

(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
2012 年 6 月 21 日(21.06.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/081495 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/34 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
C08L 71/12 (2006.01) C08L 81/02 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/078430
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 8 日(08.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-276743 2010 年 12 月 13 日(13.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 巽規行(TATSUMI, Noriyuki). 青山滋(AOYAMA, Shigeru). 高橋弘造(TAKAHASHI, Kozo).
- (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, 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, 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, MD, 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: MULTILAYER SHEET AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 積層シート及びその製造方法

(57) Abstract: Provided is a sheet which is reduced in deterioration of physical properties (especially in electrical insulation) due to moisture absorption and suppressed in deterioration of mechanical strength after irradiation of ultraviolet light, while having excellent flame retardancy. Specifically provided is a multilayer sheet which is characterized by being obtained by laminating: a P1 layer that contains a resin (A₁), which is a crystalline polyamide resin, and at least one resin (B) selected from the group consisting of polyphenylene ether resins, polyether imide resins, polysulfone resins, polyether sulfone resins and polyarylate resins at a mass ratio of the resin (A₁) to the resin (B), namely W_{A1}:W_B of from 95:5 to 45:55 and has a phase separation structure wherein the resin (A₁) is the continuous phase; and a P2 layer that contains a resin (A₂), which is a crystalline polyamide resin, in an amount within the range of 98-100% by mass (inclusive).

(57) 要約: 吸湿による物性(特に電気絶縁性)の低下が小さく、紫外線照射後の機械的強度の低下を抑え、難燃性に優れたシートを提供する。結晶性ポリアミド樹脂である樹脂(A₁)とポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂およびポリアリレート樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種類からなる樹脂(B)とを、樹脂(A₁)と樹脂(B)との質量比W_{A1}:W_Bを95:5~45:55の範囲で含み、かつ、樹脂(A₁)が連続相である相分離構造を有するP1層と、結晶性ポリアミド樹脂である樹脂(A₂)を98質量%以上100質量%以下以下の範囲で含むP2層とが積層されてなることを特徴とする積層シートである。

WO 2012/081495 A1

明 細 書

発明の名称：積層シート及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、吸湿による物性の低下が小さく、太陽電池バックシートのような、難燃性が要求され、紫外線及び高温環境下に長期間曝されるような用途で好適に使用することができるポリアミド樹脂を含む積層シートに関する。

背景技術

[0002] 従来、ポリアミド樹脂を含むシートは剛性、耐衝撃性、耐摩耗性などの機械的性質がすぐれ、耐湿熱性、成形加工性、耐薬品性も良好なために、自動車部品、電気部品、一般機械部品など種々の用途に使用されている。しかしポリアミド樹脂は吸湿によりシートの寸法変化が大きい、電気絶縁性が低い、機械的強度が低いといった欠点がある。

[0003] 前記のようなポリアミド樹脂シートの欠点を改良することを目的として、ポリアミド樹脂に他の樹脂を添加する検討が行われており、例えばポリプロピレンの添加による吸湿性の改善（特許文献1、2）、ポリフェニレンエーテル樹脂の添加による吸湿性の改善と高温での成形加工時に要求される耐熱性の向上（特許文献3）などの検討が行われている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平1－103662号公報

特許文献2：特開2010－111841号公報

特許文献3：特開2009－235282号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1、2記載の方法では吸湿性は改善されるものの、難燃性が低下し、紫外線により機械的強度が低下するといった問題がある。また、特許文献3記載の方法では耐熱性に優れるものの、難燃性が低下す

るという問題があった。

[0006] そこで本発明は、吸湿による物性（特に電気絶縁性）の低下が小さく、紫外線による機械的強度（特に破断伸度）の低下を抑制（以下、これを「耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）」と称する場合がある）し、かつ難燃性に優れたシート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

[0007] 前記課題を解決するために、本発明では以下の構成をとる。すなわち、結晶性ポリアミド樹脂である樹脂（ A_1 ）とポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂およびポリアリレート樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種類からなる樹脂（ B ）とを、樹脂（ A_1 ）と樹脂（ B ）との質量比 $W_{A_1} : W_B$ を95 : 5 ~ 45 : 55の範囲で含み、かつ、樹脂（ A_1 ）が連続相である相分離構造を有するP1層と、結晶性ポリアミド樹脂である樹脂（ A_2 ）を樹脂中に98質量%以上100質量%以下の範囲で含むP2層とが積層されてなることを本旨とする。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、電気絶縁性、耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）、難燃性に優れた積層シートを提供することができる。かかる積層シートは前記特徴を生かして、フラットケーブルなどの電気絶縁材料用途や屋外で紫外線に長期間曝されるような用途（例えば太陽電池バックシート用や、自動車や建物などの外装材用など）で好適に使用される。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の積層シートは、結晶性ポリアミド樹脂である樹脂（ A_1 ）とポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂およびポリアリレート樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種類からなる樹脂（ B ）とを質量比 $W_{A_1} : W_B$ が95 : 5 ~ 45 : 55の範囲で含み、かつ、樹脂（ A_1 ）が連続相である相分離構造を有するP1層と、結晶性ポリアミド樹脂である樹脂（ A_2 ）を98質量%以上100質

量%以下の範囲で含むP 2層とが積層されていることを特徴とする。かかる構成とすることにより、電気絶縁性、耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）、難燃性に優れたシートとすることができる。以下メカニズムについて述べる。

[0010] 一般に結晶性ポリアミド樹脂は、吸湿によるシートの寸法変化が大きい、電気絶縁性が低い、機械的強度が低いといった欠点がある。また、紫外線によりシートの機械的強度の低下も起こりやすい樹脂であることが知られている。本願発明では、結晶性ポリアミド樹脂である樹脂（A₁）に樹脂（B）としてポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種類を前記範囲となるように含ませる（分散させる）ことによって、1）吸湿性が低い樹脂（B）が含有することにより吸湿率を低下させることができる結果、シートの電気絶縁性を向上させることができる、2）結晶性ポリアミド樹脂である樹脂（A₁）に分散している樹脂（B）を紫外線により劣化し、樹脂（A₁）の内部への紫外線の入射を抑え紫外線による機械的強度（特に破断伸度）の低下を抑制できるといった効果を有する。さらには、前記P 1層の少なくとも片側の表面に結晶性ポリアミド樹脂である樹脂（A₂）を主たる成分とする樹脂層であるP 2層を積層する事によって、3）着火源が近づいたときの前記P 1層への着火を防止する、4）着火した場合でも、前記P 1層の燃焼継続を前記P 2層が抑制する効果を付与することが可能となるものである。以上の理由から、本発明の積層シートは従来のポリアミド樹脂からなるシートに比べて高い電気絶縁性、耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）、難燃性を兼ね備えることが可能となったものと考えられる。

[0011] 以下、本発明について、以下に具体例を挙げつつ詳細に説明する。

[0012] 本発明の積層シートの前記P 1層に用いられる樹脂（A₁）は結晶性ポリアミド樹脂である。ここでいう結晶性とは、具体的には、J I S K 7 1 2 2（1 9 8 7）に準じて、昇温速度2 0℃／分で樹脂（A₁）を2 5℃から樹脂（A₁）の融点T_mA（℃）+ 4 0℃まで2 0℃／分の昇温速度で加熱後、そ

の状態で5分間保持し、次いで25℃以下まで急冷し、再度25℃から20℃/分の昇温速度で樹脂(A₁)の融点T_mA(℃)+40℃まで加熱(2nd RUN)を行い、得られた2nd RUNの示差走査熱量測定チャートにおける融解ピークのピーク面積が、5 J/g以上であることをいう。かかる方法により得られる融解ピークのピーク面積は、結晶性の度合に対応しており、本発明において用いられる結晶性ポリアミド樹脂である樹脂(A₁)としては、融解ピークの面積が8 J/g以上であるものが好ましく、10 J/g以上であるものがより好ましい。

[0013] 本発明の積層シートの前記P1層に含まれる樹脂(A₁)として用いられる結晶性ポリアミド樹脂は、1)ラクタム骨格を有する化合物を開環重合したもの、2)一分子中にアミノ基とカルボキシル基を有するアミノ酸成分を重縮合したもの、3)ジアミン成分とジカルボン酸成分を重縮合したもの、および1)~3)を共重合したものおよび/または混合したもの等が挙げられる。

1)に用いられるラクタム骨格を有する化合物の例としてはε-カプロラクタム(開環重合によりナイロン6が得られる)、ω-ウンデカンラクタム(開環重合によりナイロン11が得られる)、ω-ラウロラクタム(開環重合によりナイロン12が得られる)などのラクタム化合物が挙げられる。また2)に用いられるアミノ酸成分の例としては、ε-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などのアミノ酸が挙げられる。また3)に用いられるジアミン成分、ジカルボン酸成分の例としては、ジアミン成分としてはテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、1,2,2,4-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス-p-アミノシクロヘキシルメタン、2,2-ビス-p-アミノシクロヘキシルプロパン、イソホロンジア

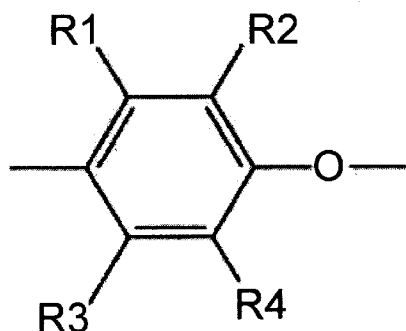
ミンなどが挙げられ、また、ジカルボン酸成分としては、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セパシン酸、ドデカン二酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸などのジカルボン酸が挙げられる。これらの成分について1)ラクタム骨格を有する化合物、2)アミノ酸成分、について単独または混合物、あるいは3)ジアミンとジカルボン酸の混合物、等の形で重合に供され、そうして得られるポリアミド樹脂は単独の重合体、共重合体いずれも本発明で用いることができる。これらの中でも、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン6T）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン6I）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリドデカンアミド（ナイロン12）、が主たる成分であることが好ましい。さらには、結晶性の高さや強度、耐熱性、剛性面で、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン11及びナイロン12が主たる成分であることがより好ましい。（なお、「主たる成分」の「主たる」は特にことわらない限り50質量%超をいう。）

また、本発明の積層シートの前記P1層に含まれる樹脂（B）は、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂およびポリアリレート樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種類を含む樹脂が用いられる。かかる樹脂をP1層に含ませることによって、耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）に優れた積層シートとすることができる。

[0014] 本発明に用いられるポリフェニレンエーテル樹脂とは、下記化1の構造単位を有する、重合体あるいは共重合体である。

[0015]

[化1]



[0016] (Oは酸素原子、R1、R2、R3、R4は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、1～10個の炭素原子を有する第一級もしくは第二級のアルキル、フェニル、ハロゲン化アルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、又はハロ炭化水素オキシ（但し、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている）である。）

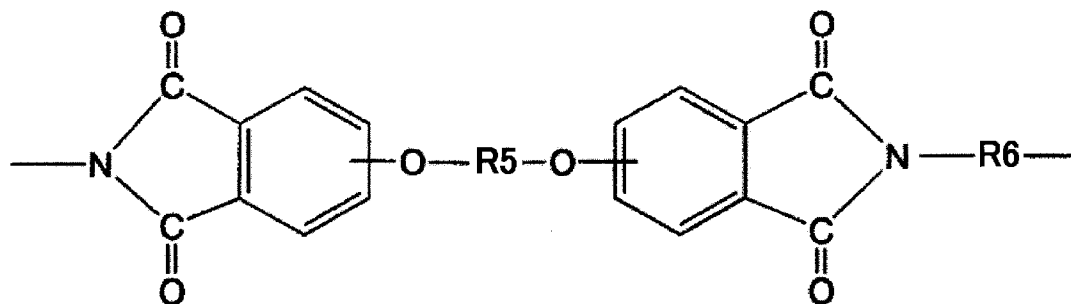
本発明に用いられるポリフェニレンエーテル樹脂の具体的な例としては、ポリ（2，6－ジメチル－1，4－フェニレンエーテル）、ポリ（2－メチル－6－エチル－1，4－フェニレンエーテル）、ポリ（2－メチル－6－フェニル－1，4－フェニレンエーテル）、ポリ（2，6－ジクロロ－1，4－フェニレンエーテル）等が挙げられ、共重合体としては、2，6－ジメチルフェノールと2，3，6－トリメチルフェノール等の他のフェノール類との共重合体が挙げられる。ポリフェニレンエーテル樹脂として2，6－ジメチルフェノールと2，3，6－トリメチルフェノールとの共重合体を使用する場合の各単量体ユニットの比率は、60モル％以上90モル％以下の2，6－ジメチルフェノールと、10モル％以上40モル％以下の2，3，6－トリメチルフェノールであることが好ましい。2，3，6－トリメチルフェノールの割合は耐熱性の観点から10モル％以上が好ましく、重合度の観点から40モル％以下が好ましい。かかる観点から、60モル％以上85モル％以下の2，6－ジメチルフェノールと、15モル％以上40モル％以下の2，3，6－トリメチルフェノールからなる共重合体であることがより好ましく、70モル％以上85モル％以下の2，6－ジメチルフェノールと、

15モル%以上30モル%以下の2, 3, 6-トリメチルフェノールからなる共重合体であることがさらに好ましい。

[0017] また、本発明に用いられるポリフェニレンエーテル樹脂は、全部又は一部が変性されたポリフェニレンエーテル樹脂（以下変性ポリフェニレンエーテル樹脂と略す場合がある）であっても構わない。ここでいう変性ポリフェニレンエーテル樹脂とは、分子内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または三重結合を有し、かつ、カルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、および、グリシジル基からなる群より選ばれる少なくとも1個の官能基を有する化合物の1種または2種以上により変性されたポリフェニレンエーテル樹脂を指す。前記の変性ポリフェニレンエーテル樹脂は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0018] 本発明に用いられるポリエーテルイミド樹脂とは、下記化2の構造単位を有する、重合体あるいは共重合体である。

[0019] [化2]

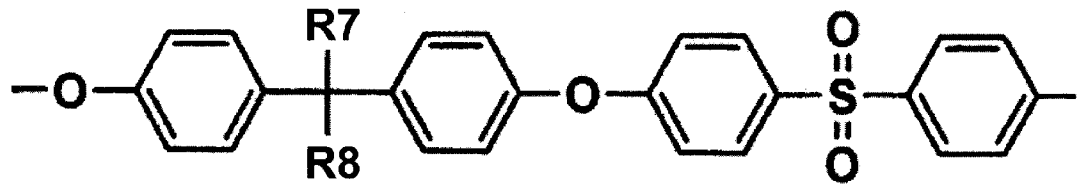


[0020] (R5は、6～30個の炭素原子を有するフェニレンまたはアルキレン、R6は6～30個の炭素原子を有するフェニレン、2～20個の炭素原子を有するアルキレン、2～20個の炭素原子を有するシクロアルキレン、および、2～8個の炭素原子を有するアルキレンを端部に有するポリジオルガノシロキサンからなる群より選ばれる二価の有機基である。)

本発明に用いられるポリスルホン樹脂とは、下記化3の構造単位を有する、重合体あるいは共重合体である。

[0021]

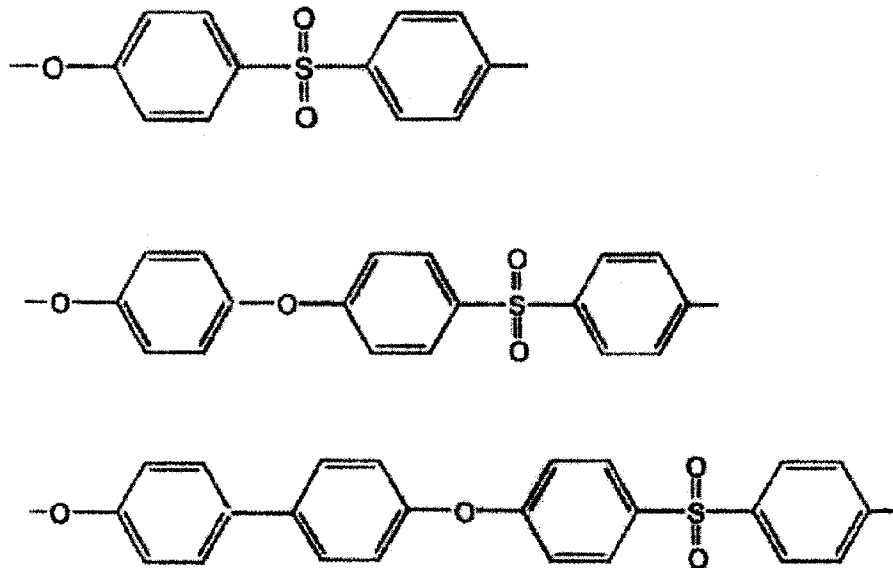
[化3]



[0022] (R 7、R 8 は、それぞれ独立して、水素、1～6 個の炭素原子を有する、アルキル、フェニルである)

本発明に用いられるポリエーテルスルホン樹脂とは、下記化 4 で例示するような、芳香族環が 1 つのスルホニル基と、1 つまたは 2 つのエーテル基とで結合された構造単位を有する、重合体あるいは共重合体である。

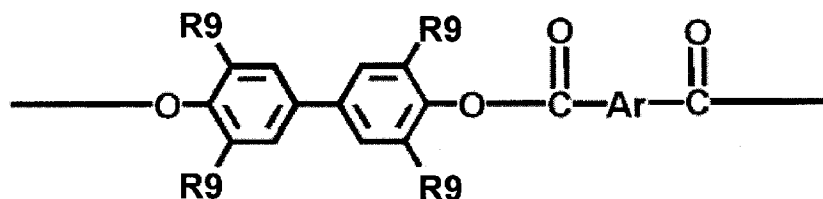
[0023] [化4]



[0024] 本発明に用いられるポリアリレート樹脂とは、下記化 5 の通り芳香族ジカルボン酸またはその誘導体と二価フェノール成分、またはその誘導体から得られる構造単位を有する、重合体あるいは共重合体である。

[0025]

[化5]



[0026] (Arは二価の芳香族基、R9は、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲンからなる群から選ばれる一価の置換基。)

好ましい芳香族ジカルボン酸成分として、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が挙げられる。またこれらの混合物であってもよい。

[0027] 二価フェノール成分の具体例としては、2, 2-ビス(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, 5-ジブロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、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エーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、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メタン、2, 2'-ビス(4ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、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)シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、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, 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)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンおよび α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼンなどが挙げられる。これら二価フェノール成分はパラ置換体であるが、他の異性

体を使用してもよく、さらに二価フェノール成分に加えてエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコールなどを共重合してもよい。

[0028] 更に本発明で用いるポリアリレート樹脂は、前記芳香族ジカルボン酸および二価フェノールと共に芳香族ヒドロキシカルボン酸を共重合成分として含んでもよく、また芳香族ヒドロキシカルボン酸を主たる成分とし、副成分として芳香族ジカルボン酸および二価フェノールを含むものであってもよい。

[0029] 本発明の積層シートの前記P1層は、樹脂(A₁)と樹脂(B)の質量比W_{A1}:W_Bが95:5~45:55の範囲であり、樹脂(A₁)が連続相である相分離構造を有することが、優れた電気絶縁性と耐紫外線性(伸度劣化の抑制性)を両立したシートとするために必要である。樹脂(A₁)と樹脂(B)の質量比W_{A1}:W_Bはより好ましくは90:10~48:52の範囲、更に好ましくは70:30~50:50の範囲である。本発明の積層シートの前記P1層に含まれる樹脂(A₁)と樹脂(B)の質量比W_{A1}:W_Bが95:5より樹脂(B)の割合が小さくなると、樹脂(B)の含有量が少なく、シートの吸水率が高くなり、電気絶縁性が低下したり、耐紫外線性(伸度劣化の抑制性)が低下する。また、樹脂(A₁)と樹脂(B)の質量比W_{A1}:W_Bが45:55より樹脂(B)の割合が大きくなると、樹脂(B)の含有量が多すぎて、シートの機械的強度や耐紫外線性(伸度劣化の抑制性)が低下したり、難燃性が低下する場合がある。また、前記P2層との積層界面が剥離する場合がある。また、前記P1層は樹脂(A₁)が連続相である相分離構造を有しない場合、樹脂(B)による耐紫外線性(伸度劣化の抑制性)の向上効果が得られない。相分離構造の形態としては、樹脂(A₁)が連続相を形成し、樹脂(B)が分散相となる形態がより好ましい。本発明の積層シートにおいて前記P1層は樹脂(A₁)が連続相で、かつ樹脂(B)が分散相となる相分離構造の形態をとることで、耐紫外線性(伸度劣化の抑制性)に優れた積層シートとすることができる。尚、ここでいう連続相や分散相とは、一般的な海島構造の海のように連続して存在する相を連続相、海島構造の島のような

連続せずに独立して存在している相を分散相といい、本発明の積層シートをリタングステン酸で樹脂（A₁）を染色した後、ミクロトームを用いて、前記P 1層断面を厚み方向に潰すことなく、薄膜切片状の観察サンプルを作製し、得られた断面薄膜切片を、電界放射走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて前記P 1層内を5000倍に拡大観察した画像から判断する。

[0030] 本発明の積層シートにおいて、前記P 1層に含まれる樹脂（B）のガラス転移点温度T_gB（℃）は160℃以上250℃以下であることが好ましい。ここでいうガラス転移温度T_gB（℃）とは、JIS K7122（1987）に準じて、樹脂（B）を20℃／分の昇温速度で25℃から350℃まで加熱（1st RUN）し、その状態で5分間保持し、次いで25℃以下まで急冷し、再度25℃から20℃／分の昇温速度で350℃まで加熱（2nd RUN）を行っとき、得られた示差走査熱量測定チャートの2nd RUNのガラス転移点における変曲点での接線とベースラインの交点の温度である。より好ましくはガラス転移温度T_gB（℃）が190℃以上240℃以下、更に好ましくは210℃以上230℃以下である。樹脂（B）のガラス転移点温度T_gB（℃）が160℃に満たないと、シートの熱寸法安定性が低下する場合がある。またT_gB（℃）が250℃を超えると、樹脂（B）の熔融粘度が大きくなりすぎて、樹脂（A₁）中への樹脂（B）の分散性が低下したり、押出機に負荷を加えてしまう場合がある。樹脂（B）のガラス転移点温度T_gB（℃）を160℃以上250℃以下とすることで、優れた熱寸法安定性と耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）を両立したシートとすることができる。

[0031] また、本発明の積層シートの前記P 1層に含まれる樹脂（A₁）と樹脂（B）の質量比が前記の範囲を満たしていれば、本発明の効果を損なわない範囲でその他の成分（C）を含んでいてもよい。その他の成分（C）としては、有機成分及び無機成分いずれも好ましく用いることができ、またこれらを併用して用いることもできる。有機成分としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレンープロ

ピレンコポリマー、エチレンープロピレンーブテンコポリマー、ポリメチルペンテンなどの鎖状ポリオレフィンや、シクロオレフィンポリマー、シクロオレフィンコポリマーなどの環状ポリオレフィンが挙げられ、これらのポリオレフィン樹脂を添加することによってシートの吸湿率をより低減し電気絶縁性をより向上させることができる。

[0032] また、無機成分としては、例えば、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アルミニウム等の金属酸化物、リン酸カルシウム等の金属リン酸塩、炭酸カルシウム等の炭酸塩、硫酸バリウム等の硫酸塩、その他タルクおよびカオリンなどを挙げることができる、これにより優れた反射率、隠蔽性、難燃性を両立させることができる。

[0033] 本発明の積層シートのP1層に含まれる成分(C)が有機成分であるポリオレフィン樹脂の場合、安価で加工が容易な点からポリプロピレンやポリエチレン、エチレンープロピレンコポリマーが好ましく用いられ、中でも耐熱性に優れる点からポリプロピレンが最も好ましく用いられる。また、前記のポリオレフィン樹脂の含有量 M_c はP1層の総質量に対して5質量%以上30質量%以下含まれていることが好ましく、より好ましくは10質量%以上25質量%以下、更に好ましくは15質量%以上20質量%以下である。本発明の積層シートにおいて、P1層に成分(C)として含まれるポリオレフィン樹脂の含有量 M_c が、P1層の総質量に対して5質量%未満の場合、成分(C)としてポリオレフィン樹脂を含むことによる電気絶縁性の向上効果を十分に得られない場合がある。また、P1層に成分(C)として含まれるポリオレフィン樹脂の含有量 M_c が、P1層の総質量に対して30質量%よりも多い場合、本発明の積層シートの電気絶縁性の向上効果を十分に得られる一方で、耐紫外線性(伸度劣化の抑制性)や難燃性、機械的強度が低下する場合がある。本発明の積層シートにおいて、P1層に成分(C)として含まれるポリオレフィン樹脂の含有量をP1層の総質量に対して5質量%以上30質量%以下とすることで、本発明の積層シートの電気絶縁性を更に向上させることができる。

[0034] 更に、本発明の積層シートのP1層に成分(C)としてポリオレフィン樹脂を含む場合、樹脂(B)の含有量を M_B 質量%としたとき、成分(C)の含有量 M_C は下記式(X)を満たす関係であることが好ましく、更には下記式(Y)を満たすことがより好ましい。

$$M_C \leq -0.14 M_B + 30.5 \quad \dots (X)$$

$$M_C \leq -0.34 M_B + 31 \quad \dots (Y)$$

本発明の積層シートにおいて、P1層に成分(C)としてポリオレフィン樹脂を含む場合、樹脂(B)の含有量 M_B と成分(C)の含有量 M_C が式(X)を満たさない場合、樹脂(B)による耐紫外線性(伸度劣化の抑制性)の向上効果が不十分になることや、連続相を形成する樹脂(A)の割合が小さくなり、シートの難燃性や機械的強度が低下する場合がある。本発明の積層シートにおいて、P1層に成分(C)としてポリオレフィン樹脂を含む場合、樹脂(B)の含有量 M_B と成分(C)の含有量 M_C が式(X)を満たす関係とすることで、本発明の積層シートの電気絶縁性の向上効果に加えて、耐紫外線性(伸度劣化の抑制性)や難燃性、機械的強度を両立させることができる。

[0035] また、本発明の積層シートにおいて、前記P1層に含まれる樹脂(B)の分散径は $1.2 \mu m$ 以下であることが好ましい。ここでいう分散径とは、本発明の積層シートをリンタングステン酸で樹脂(A₁)を染色した後、ミクロトームを用いて、前記P1層断面を厚み方向に潰すことなく、薄膜切片状の観察サンプルを作製し、得られた断面薄膜切片を、電界放射走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて前記P1層内を5000倍に拡大観察した画像から、樹脂(A₁)中に分散する樹脂(B)の面積から面積相当径を算出し、その面積相当径の粒径分布を前記P1層内の無作為に定めた5箇所について求めた数平均値である。より好ましくは樹脂(B)の分散径が $1 \mu m$ 以下、更に好ましくは $0.7 \mu m$ 以下である。樹脂(B)の分散径が $1.2 \mu m$ より大きい場合、シートの機械的強度が低下したり、紫外線による樹脂(A₁)の劣化が内部まで起こり、耐紫外線性(伸度劣化の抑制性)が低下する場合がある。

。本発明の積層シートにおいて、前記P 1層に含まれる樹脂(B)の分散径を $1.2\mu\text{m}$ 以下とすることで、優れた機械的強度と耐紫外線性(伸度劣化の抑制性)を両立したシートとすることができる。なお、樹脂(B)の分散径は、樹脂(A_1)の融点 T_{mA} ($^{\circ}\text{C}$)、樹脂(B)のガラス転移点温度 T_{gB} ($^{\circ}\text{C}$)及び、本発明の積層シートの製造方法における押出温度 T_p ($^{\circ}\text{C}$)の関係によって制御できる。詳細は後述する。

[0036] 本発明の積層シートは前記P 1層と、結晶性ポリアミド樹脂である樹脂(A_2)を樹脂中に98質量%以上100質量%以下含むP 2層とが積層されている。本発明の積層シートの前記P 1層に前記樹脂(A_2)を98質量%以上100質量%以下含む樹脂層であるP 2層が積層されていない場合、シートに着火源が近づいた時に前記P 1層への着火を防止することや、前記P 1層の燃焼継続を抑制することができず、シートの難燃性が低下する。本発明の積層シートにおいて、前記P 1層と、結晶性ポリアミド樹脂である樹脂(A_2)を98質量%以上100質量%以下含む樹脂層であるP 2層とが積層することによって、優れた難燃性と電気絶縁性、耐紫外線性(伸度劣化の抑制性)を両立したシートとすることができる。

[0037] また、前記P 2層の主たる成分である結晶性ポリアミド樹脂(A_2)を99質量%以上100質量%以下とすることが好ましい。本発明の積層シートの前記P 2層に含まれる前記樹脂(A_2)以外の樹脂として前記P 2層に含まれる樹脂(B)が含まれる場合、2質量%より樹脂(B)の含有量が大きくなると、前記P 2層を設けることによって得られる難燃性や耐紫外線性(色調変化の抑制性)が低下する。かかる観点から、本発明の積層シートの前記樹脂(A_2)以外の樹脂として樹脂(B)がP 2層に含まれる場合、樹脂(A_2)の含有量を98質量%以上100質量%以下とすることで優れた難燃性と共に紫外線照射後の色調変化の抑制(以下、これを「耐紫外線性(色調変化の抑制性)」と称する場合がある)とを両立したシートとすることができるが、前記P 2層には結晶性ポリアミド樹脂(A_2)以外の樹脂として、樹脂(B)を含まないことがより好ましい。

[0038] また、前記P 2層に特定の前記樹脂（A₂）を用いることや、前記P 2層に好適な無機粒子を添加することで、シートに様々な特性を付与できる点で好ましい。

[0039] 例えば、本発明の積層シートにおいて、前記P 2層の主たる成分である前記樹脂（A₂）は前述の樹脂（A₁）に記載の樹脂から選ぶことができる。さらには前記P 2層の主たる成分である前記樹脂（A₂）を前記P 1層の樹脂（A₁）と同じものとすることによって、優れた層間密着性を有するシートとすることができる。

[0040] また、本発明の積層シートにおいて、前記P 2層には粒子を含有していることが好ましい。この粒子はその目的に応じて必要な機能をシートに付与するために用いられる。本発明に好適に用いる粒子としては紫外線吸収能のある粒子や前記樹脂（A₂）との屈折率差が大きな粒子、導電性を持つ粒子、顔料といったものが例示され、これにより耐候性、反射性、光学特性、帯電防止性、色調などを改善することができる。なお、粒子とは平均一次粒径として5 nm以上のものをいう。なお、特に断らない限り、本発明において粒子は一次粒子を意味し、粒径は面積相当径の数平均値を平均一次粒径とする。

[0041] さらに詳細に粒子について説明すると、本発明においては無機粒子および有機粒子のいずれも好ましく用いることができ、またこれらを併用して用いることもできる。無機粒子としては、例えば、金、銀、銅、白金、パラジウム、レニウム、バナジウム、オスミウム、コバルト、鉄、亜鉛、ルテニウム、プラセオジウム、クロム、ニッケル、アルミニウム、スズ、亜鉛、チタン、タンタル、ジルコニウム、アンチモン、インジウム、イットリウム、ランタニウム等の金属、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セシウム、酸化アンチモン、酸化スズ、インジウム・スズ酸化物、酸化イットリウム、酸化ランタニウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素等の金属酸化物、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化アルミニウム、氷晶石等の金属フッ化物、リン酸カルシウム等の金属リン酸塩、炭酸カルシウム等の炭酸塩、硫酸バリウム等の硫酸塩、その他タルクおよびカオリンなどを挙げ

ることができる。また、有機粒子としては、例えば、シリコン系化合物、架橋スチレンや架橋アクリル、架橋メラミンなどの架橋粒子の他、カーボンブラック、フラーレン、チョップドまたはミルドカーボンファイバー、カーボンナノチューブなどの炭素系材料等が挙げられ、さらには前記樹脂（A₂）と非相溶で、かつこれら樹脂中に島状に分散する樹脂（但し、上述の樹脂（B）は除く）も粒子とみなすことができる。本発明においては、特に無機粒子を用いた場合に発明の効果が顕著である。また、屋外で使用される用途においては、紫外線吸収能を有する粒子、例えば、無機粒子では酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、などの金属酸化物、有機粒子ではカーボンブラック、フラーレン、チョップドまたはミルドカーボンファイバー、カーボンナノチューブなどの炭素系材料等を用いた場合に粒子による紫外線吸収能を活かして、長期に亘って機械的強度を維持するという本発明の効果を顕著に発揮することができると共に、紫外線照射後の色調変化を抑制し、優れた耐紫外線性（色調変化の抑制性）も兼ね備えたシートとすることができる。

[0042] また、本発明の積層シートにおいて、前記P 2層に含有される粒子が無機粒子の場合、その含有量は前記P 2層の総質量に対して1質量%以上25質量%以下が好ましい。より好ましくは5質量%以上23質量%以下、更に好ましくは8質量%以上20質量%以下、特に好ましくは10質量%以上15質量%以下である。前記P 2層の無機粒子の含有量が前記P 2層の総質量に対して1質量%未満の場合、耐紫外線性（色調変化の抑制性）が低下する場合がある。また、無機粒子の含有量が25質量%を超える場合、耐紫外線性（色調変化の抑制性）や反射性向上の点では好ましいが、シートの機械的強度が低下したり、本発明の積層シートを他のシート材料と貼り合わせて用いた時、前記P 2層内でへき開が起こり、他のシート材料との密着性が低下する場合がある。本発明の積層シートにおいて前記P 2層に前記P 2層の総質量に対して1質量%以上25質量%以下の範囲で無機粒子を含有させることで、優れた耐紫外線性（色調変化の抑制性）と反射性、機械的強度、他のシート材料との密着性を両立したシートとすることができる。

[0043] また、本発明の積層シートにおいて、前記P2層に含有される粒子が無機粒子の場合、積層シートの両表面側にP2層が積層されている構成が好ましい。本発明の積層シートにおいて無機粒子を含有するP2層を両表面側に積層させることで、P2層に無機粒子を含有させることによる効果である優れた耐紫外線性（色調変化の抑制性）と反射性向上を両表面側においても両立させることが可能となり、例えば太陽電池バックシートの様な耐紫外線性（色調変化の抑制性）と反射性の両方の特性をシートの両表面側に求められるような用途に好適に使用することができる。

[0044] さらに、P1層、P2層が複数層積層されていてもよく、本発明の積層シートにおいて、前記P1層の厚みの和T1と前記P2層の厚みの和T2の比 $T1 : T2$ が $3 : 2 \sim 6 : 1$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $T1 : T2$ が $3 : 1 \sim 4 : 1$ の範囲である。本発明における前記P2層の厚みが前記P1層の厚みの和T1と前記P2層の厚みの和T2の比 $T1 : T2$ において $6 : 1$ よりも小さい場合、前記P2層を設けることによって得られる優れた難燃性、耐紫外線性（色調変化の抑制性）が低下する場合がある。また、本発明における前記P2層の厚みが前記P1層の厚みの和T1と前記P2層の厚みの和T2の比 $T1 : T2$ において $3 : 2$ よりも大きい場合、電気絶縁性、耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）、熱寸法安定性が低下する場合がある。本発明の積層シートにおいて、前記P1層の厚みの和T1と前記P2層の厚みの和T2の比 $T1 : T2$ を $3 : 2 \sim 6 : 1$ の範囲とすることで、優れた電気絶縁性、耐紫外線性（伸度劣化の抑制性、色調変化の抑制性）、難燃性を両立したシートとすることができる。

[0045] 本発明の積層シートの前記P2層において、本発明の効果が損なわれない範囲であれば必要に応じ、耐熱安定剤、耐酸化安定剤、帯電防止剤、易滑剤、充填剤、核剤、染料、分散剤、カップリング剤等の添加剤や、気泡等を配合することによって、各種機能を付与することができる。

[0046] 本発明の積層シートの厚みは、特に限定されず、用途により適当な厚みを選択することができるものであるが、一般的には $50 \mu\text{m}$ 以上 $2000 \mu\text{m}$

以下とすることが好ましい。例えば、本発明の積層シートを例えば太陽電池バックシートに用いた場合、積層シートの厚みは $50\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下である。積層シートの厚みが $50\mu\text{m}$ 未満の場合、バックシートの平坦性を確保することが困難となる場合がある。一方、 $500\mu\text{m}$ より厚い場合、太陽電池に搭載した場合、太陽電池全体の厚みが大きくなりすぎることがある。また本発明の積層シートを例えばフラットケーブルなどの電気絶縁材料として用いた場合、積層シートの厚みは $500\mu\text{m}$ 以上 $2000\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1000\mu\text{m}$ 以上 $1500\mu\text{m}$ 以下である。積層シートの厚みが $500\mu\text{m}$ 未満の場合、電気絶縁性や難燃性が不足する場合がある。一方、 $2000\mu\text{m}$ より厚い場合、シートの加工性、巻き取り性などが低下する場合がある。

[0047] 本発明の積層シートにおいて、厚み $300\mu\text{m}$ 当たりの部分放電電圧が 700V 以上であるのが好ましい。ここでいう部分放電電圧とは、シートに電圧を印加した時に、シートが絶縁破壊する前に表面欠点や、内部の空隙（ボイド）などの絶縁欠陥で起こる微小な放電現象である部分放電が発生または消滅する電圧であり、シートの電気絶縁性の指標となる値である。より好ましくは厚み $300\mu\text{m}$ 当たりの部分放電電圧が 800V 以上であり、更に好ましくは 900V 以上である。本発明の積層シートにおいて、厚み $300\mu\text{m}$ 当たりの部分放電電圧が 700V に満たないと、本発明の積層シートを例えばフラットケーブルなどの電気絶縁材料や太陽電池バックシートなどに用いた場合、電気絶縁性が不足してしまう場合がある。本発明の積層シートにおいて、厚み $300\mu\text{m}$ 当たりの部分放電電圧が 700V 以上とすることで、本発明の積層シートを例えばフラットケーブルなどの電気絶縁材料や太陽電池バックシートなどの電気絶縁性が要求される用途で好適に使用することができる。

[0048] また、本発明の積層シートにおいて、紫外線照射後の破断伸度が 20% 以上であるのが好ましく、より好ましくは破断伸度が 30% 以上、特に好まし

くは40%以上である。ここでいう紫外線照射後の破断伸度とは、本発明に積層シートに温度60℃、相対湿度60%の雰囲気下、強度100mW/cm²のメタルハライドランプ（波長範囲：295～450nm、ピーク波長：365nm）を96時間照射する紫外線照射試験を行った後、ASTM-D882（1997）に基づいて、シートを1cm×20cmの大きさに切り出し、チャック間5cm、引っ張り速度300mm/分にて引っ張ったときの破断伸度であり、シートを長手方向、幅方向のそれぞれについてサンプル数n=5で測定した後、それらの平均値を算出する。

[0049] 本発明の積層シートにおいて、紫外線照射後の伸度保持率が20%に満たないと、本発明の積層シートを例えば太陽電池バックシートのような紫外線に長期間曝されるような用途で使用した際、シートの劣化が進行しやすいため、機械的強度の低下によってバックシートが破断してしまうことがある。本発明の積層シートにおいて、紫外線照射後の伸度保持率を20%以上とすることで、紫外線による機械的強度の低下が小さいシートとすることが可能となり、例えば太陽電池バックシートのような紫外線に長期間曝されるような用途においても好適に使用することができる。

[0050] また、本発明の積層シートにおいて、紫外線照射後の色調変化（ Δb 値）が5以下であることが好ましく、より好ましくは1以下、更に好ましくは0.5以下である。ここでいう紫外線照射後の色調変化（ Δb ）とは、本発明の積層シートに温度60℃、相対湿度60%の雰囲気下、強度100mW/cm²のメタルハライドランプ（波長範囲：295～450nm、ピーク波長：365nm）を96時間照射する紫外線照射試験を行った前後のシートの色調（b値）をJIS-Z-8722（2000）に基づき、分光式色差計（日本電色工業製SE-2000、光源 ハロゲンランプ 12V4A、0°～-45° 後分光方式）を用いて反射法により測定し、紫外線照射前の色調（b値）をb0、紫外線照射後の色調（b値）をb1とした時に、次の（ α ）式により、得られた値である。

[0051] 紫外線照射後の色調変化（ Δb ）= b1 - b0 （ α ）式

尚、本発明の積層シートの前記P2層が前記P1層の片側にのみ設けられている場合、紫外線照射は前記P2層が設けられている側の面に行く。

[0052] 本発明の積層シートにおいて、紫外線照射後の色調変化（ Δb 値）が5を超えると、例えば、本発明のシートを、太陽電池バックシートのような紫外線に長期間曝されるような用途で使用了際、劣化によってシートが変色し外観を損ねてしまう場合がある。本発明の積層シートにおいて、紫外線照射後の色調変化（ Δb 値）を5以下とすることで、紫外線による色調変化の小さい、太陽電池バックシートのような紫外線に長期間曝されるような用途で好適に使用することができる。

[0053] また、本発明の積層シートにおいて、温度150℃雰囲気下で30分放置した後のシート長手及び幅方向それぞれの熱収縮率の絶対値は1.2%以下であることが好ましく、より好ましくは0.8%以下、更に好ましくは0.4%以下である。ここでいう熱収縮率の絶対値とは、JIS-C2318（1966）に規定された方法に従って、幅10mm、標線間隙約100mmに切り出したシートを、温度150℃、荷重0.5gで30分間熱処理し、処理前のシートの長さをL0、温度150℃の雰囲気下で30分放置した後の長さをL1とした時に、次の（ β ）式により得られた値である。

[0054] 熱収縮率（%）＝ $\left| \left(L0 - L1 \right) / L0 \times 100 \right|$ （ β ）式

本発明の積層シートにおいて、温度150℃の雰囲気下で30分放置した後の熱収縮率の絶対値が1.2%を超えると、本発明の積層シートを例えば太陽電池バックシートのような、高温環境下に長期間曝されるような用途で使用的場合、熱によるシートの寸法変化が進行し、例えば太陽電池バックシートと封止材との接着部分で剥離が起こる場合がある。本発明の積層シートにおいて、温度150℃雰囲気下で30分放置した後のシート長手及び幅方向の熱収縮率の絶対値を1.2%以下とすることで、例えば太陽電池バックシートのような、高温環境下に長期間曝されるような用途で好適に使用することができる。

[0055] また、本発明の積層シートにおいて、厚み300 μ mにおける燃焼速度が

200 mm/分以下であることが好ましい。より好ましくは150 mm/分以下であり、更に好ましくは75 mm/分以下である。ここでいう厚み300 μ mにおける燃焼速度とは、UL94HB試験に基づいて、厚み300 μ mのシートを13 mm $\times$ 125 mmの大きさに切り出し、水平に保持して燃焼試験を行った時の101.6 mmの標線間での燃焼速度である。なお、測定はシートの幅方向及び長手方向についてそれぞれN=3で行いその平均値でもって燃焼速度とする。本発明の積層シートにおいて、厚み300 μ mにおける燃焼速度が200 mm/分を超えると、本発明の積層シートを例えば太陽電池バックシートに用いた場合、回路の漏電などで問題が生じる懸念がある。本発明の積層シートにおいて、厚み300 μ mにおける燃焼速度を200 mm/分以下とすることで、太陽電池バックシートのような、難燃性が要求される用途で好適に使用することができる。

[0056] 本発明の積層シートにおいて、厚み300 μ m当たりの部分放電電圧が700 V以上でかつ、温度60℃、相対湿度50%の雰囲気下、強度100 mW/cm²のメタルハライドランプ（波長範囲：295～450 nm、ピーク波長：365 nm）を96時間照射した後の破断伸度が20%以上でかつ、厚み300 μ mにおける燃焼速度が200 mm/分以下とすることがより好ましい。それにより、優れた電気絶縁性、耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）、難燃性を両立したシートとすることができ、例えばフラットケーブルなどの電気絶縁材料や太陽電池バックシートのような、電気絶縁性、難燃性が重視され、紫外線に長期間曝されるような用途に好適に使用することができる。

[0057] 本発明の積層シートにおいて、波長450～700 nmの範囲の平均分光反射率が80%以上であることが好ましく、より好ましくは90%以上であり、更に好ましくは99%以上である。ここでいう波長450～700 nmの範囲の平均分光反射率とは、シートを分光光度計U-3410（日立製作所（株）製）を用いて、波長450～700 nmの範囲の分光反射率を10 nm間隔で測定した平均値である。本発明の積層シートにおいて、平均分光

反射率が80%に満たない場合、本発明の積層シートを例えば太陽電池バックシートに用いた場合、発電セルに太陽光が当たった時、バックシートの反射性が劣り反射光による発電効率が低下する場合がある。本発明の積層シートにおいて、波長450～700nmの範囲の平均分光反射率を80%以上とすることで、優れた反射性を有するシートとすることができ、本発明の積層シートを例えば太陽電池バックシートに用いた場合、搭載する太陽電池セルの発電効率を高めることができる。

[0058] 次に、本発明の積層シートの製造方法について例を挙げて説明する。

[0059] 本発明において、樹脂(A₁)として用いられる結晶性ポリアミド樹脂は、公知の方法により、得たものを使用することができる。すなわち、1)ラクタム骨格を有する化合物を開環重合したもの、2)一分子中にアミノ基とカルボキシル基を有するアミノ酸成分を重縮合したもの、3)ジアミン成分とジカルボン酸成分を重縮合したもの、1)～3)を共重合したものおよび／または混合したもの等が挙げられる。また、市販のポリアミド樹脂を使用してもよい。

[0060] 本発明において、樹脂(B)として用いられるポリフェニレンエーテル樹脂は、公知の方法により、フェノール性化合物の酸化重合反応をさせることにより得ることができる。また、変性ポリフェニレンエーテル樹脂は、公知の方法により、ラジカル開始剤で変性化合物と反応させることによって得ることができる。また、市販のポリフェニレンエーテル樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂を使用してもよい。

[0061] 本発明において、樹脂(B)として用いられるポリエーテルイミド樹脂は、公知の方法により、芳香族ビス(エーテル無水物)と有機ジアミンの反応をさせることにより得ることができる。また、市販のポリエーテルイミド樹脂を使用してもよい。

[0062] 本発明において、樹脂(B)として用いられるポリスルホン樹脂は、公知の方法により、二価フェノールのアルカリ金属塩とジハロゲノジフェニルスルホンの重縮合反応により得ることができる。また、市販のポリスルホン樹脂

脂を使用してもよい。

[0063] 本発明において、樹脂（B）として用いられるポリエーテルスルホン樹脂は、公知の方法により、二価フェノールのアルカリ金属塩とジハロゲノジフェニルスルホンの重縮合反応により得ることができる。また、市販のポリエーテルスルホン樹脂を使用してもよい。

[0064] 本発明において、樹脂（B）として用いられるポリアリレート樹脂は、公知の方法により、二価フェノール化合物と芳香族ジカルボン酸の重合反応により得ることができる。また、市販のポリアリレート樹脂を使用してもよい。

[0065] 本発明の積層シートの製造方法において、樹脂（A₁）と樹脂（B）を混合する方法としては、1）シートの製膜時に樹脂（A₁）と樹脂（B）を混合する方法、2）樹脂（B）を予め樹脂（A₁）と混合した原料（マスターチップ）としておく方法、などが挙げられる。2）樹脂（B）を予め樹脂（A₁）と混合した原料（マスターチップ）としておく方法としては、例えば、樹脂（A₁）の製造工程に樹脂（B）を加える方法や、樹脂（A₁）と樹脂（B）を押出機に投入して加熱溶融／混練させたのち、口金から吐出させたものを細かく切断し、ペレットにしたものを用いても良い。またこの際、必要に応じて樹脂（A₁）及び樹脂（B）を乾燥しておくことが好ましい。樹脂（A₁）及び樹脂（B）が水分を含んでいると、加熱溶融／混練中に分解反応が進行してしまうことがある。なお、予め樹脂（A₁）と樹脂（B）とをマスターチップ化させておく場合の樹脂（A₁）と樹脂（B）の合計に対する樹脂（B）の含有量は特に限定されないが、溶融混練時の押出性やペレットの取扱い性の点で5質量%以上70質量%以下とすることが好ましい。なお、シートの製膜時に樹脂（A₁）と樹脂（B）の投入比は、かかるマスターを用いた場合でも最終的なP1の含有量は、前述の比率となるようにすることは言うまでもない。

[0066] 次に、本発明の積層シートを作製する方法としては、（1）2台の押出機にて前記P1層に用いる結晶性ポリアミド樹脂である樹脂（A₁）及び、ポリ

フェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂およびポリアリレート樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種類からなる樹脂（Ｂ）、または、予めマスターチップ化した原料を必要に応じて乾燥させて溶融押出したＰ１層形成用組成物と、前記Ｐ２層に用いる前記樹脂（Ａ_２）を必要に応じて乾燥させて溶融押出したＰ２層形成用組成物を、溶融流路内で前記Ｐ１層形成組成物と前記Ｐ２層形成組成物を積層出来る装置（合流装置）を通して溶融シートをＴダイに導き、溶融共押出によって積層シートを製造する方法（溶融共押出法）、または、（２）単独の押出機で樹脂（Ａ_１）及び樹脂（Ｂ）、または、予めマスターチップ化した原料を必要に応じて乾燥させ押出機にて溶融押出し、それをダイから吐出して得られた前記Ｐ１層からなる単層シートに前記Ｐ２層に用いる前記樹脂（Ａ_２）を必要に応じて乾燥させて押出機に投入して溶融押出して口金から押出しながらラミネートする方法（溶融ラミネート法）、さらには、（３）前記Ｐ１層及び前記Ｐ２層なるシートをそれぞれ別々に作製し、加熱されたロール群などにより熱圧着する方法（熱ラミネート法）、または、接着剤を介して貼り合わせる方法（接着法）、およびこれらを組み合わせた方法等などが挙げられる。本発明の積層シートの製造方法としては、溶融共押出法によって積層シートを製造する方法がより好ましく用いれ、本発明の積層シートを溶融共押出法によって製造することで、前記Ｐ１層と前記Ｐ２層の層間密着性を高めることや、製造工程の短縮が可能となる。

[0067] また、本発明の積層シートの製造方法の前記Ｐ１層形成用組成物の溶融押出において樹脂（Ａ_１）の融点を $T_m A$ （℃）、樹脂（Ｂ）のガラス転移点温度を $T_g B$ （℃）としたとき、 $T_m A$ （℃）と $T_g B$ （℃）の関係が下記式（Ⅰ）の関係を満たす樹脂（Ａ_１）と樹脂（Ｂ）を用い、下記式（ⅠⅠ）（ⅠⅠⅠ）の関係を満たす押出温度 T_p （℃）で溶融押出して成形することがより好ましく、本発明の積層シートの製造方法の前記Ｐ１層形成用組成物の溶融押出を下記式（Ⅰ）の関係を満たす樹脂（Ａ_１）及び樹脂（Ｂ）を用いて、下記式（ⅠⅠ）（ⅠⅠⅠ）の関係を満たす押出温度 T_p （℃）で溶融押出し

て成形することで、押出温度 T_p (°C) での樹脂 (A_1) と樹脂 (B) の熔融粘度比がより小さくなり、本発明の積層シートにおいて前記 P 1 層に含まれる樹脂 (A_1) 中に分散する樹脂 (B) の分散径を小さくすることが可能となる。

$$[0068] \quad 0 \leq T_{mA} - T_{gB} \leq 20 \cdots (I)$$

$$40 \leq T_p - T_{mA} \leq 50 \cdots (II)$$

$$50 \leq T_p - T_{gB} \leq 60 \cdots (III)$$

前記の方法によってダイから吐出した積層シートを、キャストイングドラム等の冷却体上に押出、冷却固化することにより、本発明の積層シートを得ることができる。この際、ワイヤー状、テープ状、針状あるいはナイフ状等の電極を用いて、静電気力によりキャストイングドラム等の冷却体に密着させ、急冷固化させることが好ましい。

[0069] 前記の製造方法で得られた、本発明の積層シートを本発明の効果が損なわれない範囲で、必要に応じて熱処理などの加工処理を加えてもよい。熱処理の方法としては、樹脂 (A_1) の結晶化温度 T_{ccA} (°C) + 30°C 以上、より好ましくは + 50°C 以上、更に好ましくは + 70°C 以上で、かつ樹脂 (A_1) の融点 T_{mA} (°C) - 40°C 以下の温度に設定した熱風オーブンで、本発明の積層シートを必要に応じて金枠に固定、または一部を金枠に固定し、0.5 分～30 分程度熱処理する方法が好ましい。本発明の積層シートを加工処理することで、シートの熱寸法安定性を向上することができる。

[0070] 本発明の積層シートは前記の製造方法によって製造することができる。得られた積層シートは優れた電気絶縁性、耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）、難燃性を有するものである。本発明の積層シートはその特長を生かして銅貼り積層板、太陽電池バックシート、粘着テープ、フレキシブルプリント基板、メンブレンスイッチ、面状発熱体、もしくはフラットケーブルなどの電気絶縁材料、コンデンサ用材料、自動車用材料、建築材料を初めとした電気絶縁性、難燃性が重視され、紫外線に長期間曝されるような用途に好適に使用することができる。

実施例

[0071] [特性の評価方法]

(1) ガラス転移点温度 $T_g A$ ($T_g B$)、融点 $T_m A$ ($T_m B$)、結晶化温度 $T_{cc} A$

J I S K 7 1 2 2 (1 9 8 7) に準じて、セイコー電子工業(株)製示差走査熱量測定装置”ロボット D S C - R D C 2 2 0”を、データ解析にはディスクセッション” S S C / 5 2 0 0”を用い、樹脂 (A_1) 及び樹脂 (B) のガラス転移点温度 $T_g A$ ($T_g B$)、融点 $T_m A$ ($T_m B$)、結晶化温度 $T_{cc} A$ を測定した。測定は、樹脂 (A_1) あるいは樹脂 (B) をサンプルパンに 5 m g 秤量し、2 0 °C / 分の昇温速度で樹脂を 2 5 °C から 3 5 0 °C まで加熱 (1 s t R U N) し、その状態で 5 分間保持し、次いで 2 5 °C 以下まで急冷し、再度 2 5 °C から 2 0 °C / 分の昇温速度で 3 5 0 °C まで加熱 (2 n d R U N) を行い得られた示差走査熱量測定チャートの 2 n d R u n のガラス転移点における変曲点での接線とベースラインの交点の温度をガラス転移点温度 $T_g A$ ($T_g B$)、結晶化ピークにおけるピークトップの温度を結晶化温度 $T_{cc} A$ 、結晶融解ピークにおけるピークトップの温度を融点 $T_m A$ ($T_m B$) とした。

[0072] (2) 電界放射走査型電子顕微鏡 (S E M) による断面観察

試料を必要に応じて染色した後、ミクロトームを用いて、シート断面を厚み方向に潰すことなく、薄膜切片状の観察サンプルを作製した。次に、得られた断面薄膜切片を、電界放射走査型電子顕微鏡 (S E M) (日本電子(株)) 電界放射走査型電子顕微鏡 “J S M - 6 7 0 0 F”) を用いて拡大観察を行った。

[0073] (3) 部分放電電圧

菊水電子(株)製部分放電電圧試験装置 “K P D 2 0 5 0” を用いて、下記の条件で 5 0 m m × 5 0 m m の大きさに切り出した、シートの部分放電電圧試験を $n = 5$ で行った。尚、前記試験で求められた消滅電圧 (V) を部分放電電圧 (V) とした。

最大電圧：1.6KV

周波数：50Hz

試験時間：22.0s

テストパターン：Ramp（昇圧10.0s、最大電圧保持2.0s、降圧10.0s）

パルス検出方法・レベル：+50%

消滅電圧測定電荷：50pC

得られた部分放電電圧について以下のように判定を行った。

部分放電電圧が900V以上の場合：S

部分放電電圧が850V以上900V未満の場合：A

部分放電電圧が800V以上850V未満の場合：B

部分放電電圧が750V以上800V未満の場合：C

部分放電電圧が700V以上750V未満の場合：D

部分放電電圧が700V未満の場合：E

電気絶縁性はS～Dが良好であり、その中でSが最も優れている。

[0074] （４）耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）

（４－１）紫外線照射前の破断伸度

ASTM-D882（1999）に基づいて、シートを1cm×20cmの大きさに切り出し、チャック間1cm、引っ張り速度300mm/minにて引っ張ったときの破断伸度を測定した。なお、サンプル数はn=5とし、また、フィルムの縦方向、横方向のそれぞれについて測定した後、それらの平均値として求めた。

（４－２）紫外線照射後の破断伸度

シートを岩崎電気（株）製アイスーパー紫外線テスターS-W131にて、温度60℃、相対湿度60%、照度100mW/cm²（光源：メタルハライドランプ、波長範囲：295～450nm、ピーク波長：365nm）の条件下で96時間照射し、その後前記（４）項に従って破断伸度を測定した。なお、測定はn=5とし、フィルムの縦方向、横方向のそれぞれについて

測定した後、その平均値を紫外線照射後の破断伸度とした。

(4-3) 耐紫外線性(伸度劣化の抑制性)の判定

得られた結果について以下のように判定を行った。

紫外線照射後の破断伸度が照射前の150%以上の場合：A

紫外線照射後の破断伸度が照射前の100%以上150%未満の場合：B

紫外線照射後の破断伸度が照射前の50%以上100%未満の場合：C

紫外線照射後の破断伸度が照射前の10%以上50%未満の場合：D

紫外線照射後の破断伸度が照射前の10%未満の場合：E

耐紫外線性(伸度劣化の抑制性)はA～Dが良好であり、その中で最もAが優れている。

[0075] (5) 耐紫外線性(色調変化の抑制性)

(5-1) 紫外線照射前の色調(b値)

JIS-Z-8722(2000)に基づき、分光式色差計(日本電色工業製SE-2000、光源 ハロゲンランプ 12V4A、0°～-45° 後分光方式)を用いて反射法によりシートの色調(b値)をn=3で測定した。

(5-2) 紫外線照射後の色調変化(Δb)

シートを岩崎電気(株)製アイスーパー紫外線テスターS-W131にて、温度60℃、相対湿度60%、照度100mW/cm²(光源：メタルハライドランプ、波長範囲：295～450nm、ピーク波長：365nm)の条件下で96時間照射した前後の色調(b値)を前記(5-1)項に従い測定し、次の(α)式より紫外線照射後の色調変化(Δb)を算出した。

紫外線照射後の色調変化(Δb) = $b_1 - b_0$ (α) 式

b_0 ：紫外線照射前の色調(b値)

b_1 ：紫外線照射後の色調(b値)

(5-3) 耐紫外線性(色調変化の抑制性)の判定

得られた紫外線照射後の色調変化(Δb)について、以下のように判定を行った。

紫外線照射後の色調変化 (Δb) が 0.5 未満の場合 : A

紫外線照射後の色調変化 (Δb) が 0.5 以上 1 未満の場合 : B

紫外線照射後の色調変化 (Δb) が 1 以上 5 未満の場合 : C

紫外線照射後の色調変化 (Δb) が 5 以上の場合 : E

耐紫外線性 (色調変化の抑制性) は A ~ C が良好であり、その中で最も A が優れている。

[0076] (6) 熱収縮率

J I S - C 2 3 1 8 (1 9 6 6) に規定された方法に従って、幅 1 0 m m 、標線間隙約 1 0 0 m m に切り出したシートを、温度 1 5 0 ° C 、荷重 0.5 g で 3 0 分間熱処理した。その熱処理前後の標線間隙を $n = 3$ で測定し、次の (β) 式より熱収縮率の絶対値を算出した。

熱収縮率の絶対値 (%) = $| (L 0 - L 1) / L 0 \times 1 0 0 |$ (β)
式

L 0 : 加熱処理前の標線間隙

L 1 : 加熱処理後の標線間隙

得られた熱収縮率について、長手方向、幅方向の平均値を算出し以下のように判定を行った。

熱収縮率の絶対値が 0.5 % 未満の場合 : A

熱収縮率の絶対値が 0.5 % 以上 0.8 % 未満の場合 : B

熱収縮率の絶対値が 0.8 % 以上 1.0 % 未満の場合 : C

熱収縮率の絶対値が 1.0 % 以上 1.5 % 未満の場合 : D

熱収縮率の絶対値 1.5 % 以上の場合 : E

熱寸法安定性は A ~ D が良好であり、その中でも A が最も優れている。

[0077] (7) 難燃性試験

U L 9 4 H B 試験に基づいて、シートを 0.5 インチ $\times$ 6 インチ (1 2.7 m m $\times$ 1 5 2.4 m m) の大きさに切り出し、水平に保持して燃焼試験を $n = 3$ で行った時の 4 インチ (1 0 1.6 m m) の標線間での燃焼速度で以下のように判定を行った。

燃焼速度が75 mm/分未満の場合：A

燃焼速度が75 mm/分以上100 mm/分未満の場合：B

燃焼速度が100 mm/分以上150 mm/分未満の場合：C

燃焼速度が150 mm/分以上200 mm/分未満の場合：D

燃焼速度が200 mm/分以上の場合：E

難燃性はA～Dが良好であり、その中でAが最も優れている。

[0078] (8) 分光反射率

分光光度計U-3410（日立製作所（株）製）を用いて、波長450～700 nmの範囲の分光反射率を10 nm間隔で測定し、その平均値を平均分光反射率とした。サンプル数は $n=5$ とし、それぞれの平均分光反射率を測定して、その平均値を算出した。測定ユニットは $\phi 60$ mmの積分球（型番130-0632）を使用し、 10° 傾斜スパーサーを取り付けた。また、標準白色板には酸化アルミニウム（型番210-0740）を使用した。

[0079] 得られた平均分光反射率について、以下のように判定した。

平均分光反射率が90%以上の場合：A

平均分光反射率が80%以上90%未満の場合：B

平均分光反射率が80%未満の場合：E

反射性はA、Bが良好であり、その中でもAが最も優れている。

[0080] 以下、本発明について実施例を挙げて説明するが、本発明は必ずしもこれらに限定されるものではない。

[0081] (実施例1)

樹脂(A₁)としてナイロン6樹脂“アミラン”（登録商標）CM1041-LO（東レ（株）製、 $T_m A 225^\circ C$ ）、樹脂(B)としてポリフェニレンエーテル樹脂“ノリル”（登録商標）PPO640（SABICイノベティブプラスチック製、 $T_g B 215^\circ C$ ）を用いて、前記樹脂(A₁)100質量部と前記樹脂(B)100質量部を減圧した280℃のベント式二軸押出機内で溶融混練し、溶融押出してストランド状に吐出し、温度25℃の水で冷却した後、直ちにカッティングして混合原料A（ナイロン6／ポリフェ

ニレンエーテル＝５０／５０（質量比））を作製した。

[0082] 次いで、Ｐ１層形成用組成物として、得られた混合原料Ａを９０℃で５時間減圧乾燥し、１００質量部を２８０℃の押出機１で、Ｐ２層形成用樹脂組成物として前記樹脂（Ａ_１）を２６０℃の押出機２でそれぞれ熔融混練し、熔融共押出法にてＰ２層／Ｐ１層／Ｐ２層なる積層構造を有し、厚み比が１／６／１となるように押出機１及び２の吐出量を調整した熔融シートをＴダイから押し出し、２５℃に保った冷却ドラムに静電印加密着してキャストし、厚み３００μｍの積層シートを得た。

得られた積層シートについて、電界放射走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）による断面観察を行った結果、樹脂（Ａ_１）が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0083] また、得られた積層シートについて、部分放電電圧試験、紫外線照射後の破断伸度、難燃性試験の各評価を行った。その結果、表１に示す通り、非常に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）、優れた耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）、良好な難燃性を有することがわかった。

[0084] また、得られた積層シートについて熱収縮率の評価を行ったところ、非常に優れた熱寸法安定性を有することがわかった。

[0085] （実施例２）

Ｐ２層の主たる成分の樹脂（Ａ_２）としてナイロン６１０樹脂“アミラン”（登録商標）ＣＭ２０２１（東レ（株）製、Ｔ_mＡ２２０℃）を用いたこと以外は実施例１と同様に積層シートを得た。

得られた積層シートについて、実施例１と同様に断面観察を行った結果、樹脂（Ａ_１）が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0086] また、得られた積層シートについて、実施例１と同様の評価を行った。その結果、表１に示す通り、非常に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）、優れた耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）、良好な難燃性を有することがわかった。

[0087] また、得られた積層シートについて実施例１と同様に熱収縮率の評価を行

ったところ、非常に優れた熱寸法安定性を有することがわかった。

[0088] (実施例 3 ～ 6)

P 1 層形成用組成物として、実施例 1 で用いた混合原料 A を樹脂 (A₁) と樹脂 (B) の質量比 W_{A1} : W_B が表 1 の通りとなるように、樹脂 (A₁) で希釈して用いた以外は、実施例 1 と同様に積層シートを得た。

[0089] 得られた積層シートについて、実施例 1 と同様に断面観察を行った結果、樹脂 (A₁) が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0090] また、得られた積層シートについて、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果、表 1 に示す通り、樹脂 (B) の質量比が大きくなるほど、非常に優れた電気絶縁性を有すること、実施例 4、5 は実施例 3、6 に比べ非常に優れた耐紫外線性 (伸度劣化の抑制性) を有することがわかった。また、最も樹脂 (B) の質量比が小さい実施例 3 は実施例 4 ～ 6 に比べて電気絶縁性 (部分放電電圧) に劣るが問題ない範囲であり、良好な難燃性を有することがわかった。

[0091] また、得られた積層シートについて実施例 1 と同様に熱収縮率の評価を行ったところ、樹脂 (B) の質量比が大きくなるほど、非常に優れた熱寸法安定性を有することがわかった。

[0092] (実施例 7)

樹脂 (A₁) 100 質量部と樹脂 (B) 122 質量部を減圧した 280℃ のベント式二軸押出機内で熔融混練し、熔融押出してストランド状に吐出し、温度 25℃ の水で冷却した後、直ちにカッティングして混合原料 B (N6 / ポリフェニレンエーテル樹脂 = 45 / 55 (質量比)) を作製した以外は、実施例 1 と同様に積層シートを得た。

[0093] 得られた積層シートについて、実施例 1 と同様に断面観察を行った結果、樹脂 (A₁) が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0094] また、得られた積層シートについて、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果、表 1 に示す通り、非常に優れた電気絶縁性 (部分放電電圧)、良好な耐紫外線性 (伸度劣化の抑制性)、難燃性を有することがわかった。

[0095] また、得られた積層シートについて実施例 1 と同様に熱収縮率の評価を行ったところ、非常に優れた熱寸法安定性を有することがわかった。

[0096] (実施例 8 ～ 10)

表 1 の通り、押出機 1 の温度 (°C) を変更した以外は実施例 1 と同様に積層シートを得た。

[0097] 得られた積層シートについて、実施例 1 と同様に断面観察を行った結果、樹脂 (A₁) が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0098] また、得られた積層シートについて、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果、表 1 に示す通り、押出機 1 の温度 (°C) をそれぞれ 275°C、265°C とした実施例 8、9 は実施例 1 に比べて非常に優れた耐紫外線性 (伸度劣化の抑制性) を有することがわかった。

[0099] また、得られた積層シートについて実施例 1 と同様に熱収縮率の評価を行ったところ、押出機 1 の温度 (°C) を変更しても、実施例 1 と同等の非常に優れた熱寸法安定性を有することがわかった。

[0100]

[表1]

【表1】	P1層				P2層	製造方法		P1層における連続相	電気絶縁性 (部分放電電圧)	耐紫外線性 (伸度劣化の抑制性)	難燃性	耐紫外線性 (色調変化の抑制性)	熱寸法安定性 (熱収縮率)	反射性 (分光反射率)
	樹脂(A ₁)	樹脂(B)	質量比			樹脂(A ₂)	樹脂(A ₁) 樹脂(A ₂) 樹脂(A ₃) 樹脂(A ₄) 樹脂(A ₅) 樹脂(A ₆) 樹脂(A ₇) 樹脂(A ₈) 樹脂(A ₉) 樹脂(A ₁₀) 樹脂(A ₁₁) 樹脂(A ₁₂) 樹脂(A ₁₃) 樹脂(A ₁₄) 樹脂(A ₁₅) 樹脂(A ₁₆) 樹脂(A ₁₇) 樹脂(A ₁₈) 樹脂(A ₁₉) 樹脂(A ₂₀) 樹脂(A ₂₁) 樹脂(A ₂₂) 樹脂(A ₂₃) 樹脂(A ₂₄) 樹脂(A ₂₅) 樹脂(A ₂₆) 樹脂(A ₂₇) 樹脂(A ₂₈) 樹脂(A ₂₉) 樹脂(A ₃₀) 樹脂(A ₃₁) 樹脂(A ₃₂) 樹脂(A ₃₃) 樹脂(A ₃₄) 樹脂(A ₃₅) 樹脂(A ₃₆) 樹脂(A ₃₇) 樹脂(A ₃₈) 樹脂(A ₃₉) 樹脂(A ₄₀) 樹脂(A ₄₁) 樹脂(A ₄₂) 樹脂(A ₄₃) 樹脂(A ₄₄) 樹脂(A ₄₅) 樹脂(A ₄₆) 樹脂(A ₄₇) 樹脂(A ₄₈) 樹脂(A ₄₉) 樹脂(A ₅₀) 樹脂(A ₅₁) 樹脂(A ₅₂) 樹脂(A ₅₃) 樹脂(A ₅₄) 樹脂(A ₅₅) 樹脂(A ₅₆) 樹脂(A ₅₇) 樹脂(A ₅₈) 樹脂(A ₅₉) 樹脂(A ₆₀) 樹脂(A ₆₁) 樹脂(A ₆₂) 樹脂(A ₆₃) 樹脂(A ₆₄) 樹脂(A ₆₅) 樹脂(A ₆₆) 樹脂(A ₆₇) 樹脂(A ₆₈) 樹脂(A ₆₉) 樹脂(A ₇₀) 樹脂(A ₇₁) 樹脂(A ₇₂) 樹脂(A ₇₃) 樹脂(A ₇₄) 樹脂(A ₇₅) 樹脂(A ₇₆) 樹脂(A ₇₇) 樹脂(A ₇₈) 樹脂(A ₇₉) 樹脂(A ₈₀) 樹脂(A ₈₁) 樹脂(A ₈₂) 樹脂(A ₈₃) 樹脂(A ₈₄) 樹脂(A ₈₅) 樹脂(A ₈₆) 樹脂(A ₈₇) 樹脂(A ₈₈) 樹脂(A ₈₉) 樹脂(A ₉₀) 樹脂(A ₉₁) 樹脂(A ₉₂) 樹脂(A ₉₃) 樹脂(A ₉₄) 樹脂(A ₉₅) 樹脂(A ₉₆) 樹脂(A ₉₇) 樹脂(A ₉₈) 樹脂(A ₉₉) 樹脂(A ₁₀₀) 樹脂(A ₁₀₁) 樹脂(A ₁₀₂) 樹脂(A ₁₀₃) 樹脂(A ₁₀₄) 樹脂(A ₁₀₅) 樹脂(A ₁₀₆) 樹脂(A ₁₀₇) 樹脂(A ₁₀₈) 樹脂(A ₁₀₉) 樹脂(A ₁₁₀) 樹脂(A ₁₁₁) 樹脂(A ₁₁₂) 樹脂(A ₁₁₃) 樹脂(A ₁₁₄) 樹脂(A ₁₁₅) 樹脂(A ₁₁₆) 樹脂(A ₁₁₇) 樹脂(A ₁₁₈) 樹脂(A ₁₁₉) 樹脂(A ₁₂₀) 樹脂(A ₁₂₁) 樹脂(A ₁₂₂) 樹脂(A ₁₂₃) 樹脂(A ₁₂₄) 樹脂(A ₁₂₅) 樹脂(A ₁₂₆) 樹脂(A ₁₂₇) 樹脂(A ₁₂₈) 樹脂(A ₁₂₉) 樹脂(A ₁₃₀) 樹脂(A ₁₃₁) 樹脂(A ₁₃₂) 樹脂(A ₁₃₃) 樹脂(A ₁₃₄) 樹脂(A ₁₃₅) 樹脂(A ₁₃₆) 樹脂(A ₁₃₇) 樹脂(A ₁₃₈) 樹脂(A ₁₃₉) 樹脂(A ₁₄₀) 樹脂(A ₁₄₁) 樹脂(A ₁₄₂) 樹脂(A ₁₄₃) 樹脂(A ₁₄₄) 樹脂(A ₁₄₅) 樹脂(A ₁₄₆) 樹脂(A ₁₄₇) 樹脂(A ₁₄₈) 樹脂(A ₁₄₉) 樹脂(A ₁₅₀) 樹脂(A ₁₅₁) 樹脂(A ₁₅₂) 樹脂(A ₁₅₃) 樹脂(A ₁₅₄) 樹脂(A ₁₅₅) 樹脂(A ₁₅₆) 樹脂(A ₁₅₇) 樹脂(A ₁₅₈) 樹脂(A ₁₅₉) 樹脂(A ₁₆₀) 樹脂(A ₁₆₁) 樹脂(A ₁₆₂) 樹脂(A ₁₆₃) 樹脂(A ₁₆₄) 樹脂(A ₁₆₅) 樹脂(A ₁₆₆) 樹脂(A ₁₆₇) 樹脂(A ₁₆₈) 樹脂(A ₁₆₉) 樹脂(A ₁₇₀) 樹脂(A ₁₇₁) 樹脂(A ₁₇₂) 樹脂(A ₁₇₃) 樹脂(A ₁₇₄) 樹脂(A ₁₇₅) 樹脂(A ₁₇₆) 樹脂(A ₁₇₇) 樹脂(A ₁₇₈) 樹脂(A ₁₇₉) 樹脂(A ₁₈₀) 樹脂(A ₁₈₁) 樹脂(A ₁₈₂) 樹脂(A ₁₈₃) 樹脂(A ₁₈₄) 樹脂(A ₁₈₅) 樹脂(A ₁₈₆) 樹脂(A ₁₈₇) 樹脂(A ₁₈₈) 樹脂(A ₁₈₉) 樹脂(A ₁₉₀) 樹脂(A ₁₉₁) 樹脂(A ₁₉₂) 樹脂(A ₁₉₃) 樹脂(A ₁₉₄) 樹脂(A ₁₉₅) 樹脂(A ₁₉₆) 樹脂(A ₁₉₇) 樹脂(A ₁₉₈) 樹脂(A ₁₉₉) 樹脂(A ₂₀₀) 樹脂(A ₂₀₁) 樹脂(A ₂₀₂) 樹脂(A ₂₀₃) 樹脂(A ₂₀₄) 樹脂(A ₂₀₅) 樹脂(A ₂₀₆) 樹脂(A ₂₀₇) 樹脂(A ₂₀₈) 樹脂(A ₂₀₉) 樹脂(A ₂₁₀) 樹脂(A ₂₁₁) 樹脂(A ₂₁₂) 樹脂(A ₂₁₃) 樹脂(A ₂₁₄) 樹脂(A ₂₁₅) 樹脂(A ₂₁₆) 樹脂(A ₂₁₇) 樹脂(A ₂₁₈) 樹脂(A ₂₁₉) 樹脂(A ₂₂₀) 樹脂(A ₂₂₁) 樹脂(A ₂₂₂) 樹脂(A ₂₂₃) 樹脂(A ₂₂₄) 樹脂(A ₂₂₅) 樹脂(A ₂₂₆) 樹脂(A ₂₂₇) 樹脂(A ₂₂₈) 樹脂(A ₂₂₉) 樹脂(A ₂₃₀) 樹脂(A ₂₃₁) 樹脂(A ₂₃₂) 樹脂(A ₂₃₃) 樹脂(A ₂₃₄) 樹脂(A ₂₃₅) 樹脂(A ₂₃₆) 樹脂(A ₂₃₇) 樹脂(A ₂₃₈) 樹脂(A ₂₃₉) 樹脂(A ₂₄₀) 樹脂(A ₂₄₁) 樹脂(A ₂₄₂) 樹脂(A ₂₄₃) 樹脂(A ₂₄₄) 樹脂(A ₂₄₅) 樹脂(A ₂₄₆) 樹脂(A ₂₄₇) 樹脂(A ₂₄₈) 樹脂(A ₂₄₉) 樹脂(A ₂₅₀) 樹脂(A ₂₅₁) 樹脂(A ₂₅₂) 樹脂(A ₂₅₃) 樹脂(A ₂₅₄) 樹脂(A ₂₅₅) 樹脂(A ₂₅₆) 樹脂(A ₂₅₇) 樹脂(A ₂₅₈) 樹脂(A ₂₅₉) 樹脂(A ₂₆₀) 樹脂(A ₂₆₁) 樹脂(A ₂₆₂) 樹脂(A ₂₆₃) 樹脂(A ₂₆₄) 樹脂(A ₂₆₅) 樹脂(A ₂₆₆) 樹脂(A ₂₆₇) 樹脂(A ₂₆₈) 樹脂(A ₂₆₉) 樹脂(A ₂₇₀) 樹脂(A ₂₇₁) 樹脂(A ₂₇₂) 樹脂(A ₂₇₃) 樹脂(A ₂₇₄) 樹脂(A ₂₇₅) 樹脂(A ₂₇₆) 樹脂(A ₂₇₇) 樹脂(A ₂₇₈) 樹脂(A ₂₇₉) 樹脂(A ₂₈₀) 樹脂(A ₂₈₁) 樹脂(A ₂₈₂) 樹脂(A ₂₈₃) 樹脂(A ₂₈₄) 樹脂(A ₂₈₅) 樹脂(A ₂₈₆) 樹脂(A ₂₈₇) 樹脂(A ₂₈₈) 樹脂(A ₂₈₉) 樹脂(A ₂₉₀) 樹脂(A ₂₉₁) 樹脂(A ₂₉₂) 樹脂(A ₂₉₃) 樹脂(A ₂₉₄) 樹脂(A ₂₉₅) 樹脂(A ₂₉₆) 樹脂(A ₂₉₇) 樹脂(A ₂₉₈) 樹脂(A ₂₉₉) 樹脂(A ₃₀₀) 樹脂(A ₃₀₁) 樹脂(A ₃₀₂) 樹脂(A ₃₀₃) 樹脂(A ₃₀₄) 樹脂(A ₃₀₅) 樹脂(A ₃₀₆) 樹脂(A ₃₀₇) 樹脂(A ₃₀₈) 樹脂(A ₃₀₉) 樹脂(A ₃₁₀) 樹脂(A ₃₁₁) 樹脂(A ₃₁₂) 樹脂(A ₃₁₃) 樹脂(A ₃₁₄) 樹脂(A ₃₁₅) 樹脂(A ₃₁₆) 樹脂(A ₃₁₇) 樹脂(A ₃₁₈) 樹脂(A ₃₁₉) 樹脂(A ₃₂₀) 樹脂(A ₃₂₁) 樹脂(A ₃₂₂) 樹脂(A ₃₂₃) 樹脂(A ₃₂₄) 樹脂(A ₃₂₅) 樹脂(A ₃₂₆) 樹脂(A ₃₂₇) 樹脂(A ₃₂₈) 樹脂(A ₃₂₉) 樹脂(A ₃₃₀) 樹脂(A ₃₃₁) 樹脂(A ₃₃₂) 樹脂(A ₃₃₃) 樹脂(A ₃₃₄) 樹脂(A ₃₃₅) 樹脂(A ₃₃₆) 樹脂(A ₃₃₇) 樹脂(A ₃₃₈) 樹脂(A ₃₃₉) 樹脂(A ₃₄₀) 樹脂(A ₃₄₁) 樹脂(A ₃₄₂) 樹脂(A ₃₄₃) 樹脂(A ₃₄₄) 樹脂(A ₃₄₅) 樹脂(A ₃₄₆) 樹脂(A ₃₄₇) 樹脂(A ₃₄₈) 樹脂(A ₃₄₉) 樹脂(A ₃₅₀) 樹脂(A ₃₅₁) 樹脂(A ₃₅₂) 樹脂(A ₃₅₃) 樹脂(A ₃₅₄) 樹脂(A ₃₅₅) 樹脂(A ₃₅₆) 樹脂(A ₃₅₇) 樹脂(A ₃₅₈) 樹脂(A ₃₅₉) 樹脂(A ₃₆₀) 樹脂(A ₃₆₁) 樹脂(A ₃₆₂) 樹脂(A ₃₆₃) 樹脂(A ₃₆₄) 樹脂(A ₃₆₅) 樹脂(A ₃₆₆) 樹脂(A ₃₆₇) 樹脂(A ₃₆₈) 樹脂(A ₃₆₉) 樹脂(A ₃₇₀) 樹脂(A ₃₇₁) 樹脂(A ₃₇₂) 樹脂(A ₃₇₃) 樹脂(A ₃₇₄) 樹脂(A ₃₇₅) 樹脂(A ₃₇₆) 樹脂(A ₃₇₇) 樹脂(A ₃₇₈) 樹脂(A ₃₇₉) 樹脂(A ₃₈₀) 樹脂(A ₃₈₁) 樹脂(A ₃₈₂) 樹脂(A ₃₈₃) 樹脂(A ₃₈₄) 樹脂(A ₃₈₅) 樹脂(A ₃₈₆) 樹脂(A ₃₈₇) 樹脂(A ₃₈₈) 樹脂(A ₃₈₉) 樹脂(A ₃₉₀) 樹脂(A ₃₉₁) 樹脂(A ₃₉₂) 樹脂(A ₃₉₃) 樹脂(A ₃₉₄) 樹脂(A ₃₉₅) 樹脂(A ₃₉₆) 樹脂(A ₃₉₇) 樹脂(A ₃₉₈) 樹脂(A ₃₉₉) 樹脂(A ₄₀₀) 樹脂(A ₄₀₁) 樹脂(A ₄₀₂) 樹脂(A ₄₀₃) 樹脂(A ₄₀₄) 樹脂(A ₄₀₅) 樹脂(A ₄₀₆) 樹脂(A ₄₀₇) 樹脂(A ₄₀₈) 樹脂(A ₄₀₉) 樹脂(A ₄₁₀) 樹脂(A ₄₁₁) 樹脂(A ₄₁₂) 樹脂(A ₄₁₃) 樹脂(A ₄₁₄) 樹脂(A ₄₁₅) 樹脂(A ₄₁₆) 樹脂(A ₄₁₇) 樹脂(A ₄₁₈) 樹脂(A ₄₁₉) 樹脂(A ₄₂₀) 樹脂(A ₄₂₁) 樹脂(A ₄₂₂) 樹脂(A ₄₂₃) 樹脂(A ₄₂₄) 樹脂(A ₄₂₅) 樹脂(A ₄₂₆) 樹脂(A ₄₂₇) 樹脂(A ₄₂₈) 樹脂(A ₄₂₉) 樹脂(A ₄₃₀) 樹脂(A ₄₃₁) 樹脂(A ₄₃₂) 樹脂(A ₄₃₃) 樹脂(A ₄₃₄) 樹脂(A ₄₃₅) 樹脂(A ₄₃₆) 樹脂(A ₄₃₇) 樹脂(A ₄₃₈) 樹脂(A ₄₃₉) 樹脂(A ₄₄₀) 樹脂(A ₄₄₁) 樹脂(A ₄₄₂) 樹脂(A ₄₄₃) 樹脂(A ₄₄₄) 樹脂(A ₄₄₅) 樹脂(A ₄₄₆) 樹脂(A ₄₄₇) 樹脂(A ₄₄₈) 樹脂(A ₄₄₉) 樹脂(A ₄₅₀) 樹脂(A ₄₅₁) 樹脂(A ₄₅₂) 樹脂(A ₄₅₃) 樹脂(A ₄₅₄) 樹脂(A ₄₅₅) 樹脂(A ₄₅₆) 樹脂(A ₄₅₇) 樹脂(A ₄₅₈) 樹脂(A ₄₅₉) 樹脂(A ₄₆₀) 樹脂(A ₄₆₁) 樹脂(A ₄₆₂) 樹脂(A ₄₆₃) 樹脂(A ₄₆₄) 樹脂(A ₄₆₅) 樹脂(A ₄₆₆) 樹脂(A ₄₆₇) 樹脂(A ₄₆₈) 樹脂(A ₄₆₉) 樹脂(A ₄₇₀) 樹脂(A ₄₇₁) 樹脂(A ₄₇₂) 樹脂(A ₄₇₃) 樹脂(A ₄₇₄) 樹脂(A ₄₇₅) 樹脂(A ₄₇₆) 樹脂(A ₄₇₇) 樹脂(A ₄₇₈) 樹脂(A ₄₇₉) 樹脂(A ₄₈₀) 樹脂(A ₄₈₁) 樹脂(A ₄₈₂) 樹脂(A ₄₈₃) 樹脂(A ₄₈₄) 樹脂(A ₄₈₅) 樹脂(A ₄₈₆) 樹脂(A ₄₈₇) 樹脂(A ₄₈₈) 樹脂(A ₄₈₉) 樹脂(A ₄₉₀) 樹脂(A ₄₉₁) 樹脂(A ₄₉₂) 樹脂(A ₄₉₃) 樹脂(A ₄₉₄) 樹脂(A ₄₉₅) 樹脂(A ₄₉₆) 樹脂(A ₄₉₇) 樹脂(A ₄₉₈) 樹脂(A ₄₉₉) 樹脂(A ₅₀₀) 樹脂(A ₅₀₁) 樹脂(A ₅₀₂) 樹脂(A ₅₀₃) 樹脂(A ₅₀₄) 樹脂(A ₅₀₅) 樹脂(A ₅₀₆) 樹脂(A ₅₀₇) 樹脂(A ₅₀₈) 樹脂(A ₅₀₉) 樹脂(A ₅₁₀) 樹脂(A ₅₁₁) 樹脂(A ₅₁₂) 樹脂(A ₅₁₃) 樹脂(A ₅₁₄) 樹脂(A ₅₁₅) 樹脂(A ₅₁₆) 樹脂(A ₅₁₇) 樹脂(A ₅₁₈) 樹脂(A ₅₁₉) 樹脂(A ₅₂₀) 樹脂(A ₅₂₁) 樹脂(A ₅₂₂) 樹脂(A ₅₂₃) 樹脂(A ₅₂₄) 樹脂(A ₅₂₅) 樹脂(A ₅₂₆) 樹脂(A ₅₂₇) 樹脂(A ₅₂₈) 樹脂(A ₅₂₉) 樹脂(A ₅₃₀) 樹脂(A ₅₃₁) 樹脂(A ₅₃₂) 樹脂(A ₅₃₃) 樹脂(A ₅₃₄) 樹脂(A ₅₃₅) 樹脂(A ₅₃₆) 樹脂(A ₅₃₇) 樹脂(A ₅₃₈) 樹脂(A ₅₃₉) 樹脂(A ₅₄₀) 樹脂(A ₅₄₁) 樹脂(A ₅₄₂) 樹脂(A ₅₄₃) 樹脂(A ₅₄₄) 樹脂(A ₅₄₅) 樹脂(A ₅₄₆) 樹脂(A ₅₄₇) 樹脂(A ₅₄₈) 樹脂(A ₅₄₉) 樹脂(A ₅₅₀) 樹脂(A ₅₅₁) 樹脂(A ₅₅₂) 樹脂(A ₅₅₃) 樹脂(A ₅₅₄) 樹脂(A ₅₅₅) 樹脂(A ₅₅₆) 樹脂(A ₅₅₇) 樹脂(A ₅₅₈) 樹脂(A ₅₅₉) 樹脂(A ₅₆₀) 樹脂(A ₅₆₁) 樹脂(A ₅₆₂) 樹脂(A ₅₆₃) 樹脂(A ₅₆₄) 樹脂(A ₅₆₅) 樹脂(A ₅₆₆) 樹脂(A ₅₆₇) 樹脂(A ₅₆₈) 樹脂(A ₅₆₉) 樹脂(A ₅₇₀) 樹脂(A ₅₇₁) 樹脂(A ₅₇₂) 樹脂(A ₅₇₃) 樹脂(A ₅₇₄) 樹脂(A ₅₇₅) 樹脂(A ₅₇₆) 樹脂(A ₅₇₇) 樹脂(A ₅₇₈) 樹脂(A ₅₇₉) 樹脂(A ₅₈₀) 樹脂(A ₅₈₁) 樹脂(A ₅₈₂) 樹脂(A ₅₈₃) 樹脂(A ₅₈₄) 樹脂(A ₅₈₅) 樹脂(A ₅₈₆) 樹脂(A ₅₈₇) 樹脂(A ₅₈₈) 樹脂(A ₅₈₉) 樹脂(A ₅₉₀) 樹脂(A ₅₉₁) 樹脂(A ₅₉₂) 樹脂(A ₅₉₃) 樹脂(A ₅₉₄) 樹脂(A ₅₉₅) 樹脂(A ₅₉₆) 樹脂(A ₅₉₇) 樹脂(A ₅₉₈) 樹脂(A ₅₉₉) 樹脂(A ₆₀₀) 樹脂(A ₆₀₁) 樹脂(A ₆₀₂) 樹脂(A ₆₀₃) 樹脂(A ₆₀₄) 樹脂(A ₆₀₅) 樹脂(A ₆₀₆) 樹脂(A ₆₀₇) 樹脂(A ₆₀₈) 樹脂(A ₆₀₉) 樹脂(A ₆₁₀) 樹脂(A ₆₁₁) 樹脂(A ₆₁₂) 樹脂(A ₆₁₃) 樹脂(A ₆₁₄) 樹脂(A ₆₁₅) 樹脂(A ₆₁₆) 樹脂(A ₆₁₇) 樹脂(A ₆₁₈) 樹脂(A ₆₁₉) 樹脂(A ₆₂₀) 樹脂(A ₆₂₁) 樹脂(A ₆₂₂) 樹脂(A ₆₂₃) 樹脂(A ₆₂₄) 樹脂(A ₆₂₅) 樹脂(A ₆₂₆) 樹脂(A ₆₂₇) 樹脂(A ₆₂₈) 樹脂(A ₆₂₉) 樹脂(A ₆₃₀) 樹脂(A ₆₃₁) 樹脂(A ₆₃₂) 樹脂(A ₆₃₃) 樹脂(A ₆₃₄) 樹脂(A ₆₃₅) 樹脂(A ₆₃₆) 樹脂(A ₆₃₇) 樹脂(A ₆₃₈) 樹脂(A ₆₃₉) 樹脂(A ₆₄₀) 樹脂(A ₆₄₁) 樹脂(A ₆₄₂) 樹脂(A ₆₄₃) 樹脂(A ₆₄₄) 樹脂(A ₆₄₅) 樹脂(A ₆₄₆) 樹脂(A ₆₄₇) 樹脂(A ₆₄₈) 樹脂(A ₆₄₉) 樹脂(A ₆₅₀) 樹脂(A ₆₅₁) 樹脂(A ₆₅₂) 樹脂(A ₆₅₃) 樹脂(A ₆₅₄) 樹脂(A ₆₅₅) 樹脂(A ₆₅₆) 樹脂(A ₆₅₇) 樹脂(A ₆₅₈) 樹脂(A ₆₅₉) 樹脂(A ₆₆₀) 樹脂(A ₆₆₁) 樹脂(A ₆₆₂) 樹脂(A ₆₆₃) 樹脂(A ₆₆₄) 樹脂(A ₆₆₅) 樹脂(A ₆₆₆) 樹脂(A ₆₆₇) 樹脂(A ₆₆₈) 樹脂(A ₆₆₉) 樹脂(A ₆₇₀) 樹脂(A ₆₇₁) 樹脂(A ₆₇₂) 樹脂(A ₆₇₃) 樹脂(A ₆₇₄) 樹脂(A ₆₇₅) 樹脂(A ₆₇₆) 樹脂(A ₆₇₇) 樹脂(A ₆₇₈) 樹脂(A ₆₇₉) 樹脂(A ₆₈₀) 樹脂(A ₆₈₁) 樹脂(A ₆₈₂) 樹脂(A ₆₈₃) 樹脂(A ₆₈₄) 樹脂(A ₆₈₅) 樹脂(A ₆₈₆) 樹脂(A ₆₈₇) 樹脂(A ₆₈₈) 樹脂(A ₆₈₉) 樹脂(A ₆₉₀) 樹脂(A ₆₉₁) 樹脂(A ₆₉₂) 樹脂(A ₆₉₃) 樹脂(A ₆₉₄) 樹脂(A ₆₉₅) 樹脂(A ₆₉₆) 樹脂(A ₆₉₇) 樹脂(A ₆₉₈) 樹脂(A ₆₉₉) 樹脂(A ₇₀₀) 樹脂(A ₇₀₁) 樹脂(A ₇₀₂) 樹脂(A ₇₀₃) 樹脂(A ₇₀₄) 樹脂(A ₇₀₅) 樹脂(A ₇₀₆) 樹脂(A ₇₀₇) 樹脂(A ₇₀₈) 樹脂(A ₇₀₉) 樹脂(A ₇₁₀) 樹脂(A ₇₁₁) 樹脂(A ₇₁₂) 樹脂(A ₇₁₃) 樹脂(A ₇₁₄) 樹脂(A ₇₁₅) 樹脂(A ₇₁₆) 樹脂(A ₇₁₇) 樹脂(A ₇₁₈) 樹脂(A ₇₁₉) 樹脂(A ₇₂₀) 樹脂(A ₇₂₁) 樹脂(A ₇₂₂) 樹脂(A ₇₂₃) 樹脂(A ₇₂₄) 樹脂(A ₇₂₅) 樹脂(A ₇₂₆) 樹脂(A ₇₂₇) 樹脂(A ₇₂₈) 樹脂(A ₇₂₉) 樹脂(A ₇₃₀) 樹脂(A ₇₃₁) 樹脂(A ₇₃₂) 樹脂(A ₇₃₃) 樹脂(A ₇₃₄) 樹脂(A ₇₃₅) 樹脂(A ₇₃₆) 樹脂(A ₇₃₇) 樹脂(A ₇₃₈) 樹脂(A ₇₃₉) 樹脂(A ₇₄₀) 樹脂(A ₇₄₁) 樹脂(A ₇₄₂) 樹脂(A ₇₄₃) 樹脂(A ₇₄₄) 樹脂(A ₇₄₅) 樹脂(A ₇₄₆) 樹脂(A ₇₄₇) 樹脂(A ₇₄₈) 樹脂(A ₇₄₉) 樹脂(A ₇₅₀) 樹脂(A ₇₅₁) 樹脂(A ₇₅₂) 樹脂(A ₇₅₃) 樹脂(A ₇₅₄) 樹脂(A ₇₅₅) 樹脂(A ₇₅₆) 樹脂(A ₇₅₇) 樹脂(A ₇₅₈) 樹脂(A ₇₅₉) 樹脂(A ₇₆₀) 樹脂(A ₇₆₁) 樹脂(A ₇₆₂) 樹脂(A ₇₆₃) 樹脂(A ₇₆₄) 樹脂(A ₇₆₅) 樹脂(A ₇₆₆) 樹脂(A ₇₆₇) 樹脂(A ₇₆₈) 樹脂(A ₇₆₉) 樹脂(A ₇₇₀) 樹脂(A ₇₇₁) 樹脂(A ₇₇₂) 樹脂(A ₇₇₃) 樹脂(A ₇₇₄) 樹脂(A ₇₇₅) 樹脂(A ₇₇₆) 樹脂(A ₇₇₇) 樹脂(A ₇₇₈) 樹脂(A ₇₇₉) 樹脂(A ₇₈₀) 樹脂(A ₇₈₁) 樹脂(A ₇₈₂) 樹脂(A ₇₈₃) 樹脂(A ₇₈₄) 樹脂(A ₇₈₅) 樹脂(A ₇₈₆) 樹脂(A ₇₈₇) 樹脂(A ₇₈₈) 樹脂(A ₇₈₉) 樹脂(A ₇₉₀) 樹脂(A ₇₉₁) 樹脂(A ₇₉₂) 樹脂(A ₇₉₃) 樹脂(A ₇₉₄) 樹脂(A ₇₉₅) 樹脂(A ₇₉₆) 樹脂(A ₇₉₇) 樹脂(A ₇₉₈) 樹脂(A ₇₉₉) 樹脂(A ₈₀₀) 樹脂(A ₈₀₁) 樹脂(A ₈₀₂) 樹脂(A ₈₀₃) 樹脂(A ₈₀₄) 樹脂(A ₈₀₅) 樹脂(A ₈₀₆) 樹脂(A ₈₀₇) 樹脂(A ₈₀₈) 樹脂(A ₈₀₉) 樹脂(A ₈₁₀) 樹脂(A ₈₁₁) 樹脂(A ₈₁₂) 樹脂(A ₈₁₃) 樹脂(A ₈₁₄) 樹脂(A ₈₁₅) 樹脂(A ₈₁₆) 樹脂(A ₈₁₇) 樹脂(A ₈₁₈) 樹脂(A ₈₁₉) 樹脂(A ₈₂₀) 樹脂(A ₈₂₁) 樹脂(A ₈₂₂) 樹脂(A ₈₂₃) 樹脂(A ₈₂₄) 樹脂(A ₈₂₅) 樹脂(A ₈₂₆) 樹脂(A ₈₂₇) 樹脂(A ₈₂₈) 樹脂(A ₈₂₉) 樹脂(A ₈₃₀) 樹脂(A ₈₃₁) 樹脂(A ₈₃₂) 樹脂(A ₈₃₃) 樹脂(A ₈₃₄) 樹脂(A ₈₃₅) 樹脂(A ₈₃₆) 樹脂(A ₈₃₇) 樹脂(A ₈₃₈) 樹脂(A ₈₃₉) 樹脂(A ₈₄₀) 樹脂(A ₈₄₁) 樹脂(A ₈₄₂) 樹脂(A ₈₄₃) 樹脂(A ₈₄₄) 樹脂(A ₈₄₅) 樹脂(A ₈₄₆) 樹脂(A ₈₄₇) 樹脂(A ₈₄₈) 樹脂(A ₈₄₉) 樹脂(A ₈₅₀) 樹脂(A ₈₅₁) 樹脂(A ₈₅₂) 樹脂(A ₈₅₃) 樹脂(A ₈₅₄) 樹脂(A ₈₅₅) 樹脂(A ₈₅₆) 樹脂(A ₈₅₇) 樹脂(A ₈₅₈) 樹脂(A ₈₅₉) 樹脂(A ₈₆₀) 樹脂(A ₈₆₁) 樹脂(A ₈₆₂) 樹脂(A ₈₆₃) 樹脂(A ₈₆₄) 樹脂(A ₈₆₅) 樹脂(A ₈₆₆) 樹脂(A ₈₆₇) 樹脂(A ₈₆₈) 樹脂(A ₈₆₉) 樹脂(A ₈₇₀) 樹脂(A ₈₇₁) 樹脂(A ₈₇₂) 樹脂(A ₈₇₃) 樹脂(A ₈₇₄) 樹脂(A ₈₇₅) 樹脂(A ₈₇							

[0101] (実施例11)

P1層に成分(C)として、ポリプロピレン樹脂“プライムポリプロ”(

登録商標) F-300SP ((株) プライムポリマー製) を P 1 層の総質量に対して 5 質量%含む樹脂層とした以外は実施例 1 と同様に積層シートを得た。尚、P 1 層に含まれる樹脂 (B) の含有量 M_B と成分 (C) の含有量 M_C は下記式 (X) を満たす関係である。

$$M_C \leq -0.14 M_B + 30.5 \quad \dots (X)$$

得られた積層シートについて、実施例 1 と同様に断面観察を行った結果、樹脂 (A_1) が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0102] また、得られた積層シートについて、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果、表 2 に示す通り、非常に優れた電気絶縁性 (部分放電電圧)、優れた耐紫外線性 (伸度劣化の抑制性)、良好な難燃性を有することがわかった。

[0103] また、得られた積層シートについて実施例 1 と同様に熱収縮率の評価を行ったところ、非常に優れた熱寸法安定性を有することがわかった。

[0104] (実施例 1 2 ~ 1 4)

P 1 層に含まれる成分 (C) の含有量を表 1 の通りとなるように調整した以外は、実施例 1 1 と同様に積層シートを得た。尚、実施例 1 2、1 3 については、P 1 層に含まれる樹脂 (B) の含有量 M_B と成分 (C) の含有量 M_C は下記式 (X) を満たす関係である。

$$M_C \leq -0.14 M_B + 30.5 \quad \dots (X)$$

得られた積層シートについて、実施例 1 と同様に断面観察を行った結果、樹脂 (A_1) が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0105] また、得られた積層シートについて、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果、表 2 に示す通り、実施例 1 1 に比べて、更に優れた電気絶縁性を有することがわかった。また、実施例 1 3、1 4 は実施例 1 2 に比べて耐紫外線性 (伸度劣化の抑制性) に劣るが問題ない範囲であった。

[0106] また、得られた積層シートについて実施例 1 と同様に熱収縮率の評価を行ったところ、非常に優れた熱寸法安定性を有することがわかった。

[0107] (実施例 1 5)

P 1 層に用いた樹脂 (A₁) 樹脂 1 0 0 質量部と、平均粒子径 2 0 0 n m のルチル型二酸化チタン粒子 4 3 質量部を、減圧した 2 6 0 °C のベント式二軸押出機内で熔融混練し、酸化チタン原料 (M B - T i O₂ (3 0 質量%)) を作製し、P 2 層形成用樹脂組成物として該酸化チタン原料 (M B - T i O₂ (3 0 質量%)) 1 0 0 質量部と前記樹脂 (A₁) 1 1 4 質量部を用いて、表 2 の通り、P 2 層に二酸化チタン粒子を P 2 層の総質量に対して 1 4 質量% 含む樹脂層とした以外は実施例 1 と同様に積層シートを得た。

[0108] 得られた積層シートについて、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果、表 2 に示す通り、非常に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）、優れた耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）、良好な難燃性を有することがわかった。

[0109] また、得られた積層シートについて紫外線照射前後の色調変化、熱収縮率、分光反射率の各評価を行ったところ、非常に優れた耐紫外線性（色調変化の抑制性）、熱寸法安定性（熱収縮率）、反射性（分光反射率）を有することがわかった。

[0110] （実施例 1 6）

P 2 層 / P 1 層 / P 2 層の厚み比を 1 / 1 2 / 1 とした以外は実施例 1 5 と同様に積層シート得た。

[0111] 得られた積層シートについて、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果、表 2 に示す通り非常に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）、優れた耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）を有することがわかった。また、実施例 1 5 に比べて難燃性が劣るが問題ない範囲であった。

[0112] また、得られた積層シートについて実施例 1 5 と同様の評価を行ったところ、非常に優れた熱寸法安定性（熱収縮率）、優れた耐紫外線性（色調変化の抑制性）、反射性（分光反射率）を有することがわかった。

[0113] （実施例 1 7）

積層構成を P 1 層 / P 2 層とした以外は実施例 1 5 と同様に積層シートを得た。

[0114] 得られた積層シートについて、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果

、表2に示す通り非常に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）、優れた耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）を有することがわかった。また、実施例15に比べて難燃性が劣るが問題ない範囲であった。

[0115] また、得られた積層シートについて実施例15と同様の評価を行ったところ、非常に優れた耐紫外線性（色調変化の抑制性）、熱寸法安定性（熱収縮率）、反射性（分光反射率）を有することがわかった。

[0116] （実施例18）

P2層に含まれる二酸化チタン粒子濃度をP2層に対して4質量%とした以外は実施例15と同様に積層シートを得た。

[0117] 得られた積層シートについて、実施例1と同様の評価を行った。その結果、表2に示す通り非常に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）、優れた耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）、良好な難燃性を有することがわかった。

[0118] また、得られた積層シートについて実施例15と同様の評価を行ったところ、非常に優れた熱寸法安定性（熱収縮率）、優れた反射性（分光反射率）、良好な耐紫外線性（色調変化の抑制性）を有することがわかった。

[0119] （実施例19）

P2層に含まれる粒子として硫酸バリウム粒子を用いた以外は実施例15と同様に積層シートを得た。

[0120] 得られた積層シートについて、実施例1と同様の評価を行った。その結果、表2に示す通り非常に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）、優れた耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）、良好な難燃性を有することがわかった。

[0121] また、得られた積層シートについて実施例15と同様の評価を行ったところ、非常に優れた熱寸法安定性（熱収縮率）、反射性（分光反射率）、優れた耐紫外線性（色調変化の抑制性）を有することがわかった。

[0122] （実施例20）

P1層に用いた樹脂（A₁）樹脂100質量部と、カーボンプラック粒子25質量部を、減圧した260℃のベント式二軸押出機内で溶融混練し、カーボンプラック原料（MB-CB（20質量%））を作製し、P2層形成用樹

脂組成物として該カーボンブラック原料（MB-CB（20質量%））100質量部と前記樹脂（A₁）900質量部を用いて、表2の通り、P2層にカーボンブラック粒子をP2層の総質量に対して2質量%含む樹脂層とした以外は実施例15と同様に積層シートを得た。

[0123] 得られた積層シートについて、実施例1と同様の評価を行った。その結果、表2に示す通り非常に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）、優れた耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）、良好な難燃性を有することがわかった。

[0124] また、得られた積層シートについて実施例15と同様の評価を行ったところ、非常に優れた耐紫外線性（色調変化の抑制性）、熱寸法安定性（熱収縮率）を有することがわかった。

[0125] （実施例21）

表2の通り、実施例11と同様にP1層に成分（C）として、ポリプロピレン樹脂をP1層の総質量に対して15質量%含む樹脂層とし、押出機1の温度を270℃に変更した以外は、実施例15と同様に積層シートを得た。尚、P1層に含まれる樹脂（B）の含有量M_Bと成分（C）の含有量M_Cは下記式（X）を満たす関係である。

$$M_C \leq -0.14 M_B + 30.5 \quad \dots (X)$$

得られた積層シートについて、実施例1と同様に断面観察を行った結果、樹脂（A₁）が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0126] また、得られた積層シートについて、実施例1と同様の評価を行った。その結果、表2に示す通り、更に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）、非常に優れた耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）、良好な難燃性を有することがわかった。

[0127] また、得られた積層シートについて実施例15と同様の評価を行ったところ、非常に優れた熱寸法安定性（熱収縮率）、耐紫外線性（色調変化の抑制性）、反射性（分光反射率）を有することがわかった。

[0128]

[表2-1]

【表2-1】

	P1層					P2層							
	樹脂 (A ₁)	樹脂 (B)	質量比		樹脂(B) の含有量 M _B (質量%)	式(X)の 「-0.14M _B +30.5」の値	成分(C)		樹脂 (A ₂)	質量比率		P2層の総質量 に対する粒子 の含有量 (質量%)	
			W _{A1}	W _B			種類	含有量 M _C (質量%)		樹脂 (A ₂)	樹脂 (B)		
実施例1	ナイロン 6	ポリフェニ レンエー テル	50	50	50	-	-	-	ナイロン 6	100	0	-	
実施例11	ナイロン 6	ポリフェニ レンエー テル	50	50	47.5	23.9	ポリプロ ピレン	5	ナイロン 6	100	0	-	
実施例12	ナイロン 6	ポリフェニ レンエー テル	50	50	42.5	24.6	ポリプロ ピレン	15	ナイロン 6	100	0	-	
実施例13	ナイロン 6	ポリフェニ レンエー テル	50	50	37.5	25.3	ポリプロ ピレン	25	ナイロン 6	100	0	-	
実施例14	ナイロン 6	ポリフェニ レンエー テル	50	50	35	25.6	ポリプロ ピレン	30	ナイロン 6	100	0	-	
実施例15	ナイロン 6	ポリフェニ レンエー テル	50	50	50	-	-	-	ナイロン 6	100	0	二酸 化チタ ン	14
実施例16	ナイロン 6	ポリフェニ レンエー テル	50	50	50	-	-	-	ナイロン 6	100	0	二酸 化チタ ン	14
実施例17	ナイロン 6	ポリフェニ レンエー テル	50	50	50	-	-	-	ナイロン 6	100	0	二酸 化チタ ン	14
実施例18	ナイロン 6	ポリフェニ レンエー テル	50	50	50	-	-	-	ナイロン 6	100	0	二酸 化チタ ン	4
実施例19	ナイロン 6	ポリフェニ レンエー テル	50	50	50	-	-	-	ナイロン 6	100	0	硫酸 バリウ ム	14
実施例20	ナイロン 6	ポリフェニ レンエー テル	50	50	50	-	-	-	ナイロン 6	100	0	カーボ ンブ ラック	2
実施例21	ナイロン 6	ポリフェニ レンエー テル	50	50	42.5	24.6	ポリプロ ピレン	15	ナイロン 6	100	0	二酸 化チタ ン	14

[0129]

[表2-2]

【表2-2】	積層構成	積層比	P1層における連続相	電気絶縁性 (部分放電電圧)	耐紫外線性 (伸度劣化の抑制性)	難燃性	耐紫外線性 (色調変化の抑制性)	熱寸法安定性 (熱収縮率)	反射性 (分光反射率)
実施例1	P2/P1/P2	1/6/1	樹脂(A ₁)	A	B	C	E	A	E
実施例11	P2/P1/P2	1/6/1	樹脂(A ₁)	A	B	C	E	A	E
実施例12	P2/P1/P2	1/6/1	樹脂(A ₁)	S	B	C	E	A	E
実施例13	P2/P1/P2	1/6/1	樹脂(A ₁)	S	C	C	E	A	E
実施例14	P2/P1/P2	1/6/1	樹脂(A ₁)	S	D	C	E	A	E
実施例15	P2/P1/P2	1/6/1	樹脂(A ₁)	A	B	C	A	A	A
実施例16	P2/P1/P2	1/12/1	樹脂(A ₁)	A	B	D	B	A	B
実施例17	P1/P2	6/1	樹脂(A ₁)	A	B	D	A	A	A
実施例18	P2/P1/P2	1/6/1	樹脂(A ₁)	A	B	D	C	A	B
実施例19	P2/P1/P2	1/6/1	樹脂(A ₁)	A	B	D	B	A	A
実施例20	P2/P1/P2	1/6/1	樹脂(A ₁)	A	B	D	A	A	E
実施例21	P2/P1/P2	1/6/1	樹脂(A ₁)	S	A	C	A	A	A

[0130] (実施例22)

表3の通り、樹脂(A₁)としてナイロン66樹脂“アミラン”(登録商標)CM3001(東レ(株)製、T_mA255℃)を用い、P1層形成用組成物を300℃の押出機1で、P2層形成用樹脂組成物として前記樹脂(A₁)を280℃の押出機2でそれぞれ溶融混練して製造した以外は、実施例1と同様に積層シートを得た。

[0131] 得られた積層シートについて、実施例1と同様に断面観察を行った結果、樹脂(A₁)が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0132] また、得られた積層シートについて、実施例1と同様の評価を行った。その結果、表3に示す通り、非常に優れた電気絶縁性(部分放電電圧)、優れた耐紫外線性(伸度劣化の抑制性)、良好な難燃性を有することがわかった。

[0133] また、得られた積層シートについて実施例 1 と同様に熱収縮率の評価を行ったところ、非常に優れた熱寸法安定性を有することがわかった。

[0134] (実施例 2 3)

表 3 の通り、樹脂 (A₁) としてナイロン 6 1 0 樹脂 “アミラン” (登録商標) CM 2 0 2 1 (東レ (株) 製、T_mA 2 2 0 °C) を用い、P 1 層形成用組成物を 2 7 0 °C の押出機 1 で、P 2 層形成用樹脂組成物として前記樹脂 (A₁) を 2 6 0 °C の押出機 2 でそれぞれ熔融混練した以外は、実施例 1 と同様に積層シートを得た。

[0135] 得られた積層シートについて、実施例 1 と同様に断面観察を行った結果、樹脂 (A₁) が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0136] また、得られた積層シートについて、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果、表 3 に示す通り、非常に優れた電気絶縁性 (部分放電電圧)、優れた耐紫外線性 (伸度劣化の抑制性)、難燃性を有することがわかった。

[0137] また、得られた積層シートについて実施例 1 と同様に熱収縮率の評価を行ったところ、非常に優れた熱寸法安定性を有することがわかった。

[0138] (実施例 2 4)

樹脂 (A₁) としてナイロン 1 1 樹脂 “リルサン” (登録商標) PA 1 1 (アルケマ製、T_mA 1 8 7 °C)、樹脂 (B) として変性ポリフェニレンエーテル樹脂 “ノリル” (登録商標) PPO SA 1 2 0 (SABIC イノベティ プラスチック製、T_gB 1 6 5 °C) を用いて、前記樹脂 (A₁) 1 0 0 質量部と前記樹脂 (B) 1 0 0 質量部を減圧した 2 3 5 °C のベント式二軸押出機内で熔融混練し、熔融押出してストランド状に吐出し、温度 2 5 °C の水で冷却した後、直ちにカッティングして混合原料 C (ナイロン 1 1 / 変性ポリフェニレンエーテル = 5 0 / 5 0 (質量比)) を作製した。

[0139] 次いで、P 1 層形成用組成物として、得られた混合原料 C を 9 0 °C で 5 時間減圧乾燥し、1 0 0 質量部を 2 3 5 °C の押出機 1 で、P 2 層形成用樹脂組成物として前記樹脂 (A₁) を 2 3 0 °C の押出機 2 でそれぞれ熔融混練した以外は、実施例 1 と同様に積層シートを得た。

[0140] 得られた積層シートについて、実施例 1 と同様に断面観察を行った結果、樹脂 (A₁) が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0141] また、得られた積層シートについて、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果、表 3 に示す通り、実施例 1 に比べ、更に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）を有し、良好な耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）、難燃性を有することがわかった。

[0142] また、得られた積層シートについて実施例 1 と同様に熱収縮率の評価を行ったところ、優れた熱寸法安定性を有することがわかった。

[0143] （実施例 25、26）

P1 層形成用組成物として、実施例 24 で用いた混合原料 C を樹脂 (A₁) と樹脂 (B) の質量比が表 3 の通りとなるように、樹脂 (A₁) で希釈して用いた以外は、実施例 19 と同様に積層シートを得た。

[0144] 得られた積層シートについて、実施例 1 と同様に断面観察を行った結果、樹脂 (A₁) が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0145] また、得られた積層シートについて、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果、表 3 に示す通り、樹脂 (B) の質量比が最も小さい実施例 20 は、実施例 24 に比べて優れた難燃性を有することがわかった。また、実施例 25、26 は実施例 24 に比べて耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）に劣るが問題ない範囲であった。

[0146] また、得られた積層シートについて実施例 1 と同様に熱収縮率の評価を行ったところ、樹脂 (B) の質量比が大きくなるほど、優れた熱寸法安定性を有することがわかった。

[0147] （実施例 27）

樹脂 (A₁) としてナイロン 12 樹脂 “UBESTA”（登録商標）3030XA（宇部興産（株）製、T_mA176℃）を用い、P1 層形成用組成物を 230℃の押出機 1 で、P2 層形成用樹脂組成物として前記樹脂 (A₁) を 220℃の押出機 2 でそれぞれ熔融混練した以外は、実施例 1 と同様に積層シートを得た。

[0148] 得られた積層シートについて、実施例 1 と同様に断面観察を行った結果、樹脂 (A₁) が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0149] また、得られた積層シートについて、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果、表 3 に示す通り、実施例 1 に比べ、更に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）を有し、良好な耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）、難燃性を有することがわかった。

[0150] また、得られた積層シートについて実施例 1 と同様に熱収縮率の評価を行ったところ、優れた熱寸法安定性を有することがわかった。

[0151] （実施例 28）

樹脂 (B) として変性ポリフェニレンエーテル樹脂 “ノリル”（登録商標）PPO SA120（SABICイノベティブプラスチック製、T_gB 165℃）を用いた以外は、実施例 1 と同様に積層シートを得た。

[0152] 得られた積層シートについて、実施例 1 と同様に断面観察を行った結果、樹脂 (A₁) が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0153] また、得られた積層シートについて、実施例 1 と同様に部分放電電圧試験、紫外線照射後の破断伸度、難燃性試験の評価を行った。その結果、表 3 に示す通り、非常に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）、良好な耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）有することがわかった。また、実施例 1 に比べて、難燃性は劣るが問題ない範囲であった。

[0154] また、得られた積層シートについて実施例 1 と同様に熱収縮率の評価を行ったところ、優れた熱寸法安定性を有することがわかった。

[0155] （実施例 29）

樹脂 (B) としてポリエーテルイミド樹脂 “ウルテム”（登録商標）1000（SABICイノベティブプラスチック製、T_gB 217℃）を用いた以外は、実施例 1 と同様に積層シートを得た。

[0156] 得られた積層シートについて、実施例 1 と同様に断面観察を行った結果、樹脂 (A₁) が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0157] また、得られた積層シートについて、実施例 1 と同様の評価を行った。そ

の結果、表3に示す通り、非常に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）、難燃性、良好な耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）を有することがわかった。

[0158] また、得られた積層シートについて実施例1と同様に熱収縮率の評価を行ったところ、非常に優れた熱寸法安定性を有することがわかった。

[0159] （実施例30）

樹脂（B）としてポリアリレート樹脂“Uポリマー”（登録商標）U-100（ユニチカ（株）製、 T_g 193℃）を用いた以外は、実施例1と同様に積層シートを得た。

[0160] 得られた積層シートについて、実施例1と同様に断面観察を行った結果、樹脂（A₁）が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0161] また、得られた積層シートについて、実施例1と同様の評価を行った。その結果、表3に示す通り、非常に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）、難燃性、優れた耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）を有することがわかった。

[0162] また、得られた積層シートについて実施例1と同様に熱収縮率の評価を行ったところ、優れた熱寸法安定性を有することがわかった。

[0163] （実施例31）

樹脂（B）としてポリスルホン樹脂“ユーデル”（登録商標）P1700（ソルベイアドバンストポリマーズ製、 T_g 185℃）を用いた以外は、実施例1と同様に積層シートを得た。

[0164] 得られた積層シートについて、実施例1と同様に断面観察を行った結果、樹脂（A₁）が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0165] また、得られた積層シートについて、実施例1と同様の評価を行った。その結果、表3に示す通り、非常に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）、良好な耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）、難燃性を有することがわかった。

[0166] また、得られた積層シートについて実施例1と同様に熱収縮率の評価を行ったところ、良好な熱寸法安定性を有することがわかった。

[0167] （実施例32）

樹脂（B）としてポリエーテルスルホン樹脂“レーデルA”（登録商標）

A300（ソルベイアドバンストポリマーズ製、 T_g 220℃）を用いた以外は、実施例1と同様に積層シートを得た。

[0168] 得られた積層シートについて、実施例1と同様に断面観察を行った結果、樹脂（ A_1 ）が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0169] また、得られた積層シートについて、実施例1と同様の評価を行った。その結果、表3に示す通り、非常に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）、良好な耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）、難燃性を有することがわかった。

[0170] また、得られた積層シートについて実施例1と同様に熱収縮率の評価を行ったところ、優れた熱寸法安定性を有することがわかった。

[0171] （実施例33）

P2層形成用樹脂組成物として実施例1で作製した混合原料A（ナイロン6／ポリフェニレンエーテル＝50／50（質量比））2質量部と同様に実施例1で用いた樹脂（ A_1 ）100質量部を用いて、表3の通り、P2層に含まれる樹脂（ A_2 ）と樹脂（B）の質量比を98：2とした以外は実施例7と同様に積層シートを得た。

[0172] 得られた積層シートについて、実施例1と同様に断面観察を行った結果、樹脂（ A_1 ）が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0173] また、得られた積層シートについて、実施例1と同様の評価を行った。その結果、表3に示す通り非常に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）、良好な耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）を有することがわかった。また、実施例7に比べて難燃性が劣るが問題ない範囲であった。

[0174] また、得られた積層シートについて実施例1と同様に熱収縮率の評価を行ったところ、非常に優れた熱寸法安定性を有することがわかった。

[0175]

[表3]

【表3】

	P1層			P2層		製造方法		P1層における連続相	電気絶縁性 (部分放電電圧)	耐紫外線性 (伸度劣化の抑制性)	難燃性	耐紫外線性 (色調変化の抑制性)	熱寸法安定性 (熱収縮率)	反射性 (分光反射率)	
	質量比		樹脂(A ₂)	質量比率		押出機1の温度(℃)	押出機2の温度(℃)								
	樹脂(A ₁)	樹脂(B)		W _{A1}	W _B										樹脂(A ₂)
実施例1	ナイロン6	ポリフェニレンエーテル	50	50	ナイロン6	0	280	260	樹脂(A ₁)	A	B	E	C	A	E
実施例22	ナイロン66	ポリフェニレンエーテル	50	50	ナイロン66	0	300	280	樹脂(A ₁)	A	B	E	C	A	E
実施例23	ナイロン610	ポリフェニレンエーテル	50	50	ナイロン610	0	270	260	樹脂(A ₁)	A	B	E	B	A	E
実施例24	ナイロン11	m-ポリフェニレンエーテル	50	50	ナイロン11	0	235	230	樹脂(A ₁)	S	C	E	C	B	E
実施例25	ナイロン11	m-ポリフェニレンエーテル	95	5	ナイロン11	0	235	230	樹脂(A ₁)	A	D	E	B	C	E
実施例26	ナイロン11	m-ポリフェニレンエーテル	45	55	ナイロン11	0	235	230	樹脂(A ₁)	S	D	E	C	B	E
実施例27	ナイロン12	m-ポリフェニレンエーテル	50	50	ナイロン12	0	230	220	樹脂(A ₁)	S	C	E	C	B	E
実施例28	ナイロン6	m-ポリフェニレンエーテル	50	50	ナイロン6	0	280	260	樹脂(A ₁)	A	C	E	D	B	E
実施例29	ナイロン66	ポリエーテルイミド	50	50	ナイロン66	0	300	280	樹脂(A ₁)	A	C	E	A	A	E
実施例30	ナイロン6	ポリアリレート	50	50	ナイロン6	0	280	260	樹脂(A ₁)	B	B	E	A	B	E
実施例31	ナイロン6	ポリスルホン	50	50	ナイロン6	0	280	260	樹脂(A ₁)	A	C	E	C	C	E
実施例32	ナイロン6	ポリエーテルスルホン	50	50	ナイロン6	0	280	260	樹脂(A ₁)	A	C	E	C	B	E
実施例33	ナイロン6	ポリフェニレンエーテル	45	55	ナイロン6	2	280	260	樹脂(A ₁)	A	C	E	D	A	E

[0176] (比較例1)

P2層が設けられていないこと以外は、実施例3と同様にシートを得た。

[0177] 得られたシートについて、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果、表 4 に示す通り、耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）が劣ることがわかった。

[0178] （比較例 2）

P 2 層が設けられていないこと以外は、実施例 1 と同様にシートを得た。

[0179] 得られたシートについて、実施例 1 と同様に部分放電電圧試験、紫外線照射後の破断伸度、難燃性試験の評価を行った。その結果、表 4 に示す通り、非常に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）、耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）を有するが、難燃性が劣ることがわかった。

[0180] （比較例 3）

P 2 層が設けられていないこと以外は、実施例 7 と同様にシートを得た。

[0181] 得られたシートについて、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果、表 4 に示す通り、非常に優れた耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）、優れた電気絶縁性（部分放電電圧）を有するが、難燃性が劣ることがわかった。

[0182] （比較例 4）

P 1 層形成用組成物として、実施例 1 で用いた混合原料 A を樹脂（A₁）と樹脂（B）の質量比が 96 : 4 となるように、樹脂（A₁）で希釈して用いた以外は、実施例 1 と同様に積層シートを得た。

[0183] 得られたシートについて、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果、表 4 に示す通り、優れた難燃性を有するが、電気絶縁性（部分放電電圧）が劣ることがわかった。

[0184] （比較例 5）

樹脂（A₁）100 質量部と樹脂（B）127 質量部を減圧した 280℃のベント式二軸押出機内で熔融混練し、熔融押出してストランド状に吐出し、温度 25℃の水で冷却した後、直ちにカッティングして混合原料 D（N6／ポリフェニレンエーテル樹脂＝44／56（質量比））を作製した以外は、実施例 1 と同様に積層シートを得た。

[0185] 得られた積層シートについて、実施例 1 と同様に断面観察を行った結果、樹脂（B）が連続相である相分離構造を有することがわかった。

[0186] 得られたシートについて、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果、表 4 に示す通り、非常に優れた電気絶縁性（部分放電電圧）、良好な難燃性を有するが、耐紫外線性（伸度劣化の抑制性）が劣ることがわかった。

[0187]

[表4]

【表4】	樹脂層(P1)層				樹脂層(P2)層				製造方法		P1層における連続相	電気絶縁性 (部分放電電圧)	耐紫外線性 (伸度劣化の抑制性)	難燃性	耐紫外線性 (色調変化の抑制性)	熱寸法安定性 (熱収縮率)	反射性 (分光反射率)
	樹脂(A ₁)	樹脂(B)		樹脂(A ₂)	質量比率		押出機1の温度(℃)	押出機2の温度(℃)									
		樹脂(A ₁)	樹脂(B)		樹脂(A ₂)	樹脂(B)											
実施例1	ナイロン6	ポリフェニレンエーテル	50	50	ナイロン6	100	0	280	260	樹脂(A ₁)	A	B	C	E	A	E	
比較例1	ナイロン6	ポリフェニレンエーテル	95	5	-				280	-	樹脂(A ₁)	D	E	D	E		E
比較例2	ナイロン6	ポリフェニレンエーテル	45	55	-				280	-	樹脂(A ₁)	A	A	E	E	A	E
比較例3	ナイロン6	ポリフェニレンエーテル	50	50	-				280	-	樹脂(A ₁)	B	A	E	E	B	E
比較例4	ナイロン6	ポリフェニレンエーテル	96	4	ナイロン6	100	0		280	260	樹脂(A ₁)	E	D	B	E	E	E
比較例5	ナイロン6	ポリフェニレンエーテル	44	56	ナイロン6	100	0		280	260	樹脂(B)	A	E	C	E	A	E

産業上の利用可能性

[0188] 本発明の積層シートは銅貼り積層板、太陽電池バックシート、粘着テープ

、フレキシブルプリント基板、メンブレンスイッチ、面状発熱体、もしくはフラットケーブルなどの電気絶縁材料、コンデンサ用材料、自動車用材料、建築材料を初めとした電気絶縁性や難燃性が重視され、紫外線に長期間曝されるような用途に好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 結晶性ポリアミド樹脂である樹脂（ A_1 ）とポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂およびポリアリレート樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種類からなる樹脂（ B ）とを、樹脂（ A_1 ）と樹脂（ B ）との質量比 $W_{A1} : W_B$ を95 : 5～45 : 55の範囲で含み、かつ、樹脂（ A_1 ）が連続相である相分離構造を有するP1層と、結晶性ポリアミド樹脂である樹脂（ A_2 ）を樹脂中に98質量%以上100質量%以下の範囲で含むP2層とが積層されてなることを特徴とする積層シート。
- [請求項2] 前記P1層において樹脂（ B ）が分散相である請求項1に記載の積層シート。
- [請求項3] 前記P1層に成分（ C ）としてポリオレフィン樹脂をP1層の総質量に対して5質量%以上30質量%以下含む請求項1または2のいずれかに記載の積層シート。
- [請求項4] 前記P1層に含まれる樹脂（ B ）の含有量を M_B 質量%、成分（ C ）の含有量を M_C 質量%としたとき、 M_B および M_C の関係が下記式（ X ）を満たす請求項3に記載の積層シート。
- $$M_C \leq -0.14 M_B + 30.5 \quad \cdots (X)$$
- [請求項5] 前記P2層に含まれる樹脂（ A_2 ）が樹脂（ A_1 ）と同一である請求項1～4いずれかに記載の積層シート。
- [請求項6] 前記P2層が粒子を含有する請求項1～5いずれかに記載の積層シート。
- [請求項7] 結晶性ポリアミド樹脂である樹脂（ A_1 ）と、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂およびポリアリレート樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種類からなる樹脂（ B ）とを質量比95 : 5～45 : 55の範囲で含む樹脂混合物を溶融混練したP1層形成用組成物と、結晶性

ポリアミド樹脂である樹脂（ A_2 ）を樹脂中に 98 質量%以上 100 質量%以下の範囲で含む樹脂混合物を溶融混練した P2 層形成用組成物とを溶融共押出して成形することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の積層シートを製造する製造方法。

[請求項8] 前記樹脂（ A_1 ）の融点を T_{mA} （℃）、前記樹脂（B）のガラス転移点温度を T_{gB} （℃）としたとき、 T_{mA} と T_{gB} の関係が下記式（1）の関係を満たす樹脂（ A_1 ）と樹脂（B）を用い、下記式（2）（3）の関係を満たす押出温度 T_p （℃）で前記 P1 層形成用組成物を溶融押出して成形することを特徴とする請求項 7 に記載の積層シートを製造する製造方法。

$$0 \leq T_{mA} - T_{gB} \leq 20 \quad \dots (1)$$

$$40 \leq T_p - T_{mA} \leq 50 \quad \dots (2)$$

$$50 \leq T_p - T_{gB} \leq 60 \quad \dots (3)$$

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/34(2006.01)i, C08L71/12(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, C08L81/02(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)

B32B1/00-43/00, C08L71/12, C08L77/00, C08L79/08, C08L81/02

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.
Y	JP 2001-302918 A (Toray Industries, Inc.), 31 October 2001 (31.10.2001), claims 5, 10 to 12; paragraphs [0007], [0012], [0027], [0031], [0037], [0041], [0043], [0044] (Family: none)	1-8
Y	JP 09-059511 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 04 March 1997 (04.03.1997), paragraph [0007] (Family: none)	1-8
Y	JP 08-132553 A (Gunze Ltd.), 28 May 1996 (28.05.1996), claim 1; paragraphs [0020] to [0022] & EP 0706878 A2 & EP 0706878 B1 & US 5992486 A	1-8



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
01 March, 2012 (01.03.12)

Date of mailing of the international search report
13 March, 2012 (13.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B27/34(2006.01)i, C08L71/12(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, C08L81/02(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. B32B1/00-43/00, C08L71/12, C08L77/00, C08L79/08, C08L81/02

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
Y	JP 2001-302918 A (東レ株式会社) 2001. 10. 31, 請求項 5, 10-12, [0007], [0012], [0027], [0031], [0037], [0041], [0043], [0044] (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 09-059511 A (東海ゴム工業株式会社) 1997. 03. 04, [0007] (ファミリーなし)	1-8

☒ 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

「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
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 3 . 2 0 1 2

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)

前田 知也

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

4 S

4 1 7 1

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
Y	JP 08-132553 A (グンゼ株式会社) 1996.05.28, 請求項 1, [0020]-[0022] & EP 0706878 A2 & EP 0706878 B1 & US 5992486 A	1-8