に好適である。したがって、本発明に係る樹脂組成物の用途の1つとしては、本発明の樹脂組成物を含んで成る可動部と非可動部を有する成形体である。

20

【0122】

自動車の吸排気系部品やエアコンユニット内には、可動部と非可動部を有する部品が多数用いられている。これらの部品は、主に空気などの気体の流れを制御するためのものであり、非可動部としての、気体を流路となる、即ち、流動気体を導入する筒状の部品(成形体)と、可動部としての、気体流動を制御する開閉可能な蓋から構成され、例えば、スロットルチャンバーやエアコンユニット内の各ドアが挙げられ、これらの部品では気密性が重要となる。

30

【0123】

従来の樹脂材料を用いてこれらの部品の筒状部分と蓋部分を成形しようとする、成形収縮率や熱膨張率が大きいため、寸法精度が上げられず、開閉部分の気密性が課題であった。また、特にエンジンルーム内の部品に適用する場合、耐熱性も要求されるため、この点も課題となった。しかしながら、低熱膨張率、低熱収縮率、高耐熱性を有する本発明の樹脂組成物を用いることで、これらの課題が解決可能となり、気密性に優れた部品とすることができる。また、本発明の樹脂組成物は高剛性であるため、これらの樹脂組成物を用いることにより、部品の軽量化とそれによるレスポンスの向上が可能となる。

【0124】

本発明の可動部と非可動部を有する成形体の製造方法は、特に制限されず公知の方法が使用できる。本発明の可動部と非可動部を有する成形体は、例えば、射出成形法を用いて可動部と非可動部を別々に成形した後、これらを組み立てる方法を使用してもよいが、例えば、二色成形法等の方法で可動部と非可動部を一体成形することが好ましい。気密性がより向上し、また工程数や部品数の低減が可能になるためである。図17に示すスロットルチャンバーを例にとると、例えば、下記方法で製造可能である。

40

【0125】

スロットルチャンバーは、非可動部である筒状のチャンバー部171と、可動部である開閉バルブ172および開閉バルブシャフト173を有する。まず、二色成形用金型内に、開閉バルブ用金属製シャフトをセットし、次に円筒状のチャンバーを射出成形し、続いて

50

円盤状の開閉バルブを成形するためにスライドコアを後退して円盤状の開閉バルブを射出成形する。このとき金属製シャフトと円盤状の開閉バルブが一体化される。本発明によれば、可動部が気体流動を制御する開閉蓋であり非可動部は流動気体を導入する筒状成形品にも、好ましく応用することができる。

【0126】

本発明の樹脂組成物は、炭化水素系燃料の遮断性、ガスバリア性、耐薬品性に優れるため、炭化水素系燃料を収納する部品または容器、炭化水素系燃料を収納する部品または容器、例えば、燃料タンク等の炭化水素系燃料を収納する車両用の一連の燃料系部品、灯油容器等の家庭用品の用途に好適である。したがって、本発明に係る樹脂組成物の用途の1つとしては、本発明の樹脂組成物を含んで成る炭化水素系燃料を収納する部品あるいは容器

10

【0127】

図18に、このような部品や容器である、自動車等の車両における樹脂製燃料タンクを示す。フィルターチューブ181を介して炭化水素系燃料であるガソリンが燃料タンク182に注入・貯蔵され、ついで当該ガソリンが燃料ポンプ183によりエンジン(図示せず; 符号184としてのみ表示する)に圧送される形式の燃料系システムとなっている。燃料系部品において本発明の樹脂組成物が適用できる部品としては、燃料タンク182、フィルターキャップ185、ベントチューブ186、フューエルホース187、フューエルカットオフバルブ(図示せず)、デリバリーパイプ(図示せず)、エバポチューブ(図示せず)、リターンチューブ(図示せず)、フューエルセンサーモジュール(図示せず)等が挙げられる。燃料タンクはこれら車両の燃料系システム部品の中で最大規模の部品である。近年樹脂化が進み、部品形状の自由度増の効果により金属製に比べ貯蔵燃料量が約10リットルほど増大、かつ重量も25%程度軽減された。この利点から燃料タンクの樹脂化への期待が一層高まっている。

20

【0128】

ここで、燃料タンクの樹脂化の現状と課題について詳述する。従来から、母材樹脂としてオレフィン系のHDPE(高密度ポリエチレン)が使用され、その工法として吹き込み法で成形が行われてきた。これらの材料と工法には大きな変化はなかったが、タンクの層構造は大きく変化した。例えば、当初は単層型燃料タンクであったが、炭化水素の蒸散規制法の施行に伴い、炭化水素の透過低減のため燃料タンクの多層化が余儀なくされた。その

30

【0129】

単層型燃料タンクにおいて、タンクより多くの炭化水素系燃料が透過するのは両者の相溶性が良いのが原因である。相溶の尺度である溶解度パラメータ(以下SP値)はHDPEが7.9、炭化水素系燃料が6~8であり、両者は同じ領域にある。一方、多層タンクに用いるPAのSP値は13.6で、炭化水素系燃料とのSP値の開きが大きい、換言すれば相溶性が悪い領域にある。これらより多層燃料タンクにおけるPA材は炭化水素系燃料のタンク外への透過を阻止するバリアー層として設置されたものである。当該多層燃料タンクの創出により炭化水素の蒸散規制法を満たす技法が確立されたものの成形工程が煩雑となって大幅な価格上昇を招いた。上記問題に加えて、複数の樹脂の積層構造としたため、リサイクルの円滑性が失われ、リサイクル社会という時代の要請に応えがたい新たな課題を残した。

40

【0130】

これに対して、本発明の樹脂組成物中の表面改質したシリカ化合物は、シラノール基を残しているためSP値は11を超え、前述のPAやEVOHに相当する炭化水素系燃料の透過阻止の機能がある。また、本発明の樹脂組成物の主たる成分は、アクリル等の極性基を有するSP値が11以上の樹脂が主体であり、炭化水素系燃料としてのガソリンとは馴染みにくい、換言すれば相溶性が悪い材料構成となっているため、燃料タンクとしてより望

50

ましい材料である。従って、本発明の樹脂組成物を用いれば、単層型でも炭化水素の蒸散法規制を満たす車両用の燃料タンクを提供することができる。これにより課題である製造コストの低減が図れ、かつリサイクルの社会的要請に応えることができるようになる。この際、本発明の樹脂組成物は、単層型または必要であれば多層型のいずれの場合であっても、従来と同様、吹き込成形によって車両用燃料タンクに成形することが使用できる。

【0131】

なお、車両用の燃料タンクに比べると効果はやや低いものの、本発明の樹脂組成物は、灯油容器等の家庭用品に用いることもできる。これにより灯油の大気への蒸散が軽減され、地球環境の保全に寄与することができる。

【0132】

上記したように本発明では、更に、顔料等の着色剤を樹脂組成物に混練したり、着色層を挿入して所望の色調を有する部品を得ることも可能である。このため、上記記載の自動車以外でも美観、平滑性、透明感等の外観品質が要求され、かつ高剛性や表面の耐擦傷性を求められる用途、例えば、建造物の外装材、内装材、鉄道車両の内装材等にも使用できる。

【0133】

このような車両用部品や建築用内装材などを含む各種部材の製造方法としては、上記で詳述したが、射出成形、真空圧空成形等を部品や用途に合わせて適宜選択すればよい。一般的なガラス繊維強化樹脂は、せん断応力を繰り返し受けることによってガラス繊維が壊れるためにその物性が徐々に低下しリサイクル性も低い。本発明の樹脂組成物は、上記表面改質したシリカ化合物を用いているため、せん断応力を受けにくく、物性の低下を抑えることができる。

【0134】

【実施例】

以下、本発明の実施例により具体的に説明する。

【0135】

なお、以下の実施例および比較例において、特に断らない限り、「部」は、「質量部」を表すものとする。また、以下の実施例および比較例で得られた樹脂組成物を用いて成形された試験片の製造条件、該試験片の全光線透過率、透過電顕での分散状態、ロックウエル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の測定法は以下の通りである。

【0136】

(1) 試験片

得られた樹脂組成物を乾燥して、温度170、圧力20 kg/cm²、加圧時間5分の製造条件で加熱プレス成形して、長さ70 mm、幅10 mm、厚さ0.5 ~ 1 mmの試験片を得た。なお、実施例および比較例の試験片は、すべて同一の上記製造条件で同一形状の試験片を作製した。

【0137】

(2) 全光線透過率の測定法

全光線透過率は、ヘイズメータ(村上色彩研究所製 HM-65)で測定した。

【0138】

(3) シリカ化合物の分散状態

シリカ化合物の分散状態は、ウィンドウ試験片を厚さ方向に切断し、切断面を透過電子顕微鏡(日立製作所株式会社製 H-800)を使用し、倍率80000倍に拡大し、写真撮影し、拡大される海島構造で、島(網目状若しくは鎖状のシリカ微粒子連結体またはそれらの凝集物)の大きさ(写真撮影した範囲に含まれる島の大きさの平均値)を観察した。観察による分散状態は、島の大きさが可視光線の波長380 nm以下であれば透明性は良好であり、200 nm以下であれば透明性が特に良好なことから以下により判定評価した。なお、島の大きさは、網目状若しくは鎖状のシリカ微粒子連結体またはそれらの凝集物の最大長さとした。

【0139】

10

20

30

40

50

・特良好：島の大きさが、200nm以下のもの。

【0140】

・良好：島の大きさが、200nm超から380nm以下のもの。

【0141】

・凝集有：島の大きさが、380nmを超えるもの。

【0142】

(4) ロックウエル硬度の測定法

ロックウエル硬度は、ロックウエル硬度計(Mスケール)で測定した。

【0143】

(5) 曲げ強度および曲げ弾性率の測定法

曲げ強度および曲げ弾性率は、オートグラフ(島津製作種株式会社製 DCS-10T)で測定した。

【0144】

(6) 線膨張係数の測定法

線膨張係数は、熱機械測定装置(セイコー電子工業株式会社製 TMA120C)で測定した。

【0145】

実施例 1

メチルエチルケトンに溶解したメタクリル酸メチルモノマー(0.7モル/リットル)およびグリシジルメタアクリレートモノマー(0.3モル/リットル)の混合溶液に対し、重合開始剤AIBN(アゾイソブチロニトリル)を0.5モル%添加し、この調整溶液を80℃に加熱し、この調整溶液中に3-アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理した鎖状のシリカ微粒子連結体(太さ5~10nm、長さ90~350nm)をメチルエチルケトン溶剤に分散した溶液を、徐々に滴下しながら重合反応させた。重合反応開始から約6時間後に凝固用溶剤のヘキサンで沈降させることで、シリカ微粒子連結体とアクリル樹脂の組成比率(質量比)30/70の樹脂組成物を得た。本実施例の表面改質前の鎖状のシリカ微粒子連結体としては、該表面改質前の鎖状のシリカ微粒子連結体を構成する無機微粒子として、太さ5~10nm、長さ7~50nmで、表面官能基(水酸基)としてシラノール基を有するシリカ微粒子を用いてなる、日産化学株式会社製のスノーテックスOUPを用いた。また、表面改質により、表面改質前のシリカ微粒子連結体表面の水酸基の15~50%が表面改質されているものとした(これはバラツキがあって、15~50%の範囲のものが含まれているということである。以下、同様である)。

【0146】

得られた樹脂組成物を乾燥して、加熱プレス成形して試験片を得た。得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独(比較例3で述べる)に比べ、またシリカ表面の処理なしの場合(比較例1で述べる)に比べ、またシリカ表面のアルキル基処理の場合(比較例2で述べる)に比べ表面硬度向上、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。

【0147】

この試験片で得られた全光線透過率、透過電顕での分散状態、ロックウエル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表1に示す。

【0148】

実施例 2

メチルエチルケトンに溶解したメタクリル酸メチルモノマー(0.7モル/リットル)およびグリシジルメタアクリレートモノマー(0.3モル/リットル)に対し、重合開始剤AIBNを0.5モル%添加、80℃に加熱し、N-2-(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシランで表面処理した網目状のシリカ微粒子連結体(長さ90~350nm)をメチルエチルケトン溶剤に分散した溶液を、徐々に滴下しながら重合反応させて、約6時間後に凝固用溶剤ヘキサンで沈降させると、シリカ微粒子連結体とアクリル樹脂の組成比率(質量比)30/70の樹脂組成物を得た。本実施例の表面改質前の網目状

10

20

30

40

50

のシリカ微粒子連結体としては、該表面改質前の網目状のシリカ微粒子連結体を構成する無機微粒子として、太さ5～10nm、長さ7～50nmで、表面官能基（水酸基）としてシラノール基を有するシリカ微粒子を用いてなる、日産化学株式会社製のスノーテックスOUPを用いた。また、表面改質により、表面改質前のシリカ微粒子連結体表面の水酸基の15～50%が表面改質されているものとした。なお、網目状のシリカ微粒子連結体は、鎖状のシリカ微粒子連結体の側鎖が成長して、網目状のシリカ微粒子連結体になったものである。よって、ここでいう網目状のシリカ微粒子連結体の長さとは、全体の大きさの中で、最大長の部分の長さを言うものである。

【0149】

得られた樹脂組成物を乾燥して、加熱プレス成形して試験片を得た。得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独（比較例3で述べる）に比べ、またシリカ表面の処理なしの場合（比較例1で述べる）に比べ、またシリカ表面のアルキル基処理の場合（比較例2で述べる）に比べ、表面硬度向上、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。さらに実施例1の組成物に比べて、線膨張率が小さく、より良好な結果を示した。

10

【0150】

この試験片で得られた全光線透過率、透過電顕での分散状態、ロックウエル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表1に示す。

【0151】

実施例3

メチルエチルケトンに溶解したメタクリル酸メチルモノマー（0.7モル/リットル）およびグリシジルメタアクリレートモノマー（0.3モル/リットル）に対し、重合開始剤AIBNを0.5モル%添加、80℃に加熱し、3-アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理した鎖状のシリカ微粒子連結体（太さ5～10nm、長さ30～80nm）をメチルエチルケトン溶剤に分散した溶液を、徐々に滴下しながら重合反応させて、約6時間後に凝固用溶剤ヘキサンで沈降させると、シリカ微粒子連結体とアクリル樹脂の組成比率（質量比）30/70の樹脂組成物を得た。本実施例の表面改質前の鎖状のシリカ微粒子連結体としては、該表面改質前の鎖状のシリカ微粒子連結体を構成する無機微粒子として、太さ5～10nm、長さ7～50nmで、表面官能基（水酸基）としてシラノール基を有するシリカ微粒子を用いてなる、日産化学株式会社製のスノーテックスOUPを用いた。また、表面改質により、表面改質前のシリカ微粒子連結体表面の水酸基の15～50%が表面改質されているものとした。

20

30

【0152】

得られた樹脂組成物を乾燥して、加熱プレス成形して試験片を得た。得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独（比較例3で述べる）に比べ、またシリカ表面の処理なしの場合（比較例1で述べる）に比べ、またシリカ表面のアルキル基処理の場合（比較例2で述べる）に比べ、表面硬度向上、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。しかし、実施例1に示した樹脂組成物に比べて、曲げ強度は低下している。これは、シリカ微粒子連結体の長さが短いからである。

【0153】

この試験片で得られた全光線透過率、透過電顕での分散状態、ロックウエル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表1に示す。

40

【0154】

実施例4

メチルエチルケトンに溶解したメタクリル酸メチルモノマー（0.7モル/リットル）およびグリシジルメタアクリレートモノマー（0.3モル/リットル）に対し、重合開始剤AIBNを0.5モル%添加、80℃に加熱し、3-アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理した鎖状のシリカ微粒子連結体（太さ5～10nm、長さ350～500nm）をメチルエチルケトン溶剤に分散した溶液を、徐々に滴下しながら重合反応させて、約6時間後に凝固用溶剤ヘキサンで沈降させると、シリカ微粒子連結体とアクリル樹脂の組成比率（質量比）30/70の樹脂組成物を得た。本実施例の表面改質前の鎖状のシリカ

50

微粒子連結体としては、該表面改質前の鎖状のシリカ微粒子連結体を構成する無機微粒子として、太さ5～10nm、長さ7～50nmで、表面官能基（水酸基）としてシラノール基を有するシリカ微粒子を用いてなる、日産化学株式会社製のスノーテックスOUPを用いた。また、表面改質により、表面改質前のシリカ微粒子連結体表面の水酸基の15～50%が表面改質されているものとした。

【0155】

得られた樹脂組成物を乾燥して、加熱プレス成形して試験片を得た。得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独（比較例3で述べる）に比べ、またシリカ表面の処理なしの場合（比較例1で述べる）に比べ、またシリカ表面のアルキル基処理の場合（比較例2で述べる）に比べ、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。

10

【0156】

しかし、実施例1に比べ、曲げ強度は優れるが、分散性が劣るため透明性は劣り、硬度もやや劣る。これは、シリカ微粒子連結体の長さが、可視光線波長の長さより大きいためである。

【0157】

この試験片で得られた全光線透過率、透過電顕での分散状態、ロックウエル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表1に示す。

【0158】

実施例5

メチルエチルケトンに溶解したメタクリル酸メチルモノマー（0.7モル/リットル）およびグリシジルメタアクリレートモノマー（0.3モル/リットル）に対し、重合開始剤AIBNを、0.5モル%添加、80℃に加熱し、3-アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理した鎖状のシリカ微粒子連結体（太さ5～10nm、長さ90～350nm）をメチルエチルケトン溶剤に分散した溶液を、徐々に滴下しながら重合反応させて、約6時間後に凝固用溶剤ヘキサンで沈降させると、シリカ微粒子連結体とアクリル樹脂の組成比率（質量比）10/90の樹脂組成物を得た。本実施例の鎖状のシリカ微粒子連結体は、実施例1と同様のものを用いた。

20

【0159】

得られた樹脂組成物を乾燥して、加熱プレス成形して試験片を得た。得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独に比べ、表面硬度向上、曲げ強度向上、曲げ弾性率向上、および線膨張率低下を示した。しかし、実施例1の組成物に比べ、曲げ強度、曲げ弾性率、硬度、および線膨張率の向上は少ない。これは、シリカ微粒子連結体の配合量が少ないためである。

30

【0160】

この試験片で得られた全光線透過率、透過電顕での分散状態、ロックウエル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表1に示す。

【0161】

実施例6

メチルエチルケトンに溶解したメタクリル酸メチルモノマー（0.7モル/リットル）およびグリシジルメタアクリレートモノマー（0.3モル/リットル）に対し、重合開始剤AIBNを0.5モル%添加、80℃に加熱し、3-アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理した鎖状のシリカ微粒子連結体（太さ5～10nm、長さ90～350nm）を、メチルエチルケトン溶剤に分散した溶液を、徐々に滴下しながら重合反応させて、約6時間後に凝固用溶剤ヘキサンで沈降させると、シリカ微粒子連結体とアクリル樹脂の組成比率（質量比）70/30の樹脂組成物を得た。本実施例の鎖状のシリカ微粒子連結体は、実施例1と同様のものを用いた。

40

【0162】

得られた樹脂組成物を乾燥して、加熱プレス成形して試験片を得た。得られた試験片は、アクリルに比べ、透明性、曲げ強度は劣るが、表面硬度向上、曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。

50

【0163】

しかし、実施例1の組成物に比較して、曲げ弾性率は大きくなるが、透明性や曲げ強度は劣る。これは、シリカ微粒子連結体の配合量が多すぎるため、シリカ微粒子連結体の凝集や欠陥が増加するためである。シリカ微粒子連結体の凝集物に欠陥があると曲げ強度は低下することから、実施例6では比較例1、2に比してその配合率が非常に高く、その一部に欠陥を生じているものと思われる。この試験片で得られた全光線透過率、透過電顕での分散状態、ロックウエル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表1に示す。

【0164】

比較例1

メチルエチルケトンに溶解したメタクリル酸メチルモノマー(0.7モル/リットル)およびグリシジルメタアクリレートモノマー(0.3モル/リットル)に対し重合開始剤AIBNを0.5モル%添加、80℃に加熱し、アルコール水溶液分散の鎖状のシリカ微粒子連結体(太さ5~10nm、長さ90~350nm)を徐々に滴下しながら重合反応させて、約6時間後に凝固用溶剤ヘキサンの沈降させると、シリカ微粒子連結体とアクリル樹脂の組成比率(質量比)30/70の樹脂組成物を得た。本比較例の鎖状のシリカ微粒子連結体は、実施例1の表面改質前の鎖状のシリカ微粒子連結体と同様のものを用いた。

【0165】

得られた樹脂組成物を乾燥して、加熱プレス成形して試験片を得た。得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独に比べ、表面硬度向上、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。しかし、実施例1および実施例2に比較して、表面硬度は低く、曲げ強度および曲げ弾性率も低い値を示した。シリカ微粒子連結体の大きさが380nmを超えると透過率は低下するが、本比較例での透過率は、実施例6や比較例2よりも低いことから、シリカ微粒子連結体は凝集物が大きいといえる。

【0166】

この試験片で得られた全光線透過率、透過電顕での分散状態、ロックウエル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表1に示す。

【0167】

比較例2

ポリメタクリル酸メチル100部をメチルエチルケトン溶剤100部に溶解し、この溶液にメチルエチルケトン分散媒に分散のトリメチルクロロシランを使用してアルキル基で表面疎水化処理した鎖状のシリカ微粒子連結体(太さ5~10nm、長さ90~350nm;シリカ微粒子連結体30質量%のメチルエチルケトン溶液)を滴下しながら混合させて、その後凝固用溶剤ヘキサンの沈降させると、シリカ微粒子連結体とアクリル樹脂の組成比率(質量比)30/70の樹脂組成物を得た。本比較例の表面疎水化処理前の鎖状のシリカ微粒子連結体は、実施例1の表面改質前の鎖状のシリカ微粒子連結体と同様のものを用いた。また、表面疎水化処理により、表面疎水化処理前のシリカ微粒子連結体表面の水酸基の15~50%がアルキル基で表面疎水化処理されているものを用いた。本比較例のシリカ微粒子連結体の表面疎水化処理は、シリカの水酸基をシリル化剤で処理してアルキル基を導入したものを用いた。

【0168】

得られた樹脂組成物を乾燥して、加熱プレス成形して試験片を得た。得られた試験片は、アクリルに比べ、透明性は劣るが、アクリル樹脂単独に比べ、表面硬度向上、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。しかし、シリカ微粒子連結体の分散性が悪いため、実施例1および実施例2の組成物に比べ、透明性、硬度、曲げ強度、曲げ弾性率は劣る。また、透過電顕での分散状態などから、本比較例ではポリメタクリル酸メチルとアルキル基で表面疎水化処理した鎖状のシリカ微粒子連結体とは化学結合することなく、ポリメタクリル酸メチル中に、該シリカ微粒子連結体が分散されているだけである。

【0169】

この試験片で得られた全光線透過率、透過電顕での分散状態、ロックウエル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

【0170】

比較例3

メタクリル酸メチル100部に過酸化ベンゾイル0.5部を混合し、90 に加熱し、重合反応させて、約1時間後に凝固用溶剤エタノールで沈降させると、アクリル樹脂を得た。

【0171】

得られた樹脂組成物（アクリル樹脂）を乾燥して、加熱プレス成形して試験片を得た。この試験片で得られた全光線透過率、ロックウエル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表1に示す。

【0172】

【表1】

製造方法	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
重合用のモノマー	メチルメタクリレート およびグリシジル メタアクリレート	メチルメタ クリレート	ポリメチル メタクリレート						
シリカ微粒子 太さ (nm)	太さ 5 ~ 10	太さ 5 ~ 10	—						
長さ (nm)	長さ 90 ~ 350	長さ 90 ~ 350	長さ 30 ~ 80	長さ 350 ~ 500	長さ 90 ~ 350	長さ 90 ~ 350	長さ 90 ~ 350	長さ 90 ~ 350	—
シリカ微粒子形体	鎖状	網目状	鎖状	鎖状	鎖状	鎖状	鎖状	鎖状	—
シリカ表面 官能基	アミノ基	アミノ基	アミノ基	アミノ基	アミノ基	アミノ基	水酸基	アルキル基	—
シリカ配合率 (%)	30	30	30	30	10	70	30	30	—
全光線透過率 (%)	92	92	92	84	92	85	80	85	93
透過電顕 での分散状態	特良好	特良好	特良好	良好	特良好	凝集有	凝集有	凝集有	—
ロックウェル硬度 (MSケール)	115	115	115	105	105	120	110	105	100
曲げ強度 (MPa)	130	130	125	140	120	105	110	115	110
曲げ弾性率 (GPa)	4.6	4.6	4.6	4.6	3.8	4.9	3.5	4.3	3.1
線膨張係数 (1/°C)	4.4×10^{-5}	4.3×10^{-5}	4.4×10^{-5}	4.4×10^{-5}	4.8×10^{-5}	4.3×10^{-5}	4.6×10^{-5}	4.5×10^{-5}	6×10^{-5}

10

20

30

40

50

【 0 1 7 3 】

実施例 7

メチルエチルケトンに溶解したメタクリル酸メチルモノマー (0.7モル/リットル) およびアミノエチルメタアクリレートモノマー (0.3モル/リットル) の混合溶液に対し、重合開始剤 AIBN (アゾイソブチロニトリル) を 0.5モル% 添加し、この調整溶液を 80 に加熱し、この調整溶液中に (3-グリシドキシプロピル) トリメトキシシランで表面処理した鎖状のシリカ微粒子連結体 (太さ 5 ~ 10 nm、長さ 90 ~ 350 nm)

をメチルエチルケトン溶剤に分散した溶液を、徐々に滴下しながら重合反応させた。重合反応開始から約6時間後に凝固用溶剤のヘキサンで沈降させることで、シリカ微粒子連結体とアクリル樹脂の組成比率(質量比)30/70の樹脂組成物を得た。本実施例の表面改質前の鎖状のシリカ微粒子連結体としては、該表面改質前の鎖状のシリカ微粒子連結体を構成する無機微粒子として、太さ5~10nm、長さ7~50nmで、表面官能基(水酸基)としてシラノール基を有するシリカ微粒子を用いてなる、日産化学株式会社製のスノーテックスOUPを用いた。また、表面改質により、表面改質前のシリカ微粒子連結体表面の水酸基の15~50%が表面改質されているものとした。

【0174】

得られた樹脂組成物を乾燥して、加熱プレス成形して試験片を得た。得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独(比較例3)に比べ、またシリカ表面の処理なしの場合(比較例4)に比べ、またシリカ表面のアルキル基処理の場合(比較例2)に比べ表面硬度向上、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。

10

【0175】

この試験片で得られた全光線透過率、透過電顕での分散状態、ロックウエル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表2に示す。

【0176】

実施例8

メチルエチルケトンに溶解したメタクリル酸メチルモノマー(0.7mol/L)およびメタアクリルアミドモノマー(0.3mol/L)の混合溶液に対し、重合開始剤AIBN(アゾイソブチロニトリル)を0.5mol%添加し、この調整溶液を80に加熱し、この調整溶液中に(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシランで表面処理した鎖状のシリカ微粒子連結体(太さ5~10nm、長さ90~350nm)をメチルエチルケトン溶剤に分散した溶液を、徐々に滴下しながら重合反応させた。重合反応開始から約6時間後に凝固用溶剤のヘキサンで沈降させることで、シリカ微粒子連結体とアクリル樹脂の組成比率(質量比)30/70の樹脂組成物を得た。本実施例の表面改質前の鎖状のシリカ微粒子連結体としては、該表面改質前の鎖状のシリカ微粒子連結体を構成する無機微粒子として、太さ5~10nm、長さ7~50nmで、表面官能基(水酸基)としてシラノール基を有するシリカ微粒子を用いてなる、日産化学株式会社製のスノーテックスOUPを用いた。また、表面改質により、表面改質前のシリカ微粒子連結体表面の水酸基の15~50%が表面改質されているものとした。

20

30

【0177】

得られた樹脂組成物を乾燥して、加熱プレス成形して試験片を得た。得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独(比較例3)に比べ、またシリカ表面の処理なしの場合(比較例5)に比べ、またシリカ表面のアルキル基処理の場合(比較例2)に比べ表面硬度向上、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。

【0178】

この試験片で得られた全光線透過率、透過電顕での分散状態、ロックウエル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表2に示す。

【0179】

実施例9

3-アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理した鎖状のシリカ微粒子連結体(太さ5~10nm、長さ90~350nm)をメチルエチルケトン溶剤に分散した溶液に、グリシジルメタアクリレートモノマー(0.3mol/L)の溶液を加え混合溶液とし、この調整溶液を80に加熱した。ここに、メチルエチルケトンに溶解したメタクリル酸メチルモノマー(0.7mol/L)、重合開始剤AIBN(アゾイソブチロニトリル)0.5mol%を順次加え、重合反応させた。重合反応開始から約6時間後に凝固用溶剤のヘキサンで沈降させることで、シリカ微粒子連結体とアクリル樹脂の組成比率(質量比)30/70の樹脂組成物を得た。実施例9で用いたシリカ微粒子は実施例1と同じである。

40

50

【0180】

得られた樹脂組成物を乾燥して、加熱プレス成形して試験片を得た。得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独（比較例3）に比べ、またシリカ表面の処理なしの場合（比較例1）に比べ、またシリカ表面のアルキル基処理の場合（比較例2）に比べ表面硬度向上、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。更に実施例1に比べ、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張率において向上が認められた。実施例1に比べシリカ微粒子と樹脂間の相互作用が向上したためと考えられる。

【0181】

この試験片で得られた全光線透過率、透過電顕での分散状態、ロックウエル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表2に示す。

10

【0182】

比較例4

メチルエチルケトンに溶解したメタクリル酸メチルモノマー（0.7モル/リットル）およびアミノエチルメタアクリレートモノマー（0.3モル/リットル）に対し重合開始剤AIBNを0.5モル%添加、80 に加熱し、アルコール水溶液分散の鎖状のシリカ微粒子連結体（太さ5~10nm、長さ90~350nm）を徐々に滴下しながら重合反応させて、約6時間後に凝固用溶剤ヘキサンで沈降させると、シリカ微粒子連結体とアクリル樹脂の組成比率（質量比）30/70の樹脂組成物を得た。本比較例の鎖状のシリカ微粒子連結体は、実施例1の表面改質前の鎖状のシリカ微粒子連結体と同様のものを用いた。

20

【0183】

得られた樹脂組成物を乾燥して、加熱プレス成形して試験片を得た。得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独（比較例3）に比べ、表面硬度向上、曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。しかし、実施例7に比較して、表面硬度は低く、曲げ強度および曲げ弾性率も低い値を示し、線膨張率も高い値を示した。

【0184】

この試験片で得られた全光線透過率、透過電顕での分散状態、ロックウエル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表2に示す。

【0185】

比較例5

メチルエチルケトンに溶解したメタクリル酸メチルモノマー（0.7モル/リットル）およびメタアクリルアミドモノマー（0.3モル/リットル）に対し重合開始剤AIBNを0.5モル%添加、80 に加熱し、アルコール水溶液分散の鎖状のシリカ微粒子連結体（太さ5~10nm、長さ90~350nm）を徐々に滴下しながら重合反応させて、約6時間後に凝固用溶剤ヘキサンで沈降させると、シリカ微粒子連結体とアクリル樹脂の組成比率（質量比）30/70の樹脂組成物を得た。本比較例の鎖状のシリカ微粒子連結体は、実施例1の表面改質前の鎖状のシリカ微粒子連結体と同様のものを用いた。

30

【0186】

得られた樹脂組成物を乾燥して、加熱プレス成形して試験片を得た。得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独（比較例3）に比べ、表面硬度向上、曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。しかし、実施例8に比較して、表面硬度は低く、曲げ強度および曲げ弾性率も低い値を示し、線膨張率も高い値を示した。

40

【0187】

この試験片で得られた全光線透過率、透過電顕での分散状態、ロックウエル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表2に示す。

【0188】

【表2】

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 4	比較例 5
製造方法	回分式重合法	回分式重合法	回分式重合法	回分式重合法	回分式重合法
重合用のモノマー	メチルメタクリレート及び アミノエチルメタクリレート	メチルメタクリレート 及びメタアクリルアミド [*]	メチルメタクリレート及び ゲリジメタアクリレート	メチルメタクリレート及び アミノエチルメタアクリレート	メチルメタクリレート 及びメタアクリルアミド [*]
シリカ 太さ (nm)	太さ 5~10	太さ 5~10	太さ 5~10	太さ 5~10	太さ 5~10
微粒子 長さ (nm)	長さ 90~350	長さ 90~350	長さ 90~350	長さ 90~350	長さ 90~350
シリカ微粒子形態	鎖状	鎖状	鎖状	鎖状	鎖状
シリカ表面官能基	エポキシ基	エポキシ基	アミノ基	水酸基	水酸基
シリカ配合率 (%)	30	30	30	30	30
全光線透過率 (%)	90	90	92	83	82
透過電顕での分散状態	特良好	特良好	特良好	凝集有	凝集有
ロックウェル硬度 (Mスケール)	115	115	115	110	110
曲げ強度 (MPa)	135	130	135	110	110
曲げ弾性率 (Gpa)	4.6	4.5	4.8	3.6	3.5
線膨張係数 (1/°C)	4.3×10^{-5}	4.3×10^{-5}	4.2×10^{-5}	4.6×10^{-5}	4.6×10^{-5}

10

20

30

40

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る樹脂組成物の車両用外装部品用途の一例として、ドアモール、ドアミラーのフレーム枠、ホイールキャップ、スポイラー、バンパー、ウインカーレンズおよびピラーガーニッシュを示す説明図であって、これらの車両用外装部品の位置を解説したセダン系自動車のリアサイドからの外観斜視図である。

50

【図 2】本発明に係る樹脂組成物の車両用外板用途の一例として、フロントフェンダー、ドアパネル、ルーフパネル、フロントパネルおよびリアパネルを示す説明図であって、図 2 (a) は、これらの車両用外板の位置を解説したセダン系自動車のリアサイドからの斜視図であり、図 2 (b) は、自セダン系自動車の平面図である。

【図 3】本発明に係る樹脂製ワイパーシステムの模式図である。

【図 4】本発明に係る透明部と不透明部を有する樹脂成形体であって、少なくとも透明部が本発明の樹脂組成物を含んで成る樹脂成形体の車両用外装部品用途の一例として、ランプ・フード・フェンダー一体樹脂成形体、ピラーガーニッシュ・ガラス一体樹脂成形体、ルーフ・フェンダ・ガラス一体樹脂成形体、バックドア・ガラス一体樹脂成形体およびドア・ガラス一体樹脂成形体を示す説明図であって、これらの車両用外装部品の位置を解説したワゴン車のリアサイドからの外観斜視図である。

10

【図 5】本発明に係る透明樹脂部と不透明樹脂部とを一体で成形したインストルメントパネルおよび計器類のカバーを示す模式図である。

【図 6】本発明に係る樹脂製ミラー、樹脂製ウィンドウを示す説明図であって、これらの車両用部品の位置を解説したセダン系自動車の平面図である。

【図 7】本発明の樹脂製ランプリフレクターを示す横断面図である。

【図 8】本発明に係る樹脂組成物を用いたエンジンルーム内部品の一例として、ラジエーター、冷却液リザーブタンク、ウォシャータンクインレット、電気部品ハウジング、ブレーキオイルタンクおよびシリンダーヘッドカバーを示す説明図であって、自動車のフードパネルを取り外した状態でのエンジンルーム内の概略斜視図である。

20

【図 9】本発明に係る樹脂組成物を用いたエンジンルーム内部品の一例として、エンジンボディー、タイミングチェーン、ガスケットおよびフロントチェーンケースを示す説明図であって、これらの各部品構成がわかるようにした分解斜視図である。

【図 10】本発明に係る樹脂組成物を用いてなる樹脂製冷却装置部品の一例として、ウォータパイプ、O - リング、ウォータポンプハウジング、ウォータポンプインペラ（羽車）、ウォータポンプおよびウォータポンププーリを示す説明図であって、これらの各部品構成がわかるようにした分解斜視図である。

【図 11】本発明に係る樹脂組成物を用いてなる樹脂製冷却装置部品の他の一例として、ウォータパイプ、サーモスタットハウジング、サーモスタット、およびウォータインレットを示す図であって、これらの各部品構成がわかるようにした分解斜視図である。

30

【図 12】本発明に係る樹脂組成物を用いた、中空構造を有する樹脂一体成形体の一例として、フード、ドア、バックドア、ルーフ、フェンダー、ウィンドウおよびトランクリッドを示す説明図であって、図 12 (a) は、これらの位置を示すためのセダン系自動車のドアを開いた状態でのリアサイドからの外観斜視図であり、図 12 (b) は、ワンボックスカーのリアサイドからの外観斜視図である。

【図 13】本発明に係る樹脂組成物を用いた、中空構造を有する樹脂一体成形体の他の一例として、センターコンソールボックス、ピラーガーニッシュおよびインストルメントパネルを示す説明図であって、図 13 (a) は、センターコンソールボックス位置を示す自動車の車室内の前席の斜視図であり、図 13 (b) は、ピラーガーニッシュおよびインストルメントパネル位置を示す自動車の車室内斜視図である。

40

【図 14】本発明に係る樹脂組成物を用いた、ひとつの部品に異なる 2 種類以上の機能が付与される一体成形部品の一例として、インストルメントパネル部とエアコンのエアダクトやケースとの一体成形部品を示す説明図である。

【図 15】本発明に係る樹脂組成物を用いた一体成形部品の他の一例として、ルーフレールとルーフパネルとの一体成形部品を示す説明図であって、自動車のルーフ部分の外観斜視図である。

【図 16】本発明に係る樹脂組成物を用いた、ひとつの部品に異なる 2 種類以上の機能が付与される一体成形部品の他の一例として、ラジエタコアの一体成形部品を示す説明図である。

【図 17】本発明に係る樹脂組成物を用いた可動部と非可動部を有する成形体の一例とし

50

て、チャンパーの可動部である開閉バルブと、非可動部である開閉バルブおよび開閉バルブシャフトを有する成形体を示す図であって、図17(a)は、これらチャンパー部、開閉バルブおよび開閉バルブシャフトを有する成形体の横断面図であり、図17(b)は、図17(a)のA-A線に沿って切断し上部から見た該チャンパー部の断面図である。

【図18】本発明に係る樹脂組成物の車両用外装部品用途の一例として、燃料タンクおよびその周辺の燃料系部品を示す説明図である。

【図19】網目状のシリカ微粒子連結体を電子顕微鏡で観察した図である。

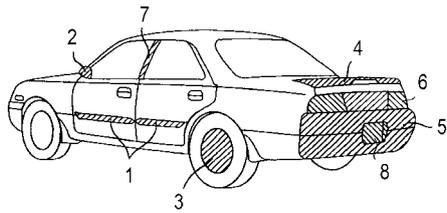
【符号の説明】

- | | | |
|-------------------------------|---------------------------|----|
| 1 ... ドアモール、 | 2 ... ドアミラーのフレーム枠、 | |
| 3 ... ホイールキャップ、 | 4 ... スポイラー、 | 10 |
| 5 ... バンパー、 | 6 ... ウィンカーレンズ、 | |
| 7 ... ピラーガーニッシュ、 | 8 ... リアフィニッシャー、 | |
| 2 1 ... フロントフェンダー、 | 2 2 ... ドアパネル、 | |
| 2 3 ... ルーフパネル、 | 2 4 ... フードパネル、 | |
| 2 5 ... トランクリッド、 | 3 0 ... ワイパーシステム、 | |
| 3 1 ... ワイパーアーム、 | 3 2 ... ワイパーブレード、 | |
| 3 3 ... ワイパーアーム固定用ナット穴、 | | |
| 4 1 ... ランプ・フード・フェンダー一体樹脂成形体、 | | |
| 4 2 ... ピラーガーニッシュ・ガラス一体樹脂成形体、 | | |
| 4 3 ... ルーフ・フェンダ・ガラス一体樹脂成形体、 | | 20 |
| 4 4 ... バックドア・ガラス一体樹脂成形体、 | | |
| 4 5 ... ドア・ガラス一体樹脂成形体、 | | |
| 5 1 ... インstrumentパネル、 | 5 2 ... 計器類のカバー、 | |
| 6 1 ... フロントウィンドウ、 | 6 2 ... ドアウィンドウ、 | |
| 6 3 ... リアウィンドウ、 | 6 4 ... サイドミラー、 | |
| 7 1 ... 車体側基体、 | 7 2 ... アウタ部材、 | |
| 7 3 ... リフレクター、 | 7 4 ... バルブ、 | |
| 7 5 ... 光軸調整器 7 5、 | 7 6 ... アウタレンズ、 | |
| 8 1 ... ラジエーター、 | 8 2 ... 冷却液リザーブタンク、 | |
| 8 3 ... ウォシャータンクインレット、 | | 30 |
| 8 4 ... 電気部品ハウジング、 | 8 5 ... ブレーキオイルタンク、 | |
| 8 6 ... シリンダーヘッドカバー、 | 9 1 ... エンジンボディー、 | |
| 9 2 ... タイミングチェーン、 | 9 3 ... ガスケット、 | |
| 9 4 ... フロントチェーンケース、 | 1 0 1 ... ウォータパイプ、 | |
| 1 0 2 ... O - リング、 | 1 0 3 ... ウォータポンプハウジング、 | |
| 1 0 4 ... ウォータポンプインベラ (羽車)、 | | |
| 1 0 5 ... ウォータポンプ、 | 1 0 6 ... ウォータポンププーリ、 | |
| 1 1 1 ... ウォータパイプ、 | 1 1 2 ... サーモスタットハウジング、 | |
| 1 1 3 ... サーモスタット、 | 1 1 4 ... ウォータインレット、 | |
| 1 2 1 ... フード、 | 1 2 2 ... ドア、 | 40 |
| 1 2 3 ... バックドア、 | 1 2 4 ... ルーフ、 | |
| 1 2 5 ... フェンダー、 | 1 2 6 ... ウィンドウ、 | |
| 1 2 7 ... トランクリッド、 | 1 3 1 ... センターコンソールボックス、 | |
| 1 3 2 ... ピラーガーニッシュ、 | 1 3 3 ... Instrumentパネル、 | |
| 1 4 1 ... パネル部、 | 1 4 2 ... エアコンのエアダクトやケース、 | |
| 1 5 1 ... ルーフレール、 | 1 5 2 ... ルーフパネル、 | |
| 1 7 1 ... チャンパー部、 | 1 7 2 ... 開閉バルブ、 | |
| 1 7 3 ... 開閉バルブシャフト、 | 1 8 1 ... フィラーチューブ、 | |
| 1 8 2 ... 燃料タンク、 | 1 8 3 ... 燃料ポンプ、 | |
| 1 8 5 ... フィラーキャップ、 | 1 8 6 ... ベントチューブ、 | 50 |

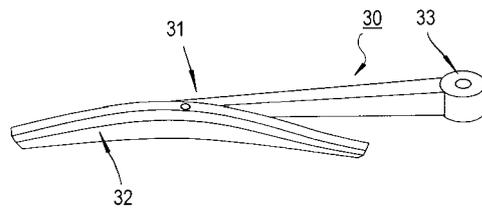
1 8 7 ... フューエルホース、

1 8 8 ... 空気室。

【図 1】

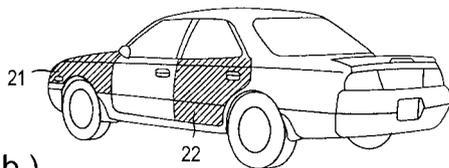


【図 3】

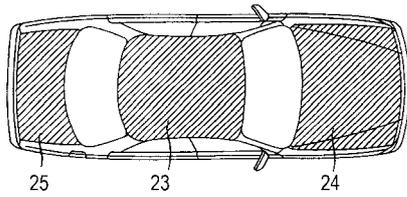


【図 2】

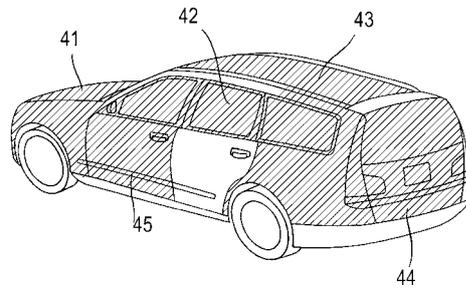
(a)



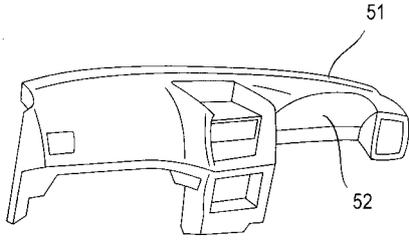
(b)



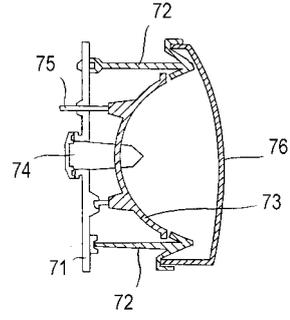
【図 4】



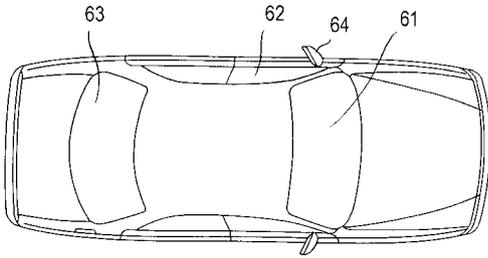
【 図 5 】



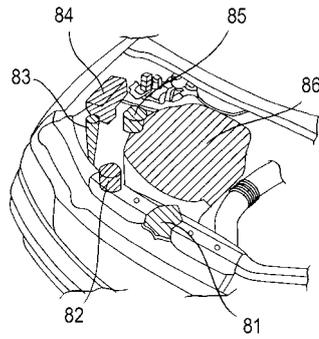
【 図 7 】



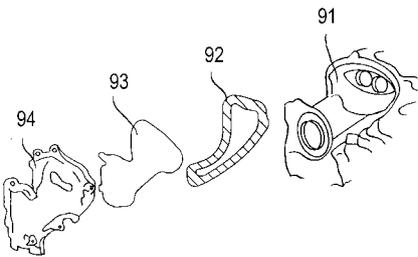
【 図 6 】



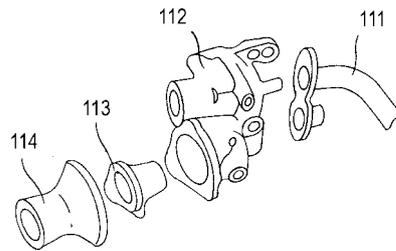
【 図 8 】



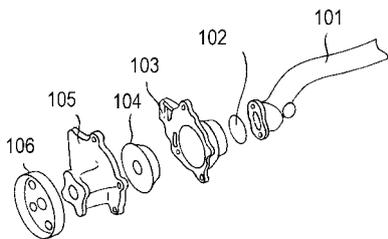
【 図 9 】



【 図 1 1 】

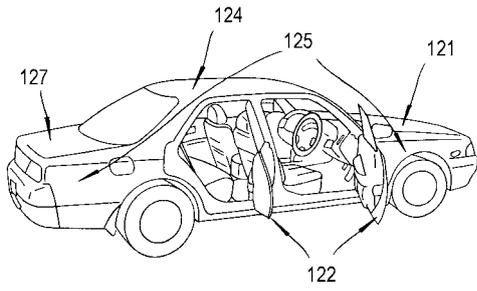


【 図 1 0 】

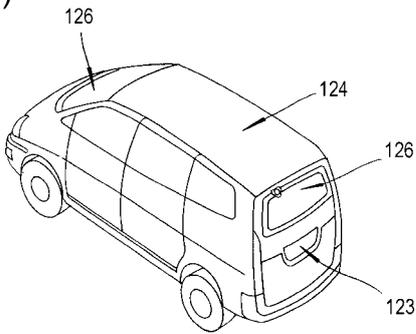


【 図 1 2 】

(a)

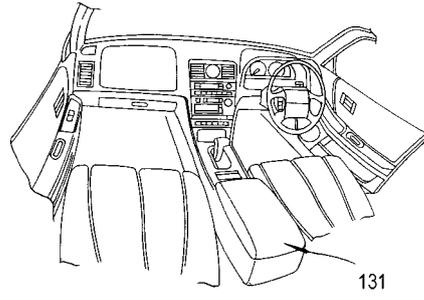


(b)

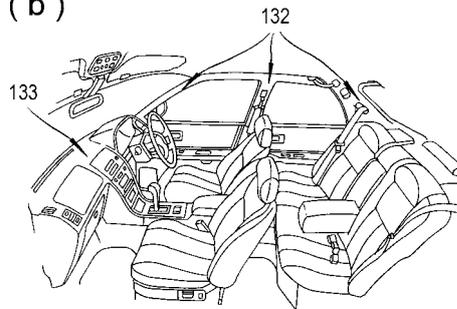


【 図 1 3 】

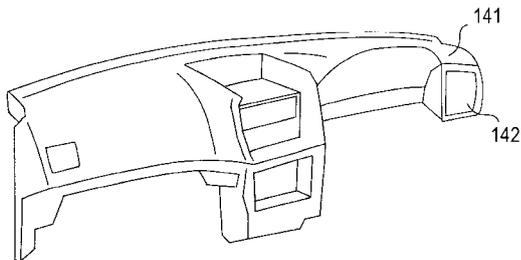
(a)



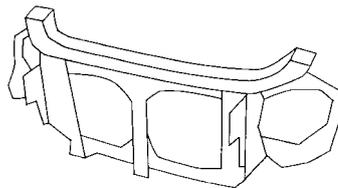
(b)



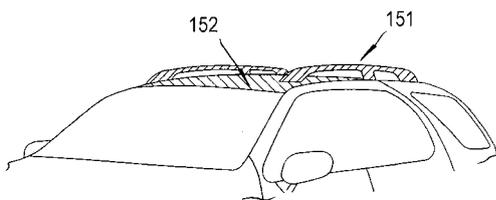
【 図 1 4 】



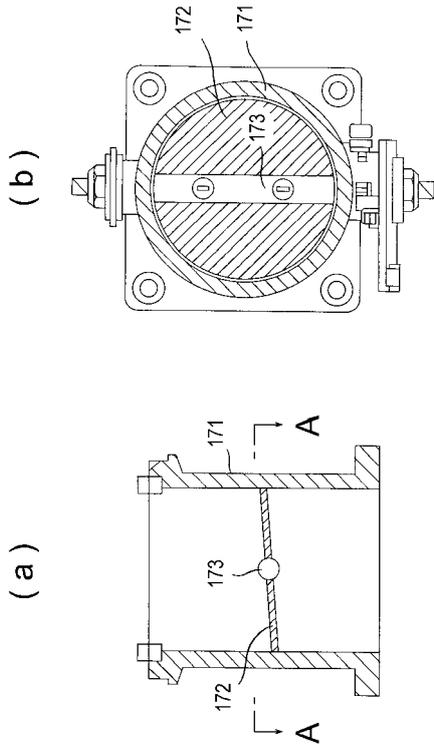
【 図 1 6 】



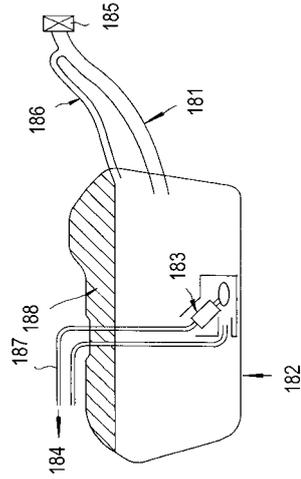
【 図 1 5 】



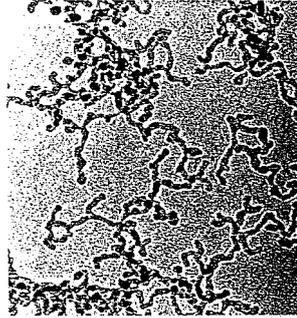
【 図 17 】



【 図 18 】



【 図 19 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
B 6 0 R 13/02	B 6 0 R 13/04	A 4 J 0 0 2
B 6 0 R 13/04	B 6 0 S 1/34	A
B 6 0 S 1/34	B 6 0 S 1/38	B
B 6 0 S 1/38	C 0 8 K 9/00	
C 0 8 K 9/00	C 0 8 L 33/00	
C 0 8 L 33/00	B 6 0 K 15/02	A

- (74)代理人 100114649
弁理士 宇谷 勝幸
- (74)代理人 100124615
弁理士 藤井 敏史
- (72)発明者 清野 俊
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 半田 浩一
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 甲斐 康朗
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 中島 正雄
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 鳥居 信吉
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 伊藤 智啓
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 鈴木 克彦
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 上杉 憲治
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 近澤 正敏
東京都八王子市南大沢1丁目1番地 東京都立大学内
- (72)発明者 武井 孝
東京都八王子市南大沢1丁目1番地 東京都立大学内
- (72)発明者 矢野 彰一郎
東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学校法人 日本大学内
- (72)発明者 澤口 孝志
東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学校法人 日本大学内

Fターム(参考) 3D023 AA01 AB01 AC02 AD02 BA01 BB10 BC01 BE02
3D025 AC01 AE05 AE10
3D038 CC20
3D044 BA01 BA07 BA11 BB01 BC04
3D053 GG06 HH09 HH10 HH14
4J002 BG041 BG051 BG061 DJ016 FB136 FB146 GF00 GN00