

(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2020-97637

(P2020-97637A)

(43) 公開日 令和2年6月25日(2020.6.25)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
C08L	33/10	(2006.01)	C08L	33/10		4F100		
C08K	3/36	(2006.01)	C08K	3/36		4J002		
B32B	27/30	(2006.01)	B32B	27/30	A			
B32B	27/18	(2006.01)	B32B	27/18	Z			
B62J	6/02	(2020.01)	B62J	6/02	C			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2017-70211 (P2017-70211)
 (22) 出願日 平成29年3月31日 (2017.3.31)

(71) 出願人 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 100113000
 弁理士 中山 亨
 (74) 代理人 100151909
 弁理士 坂元 徹
 (72) 発明者 隅田 将一
 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
 株式会社内
 (72) 発明者 山▲崎▼ 和広
 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】透明性と耐擦傷性との両方に優れる車両用ランプカバーを与え得る車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】メタクリル樹脂と、平均一次粒子径0.2 μm以上2 μm以下のシリカ粒子とを含有し、下記式(1)を満足する、車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物。

$$0.005 < y - 0.07x + 0.17 \quad \text{式(1)}$$

(上記式(1)において、xは、単位「μm」を付して表された前記シリカ粒子の平均一次粒子径の数値を表し、yは、前記メタクリル樹脂と前記シリカ粒子との合計量100重量%に対する、単位「重量%」を付して表された前記シリカ粒子の含有量の数値を表す。

)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メタクリル樹脂と、平均一次粒子径 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下のシリカ粒子とを含有し、下記式 (1) を満足する、車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物。

$$0.005 < y - 0.07x + 0.17 \quad \text{式 (1)}$$

(上記式 (1) において、 x は、単位「 μm 」を付して表された前記シリカ粒子の平均一次粒子径の数値を表し、 y は、前記メタクリル樹脂と前記シリカ粒子との合計量 100 重量% に対する、単位「重量%」を付して表された前記シリカ粒子の含有量の数値を表す。)

【請求項 2】

10

請求項 1 に記載の車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物を含む成形体。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物を含む層と、JIS K 7136 に従って測定されるヘイズが 2% 以下である熱可塑性樹脂層とを含有し、前記熱可塑性樹脂層のシリカ粒子の含有量が 0.005 重量% 以下である、積層体。

【請求項 4】

請求項 2 に記載の成形体を含む車両用ランプカバー。

【請求項 5】

請求項 3 に記載の積層体を含む車両用ランプカバー。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、メタクリル樹脂とシリカ粒子とを含有する車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

メタクリル樹脂は透明性や耐候性に優れるため、テールランプカバーやヘッドランプカバー等の車両用ランプカバーの材料として用いられる (例えば特許文献 1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0003】

【特許文献 1】特開 2006 - 193647

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

車両用ランプカバーは、透明性だけでなく、走行中に跳ね上がる砂利等で擦れた際に傷付き難いこと (本明細書では「耐擦傷性」ということがある) が求められる。特にヘッドランプカバーは、砂利等で擦れる頻度が高いため、優れた耐擦傷性も求められる。

しかしながら、特許文献 1 に記載の樹脂組成物からなる車両用ランプカバーは、透明性に優れるものの耐擦傷性が不十分であった。

40

本発明の目的は、透明性と耐擦傷性との両方に優れる車両用ランプカバーを与え得る車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、前記課題を解決するべく鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、以下の [1] ~ [5] に記載の態様を含む。

[1] メタクリル樹脂と、平均一次粒子径 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下のシリカ粒子とを含有し、下記式 (1) を満足する、車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物。

50

$$0.005 < y - 0.07x + 0.17 \quad \text{式(1)}$$

(上記式(1)において、 x は、単位「 μm 」を付して表されたシリカ粒子の平均一次粒子径の数値を表し、 y は、メタクリル樹脂とシリカ粒子との合計量100重量%に対する、単位「重量%」を付して表されたシリカ粒子の含有量の数値を表す。)

[2]前記[1]に記載の車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物を含む成形体。

[3]前記[1]に記載の車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物を含む層と、JIS K 7136に従って測定されるヘイズが2%以下である熱可塑性樹脂層とを含有し、前記熱可塑性樹脂層のシリカ粒子の含有量が0.005重量%以下である、積層体。

[4]前記[2]に記載の成形体を含む車両用ランプカバー。

[5]前記[3]に記載の積層体を含む車両用ランプカバー。

10

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、耐傷付性と透明性との両方に優れる車両用ランプカバーを与え得る車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本明細書において、「車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物」とは、所望の物性(本発明では透明性と耐擦傷性)を満足する車両用ランプカバーを与え得るメタクリル樹脂組成物であり、「車両用ランプカバー」とは、車両用ランプの光源の保護および光源の照度向上の目的で備えられるカバーであり、「車両用ランプ」とは、自動車やオートバイ等の車両に装着された照明用、識別用もしくは標識用のランプであり、例えば、前照灯(ヘッドランプ)、尾灯(テールランプ)、制動灯(ストップランプ)、方向指示灯(ウインカー)、霧灯(フォグランプ)、車幅灯、後退灯などが該当する。「メタクリル樹脂組成物」とは、メタクリル樹脂を含有する組成物であり、「メタクリル樹脂」とは、メタクリル基を有するモノマーに由来する構成単位を有する重合体である。

20

また、「シリカ粒子」とは、 SiO_2 を有する略球状の物質であり、「平均一次粒子径」とは、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定される一次粒子径の平均値である。「熱可塑性樹脂層」とは、熱可塑性樹脂を主成分として含有する層であり、「熱可塑性樹脂」とは、加熱すると軟化し、冷却すると固化する性質を有する樹脂である。

30

【0009】

本発明の車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物は、メタクリル樹脂と、平均一次粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下のシリカ粒子とを含有し、下記式(1)を満足する。

$$0.005 < y - 0.07x + 0.17 \quad \text{式(1)}$$

(上記式(1)において、 x は、単位「 μm 」を付して表されたシリカ粒子の平均一次粒子径の数値を表し、 y は、メタクリル樹脂とシリカ粒子との合計量100重量%に対する、単位「重量%」を付して表されたシリカ粒子の含有量の数値を表す。)

【0010】

メタクリル樹脂は、メタクリル基を有するモノマーに由来する構成単位を有する重合体である。

メタクリル樹脂としては、例えば、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルに由来する構成単位のみを含むメタクリル単独重合体や、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルに由来する構成単位を、80重量%以上100重量%未満と、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸エステルに由来する構成単位と共重合可能な他のビニル単量体に由来する構成単位を、0重量%を超えて20重量%以下とを有するメタクリル共重合体等が挙げられる。炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルとは、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ (Rは炭素数1~4のアルキル基)で表される化合物である。炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸エステルと共重合可能なビニル単量体とは、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸エステルと共重合可能であり、且つビニル基を有する単量体である。

40

【0011】

50

炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n - プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸 t e r t - ブチル、メタクリル酸 s e c - ブチル、メタクリル酸イソブチルなどが挙げられ、メタクリル酸メチルが好ましい。上記例示のメタクリル酸アルキルは、単独で使用してもよく、2 種以上を混合して使用してもよい。

【 0 0 1 2 】

炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するメタクリル酸エステルと共重合可能なビニル単量体としては、例えば、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸モノグリセロールなどのメタクリル酸エステル（但し、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルを除く）；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、アクリル酸モノグリセロール等のアクリル酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸またはこれらの酸無水物；アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジアセトンアクリルアミド、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等の窒素含有モノマー；アリルグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有単量体；スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系単量体が挙げられる。

10

20

【 0 0 1 3 】

メタクリル樹脂の製造方法としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するメタクリル酸エステルと、必要に応じて、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するメタクリル酸エステルと共重合可能なビニル単量体とを、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の方法で重合する方法が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

本発明の車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物に含まれるメタクリル樹脂の含有量は、シリカ粒子の含有量を y 重量% とすると、 $(100 - y)$ 重量% である。ただし、メタクリル樹脂の含有量とシリカ粒子の含有量を 100 重量% とする。

【 0 0 1 5 】

本発明に用いられるシリカ粒子としては、 SiO_2 を有する略球状の物質である。シリカ粒子には、略球状だけでなく、直方体状や、複数の角を有した粉碎状などの形状のものが含まれていてもよい。シリカ粒子は、真球状であることが好ましい。真球状のシリカ粒子としては、例えば、株式会社アドマテックス製のアドマファイン（登録商標）、AGC エスアイテック株式会社製のサンスフェア（登録商標）、堺化学工業株式会社製の Sciqas シリーズ、デンカ株式会社製の SFP シリーズ等が挙げられる。シリカ粒子としては、アミノシラン、エポキシシラン、メタクリルシラン、アクリルシラン、ビニルシラン、フェニルシラン、メルカプトシラン等のシランカップリング剤で表面処理された粒子を使用してもよいが、耐擦傷性の点で、該シランカップリング剤で表面処理されていないシリカ粒子を使用することが好ましい。ここで、「表面処理されている」とは、シリカ粒子の表面に存在する水酸基と、シランカップリング剤が有するアルコキシ基が加水分解されて生成する水酸基とが脱水縮合された状態を指す。

30

40

【 0 0 1 6 】

本発明に用いるシリカ粒子の平均一次粒子径は、 $0.2 \mu m$ 以上 $2 \mu m$ 以下であり、 $0.3 \mu m$ 以上 $1.8 \mu m$ 以下であることが好ましく、 $0.4 \mu m$ 以上 $1.5 \mu m$ 以下がさらに好ましい。本発明の車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物は、粒径が異なる 2 種以上のシリカ粒子を含んでいてもよい。平均一次粒子径は、例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定することができる。シリカ粒子の平均一次粒子径を上記の範囲にすることで、耐擦傷性と透明性との両方に優れた車両用ランプカバーを与え得る。

【 0 0 1 7 】

50

シリカ粒子が真球状である場合、シリカ粒子の粒径（直径）は、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $2\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $1.8\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。シリカ粒子が真球状でない場合、シリカ粒子の長径は、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $2\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.4\ \mu\text{m}$ を超えて $2\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。長径とは、粒子の直線距離で最も長い部分の長さである。長径および粒径は、走査電子顕微鏡による粒子の観測画像から読み取ることによって測定することができる。シリカ粒子の長径または粒径を上記の範囲にすることで、耐擦傷性と透明性との両方に優れる車両用ランプカバーを与え得る。

【0018】

本発明の車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物に含まれるシリカ粒子の含有量は、下記式（1）を満足する量である。

$$0.005 < y - 0.07x + 0.17 \quad \text{式(1)}$$

（上記式（1）において、 x は、単位「 μm 」を付して表されたシリカ粒子の平均一次粒子径の数値を表し、 y は、メタクリル樹脂とシリカ粒子との合計量100重量%に対する、単位「重量%」を付して表されたシリカ粒子の含有量の数値を表す。）

シリカ粒子の含有量を上記式（1）の範囲にすることで、耐擦傷性と透明性との両方に優れる車両用ランプカバーを与え得る。

シリカ粒子の含有量として、好ましくは、下記式（2）および下記式（3）を満足する量である。

$$0.01 < y < -0.036x + 0.073 \quad \text{式(2)}$$

（上記式（2）中の x および y は、上記式（1）と同様である。ただし、 x は、 $0.5 < x < 2$ である。）

$$0.01 < y < -0.32x + 0.22 \quad \text{式(3)}$$

（上記式（3）中の x および y は、上記式（1）と同様である。ただし、 x は、 $0.2 < x < 0.5$ である。）

シリカ粒子の含有量を上記式（2）および上記式（3）の範囲にすることで、シリカ粒子の含有量が上記式（2）および上記式（3）の範囲でないものよりも、耐擦傷性と透明性との両方により優れる車両用ランプカバーを与え得る。

【0019】

車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物の製造方法としては、公知の技術を適宜適用することができる。例えば、メタクリル樹脂を溶媒に溶解させた溶液に、シリカ粒子を添加して混合し、溶液にシリカ粒子を分散させる溶液混合法；メタクリル樹脂とシリカ粒子を、単軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール等の装置を用いて溶融混練する方法；メタクリル樹脂の原料である単量体にシリカ粒子を分散させて重合するキャスト重合法、懸濁重合法、又は乳化重合法などが挙げられる。溶液混合法を適用する場合、混合時の温度は 100 以下が好ましく、溶融混練する方法を適用する場合、混練時の温度は 200 以上 300 以下が好ましく、キャスト重合法を適用する場合、重合温度は 150 以下が好ましく、懸濁重合法又は乳化重合法を適用する場合、重合温度は 100 以下が好ましい。車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物の製造方法としては、シリカ粒子の添加量を調節し易い点から、溶融混練する方法が好ましい。

【0020】

車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物の製造時のシリカ粒子の添加量としては、上記式（1）を満足する量であることが好ましく、上記式（2）および上記式（3）を満足する量であることがより好ましい。車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物の製造時のメタクリル樹脂の添加量としては、 $(100 - y)$ 重量%であることが好ましい。シリカ粒子およびメタクリル樹脂の添加量を上記の範囲にすることで、耐擦傷性と透明性との両方に優れる車両用ランプカバーを与え得る。

【0021】

車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物は、必要に応じて、紫外線吸収剤、滑り剤、酸化防止剤、離型剤、帯電防止剤等を含有していてもよい。例えば、紫外線吸収剤とし

10

20

30

40

50

ては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、マロン酸エステル系紫外線吸収剤、オキサリニド系紫外線吸収剤等が挙げられ、滑り剤としては、シリコンオイルやポリシロキサン系化合物等が挙げられ、酸化防止剤としてはフェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等が挙げられ、離型剤としては、高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、脂肪酸誘導体等が挙げられ、帯電防止剤としては、導電性無機粒子、第3級アミン、第4級アンモニウム塩、カチオン系アクリル酸エステル誘導体、カチオン系ビニルエーテル誘導体等が挙げられる。

【0022】

本発明の成形体は、上記車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物を含むものであり、該樹脂組成物を成形して所定の形状を付与されたものである。通常、所定の形状とは車両用ランプカバーの形状である。

10

【0023】

本発明の成形体の製造方法としては、例えば、車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物を、成形機を用いて成形する方法が挙げられる。具体的には、成形機として射出成形機を用い、成形機の金型内に車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物を射出して成形する射出成形法が、複雑な形状の成形体を得ることができて好ましい。

【0024】

射出成形時のシリンダーの温度として、好ましくは230 以上であり、通常290 以下である。

20

【0025】

本発明の成形体の厚みとして、好ましくは0.5mm以上8mm以下であり、より好ましくは、1mm以上6mm以下であり、さらに好ましくは、1mm以上2.5mm以下である。成形体の厚みを上記範囲にすることで、透明性に優れる車両用ランプカバーとして用いることができる。

【0026】

JIS K7136に従って測定される本発明の成形体のヘイズは、好ましくは2.5%以下であり、より好ましくは2.0%以下であり、さらに好ましくは1.5%以下である。成形体のヘイズが2.5%を超えると、車両用ランプからの光が散乱しやすくなるため、車両用ランプカバーとして適用できないおそれがある。

30

【0027】

本発明の成形体は耐擦傷性に優れる。耐擦傷性は、例えば、FMVSS (Federal Motor Vehicle Safety Standard) No. 108に従ってスチールウールによる摩耗試験を行い、試験前後の成形体のヘイズの差(ヘイズ)で評価される。かかるヘイズが小さいほど本発明の成形体は耐擦傷性に優れるといえる。本発明の成形体のヘイズは、好ましくは15%未満であり、より好ましくは13%以下であり、さらに好ましくは10%以下である。試験前後の成形体のヘイズは、JIS K7136に従って測定される。

【0028】

本発明の積層体は、車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物を含む層と、JIS K7136に従って測定されるヘイズが2%以下である熱可塑性樹脂層とを含有する。本発明の積層体は、車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物を含む層単体および熱可塑性樹脂層単体よりも、優れた耐擦傷性と透明性と両方に優れる車両用ランプカバーを与え得る。

40

【0029】

JIS K7136に従って測定されるヘイズが2%以下である熱可塑性樹脂層は、熱可塑性樹脂を含有する。熱可塑性樹脂層には、熱可塑性樹脂以外の成分を含んでいてもよく、例えば、シリカ粒子を含んでいてもよい。熱可塑性樹脂層がシリカ粒子を含む場合、シリカ粒子の含有量は0.005重量%以下である(ただし、熱可塑性樹脂とシリカ粒子の合計量を100重量%とする)。また、本発明の積層体は、2種以上の熱可塑性樹

50

脂層を含んでいてもよい。

熱可塑性樹脂としては、厚さ3mmの成形体にしたときに、JIS K 7136に従って測定されるヘイズが2%以下の樹脂であり、例えば、メタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂等が挙げられる。その中でもメタクリル樹脂、又はポリカーボネート樹脂が好ましく、メタクリル樹脂がさらに好ましい。

【0030】

メタクリル樹脂の例示は、車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物に含まれるメタクリル樹脂として例示したものと同様である。熱可塑性樹脂層に含まれるメタクリル樹脂は、車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物に含まれるメタクリル樹脂と同じであっても異なってもよい。

10

【0031】

ポリカーボネート樹脂とは、ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を含む樹脂である。ポリカーボネート樹脂としては、例えば、二価フェノールとカルボニル化剤とを界面重縮合法や溶融エステル交換法などで反応させることにより得られたもの；カーボネートプレポリマーを固相エステル交換法などで重合させることにより得られたもの；環状カーボネート化合物を開環重縮合法で重合させることにより得られたものなどが挙げられる。

二価フェノールとしては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス{(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチル)フェニル}メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、2,2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパン、2,2-ビス{(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチル)フェニル}プロパン、2,2-ビス{(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモ)フェニル}プロパン、2,2-ビス{(3-イソプロピル-4-ヒドロキシ)フェニル}プロパン、2,2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-フェニル)フェニル}プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチルブタン、2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}フルオレン、 C_6H_4 -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-o-ジイソプロピルベンゼン、 C_6H_4 -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン、 C_6H_4 -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5,7-ジメチルアダマンタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、及び4,4'-ジヒドロキシジフェニルエステルなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

30

40

【0032】

カルボニル化剤としては、例えばカルボニルハライド(ホスゲンなど)、カーボネートエステル(ジフェニルカーボネートなど)、及びハロホルメート(二価フェノールのジハロホルメートなど)が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0033】

積層体の製造方法としては、例えば、熱可塑性樹脂を成形機の金型内に射出成形した状態で、車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物を同じ金型内に射出成形する二色成形

50

法や、あらかじめ射出成形した車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物を含む成形体を金型内に貼り付け、該成形体が貼り付けられた金型内に、熱可塑性樹脂を射出成形するインサート成形法等が挙げられる。

【0034】

熱可塑性樹脂層は、透明性が低下しない範囲で、紫外線吸収剤、滑り剤、酸化防止剤、離型剤、帯電防止剤等を含んでもよい。これらの例示は、車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物で例示したものと同様である。

熱可塑性樹脂層が、熱可塑性樹脂以外の成分を含む場合、積層体を製造する前に、熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂以外の成分とを予め混合されて、熱可塑性樹脂組成物を製造することが好ましい。

10

【0035】

JIS K 7136に従って測定される熱可塑性樹脂層のヘイズは、2%以下であり、好ましくは1.5%以下であり、さらに好ましくは1.0%以下である。熱可塑性樹脂層のヘイズが2.0%を超えると、車両用ランプからの光が散乱しやすくなるため、車両用ランプカバーとして適用できないおそれがある。

【0036】

積層体の厚みとして、好ましくは0.5mm以上8mm以下であり、より好ましくは、1mm以上6mm以下であり、さらに好ましくは、2mm以上5mm以下である。

積層体中の車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物を含む層の厚みとして、好ましくは0.5mm以上8mm以下であり、より好ましくは、1mm以上6mm以下であり、さらに好ましくは、1mm以上2.5mm以下である。積層体中の車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物を含む層の厚みを上記の範囲にすることで、透明性に優れる車両用ランプカバーを得ることができる。

20

【0037】

JIS K 7136に従って測定される積層体のヘイズは、好ましくは2.5%以下であり、好ましくは2.0%以下であり、さらに好ましくは1.5%以下である。積層体のヘイズが2.5%を超えると、車両用ランプからの光が散乱しやすくなるため、車両用ランプカバーとして適用できなくなるおそれがある。

【0038】

本発明の積層体は耐擦傷性に優れる。耐擦傷性は、例えば、FMVSS (Federal Motor Vehicle Safety Standard) No. 108に従ってスチールウールによる摩耗試験を行い、試験前後の積層体のヘイズの差(ヘイズ)で評価される。該摩耗試験は、積層体の車両用ランプカバー用メタクリル樹脂組成物を含む層の面に対して実施する。かかるヘイズが小さいほど、本発明の積層体は耐擦傷性に優れるといえる。本発明の積層体のヘイズとして、好ましくは15%未満であり、より好ましくは13%以下であり、さらに好ましくは10%以下である。試験前後の積層体のヘイズは、JIS K 7136に従って測定される。

30

【0039】

本発明の車両用ランプカバーは、上記成形体または上記積層体を含むものである。車両用ランプカバーとしては、前照灯(ヘッドランプ)、尾灯(テールランプ)、制動灯(ストップランプ)、方向指示灯(ウインカー)、霧灯(フォグランプ)、車幅灯、後退灯のカバー等が挙げられる。本発明の成形体および積層体は、砂利等で擦れる頻度が高く、より優れた耐擦傷性が求められる前照灯(ヘッドランプ)のカバー、すなわちヘッドランプカバーとして、好適に用いることができる。

40

【実施例】

【0040】

以下、実施例により本発明を説明するが、これらの実施例に特に限定されるものではない。

【0041】

(透明性)

50

J I S K 7 1 3 6 に従い、得られた成形体または積層体のヘイズを測定した（単位：％）。ヘイズが 2 . 5 % 以下であると、車両用ランプカバーとして好適に用いることができる。

【 0 0 4 2 】

（耐擦傷性）

得られた成形体または積層体の表面に対して、F M V S S (F e d e r a l M o t o r V e h i c l e S a f e t y S t a n d a r d) No . 1 0 8 に従って測定されるスチールウールによる摩耗試験を行った。具体的には、# 0 0 0 0 のスチールウールを用いて、成形体の表面または積層体のメタクリル樹脂組成物を含む層の面を、荷重 1 4 k P a で 1 1 往復擦った。J I S K 7 1 3 6 に従って、摩耗試験前後の成形体または積層体のヘイズを測定し、試験前後のヘイズの変化（ヘイズ（単位：％））を算出した。ヘイズが 1 5 % 未満であると、車両用ランプカバーとして好適に用いることができる。

10

【 0 0 4 3 】

（使用した主な材料）

シリカ 1：株式会社アドマテックス製 アドマファイン（登録商標）S 0 - C 1（真球状、平均一次粒子径：0 . 3 μ m）

シリカ 2：株式会社アドマテックス製 アドマファイン（登録商標）S 0 - C 2（真球状、平均一次粒子径：0 . 5 μ m）

シリカ 3：株式会社アドマテックス製 アドマファイン（登録商標）S 0 - C 5（真球状、平均一次粒子径：1 . 6 μ m）

20

シリカ 4：A G C エスアイテック株式会社製 サンスフェア（登録商標）N P - 3 0（真球状、平均一次粒子径：4 . 0 μ m）

【 0 0 4 4 】

<メタクリル樹脂 A の製造>

攪拌器を備えた重合反応器に、メタクリル酸メチル 9 7 . 5 重量部及びアクリル酸メチル 2 . 5 重量部の混合物と、1 , 1 - ジ (t e r t - ブチルパーオキシ)シクロヘキサン 0 . 0 1 6 重量部と、n - オクチルメルカプタン 0 . 1 6 重量部とを、それぞれ連続的に供給し、2 5 5 ° C、平均滞留時間 4 3 分で重合反応を行った。次いで、重合反応器から出る反応液（部分重合体）を予熱した後、脱揮押出機に供給し、未反応の単量体成分を気化して回収するとともに、ペレット状のメタクリル樹脂 A を得た。得られたメタクリル樹脂 A の、メタクリル酸メチルに由来する単量体単位が 9 7 . 5 重量%であり、アクリル酸メチルに由来する単量体単位の含有量が 2 . 5 重量%であり、M F R は 2 g / 1 0 分であった。

30

【 0 0 4 5 】

<シリカ含有メタクリル樹脂 B の製造>

メタクリル樹脂 A 9 9 . 8 重量%とシリカ 1 を 0 . 2 重量%とを混合した後、スクリー径 4 0 m m の単軸押出機（田辺プラスチック機械株式会社製 V S 4 0）を使用し、以下の混練条件で熔融混練してストランド状に押し出し、水冷してストランドカッターでカッティングすることにより、ペレット状のシリカ含有メタクリル樹脂 B を得た。

40

（混練条件）

押出機温度：原料投入口から出口までの 5 つのヒーターについて、原料投入口側から、それぞれ 2 0 0 ° C、2 3 0 ° C、2 4 0 ° C、2 4 0 ° C、2 4 0 ° C に設定した。

回転数：7 5 r p m

【 0 0 4 6 】

<シリカ含有メタクリル樹脂 C の製造>

メタクリル樹脂 A 9 9 . 8 重量%とシリカ 2 を 0 . 2 重量%とを混合した後、スクリー径 4 0 m m の単軸押出機（田辺プラスチック機械株式会社製 V S 4 0）を使用し、以下の混練条件で熔融混練してストランド状に押し出し、水冷してストランドカッターでカッティングすることにより、ペレット状のシリカ含有メタクリル樹脂 C を得た。

50

（混練条件）

押出機温度：原料投入口から出口までの5つのヒーターについて、原料投入口側から、それぞれ200、230、240、240、240に設定した。

回転数：75rpm

【0047】

<シリカ含有メタクリル樹脂Dの製造>

メタクリル樹脂A99.8重量%とシリカ3を0.2重量%とを混合した後、スクリー径40mmの単軸押出機（田辺プラスチック機械株式会社製VS40）を使用し、以下の混練条件で溶融混練してストランド状に押し出し、水冷してストランドカッターでカッティングすることにより、ペレット状のシリカ含有メタクリル樹脂Dを得た。

（混練条件）

押出機温度：原料投入口から出口までの5つのヒーターについて、原料投入口側から、それぞれ200、230、240、240、240に設定した。

回転数：75rpm

【0048】

<シリカ含有メタクリル樹脂Eの製造>

メタクリル樹脂A99.8重量%とシリカ4を0.2重量%とを混合した後、スクリー径40mmの単軸押出機（田辺プラスチック機械株式会社製VS40）を使用し、以下の混練条件で溶融混練してストランド状に押し出し、水冷してストランドカッターでカッティングすることにより、ペレット状のシリカ含有メタクリル樹脂Eを得た。

（混練条件）

押出機温度：原料投入口から出口までの5つのヒーターについて、原料投入口側から、それぞれ200、230、240、240、240に設定した。

回転数：75rpm

【0049】

[実施例1]

メタクリル樹脂Aを85重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Bを15重量%とを混合した後、スクリー径40mmの単軸押出機（田辺プラスチック機械株式会社製VS40）を使用し、以下の混練条件で溶融混練してストランド状に押し出し、水冷してストランドカッターでカッティングすることにより、ペレット状のメタクリル樹脂組成物を得た。

（混練条件）

押出機温度：原料投入口から出口までの5つのヒーターについて、原料投入口側から、それぞれ200、230、240、240、240に設定した。

回転数：75rpm

【0050】

<射出成形>

得られたペレット状のメタクリル樹脂組成物を、射出成形機（ファナック株式会社製150D）を用いて、以下の成形条件で150mm×90mm×3mm厚の平板形状に成形し、成形体を得た。

（成形条件）

スクリー温度：原料投入口から出口までの5つのヒーターについて、原料投入口側から、それぞれ220、230、240、250、250に設定した。

射出速度：30mm/秒

最大射出圧力：1800kg/cm²

保圧：800kg/cm²

金型温度：60

【0051】

得られた成形体を80のオープン内で16時間静置し、その後6時間かけて40まで徐冷して各評価を行った。

【0052】

[実施例2]

10

20

30

40

50

メタクリル樹脂 A を 85 重量% とシリカ含有メタクリル樹脂 B を 15 重量% とを混合する代わりに、メタクリル樹脂 A を 95 重量% とシリカ含有メタクリル樹脂 C を 5 重量% とを混合した以外は、実施例 1 と同様にして成形体を得て、評価を行った。

【0053】

[実施例 3]

メタクリル樹脂 A を 85 重量% とシリカ含有メタクリル樹脂 B を 15 重量% とを混合する代わりに、メタクリル樹脂 A を 85 重量% とシリカ含有メタクリル樹脂 B を 10 重量% とシリカ含有メタクリル樹脂 C を 5 重量% とを混合した以外は、実施例 1 と同様にして成形体を得て、評価を行った。

【0054】

[実施例 4]

メタクリル樹脂 A を 85 重量% とシリカ含有メタクリル樹脂 B を 15 重量% とを混合する代わりに、メタクリル樹脂 A を 95 重量% とシリカ含有メタクリル樹脂 D を 5 重量% とを混合した以外は、実施例 1 と同様にして成形体を得て、評価を行った。

[実施例 5]

実施例 2 で得られたペレット状のメタクリル樹脂組成物を、射出成形機（ファナック株式会社製 150D）を用いて、以下の成形条件で 150 mm × 90 mm × 1 mm 厚の平板形状に成形し、成形体を得た。

（成形条件）

スクリー温度：原料投入口から出口までの 5 つのヒーターについて、原料投入口側から、それぞれ 220、240、260、260、260 に設定した。

射出速度：100 mm / 秒

最大射出圧力：1800 kg / cm²

保圧：800 kg / cm²

金型温度：60

【0055】

得られた成形体を 80 のオープン内で 16 時間静置し、その後 6 時間かけて 40 まで徐冷して評価を行った。

【0056】

[比較例 1]

< 射出成形 >

メタクリル樹脂 A 100 重量% を、射出成形機（ファナック株式会社製 150D）を用いて、以下の成形条件で 150 mm × 90 mm × 3 mm 厚の平板形状に成形し、成形体を得た。

（成形条件）

スクリー温度：原料投入口から出口までの 5 つのヒーターについて、原料投入口側から、それぞれ 220、230、240、250、250 に設定した。

射出速度：30 mm / 秒

最大射出圧力：1800 kg / cm²

保圧：800 kg / cm²

金型温度：60

【0057】

得られた成形体を 80 のオープン内で 16 時間静置し、その後 6 時間かけて 40 まで徐冷して各評価を行った。

【0058】

[比較例 2]

メタクリル樹脂 A 100 重量% の代わりに、シリカ含有メタクリル樹脂 B 100 重量% を用いた以外は、比較例 1 と同様にして射出成形体を得て、評価を行った。

【0059】

[比較例 3]

10

20

30

40

50

メタクリル樹脂 A 100 重量%の代わりに、シリカ含有メタクリル樹脂 C 100 重量%を用いた以外は、比較例 1 と同様に成形体を得て、評価を行った。

【比較例 4】

メタクリル樹脂 A を 85 重量%とシリカ含有メタクリル樹脂 B を 15 重量%とを混合する代わりに、メタクリル樹脂 A を 50 重量%とシリカ含有メタクリル樹脂 D を 50 重量%とを混合した以外は、実施例 1 と同様に成形体を得て、評価を行った。

【比較例 5】

メタクリル樹脂 A を 85 重量%とシリカ含有メタクリル樹脂 B を 15 重量%とを混合する代わりに、メタクリル樹脂 A 85 重量%とシリカ含有メタクリル樹脂 E を 15 重量%とを混合した以外は、実施例 1 と同様に成形体を得て、評価を行った。

10

【0060】

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 5 におけるメタクリル樹脂組成物の組成と、成形体の評価結果を表 1 に示す。

【0061】

【表 1】

	メタクリル樹脂 (重量%)	シリカ1 (重量%)	シリカ2 (重量%)	シリカ3 (重量%)	シリカ4 (重量%)	厚さ	透明性	耐擦傷性
実施例1	99.97	0.03	0	0	0	3mm	1.3%	9.9%
実施例2	99.99	0	0.01	0	0	3mm	1.3%	8.6%
実施例3	99.97	0.02	0.01	0	0	3mm	1.8%	6.4%
実施例4	99.99	0	0	0.01	0	3mm	2.4%	10.8%
実施例5	99.99	0	0.01	0	0	1mm	0.7%	8.6%
比較例1	100	0	0	0	0	3mm	0.3%	19.9%
比較例2	99.8	0.2	0	0	0	3mm	6.4%	3.2%
比較例3	99.8	0	0.2	0	0	3mm	16.0%	2.3%
比較例4	99.9	0	0	0.1	0	3mm	18.3%	2.6%
比較例5	99.97	0	0	0	0.03	3mm	10.0%	8.8%

20

【0062】

【実施例 6】

メタクリル樹脂 A を 70 重量%とシリカ含有メタクリル樹脂 B を 30 重量%とを混合した後、スクリー径 40 mm の単軸押出機（田辺プラスチック機械株式会社製 VS 40）を使用し、以下の混練条件で溶融混練してストランド状に押し出し、水冷してストランド

30

カッターでカッティングすることにより、ペレット状のメタクリル樹脂組成物を得た。

（混練条件）

押出機温度：原料投入口から出口までの 5 つのヒーターについて、原料投入口側から、それぞれ 200、230、240、240、240 に設定した。

回転数：75 rpm

【0063】

<射出成形>

得られたペレット状のメタクリル樹脂組成物を、射出成形機（ファナック株式会社製 150D）を用いて、以下の成形条件で 150 mm × 90 mm × 1 mm 厚の平板形状に成形した。

40

（成形条件）

スクリー温度：原料投入口から出口までの 5 つのヒーターについて、原料投入口側から、それぞれ 220、240、260、260、260 に設定した。

射出速度：100 mm / 秒

最大射出圧力：1800 kg / cm²

保圧：800 kg / cm²

金型温度：60

【0064】

次いで、得られた成形体を、150 mm × 90 mm × 3 mm 厚の金型に貼り付け、メタクリル樹脂 A を、射出成形機（ファナック株式会社製 150D）を用いて、以下の成形条

50

件で150mm×90mm×3mm厚の平板形状に成形し、メタクリル樹脂組成物を含む1mm厚の層と、メタクリル樹脂Aを含む2mm厚の層からなる積層体を得た。ここで、メタクリル樹脂Aを含む2mm厚の層単体の、JIS K7136に従って測定されるヘイズは、0.3%であった。

(成形条件)

スクリー温度：原料投入口から出口までの5つのヒーターについて、原料投入口側から、それぞれ220、230、240、250、250に設定した。

射出速度：30mm/秒

最大射出圧力：1800kg/cm²

保圧：800kg/cm²

金型温度：60

【0065】

得られた積層体を80のオープン内で16時間静置し、その後6時間かけて40まで徐冷して評価を行った。

【0066】

[実施例7]

メタクリル樹脂Aを70重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Bを30重量%とを混合する代わりに、メタクリル樹脂Aを50重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Bを50重量%とを混合した以外は、実施例6と同様にして積層体を得て、評価を行った。

【0067】

[実施例8]

メタクリル樹脂Aを70重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Bを30重量%とを混合する代わりに、メタクリル樹脂Aを85重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Cを15重量%とを混合した以外は、実施例6と同様にして積層体を得て、評価を行った。

【0068】

[実施例9]

メタクリル樹脂Aを70重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Bを30重量%とを混合する代わりに、メタクリル樹脂Aを70重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Cを30重量%とを混合した以外は、実施例6と同様にして積層体を得て、評価を行った。

【0069】

[実施例10]

メタクリル樹脂Aを70重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Bを30重量%とを混合する代わりに、メタクリル樹脂Aを90重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Dを10重量%とを混合した以外は、実施例6と同様にして積層体を得て、評価を行った。

【0070】

[実施例11]

メタクリル樹脂Aを70重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Bを30重量%とを混合する代わりに、メタクリル樹脂Aを85重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Bを10重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Cを5重量%とを混合した以外は、実施例6と同様にして積層体を得て、評価を行った。

【0071】

[実施例12]

メタクリル樹脂Aを70重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Bを30重量%とを混合する代わりに、メタクリル樹脂Aを80重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Bを10重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Cを10重量%とを混合した以外は、実施例6と同様にして積層体を得て、評価を行った。

【0072】

[比較例6]

<射出成形>

メタクリル樹脂A100重量%を、射出成形機(ファナック株式会社製150D)を用

10

20

30

40

50

いて、以下の成形条件で150mm×90mm×1mm厚の平板形状に成形した。

(成形条件)

スクリー温度：原料投入口から出口までの5つのヒーターについて、原料投入口側から、それぞれ220、240、260、260、260に設定した。

射出速度：100mm/秒

最大射出圧力：1800kg/cm²

保圧：800kg/cm²

金型温度：60

【0073】

次いで、得られた成形体を、150mm×90mm×3mm厚の金型に貼り付け、メタクリル樹脂Aを、射出成形機(ファナック株式会社製150D)を用いて、以下の成形条件で150mm×90mm×3mm厚の平板形状に成形し、メタクリル樹脂Aを含む1mm厚の層と、メタクリル樹脂Aを含む2mm厚の層からなる積層体を得た。ここで、メタクリル樹脂Aを含む2mm厚の層単体の、JIS K7136に従って測定されるヘイズは、0.3%であった。

10

(成形条件)

スクリー温度：原料投入口から出口までの5つのヒーターについて、原料投入口側から、それぞれ220、230、240、250、250に設定した。

射出速度：30mm/秒

最大射出圧力：1800kg/cm²

保圧：800kg/cm²

金型温度：60

【0074】

得られた積層体を80のオープン内で16時間静置し、その後6時間かけて40まで徐冷して評価を行った。

20

【0075】

[比較例7]

メタクリル樹脂A100重量%の代わりに、シリカ含有メタクリル樹脂B100重量%を用いて1mm厚の成形体を得た以外は、比較例6と同様にして積層体を得て、評価を行った。

30

【0076】

[比較例8]

メタクリル樹脂Aを70重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Bを30重量%とを混合する代わりに、メタクリル樹脂Aを97.5重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Cを2.5重量%とを混合した以外は、実施例6と同様にして積層体を得て、評価を行った。

【0077】

[比較例9]

メタクリル樹脂A100重量%の代わりに、シリカ含有メタクリル樹脂C100重量%を用いて1mm厚の成形体を得た以外は、比較例6と同様にして積層体を得て、評価を行った。

40

【0078】

[比較例10]

メタクリル樹脂Aを70重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Bを30重量%とを混合する代わりに、メタクリル樹脂Aを97.5重量%とシリカ含有メタクリル樹脂Dを2.5重量%とを混合した以外は、実施例6と同様にして積層体を得て、評価を行った。

【0079】

実施例6~12および比較例6~10におけるメタクリル樹脂組成物の組成と、成形体の評価結果を表2に示す。

【0080】

【表 2】

	メタクリル樹脂組成物を含む層					積層体		透明性	耐擦傷性
	メタクリル樹脂 (重量%)	シリカ1 (重量%)	シリカ2 (重量%)	シリカ3 (重量%)	厚さ	厚さ			
実施例6	99.94	0.06	0	0	1mm	3mm	1.3%	9.7%	
実施例7	99.9	0.1	0	0	1mm	3mm	1.7%	7.8%	
実施例8	99.97	0	0.03	0	1mm	3mm	1.4%	7.5%	
実施例9	99.94	0	0.06	0	1mm	3mm	2.4%	5.4%	
実施例10	99.98	0	0	0.02	1mm	3mm	1.7%	10.7%	
実施例11	99.97	0.02	0.01	0	1mm	3mm	1.1%	9.1%	
実施例12	99.96	0.02	0.02	0	1mm	3mm	1.3%	7.5%	
比較例6	100	0	0	0	1mm	3mm	0.5%	17.5%	
比較例7	99.8	0.2	0	0	1mm	3mm	2.7%	4.8%	
比較例8	99.995	0	0.005	0	1mm	3mm	0.6%	17.4%	
比較例9	99.8	0	0.2	0	1mm	3mm	6.5%	3.2%	
比較例10	99.995	0	0	0.005	1mm	3mm	0.7%	15.0%	

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA20 AA20A AK01B AK25 AK25A BA02 BA07 DE01 DE01A EH17
GB32 JB16B JK09 JN01 JN01B YY00A YY00B
4J002 BG051 DJ016 DJ017 FA086 FA087 FD016 FD017 GN00 GQ00 GQ01