(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
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/121924 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 33/10 (2006.01)　*C08F 220/12* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)　*C08L 69/00* (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052645

(22) 国際出願日: 2016 年 1 月 29 日(29.01.2016)

(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 2015-016903 2015 年 1 月 30 日(30.01.2015) JP

(71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 野本　祐作(NOMOTO, Yusaku); 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町２番２８号　株式会社クラレ内 Niigata (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

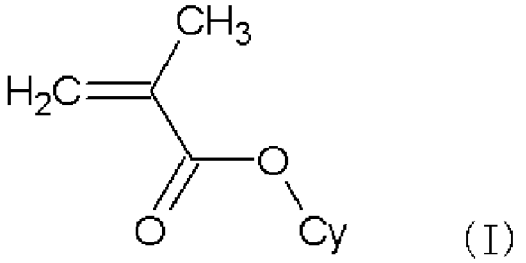
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: METHACRYLIC RESIN COMPOSITION AND LAMINATE USING SAME

(54) 発明の名称 : メタクリル系樹脂組成物およびそれを用いた積層体



(I)

(57) **Abstract**: [Problem] To provide a methacrylic resin composition having exceptional heat resistance, moisture resistance, and impact resistance, the methacrylic resin composition being suitable as a material for a laminate. [Solution] A methacrylic resin composition characterized by containing 51-94 parts by mass of a methacrylic resin having a weight-average molecular weight of 60,000-200,000, and 6-49 parts by mass of a polycarbonate having a weight-average molecular weight of 25,000-65,000, the methacrylic resin containing 10-60 mass% of structural units derived from a methacrylic acid ester represented by formula (I). (In formula (I), Cy is a tricyclic aliphatic hydrocarbon group.)

(57) 要約: 【課題】耐熱性、耐湿性、耐衝撃性に優れ、積層体用材料として好適なメタクリル系樹脂組成物を提供する。 【解決手段】重量平均分子量が６０，０００以上２００，０００以下のメタクリル樹脂を５１～９４質量部と；重量平均分子量が２５，０００以上６５，０００以下のポリカーボネートを６～４９質量部と；を含有し、前記のメタクリル樹脂が、式（I）で表されるメタクリル酸エステルに由来する構造単位を１０～６０質量%含有することを特徴とするメタクリル系樹脂組成物。 （式（I）中のＣｙは３環系脂肪族炭化水素基である。）

WO 2016/121924 A1

明　細　書

発明の名称 ： メタクリル系樹脂組成物およびそれを用いた積層体

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物およびそれを用いた積層体に関する。より詳細には、メタクリル樹脂とポリカーボネートとを含有し、耐熱性、耐湿性、耐衝撃性に優れたメタクリル系樹脂組成物および、かかるメタクリル系樹脂組成物を含有する層；とポリカーボネートを含有する層；とを備え、透明性、耐衝撃性に優れ、高温および高湿下における反りの発生が少ない積層体に関する。

背景技術

[0002] メタクリル樹脂は透明性、耐擦傷性、耐候性などに優れる。一方、ポリカーボネートは耐衝撃性などに優れる。メタクリル樹脂を含有する層と、ポリカーボネートを含有する層を備える積層体は、透明性、耐擦傷性、耐候性、耐衝撃性などに優れ、家屋の壁、家具、家電製品、電子機器、表示装置などの表面部材に用いられる。

[0003] 上記した積層体は、高温または高湿下に長時間曝されると反りが発生しやすく、使用環境下において問題となる場合がある。かかる問題を解決するためには、メタクリル樹脂の耐熱性、耐湿性を向上させることが有効であり、具体策として、メタクリル樹脂を含有する層に、環骨格を有する構造単位を含有する方法が提案されている。特許文献１には、メタクリル酸メチル単位と、メタクリル酸単位、アクリル酸単位、マレイン酸無水物単位、Ｎ－置換又は無置換マイレミド単位、グルタル酸無水物構造単位、及びグルタルイミド構造単位から選ばれる単位とを有し、ガラス転移温度が１１０℃以上であるメタクリル樹脂からなる層と、ポリカーボネートからなる層とを備える積層体が開示されている。また、特許文献２には、脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルに由来する構造単位を含有するガラス転移温度が１２０～１８０℃であるメタクリル樹脂からなる層と、ポリカーボネートからな

る層とを備える積層体が開示されている。しかしながら、これらのかかる積層体は、従来の積層体と比較して、耐衝撃性が低いという問題があった。

[0004] 高温および高湿下での反りの発生を抑え、かつ耐衝撃性の低下を抑制する方法として、メタクリル樹脂を含有する層に、ポリカーボネートを含有した積層体が提案されている。特許文献３には、芳香族（メタ）アクリレート単位とメチルメタクリレート単位とを含む重量平均分子量が５，０００～３０，０００の（メタ）アクリレート共重合体と重量平均分子量が２１，０００～４０，０００のポリカーボネートを含む樹脂層と、ポリカーボネートを含む層とを備える積層体が知られている。しかしながら、かかる積層体は、（メタ）アクリレート共重合体とポリカーボネートとの相溶性の問題から、低分子量の（メタ）アクリレート共重合体もしくはポリカーボネートを使用しなければならず、従来の積層体と比較して、かかる積層体の耐衝撃性が不十分であるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００９－２４８４１６号

特許文献2：ＷＯ２０１４／０５０１３６

特許文献3：ＷＯ２０１３／１２５５００

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の課題は、耐熱性、耐湿性、耐衝撃性に優れたメタクリル系樹脂組成物および透明性、耐衝撃性に優れ、高温および高湿下における反りの発生が少ない積層体を提供することにある。

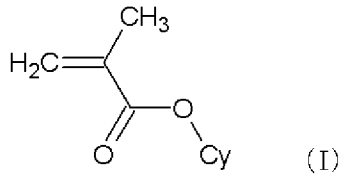
課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するために、以下の形態を包含する本発明を完成するに至った。

[0008] ［１］；重量平均分子量が６０，０００以上２００，０００以下のメタクリ

ル樹脂を５１～９４質量部と；重量平均分子量が２５，０００以上６５，０００以下のポリカーボネートを６～４９質量部と；を含有し、前記のメタクリル樹脂が、式（I）で表されるメタクリル酸エステルに由来する構造単位を１０～６０質量％含有するメタクリル系樹脂組成物。

[化1]



（I）

（式（I）中のＣｙは３環系脂肪族炭化水素基である。）

[0009] ［２］；式（I）で表されるメタクリル酸エステルが、メタクリル酸トリシクロ［５．２．１．０^{2,6}］デカ－８－イル、メタクリル酸トリシクロ[３．３．１^{3,7}]デカン－１－イル、メタクリル酸２－メチルトリシクロ[３．３．１．１^{3,7}]デカン－２－イル、メタクリル酸３，５－ジメチル－１－アダマンチル、またはメタクリル酸トリシクロ［５．２．１．０^{2,6}］デカ－４－メチルである、［１］のメタクリル系樹脂組成物。

［３］；前記メタクリル樹脂が、式（I）で表されるメタクリル酸エステルに由来する構造単位を１５～４０質量％含有する［１］または［２］のメタクリル系樹脂組成物。

［４］；前記メタクリル樹脂を７１～９０質量部と；前記ポリカーボネートを１０～２９質量部と；を含有する［１］～［３］のいずれかのメタクリル系樹脂組成物。

［５］；［１］～［４］のいずれかのメタクリル系樹脂組成物からなる成形品。

［６］；［１］～［４］のいずれかのメタクリル系樹脂組成物からなる層；に、ポリカーボネートからなる層；が積層されてなる積層体。

［７］；厚さ１ｍｍの全光線透過率が８０％以上である［６］の積層体。

［８］；厚さ１ｍｍの全光線透過率が９０％以上である［７］の積層体。

発明の効果

[0010] 本発明のメタクリル系樹脂組成物は、耐熱性、耐湿性、耐衝撃性に優れるため、積層体用材料として好適である。

本発明の積層体は、透明性及び耐衝撃性に優れ、さらに高温および高湿下における反りの発生が少なく、ディスプレイ保護板、特に携帯用情報端末の表示窓保護板として好適である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明のメタクリル系樹脂組成物（Ａ）を詳細に説明する。

[0012] メタクリル系樹脂組成物（Ａ）は、メタクリル樹脂（ａ）とポリカーボネート（ｂ）とを少なくとも含有する。

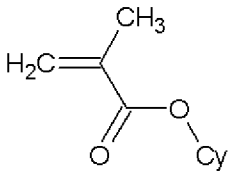
[0013] ［メタクリル樹脂（ａ）］

メタクリル樹脂（ａ）について以下説明する。

[0014] メタクリル樹脂（ａ）は、メタクリル酸エステルに由来する構造単位を含有するものである。メタクリル酸エステルに由来する構造単位の含有量は、通常、９０質量％以上、好ましくは９５質量％以上、より好ましくは９８質量％以上、最も好ましくは１００質量％である。メタクリル酸エステルに由来する構造単位の含有量が上記範囲内にある場合には、光沢が良好である。

[0015] メタクリル樹脂（ａ）は、メタクリル酸エステルに由来する構造単位のうち、式（I）で表されるメタクリル酸エステル（以下、メタクリル酸エステル（I）と称することがある）に由来する構造単位を１０～６０質量％含有するものである。

[化2]



（I）

（式（I）中のＣｙは３環系脂肪族炭化水素基である。）

[0016] メタクリル酸エステル（I）としては、メタクリル酸トリシクロ[３．３．

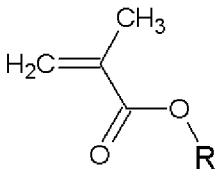
$1^{3,7}$]デカン－１－イル、メタクリル酸２－メチルトリシクロ[３．３．１．$1^{3,7}$]デカン－２－イル、メタクリル酸３，５－ジメチル－１－アダマンチル、メタクリル酸トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカ－８－イル（以下、「ＴＣＤＭＡ」と称することがある）、メタクリル酸トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカ－４－メチル等が挙げられる。中でも、ポリカーボネート（ｂ）との相溶性に優れるためＴＣＤＭＡが好ましい。

[0017] メタクリル樹脂（ａ）におけるメタクリル酸エステル（I）に由来する構造単位の含有量は１０～６０質量％であり、１５～５５質量％であることが好ましく、２０～４０質量％であることがより好ましい。メタクリル樹脂（ａ）におけるメタクリル酸エステル（I）に由来する構造単位の含有量が１０質量％以上であることで耐熱性、ポリカーボネート（ｂ）との相溶性に優れ、６０質量％以下であることで耐衝撃性の低下を抑制できる。

[0018] ２成分間の相溶性は、各成分の溶解度パラメータが近いほど一般に良好である。メタクリル酸エステル（I）に由来する構造単位を含有するメタクリル樹脂（ａ）により、ポリカーボネートと溶解度パラメータを近くし、ポリカーボネート（ｂ）との優れた相溶性を示させることができる。

[0019] メタクリル樹脂（ａ）は、式（II）で表されるメタクリル酸エステル（以下、メタクリル酸エステル（II）と称することがある）に由来する構造単位を含むものである。

[化3]



(II)

（式（II）中、Ｒは炭化水素基（ただし３環系脂肪族炭化水素基は除く）を表す。）

[0020] 式（II）中、３環系脂肪族炭化水素基を除く炭化水素基Ｒは、飽和炭化水素基であっても、不飽和炭化水素基であってもよい。Ｒが表す炭化水素基は、メチル基、エチル基、プロピル基などの非環状飽和族炭化水素基であって

も、シクロヘキシル基などの脂環式炭化水素基であっても、フェニル基、ベンジル基などの芳香族炭化水素基であってもよい。

[0021] メタクリル酸エステル（II）としては、メタクリル酸メチル（以下、「ＭＭＡ」と称することがある）、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、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ｔｅｒｔ－ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシルなどのメタクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸１－メチルシクロペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘプチル、メタクリル酸シクロオクチルなどの単環系メタクリル酸シクロアルキルエステル；メタクリル酸２－イソボルニル（以下「ＩＢＭＡ」と称することがある）などの２環系メタクリル酸シクロアルキルエステル；メタクリル酸フェニルなどのメタクリル酸アリールエステル；メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸アラルキルエステル；などが挙げられ、入手性の観点から、ＭＭＡ、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、メタクリル酸イソブチル、およびメタクリル酸ｔｅｒｔ－ブチルが好ましく、ＭＭＡが最も好ましい。

[0022] メタクリル樹脂（ａ）におけるメタクリル酸エステル（II）に由来する構造単位の含有量は４０～９０質量％であることが好ましく、４５～８５質量％であることがより好ましく、５０～８０質量％であることがさらに好ましい。メタクリル樹脂（ａ）におけるメタクリル酸エステル（II）に由来する構造単位の含有量が４０質量％以上であることで透明性に優れ、９０質量％以下であることで表面硬度の低下を抑制できる。

[0023] また、前記メタクリル樹脂（ａ）は、メタクリル酸エステル以外の他の単量体に由来する構造単位を含んでいてもよい。かかる他の単量体としては、アクリル酸メチル（以下、「ＭＡ」と称す）、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリ

ル酸イソブチル、アクリル酸ｔｅｒｔ－ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリル、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４－ヒドロキシブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸２－メトキシエチル、アクリル酸３－メトキシブチル、アクリル酸トリフルオロメチル、アクリル酸トリフルオロエチル、アクリル酸ペンタフルオロエチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸アリル、アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸３－ジメチルアミノエチルなどのアクリル酸エステルが挙げられ、入手性の観点から、ＭＡ、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｔｅｒｔ－ブチル等のアクリル酸エステルが好ましく、ＭＡおよびアクリル酸エチルがより好ましく、ＭＡが最も好ましい。メタクリル樹脂（ａ）におけるこれら他の単量体に由来する構造単位の含有量は、合計で１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましく、２質量％以下がさらに好ましい。

[0024] 前記メタクリル樹脂（ａ）は、上記したメタクリル酸エステルおよび任意成分である他の単量体を重合することで得られる。かかる重合において、複数種の単量体を用いる場合は、通常、かかる複数種の単量体を混合して単量体混合物を調製したのち、重合に供する。重合方法に特に制限はないが、生産性の観点から、塊状重合法、懸濁重合法、溶液重合法、乳化重合法などの方法でラジカル重合することが好ましい。

[0025] 前記メタクリル樹脂（ａ）の重量平均分子量（以下、「Ｍｗ」と称する）は６０，０００～２００，０００が好ましく、８０，０００～１５０，０００の範囲であることがより好ましい。かかるＭｗが６０，０００以上であることで、本発明の積層体は表面硬度、耐衝撃性に優れるものとなり、２００，０００以下であることで、メタクリル樹脂（ａ）はポリカーボネート（ｂ）との相溶性が良好であり、得られるメタクリル系樹脂組成物が成形加工性

に優れる。

なお本明細書において、Ｍｗはゲルパーエミーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて測定される標準ポリスチレン換算値を意味する。

[0026] メタクリル樹脂（ａ）のガラス転移温度は、１２０～１６０℃の範囲であることが好ましく、１３０～１５５℃の範囲であることがより好ましく、１４０～１５０℃の範囲であることがさらに好ましい。ガラス転移温度が１２０～１６０℃の範囲であることにより、本発明で得られるメタクリル系樹脂組成物は、耐熱性に優れる。なお、本明細書におけるガラス転移温度とは、示差走査熱量計を用い、昇温速度１０℃／分で測定し、中点法で算出したときの温度である。

[0027] メタクリル樹脂（ａ）の飽和吸水率は、１．５質量％以下であることが好ましく、１．３質量％以下であることがより好ましく、１．１質量％以下であることがさらに好ましい。飽和吸水率が１．５質量％以下であることにより、本発明で得られるメタクリル系樹脂組成物は、耐湿性に優れる。なお、本明細書における飽和吸水率とは、乾燥した試験片の質量（初期質量）と２３℃の蒸留水中に浸漬して、経時的に質量を測定し、質量変化が見られなくなった時点における質量（吸水質量）を用いて下記式によって算出した値である。

飽和吸水率（％）＝［（吸水質量－初期質量）／初期質量］×１００

[0028] メタクリル樹脂（ａ）のメルトフローレイト（以下、「ＭＦＲ」と称する）は１～１０ｇ／１０分の範囲であることが好ましく、１．５～７ｇ／１０分の範囲であることがより好ましく、２～４ｇ／１０分であることがさらに好ましい。ＭＦＲが１～１０ｇ／１０分の範囲にあると、加熱溶融成形の安定性が良好である。

なお、本明細書におけるメタクリル樹脂（ａ）のＭＦＲとは、メルトインデクサーを用いて、温度２３０℃、３．８ｋｇ荷重下で測定した値である。

[0029] ［ポリカーボネート（ｂ）］

ポリカーボネート（ｂ）について以下説明する。

[0030] 本発明のメタクリル系樹脂組成物に用いるポリカーボネート（ｂ）は、好適には二価フェノールとカーボネート前駆体とを反応して得られる。

[0031] 前記二価フェノールとしては、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）、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、２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）サルファイド、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン等が挙げられ、中でもビスフェノールＡが好ましい。これらの二価フェノールは１種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

[0032] 前記カーボネート前駆体としては、ホスゲンなどのカルボニルハライド、ジフェニルカーボネートなどのカーボネートエステル、二価フェノールのジハロホルメートなどのハロホルメート等が挙げられる。これらのカーボネート前駆体は１種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

[0033] 前記ポリカーボネート（ｂ）の製造方法に特に制限はなく、例えば二価フェノールの水溶液とカーボネート前駆体の有機溶媒溶液とを界面で反応させる界面重合法や、二価フェノールとカーボネート前駆体とを高温、減圧、無溶媒条件下で反応させるエステル交換法などが挙げられる。

[0034] 前記ポリカーボネート（ｂ）のＭｗは２５，０００～６５，０００の範囲が好ましく、３０，０００～５５，０００の範囲であることがより好ましい。かかるＭｗが２５，０００以上であることで本発明のメタクリル系樹脂組成物は耐衝撃性、耐熱性に優れ、６０，０００以下であることで、メタクリル樹脂（ａ）との相溶性、成形加工性に優れる。

[0035] 前記ポリカーボネート（ｂ）のガラス転移温度は、１２０～１６０℃の範囲であることが好ましく、１３５～１５５℃の範囲であることがより好ましく、１４０～１５０℃の範囲であることがさらに好ましい。ガラス転移温度が１２０～１６０℃の範囲であることにより、本発明のメタクリル系樹脂組成物は耐熱性に優れる。

[0036] 前記ポリカーボネート（ｂ）の飽和吸水率は、１．０質量％以下であることが好ましく、０．７質量％以下であることがより好ましく、０．５質量％以下であることがさらに好ましい。飽和吸水率が１．５質量％以下であることにより、本発明で得られるメタクリル系樹脂組成物は、耐湿性に優れる。

[0037] 前記ポリカーボネート（ｂ）のＭＦＲは３～５０ｇ／１０分の範囲であるのが好ましく、５～４０ｇ／１０分の範囲であるのがより好ましく、７～３０ｇ／１０分の範囲であるのがさらに好ましい。ＭＦＲが３～５０ｇ／１０分の範囲にあると、メタクリル樹脂（ａ）との相溶性が良好である。

なお、本明細書におけるポリカーボネートのＭＦＲとは、メルトインデクサーを用いて、温度３００℃、１．２ｋｇ荷重下の条件で測定したものである。

[0038] 前記ポリカーボネートは、市販品を用いてもよく、例えば、住化スタイロンポリカーボネート株式会社製「カリバー（登録商標）」および「ＳＤポリカ（登録商標）」、三菱エンジニアリングプラスチック株式会社製「ユーピロン／ノバレックス（登録商標）」、出光興産株式会社製「タフロン（登録商標）」、帝人化成株式会社製「パンライト（登録商標）」などが好適に使用できる。

[0039] ［メタクリル系樹脂組成物（Ａ）］

本発明のメタクリル系樹脂組成物（Ａ）中のメタクリル樹脂（ａ）の含有量は５１～９４質量部の範囲であり、５５～９０質量部の範囲であることが好ましく、６０～８５質量部の範囲であることがより好ましい。本発明のメタクリル系樹脂組成物（Ａ）は、メタクリル樹脂（ａ）の含有量が５１質量部以上であることで、透明性、表面硬度、耐候性などに優れるものとなり、９４質量部以下であることで耐衝撃性に優れる。

[0040] 前記メタクリル系樹脂組成物（Ａ）中のポリカーボネート（ｂ）の含有量は６～４９質量部の範囲であり、１０～４５質量部の範囲であることが好ましく、１５～４０質量部の範囲であることがより好ましい。本発明のメタクリル系樹脂組成物（Ａ）は、ポリカーボネート（ｂ）の含有量が６質量部以

上であることで、耐熱性、耐湿性、耐衝撃性などに優れるものとなり、４９質量部以下であることで相溶性が良好であり、透明性に優れる。

[0041] 前記メタクリル系樹脂組成物（Ａ）は、上記したメタクリル樹脂（ａ）とポリカーボネート（ｂ）とを混合して得られる。かかる混合は、例えば溶融混合法、溶液混合法等が使用できる。溶融混合法では、例えば単軸又は多軸混練機、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダー等の溶融混練機を用いて、必要に応じて、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスなどの不活性ガス雰囲気下で溶融混練を行う。溶液混合法では、メタクリル樹脂とポリカーボネートとを、トルエン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトンなどの有機溶媒に溶解させて混合する。

[0042] 前記メタクリル系樹脂組成物（Ａ）は、本発明の効果を損なわない範囲で、メタクリル樹脂（ａ）とポリカーボネート（ｂ）以外の他の重合体を含有してもよい。かかる他の重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアセタール等の熱可塑性樹脂が挙げられる。これら他の重合体は１種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

メタクリル系樹脂組成物（Ａ）中におけるこれら他の重合体の含有量は１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましく、２質量％以下であることがさらに好ましい。

[0043] 前記メタクリル系樹脂組成物（Ａ）は、必要に応じて各種添加剤を含有していてもよい。かかる添加剤としては、例えば酸化防止剤、熱劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、離型剤、高分子加工助剤、帯電防止剤、難燃剤、染料・顔料、光拡散剤、艶消し剤、耐衝撃性改質剤、蛍光体などが挙げられる。これら添加剤の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜設定でき、メタクリル系樹脂組成物（Ａ）１００質量部に対して、例えば、酸化防止剤の含有量は０．０１～１質量部、紫外線吸収剤の含有量は０．０

１～３質量部、光安定剤の含有量は０．０１～３質量部、滑剤の含有量は０．０１～３質量部、染料・顔料の含有量は０．０１～３質量部とすることが好ましい。

[0044] 前記メタクリル系樹脂組成物（Ａ）に他の重合体および／または添加剤を含有させる際は、メタクリル樹脂（ａ）および／またはポリカーボネート（ｂ）を重合する際に添加しても、メタクリル樹脂（ａ）およびポリカーボネート（ｂ）を混合する際に添加しても、メタクリル樹脂（ａ）およびポリカーボネート（ｂ）を混合した後にさらに添加してもよい。

[0045] 前記メタクリル系樹脂組成物（Ａ）のガラス転移温度は、１２０～１６０℃の範囲であることが好ましく、１３０～１５５℃の範囲であることがより好ましく、１４０～１５０℃の範囲であることがさらに好ましい。ガラス転移温度が１２０～１６０℃の範囲であることにより、本発明で得られるメタクリル系樹脂組成物（Ａ）は耐熱性に優れる。

[0046] 前記メタクリル系樹脂組成物（Ａ）の飽和吸水率は、１．０質量％以下であることが好ましく、０．８質量％以下であることがより好ましく、０．６質量％以下であることがさらに好ましい。飽和吸水率が１．０質量％以下であることにより、本発明で得られるメタクリル系樹脂組成物（Ａ）は、耐湿性に優れる。

[0047] 前記メタクリル系樹脂組成物（Ａ）のＭＦＲは１～８ｇ／１０分の範囲であることが好ましく、１．５～６ｇ／１０分の範囲であることがより好ましく、２～４ｇ／１０分であることがさらに好ましい。ＭＦＲが１～１０ｇ／１０分の範囲にあると、本発明で得られるメタクリル系樹脂組成物（Ａ）は、加熱溶融成形の安定性が良好である。

[0048] 本発明のメタクリル系樹脂組成物（Ａ）を、（共）押出成形法、Ｔダイラミネート成形法、押出被覆法などの押出成形法；インサート射出成形法、二色射出成形法、コアバック射出成形法、サンドイッチ射出成形法、インジェクションブレス成形法などの射出成形法；ブロー成形法；カレンダー成形法；プレス成形法；スラッシュ成形法などの方法で加熱溶融成形することによ

って各種成形品を得ることができる。本発明のメタクリル系樹脂組成物（Ａ）は、メタクリル樹脂とポリカーボネートの特性を兼ね備え、耐熱性、耐湿性、耐衝撃性に優れるため、フィルム、シートなどのような厚さ０．０５～３．０ｍｍの薄く広い成形品の製造に好適である。

[0049] 本発明のメタクリル系樹脂組成物（Ａ）は、フィルム、シートなどの各種成形品に利用される。かかる各種成形品の用途としては、例えば、広告塔、スタンド看板、袖看板、欄間看板、屋上看板などの看板部品；ショーケース、仕切板、店舗ディスプレイなどのディスプレイ部品；蛍光灯カバー、ムード照明カバー、ランプシェード、光天井、光壁、シャンデリアなどの照明部品；ペンダント、ミラーなどのインテリア部品；ドア、ドーム、安全窓ガラス、間仕切り、階段腰板、バルコニー腰板、レジャー用建築物の屋根などの建築用部品；航空機風防、パイロット用バイザー、オートバイ、モーターボート風防、バス用遮光板、自動車用サイドバイザー、リアバイザー、ヘッドウィング、ヘッドライトカバーなどの輸送機関係部品；音響映像用銘板、ステレオカバー、テレビ保護マスク、自動販売機ディスプレイカバーなどの電子機器部品；保育器、レントゲン部品などの医療機器部品；機械カバー、計器カバー、実験装置、定規、文字盤、観察窓などの機器関係部品；液晶保護板、導光板、導光フィルム、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、各種ディスプレイの前面板、拡散板などの光学関係部品；道路標識、案内板、カーブミラー、防音壁などの交通関係部品；自動車内装用表面材、携帯電話の表面材、マーキングフィルムなどのフィルム部材；洗濯機の天蓋材やコントロールパネル、炊飯ジャーの天面パネルなどの家電製品用部材；その他、温室、大型水槽、箱水槽、時計パネル、バスタブ、サニタリー、デスクマット、遊技部品、玩具、熔接時の顔面保護用マスクなどを挙げることができる。

[0050] 以下、本発明の積層体を詳細に説明する。

本発明の積層体は、メタクリル系樹脂組成物（Ａ）からなる層；と、ポリカーボネート（Ｂ）からなる層；とを備える積層体である。

[0051] ポリカーボネート（Ｂ）について以下説明する。

［ポリカーボネート（Ｂ）］

[0052] 本発明のポリカーボネート（Ｂ）は、本明細書に記載の前記ポリカーボネート（ｂ）と同じものが使用できる。

ポリカーボネート（Ｂ）とポリカーボネート（ｂ）とは、全く同じものを用いても良いし、異なるものを用いても良い。

[0053] ［積層体］

本発明の積層体は、メタクリル系樹脂組成物（Ａ）からなる層を少なくとも1層と、ポリカーボネート（Ｂ）からなる層を少なくとも1層と、を備えるものであれば良く、メタクリル系樹脂組成物（Ａ）からなる層および／またはポリカーボネート（Ｂ）からなる層を、複数有していてもよい。

[0054] 本発明の積層体は、メタクリル系樹脂組成物（Ａ）からなる層およびポリカーボネート（Ｂ）からなる層以外に、他の樹脂からなる層（他の樹脂層）や金属からなる層等を有していてもよい。かかる他の樹脂層に含まれる樹脂としては、メタクリル系樹脂組成物（Ａ）およびポリカーボネート（Ｂ）以外の各種熱可塑性樹脂；熱硬化樹脂；エネルギー線硬化樹脂；等が挙げられる。

[0055] 上記した他の樹脂層として、耐擦傷層、帯電防止層、防汚層、摩擦低減層、防眩層、反射防止層、粘着層、衝撃強度付与層などが挙げられる。

[0056] これら他の樹脂層は１層であっても、複数であってもよい。またこれら他の樹脂層が複数ある場合、互いに同じ樹脂からなっていても、異なる樹脂からなっていてもよい。本発明の積層体において、かかる他の樹脂層の配置順序には特に制限はなく、表層であっても、内層であってもよい。

[0057] 本発明の積層体の厚さは、優れた外観を維持しつつ生産性よく製造する観点から、０．０３～５．０ｍｍの範囲であることが好ましく、０．０５～４．０ｍｍであることがより好ましく、０．１～３．０ｍｍの範囲であることがさらに好ましい。

[0058] 本発明の積層体におけるメタクリル系樹脂組成物（Ａ）からなる層の厚さは０．０１～０．５ｍｍの範囲であることが好ましく、０．０１５～０．３

ｍｍの範囲であることがより好ましく、０．０２～０．１ｍｍの範囲であることがさらに好ましい。かかる厚さが０．０１ｍｍ未満であると耐擦傷性及び耐候性が不足する場合がある。また０．５ｍｍを超えると耐衝撃性が不足する場合がある。

また本発明の積層体におけるメタクリル系樹脂組成物（Ａ）からなる層の厚さが薄い場合、例えば０．１ｍｍ以下であれば、メタクリル系樹脂組成物（Ａ）の全光線透過率が低くい場合でも、本発明の積層体としての全光線透過率は高く維持できる。

[0059] 本発明の積層体におけるポリカーボネート（Ｂ）からなる層の厚さは０．０２～４．９ｍｍの範囲であることが好ましく、０．０３５～３．９ｍｍの範囲であることがより好ましく、０．０８～２．９ｍｍの範囲であることがさらに好ましい。かかる厚さが０．０２ｍｍ未満であると耐衝撃性が不足する場合がある。また４．９ｍｍを超えると生産性が低下する場合がある。

[0060] 本発明の積層体がメタクリル系樹脂組成物（Ａ）からなる層およびポリカーボネート（Ｂ）からなる層のみを有する場合、メタクリル系樹脂組成物（Ａ）からなる層を（１）、ポリカーボネート（Ｂ）からなる層を（２）と表記すると、本発明の積層体の積層順序としては、（１）－（２）；（１）－（２）－（１）；（２）－（１）－（２）；（１）－（２）－（１）－（２）－（１）；などが挙げられ、耐擦傷性を高める観点から、（１）－（２）；（１）－（２）－（１）；（１）－（２）－（１）－（２）－（１）；など、少なくとも一方の表面がメタクリル系樹脂組成物（Ａ）からなる層（１）となるように積層されていることが好ましい。

[0061] また、本発明の積層体が他の樹脂層を有する場合には、かかる他の樹脂層を（３）と表記した場合、本発明の積層体の積層順序としては、（１）－（２）－（３）；（３）－（１）－（２）；（３）－（１）－（２）－（３）；（３）－（１）－（２）－（１）－（３）；（１）－（２）－（３）－（２）－（１）；などが挙げられる。

例えば（３）が、耐擦傷層である場合、かかる本発明の積層体の積層順序

は、耐擦傷層を（３’）と表記すると、（３’）－（１）－（２）；（３’）－（１）－（２）－（３’）、（３’）－（１）－（２）－（１）－（３’）など、少なくとも一方の表面が耐擦傷層となるように積層されていることが好ましい。

[0062] また、本発明の積層体が（３）に加えて、さらに（３）とは異なる他の樹脂層を有する場合には、かかる（３）とは異なる他の樹脂層を（４）と表記した場合、本発明の積層体の積層順序としては、（１）－（２）－（３）－（４）；（４）－（３）－（１）－（２）；（４）－（３）－（１）－（２）－（３）；（４）－（１）－（２）－（３）；（４）－（３）－（１）－（２）－（３）－（４）；（４）－（３）－（１）－（２）－（１）－（３）－（４）；などが挙げられる。

[0063] 例えば（３）が耐擦傷層であって、（４）が反射防止層である場合、反射防止層を（４’）と表記すると、（４’）－（３’）－（１）－（２）；（４’）－（３’）－（１）－（２）－（３’）；（４’）－（３’）－（１）－（２）－（３’）－（４’）；（４’）－（３’）－（１）－（２）－（１）－（３’）－（４’）；などの順に積層されていることが好ましい。

[0064] 高温高湿下における反りの発生を抑制する観点から、本発明の積層体は厚さ方向に対称となるような積層順序とすることが好ましく、さらに厚さ方向に対称となるように各層の厚さも対称となっていることがより好ましい。

[0065] 本発明の積層体の製造方法に特に制限はなく、多層押出成形、多層ブロー成形、多層プレス成形、多色射出成形、インサート射出成形などの多層成形法により製造することができる。これら多層成形法にうち、生産性の観点から、メタクリル系樹脂組成物（Ａ）とポリカーボネート（Ｂ）との多層押出成形が好ましい。

[0066] 他の樹脂層をさらに積層する方法としては、メタクリル系樹脂組成物（Ａ）からなる層およびポリカーボネート（Ｂ）からなる層とともに前記した方法で多層成形する方法、あらかじめ作製したメタクリル系樹脂組成物（Ａ）からなる層またはポリカーボネート（Ｂ）からなる層の表面に流動性の他の

樹脂を塗布して乾燥または硬化する方法、あらかじめ作製したタクリル系樹脂組成物（Ａ）からなる層またはポリカーボネート（Ｂ）の表面に粘着層を介して貼り合わせる方法等が挙げられる。

[0067] 多層押出成形の方法は特に限定されず、熱可塑性樹脂の多層積層体の製造に用いられる公知の多層押出成形法を好ましく採用でき、より好適にはフラットなＴダイと表面が鏡面仕上げされたポリシングロールを備えた装置によって成形される。

この場合のＴダイの方式としては、加熱溶融状態のメタクリル系樹脂組成物（Ａ）およびポリカーボネート（Ｂ）をＴダイ流入前に積層するフィードブロック方式、メタクリル系樹脂組成物（Ａ）およびポリカーボネート（Ｂ）がＴダイ内部で積層されるマルチマニホールド方式などを採用できる。積層体を構成する各層間の界面の平滑性を高める観点から、マルチマニホールド方式が好ましい。

[0068] メタクリル系樹脂組成物（Ａ）およびポリカーボネート（Ｂ）は、多層成形する前に、フィルターにより溶融濾過することが好ましい。溶融濾過した各樹脂組成物を用いて多層成形することにより、異物やゲルに起因する欠点の少ない積層体が得られる。使用されるフィルターの濾材に特に限定はなく、使用温度、粘度、濾過精度により適宜選択され、例えばポリプロピレン、コットン、ポリエステル、レーヨン、グラスファイバー等からなる不織布；フェノール樹脂含浸セルロースフィルム；金属繊維不織布焼結フィルム；金属粉末焼結フィルム；金網；あるいはこれらを組み合わせて用いることができる。中でも耐熱性および耐久性の観点から金属繊維不織布焼結フィルムを複数枚積層して用いることが好ましい。

[0069] 前記フィルターの濾過精度に特に制限はないが、３０μｍ以下であることが好ましく、１０μｍ以下であることがより好ましく、５μｍ以下であることがさらに好ましい。

[0070] 本発明の積層体の全光線透過率は８０％以上であることが好ましく、８５％以上であることがより好ましく、９０％以上であることがさらに好ましい

。全光線透過率が８０％以上であることにより、本発明で得られる積層体は、透明性に優れる。

[0071] 本発明の積層体の用途としては、例えば、広告塔、スタンド看板、袖看板、欄間看板、屋上看板などの看板部品；ショーケース、仕切板、店舗ディスプレイなどのディスプレイ部品；蛍光灯カバー、ムード照明カバー、ランプシェード、光天井、光壁、シャンデリアなどの照明部品；ペンダント、ミラーなどのインテリア部品；ドア、ドーム、安全窓ガラス、間仕切り、階段腰板、バルコニー腰板、レジャー用建築物の屋根などの建築用部品；航空機風防、パイロット用バイザー、オートバイ、モーターボート風防、バス用遮光板、自動車用サイドバイザー、リアバイザー、ヘッドウィング、ヘッドライトカバーなどの輸送機関係部品；音響映像用銘板、ステレオカバー、テレビ保護マスク、自動販売機ディスプレイカバーなどの電子機器部品；保育器、レントゲン部品などの医療機器部品；機械カバー、計器カバー、実験装置、定規、文字盤、観察窓などの機器関係部品；液晶保護板、導光板、導光フィルム、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、各種ディスプレイの前面板、拡散板などの光学関係部品；道路標識、案内板、カーブミラー、防音壁などの交通関係部品；自動車内装用表面材、携帯電話の表面材、マーキングフィルムなどのフィルム部材；洗濯機の天蓋材やコントロールパネル、炊飯ジャーの天面パネルなどの家電製品用部材；その他、温室、大型水槽、箱水槽、時計パネル、バスタブ、サニタリー、デスクマット、遊技部品、玩具、熔接時の顔面保護用マスクなどを挙げることができる。

実施例

[0072] 以下に実施例および比較例を示して本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0073] 実施例１ａ～７ａおよび比較例１ａ～６ａで得られたメタクリル樹脂、メタクリル系樹脂組成物の物性を以下の方法で測定した。また、実施例１ｂ～７ｂおよび比較例１ｂ～６ｂで得られたメタクリル系樹脂組成物からなる層；と、ポリカーボネートからなる層；とを備える積層体の物性を以下の方法

で測定した。

[0074] [ガラス転移温度]

ＪＩＳ　Ｋ７１２１試験法に準拠して、実施例および比較例で得られたメタクリル樹脂またはメタクリル系樹脂組成物を、室温から２００℃まで２０℃／分で１回目の昇温をし、１０分間保持し、室温まで冷却し、次いで室温から２００℃までを１０℃／分で２回目の昇温をさせる温度条件において示差走査熱量（ＤＳＣ）分析を行った。２回目の昇温時に測定されるＤＳＣ曲線から求められる中間点ガラス転移温度を本発明におけるガラス転移温度として採用した。測定装置として島津製作所製ＤＳＣ－５０を用いた。

[0075] [飽和吸水率]

射出成形機（住友重機械工業株式会社製、ＳＥ－１８０ＤＵ－ＨＰ）を用いて、シリンダ温度２８０℃、金型温度７５℃および成形サイクル１分の条件で実施例および比較例で得られたメタクリル樹脂またはメタクリル系樹脂組成物を射出成形して、厚さ２ｍｍ、一辺５０ｍｍの正方形の試験片を得た。温度８０℃、５ｍｍＨｇの条件下において試験片を２４時間真空乾燥させた。次いで、試験片をデシケータ中で放冷した。デシケータから試験片を取り出して直ぐに質量（初期質量）を測定した。次いで該試験片を２３℃の蒸留水に浸漬した。試験片を水から取り出し、表面に付着した水を拭き取って質量を測定した。質量変化がなくなるまで蒸留水への浸漬、質量測定を繰り返した。質量変化がなくなったときの質量（吸水質量）と、初期質量とから、下式によって飽和吸水率を算出した。

飽和吸水率（％）＝［（吸水質量－初期質量）／初期質量］×１００］

[0076] [全光線透過率]

ＪＩＳ　Ｋ７３６１に記載された方法に準拠して、実施例および比較例のメタクリル樹脂またはメタクリル系樹脂組成物の射出成形体（厚さ１ｍｍ）および実施例および比較例の積層体（厚さ１ｍｍ）を分光色差計ＳＥ５０００　日本電色工業（株）製を使用し、測定した。

[0077] [シャルピー衝撃強度]

射出成形機（住友重機械工業株式会社製、ＳＥ－１８０ＤＵ－ＨＰ）を用いて、シリンダ温度２８０℃、金型温度７５℃および成形サイクル１分の条件で実施例および比較例で得られたメタクリル樹脂またはメタクリル系樹脂組成物を射出成形して、厚さ１ｍｍ、長辺８０ｍｍ、短辺４ｍｍの長方形の試験片を得た。ＪＩＳ　Ｋ７１１１試験法に準拠して、得られた試験片（ノッチ無し）のシャルピー衝撃強度を測定した。なお、測定には、株式会社東洋精機製デジタル衝撃試験機ＤＧ－ＣＢ」を用いた。

[0078] [耐熱反り]

実施例および比較例の積層体を押出流れ方向に対して平行な方向が短辺、押出流れ方向に対して垂直な方向が長辺となるように長方形に切り出して、短辺２０ｍｍ、長辺１５０ｍｍの試験片を作製した後、温度１００℃、相対湿度５０％の環境に４時間放置した。

次いで、温度１２０℃、相対湿度５０％に設定した環境試験機の中に短辺側をクリップで止めた試験片を吊り下げ、その状態で７２時間放置した後、２３℃、相対湿度５０％環境下で３０分放冷した。その結果、すべての試験片は、試験片の長辺に沿って、メタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）～（Ａ－１１）からなる層（または、その代わりに用いたメタクリル樹脂（Ａ）、またはメタクリル樹脂（Ａ）’からなる層）を内側、ポリカーボネートからなる層を外側にして弓状の反りを生じた。定盤上に、かかる弓状の反りを生じた試験片の両末端部が定盤に接するように（すなわち試験片が上向きの凸状となるように）置き、隙間ゲージを用いて試験片と定盤との隙間の最大値を測定し、高温下での反り量とした。

[0079] [耐湿反り]

実施例および比較例の積層体を押出流れ方向に対して平行な方向が短辺、押出流れ方向に対して垂直な方向が長辺となるように長方形に切り出して、短辺２０ｍｍ、長辺１５０ｍｍの試験片を作製した後、温度１００℃、相対湿度５０％の環境に７時間放置した。

次いで、温度２５℃、相対湿度８５％に設定した環境試験機の中に短辺側

をクリップで止めた試験片を吊り下げ、その状態で７２時間放置した後、２３℃、相対湿度５０％環境下で３０分放置した。その結果、すべての試験片は、試験片の長辺に沿って、ポリカーボネートからなる層を内側、メタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）～（Ａ－１１）からなる層（または、その代わりに用いたメタクリル樹脂（Ａ）、またはメタクリル樹脂（Ａ）’からなる層）を外側にして弓状の反りを生じた。定盤上に、かかる弓状の反りを生じた試験片の両末端部が定盤に接するように（すなわち試験片が上向きの凸状となるように）置き、隙間ゲージを用いて試験片と定盤との隙間の最大値を測定し、高湿下での反り量とした。

[0080] ［耐衝撃性］

実施例および比較例で得られた積層体を、押出流れ方向に垂直な方向を短辺、平行な方向を長辺と定義し、それぞれ、短辺７０ｍｍ、長辺１１０ｍｍの長方形に切り出して試験片を作製した。次いで短辺が５０ｍｍ、長辺が９０ｍｍとなる長方形の開口部を有する台座上に、試験片および台座の開口部の長辺、短辺がそれぞれ平行になり、試験片の中心と開口部の中心が一致するよう、両面テープで固定した。この際、各試験片については、台座とポリカーボネートからなる層とが接触するように固定した。

次いで試験片の中央部に直径３０ｍｍ、質量１１２ｇの鋼球を１０ｃｍの鉛直高さより自由落下させ、凹み、ひび割れ、破断、曇り、白化等の外観変化の有無を肉眼で観察した。さらに鋼球を自由落下させる高さを１０ｃｍずつ上げて、同様の観察を繰り返し行い、外観変化を生じた高さ－１０ｃｍ、すなわち、外観変化の生じなかった最も高い高さを、耐衝撃性の指標として記録した。

[0081] ＜製造例１＞

オートクレーブに、６３質量部のＭＭＡ、３５質量部のＴＣＤＭＡ、２質量部のＭＡ、０．４７質量部のペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、０．０６質量部のアゾビスイソブチロニトリル、０．０１質量部の１，１－ビス（１，１-ジメチルペルオキシ）シクロヘキサン、２３１質量部

の水、１．４質量部の分散剤および１７．５質量部のｐＨ調整剤を入れた。なお、ここで用いたＴＣＤＭＡは、本明細書におけるメタクリル酸エステル（Ｉ）に該当するものである。

オートクレーブ内を攪拌しながら、液温を室温から７０℃に上げ、７０℃で１２０分間保持し、その後１２０℃で６０分間保持して、懸濁重合させた。液温を室温まで下げ、重合反応液をオートクレーブから抜き出した。重合反応液から固形分を濾過で取り出し、水で洗浄し、８０℃にて２４時間熱風乾燥させた。得られた固形分を二軸押出機のホッパーに供給し、シリンダ温度２３０℃で溶融混練した。その後、溶融樹脂を押し出して、Ｍｗ＝１２７，０００、ＴＣＤＭＡ組成比率＝３２．５質量％、ガラス転移温度１２６℃のペレット状のメタクリル樹脂（ａ－１）を得た。

[0082] ＜製造例２＞

オートクレーブに、６３質量部のＭＭＡ、３５質量部のＴＣＤＭＡ、２質量部のＭＡ、０．４２質量部のペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、０．０６質量部のアゾビスイソブチロニトリル、０．０１質量部の１，１－ビス（１，１-ジメチルペルオキシ）シクロヘキサン、２３１質量部の水、１．４質量部の分散剤および１７．５質量部のｐＨ調整剤を入れた。

オートクレーブ内を攪拌しながら、液温を室温から７０℃に上げ、７０℃で１２０分間保持し、その後１２０℃で６０分間保持して、懸濁重合させた。液温を室温まで下げ、重合反応液をオートクレーブから抜き出した。重合反応液から固形分を濾過で取り出し、水で洗浄し、８０℃にて２４時間熱風乾燥させた。得られた固形分を二軸押出機のホッパーに供給し、シリンダ温度２３０℃で溶融混練した。その後、溶融樹脂を押し出して、Ｍｗ＝１６６，０００、ＴＣＤＭＡ組成比率＝３２．５質量％、ガラス転移温度１２７℃のペレット状のメタクリル樹脂（ａ－２）を得た。

[0083] ＜製造例３＞

オートクレーブに、８５質量部のＭＭＡ、１３質量部のＴＣＤＭＡ、２質量部のＭＡ、０．４７質量部のペンタエリスリトールテトラキスチオプロピ

オネート、０．０６質量部のアゾビスイソブチロニトリル、０．０１質量部の１，１－ビス（１，１-ジメチルペルオキシ）シクロヘキサン、２３１質量部の水、１．４質量部の分散剤および１７．５質量部のｐＨ調整剤を入れた。

オートクレーブ内を攪拌しながら、液温を室温から７０℃に上げ、７０℃で１２０分間保持し、その後１２０℃で６０分間保持して、懸濁重合させた。液温を室温まで下げ、重合反応液をオートクレーブから抜き出した。重合反応液から固形分を濾過で取り出し、水で洗浄し、８０℃にて２４時間熱風乾燥させた。得られた固形分を二軸押出機のホッパーに供給し、シリンダ温度２３０℃で溶融混練した。その後、溶融樹脂を押し出して、Ｍｗ＝１３４，０００、ＴＣＤＭＡ組成比率＝１０．９質量％、ガラス転移温度１１４℃のペレット状のメタクリル樹脂（ａ－３）を得た。

[0084] ＜製造例４＞

オートクレーブに、６３質量部のＭＭＡ、３５質量部のＩＢＭＡ、２質量部のＭＡ、０．４９質量部のペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、０．０６質量部のアゾビスイソブチロニトリル、０．０１質量部の１，１－ビス（１，１-ジメチルペルオキシ）シクロヘキサン、２３１質量部の水、１．４質量部の分散剤および１７．５質量部のｐＨ調整剤を入れた。なお、ここで用いたＩＢＭＡは、本明細書におけるメタクリル酸エステル（II）に該当するものである。

オートクレーブ内を攪拌しながら、液温を室温から７０℃に上げ、７０℃で１２０分間保持し、その後１２０℃で６０分間保持して、懸濁重合させた。液温を室温まで下げ、重合反応液をオートクレーブから抜き出した。重合反応液から固形分を濾過で取り出し、水で洗浄し、８０℃にて２４時間熱風乾燥させた。得られた固形分を二軸押出機のホッパーに供給し、シリンダ温度２３０℃で溶融混練した。その後、溶融樹脂を押し出して、Ｍｗ＝１１８，０００、ＩＢＭＡ組成比率＝３３．５質量％、ガラス転移温度１２６℃のペレット状のメタクリル樹脂（ａ－４）を得た。

[0085] ＜製造例５＞

オートクレーブに、６３質量部のＭＭＡ、３５質量部のＴＣＤＭＡ、２質量部のＭＡ、０．６質量部のペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、０．０６質量部のアゾビスイソブチロニトリル、０．０１質量部の１，１－ビス（１，１-ジメチルペルオキシ）シクロヘキサン、２３１質量部の水、１．４質量部の分散剤および１７．５質量部のｐＨ調整剤を入れた。

オートクレーブ内を攪拌しながら、液温を室温から７０℃に上げ、７０℃で１２０分間保持し、その後１２０℃で６０分間保持して、懸濁重合させた。液温を室温まで下げ、重合反応液をオートクレーブから抜き出した。重合反応液から固形分を濾過で取り出し、水で洗浄し、８０℃にて２４時間熱風乾燥させた。得られた固形分を二軸押出機のホッパーに供給し、シリンダ温度２３０℃で溶融混練した。その後、溶融樹脂を押し出して、Ｍｗ＝５６，０００、ＴＣＤＭＡ組成比率＝３２．５質量%、ガラス転移温度１２５℃のペレット状のメタクリル樹脂（ａ－５）を得た。

[0086] ＜製造例６＞

オートクレーブに、２２質量部のＭＭＡ、７６質量部のＴＣＤＭＡ、２質量部のＭＡ、０．４７質量部のペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、０．０６質量部のアゾビスイソブチロニトリル、０．０１質量部の１，１－ビス（１，１-ジメチルペルオキシ）シクロヘキサン、２３１質量部の水、１．４質量部の分散剤および１７．５質量部のｐＨ調整剤を入れた。

オートクレーブ内を攪拌しながら、液温を室温から７０℃に上げ、７０℃で１２０分間保持し、その後１２０℃で６０分間保持して、懸濁重合させた。液温を室温まで下げ、重合反応液をオートクレーブから抜き出した。重合反応液から固形分を濾過で取り出し、水で洗浄し、８０℃にて２４時間熱風乾燥させた。得られた固形分を二軸押出機のホッパーに供給し、シリンダ温度２３０℃で溶融混練した。その後、溶融樹脂を押し出して、Ｍｗ＝１３１，０００、ＴＣＤＭＡ組成比率＝７１．４質量%、ガラス転移温度１２５℃のペレット状のメタクリル樹脂（ａ－６）を得た。

[0087] ＜製造例７＞

オートクレーブに、９６．５質量部のＭＭＡ、２．５質量部のＭＡ、０．０６質量部のアゾビスイソブチロニトリル、０．２５質量部のｎ－オクチルメルカプタン、２３１質量部の水、１．４質量部の分散剤および１７．５質量部のｐＨ調整剤を入れた。

オートクレーブ内を攪拌しながら、液温を室温から７０℃に上げ、７０℃で１２０分間保持して、懸濁重合を行った。液温を室温まで下げ、重合反応液をオートクレーブから抜き出した。重合反応液から固形分を濾過で取り出し、水で洗浄し、８０℃にて２４時間熱風乾燥させた。得られた固形分を二軸押出機のホッパーに供給し、シリンダ温度２３０で溶融混練した。その後、溶融樹脂を押し出して、Ｍｗ＝１１９,０００、ガラス転移温度１１０℃のペレット状のメタクリル樹脂（ａ－７）を得た。

[0088] 製造例１～７で得られたメタクリル樹脂の組成および物性を表１に示す。

[0089] [表1]

		重量平均分子量 [-]	TCDMA組成比 [%]	IBMA組成比 [%]	ガラス転移温度 [℃]
製造例1	メタクリル樹脂（a－1）	127,000	32.5	-	126.0
製造例2	メタクリル樹脂（a－2）	166,000	32.5	-	127.0
製造例3	メタクリル樹脂（a－3）	134,000	10.9	-	114.0
製造例4	メタクリル樹脂（a－4）	118,000	-	33.5	126.0
製造例5	メタクリル樹脂（a－5）	56,000	32.5	-	125.0
製造例6	メタクリル樹脂（a－6）	131,000	71.4	-	125.0
製造例7	メタクリル樹脂（a－7）	119,000	-	-	110.0

[0090] ［重量平均分子量（Ｍｗ）］

製造例１～７に記載したメタクリル樹脂（ａ－１）～（ａ－７）および実施例、比較例に用いたポリカーボネートのＭｗは、下記の手順でＧＰＣ法により求めた。溶離液としてテトラヒドロフラン、カラムとして東ソー株式会社製のＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＭｕｌｔｉｐｏｒｅ　ＨＺＭ－Ｍの２本と

ＳｕｐｅｒＨＺ４０００を直列に繋いだものを用いた。ＧＰＣ装置として、示差屈折率検出器（ＲＩ検出器）を備えた東ソー株式会社製のＨＬＣ－８３２０（品番）を使用した。メタクリル樹脂（ａ－１）～（ａ－７）４ｍｇをテトラヒドロフラン５ｍｌに溶解させて試料溶液を調整した。カラムオーブンの温度を４０℃に設定し、溶離液流量０．３５ｍｌ／分で、試料溶液２０μｌを注入して、クロマトグラムを測定した。分子量が４００～５０００００の範囲内にある標準ポリスチレン１０点をＧＰＣで測定し、保持時間と分子量との関係を示す検量線を作成した。この検量線に基づいてＭｗを決定した。

[0091] ［ＴＣＤＭＡおよびＩＢＭＡ組成比率］

製造例１～６に記載したメタクリル樹脂（ａ－１）～（ａ－６）のＴＣＤＭＡおよびＩＢＭＡ組成比率は、下記の手順で１Ｈ－ＮＭＲ法により求めた。１Ｈ－ＮＭＲ法スペクトルは、核磁気共鳴装置（日本電子Ｂｒｕｋｅｒ社製　ＵＬＴＲＡ　ＳＨＩＥＬＤ　４００　ＰＬＵＳＧＸ－２７０）を用いた。メタクリル樹脂（ａ－１）～（ａ－６）２０．０ｍｇを重水素化クロロホルム１．５ｍｌに溶解させて試料溶液を調整し、室温環境下、積算回数３２回の条件にて、測定した。測定結果より、以下の値を求めた。

・〔ＩＢＭＡ由来のプロトンピーク（４．７２ｐｐｍ付近）の積分強度〕／水素数１個

・〔ＴＣＤＭＡ由来のプロトンピーク（４．４５ｐｐｍ付近）の積分強度〕／水素数１個

・〔ＭＭＡ由来のプロトンピーク（３．７ｐｐｍ付近）の積分強度〕／水素数３個

以上の面積比から、試料中のＴＣＤＭＡ単位、ＩＢＭＡ単位、ＭＭＡ単位のモル比を求めた。得られたモル比とそれぞれのモノマー単位の質量比（ＴＣＤＭＡ：ＩＢＭＡ：ＭＭＡ＝２２０．３：２２０：１００）から、メタクリル樹脂（ａ－１）～（ａ－３）、（ａ－５）、（ａ－６）のＴＣＤＭＡ組成比率およびメタクリル樹脂（ａ－４）のＩＢＭＡ組成比率を求めた。

[0092] （実施例１ａ）

メタクリル樹脂（ａ－１）９０質量部とポリカーボネート（住化スタイロンポリカーボネート（株）製、商品名：カリバー３００－２２、Ｍｗ＝４２，０００）（ｂ－１）１０質量部をタンブラーで乾式混合し、軸径２０ｍｍの二軸押出機（（株）テクノベル製、商品名：ＫＺＷ２０ＴＷ－４５ＭＧ－ＮＨ－６００）で、シリンダ温度１８０～２４０℃、ダイ温度２４０℃、スクリュ回転数１００ｒｐｍの条件で溶融混練を行い、ペレット状のメタクリル系樹脂組成物（以下「メタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）と称する」）を得た。メタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）の組成および物性を表２に示す。

[0093] （実施例２ａ）

メタクリル樹脂（ａ－１）８０質量部、ポリカーボネート（ｂ－１）２０質量部に変えた以外は、実施例１ａと同じ方法にてメタクリル系樹脂組成物（Ａ－２）を得た。メタクリル系樹脂組成物（Ａ－２）の組成および物性を表２に示す。

[0094] （実施例３ａ）

メタクリル樹脂（ａ－１）７０質量部、ポリカーボネート（ｂ－１）３０質量部に変えた以外は、実施例１ａと同じ方法にてメタクリル系樹脂組成物（Ａ－３）を得た。メタクリル系樹脂組成物（Ａ－３）の組成および物性を表２に示す。

[0095] （実施例４ａ）

メタクリル樹脂（ａ－１）６０質量部、ポリカーボネート（ｂ－１）４０質量部に変えた以外は、実施例１ａと同じ方法にてメタクリル系樹脂組成物（Ａ－４）を得た。メタクリル系樹脂組成物（Ａ－４）の組成および物性を表２に示す。

[0096] （実施例５ａ）

ポリカーボネートとして、ポリカーボネート（住化スタイロンポリカーボネート（株）製、商品名：カリバー３００－４、Ｍｗ＝５９，０００）（ｂ－２）を用いた以外は、実施例２ａと同じ方法にてメタクリル系樹脂組成物（

Ａ－５）を得た。メタクリル系樹脂組成物（Ａ－５）の組成および物性を表２に示す。

[0097]（実施例６ａ）

メタクリル樹脂として、メタクリル樹脂（ａ－２）を用いた以外は、実施例３ａと同じ方法にてメタクリル系樹脂組成物（Ａ－６）を得た。メタクリル系樹脂組成物（Ａ－６）の組成および物性を表２に示す。

[0098]（実施例７ａ）

メタクリル樹脂として、メタクリル樹脂（ａ－３）を用いた以外は、実施例３ａと同じ方法にてメタクリル系樹脂組成物（Ａ－７）を得た。メタクリル系樹脂組成物（Ａ－７）の組成および物性を表２に示す。

[0099]（比較例１ａ）

メタクリル樹脂（ａ－１）３０質量部、ポリカーボネート（ｂ－１）７０質量部に変えた以外は、実施例１aと同じ方法にてメタクリル系樹脂組成物（Ａ－８）を得た。メタクリル系樹脂組成物（Ａ－８）の組成および物性を表２に示す。

[0100]（比較例２ａ）

ポリカーボネートとして、ポリカーボネート（住化スタイロンポリカーボネート（株）製、商品名：ＳＤポリカ　ＴＲ２２０１、Ｍｗ＝２１，０００）（ｂ－３）を用いた以外は、実施例３ａと同じ方法にてメタクリル系樹脂組成物（Ａ－９）を得た。メタクリル系樹脂組成物（Ａ－９）の組成および物性を表２に示す。

[0101]（比較例３ａ）

メタクリル樹脂として、メタクリル樹脂（ａ－４）を用いた以外は、実施例２ａと同じ方法にてメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１０）を得た。メタクリル系樹脂組成物（Ａ－１０）の組成および物性を表２に示す。

[0102]（比較例４ａ）

メタクリル樹脂として、メタクリル樹脂（ａ－５）を用いた以外は、実施例３ａと同じ方法にてメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１１）を得た。メタク

リル系樹脂組成物（Ａ－１１）の組成および物性を表２に示す。

[0103] （比較例５ａ）

メタクリル樹脂として、メタクリル樹脂（ａ－６）を用いた以外は、実施例３ａと同じ方法にてメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１２）を得た。メタクリル系樹脂組成物（Ａ－１２）の組成および物性を表２に示す。

[0104] （比較例６ａ）

メタクリル樹脂（ａ－１）１００質量部を用いた以外は、実施例１ａと同じ方法にてメタクリル樹脂組成物（Ａ）を得た。メタクリル樹脂組成物（Ａ）の組成および物性を表２に示す。

[0105] （比較例７ａ）

メタクリル樹脂（ａ－７）１００質量部を用いた以外は、実施例１ａと同じ方法にてメタクリル樹脂組成物（Ａ）’を得た。メタクリル樹脂組成物（Ａ）’の組成および物性を表２に示す。

[0106] （比較例８ａ）

メタクリル樹脂（ａ－７）８０質量部、ポリカーボネート（ｂ－１）２０質量部に変えた以外は、実施例１aと同じ方法にてメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１３）を得た。メタクリル系樹脂組成物（Ａ－１３）の組成および物性を表２に示す。なお、メタクリル系樹脂組成物（Ａ－１３）は相分離していたため、全光線透過率は測定不可であった。

[0107] 実施例１a～７a、比較例１a～８aについて表２に示す。

[0108]

[表2]

		メタクリル樹脂(a) 組成比 [wt%]	ポリカーボネート(b) 組成比 [wt%]	ガラス転移温度 [℃]	飽和吸水率 [%]	全光線透過率 [%]	シャルピー衝撃強度 [kJ／m2]
実施例1a	メタクリル系樹脂組成物(A－1)	メタクリル樹脂(a－1) 90	ポリカーボネート(b－1) 10	127.8	0.98	91.8	16.4
実施例2a	メタクリル系樹脂組成物(A－2)	メタクリル樹脂(a－1) 80	ポリカーボネート(b－1) 20	128.2	0.91	91.4	17.6
実施例3a	メタクリル系樹脂組成物(A－3)	メタクリル樹脂(a－1) 70	ポリカーボネート(b－1) 30	128.4	0.83	91.0	20.0
実施例4a	メタクリル系樹脂組成物(A－4)	メタクリル樹脂(a－1) 60	ポリカーボネート(b－1) 40	130.2	0.75	54.1	22.4
実施例5a	メタクリル系樹脂組成物(A－5)	メタクリル樹脂(a－1) 80	ポリカーボネート(b－2) 20	128.0	0.82	86.2	23.1
実施例6a	メタクリル系樹脂組成物(A－6)	メタクリル樹脂(a－2) 70	ポリカーボネート(b－1) 30	128.9	0.83	90.9	22.1
実施例7a	メタクリル系樹脂組成物(A－7)	メタクリル樹脂(a－3) 70	ポリカーボネート(b－1) 30	118.0	1.48	91.3	24.5
比較例1a	メタクリル系樹脂組成物(A－8)	メタクリル樹脂(a－1) 30	ポリカーボネート(b－1) 70	135.9	0.51	31.6	29.6
比較例2a	メタクリル系樹脂組成物(A－9)	メタクリル樹脂(a－1) 70	ポリカーボネート(b－3) 30	128.3	0.85	91.4	4.0
比較例3a	メタクリル系樹脂組成物(A－10)	メタクリル樹脂(a－4) 80	ポリカーボネート(b－1) 20	126.6	0.91	32.8	4.9
比較例4a	メタクリル系樹脂組成物(A－11)	メタクリル樹脂(a－5) 70	ポリカーボネート(b－1) 30	127.1	0.83	91.8	14.0
比較例5a	メタクリル系樹脂組成物(A－12)	メタクリル樹脂(a－6) 70	ポリカーボネート(b－1) 30	126.4	0.44	70.1	10.3
比較例6a	メタクリル樹脂組成物(A)	メタクリル樹脂(a－1) 100	0	126.0	1.10	92.2	12.7
比較例7a	メタクリル樹脂組成物(A)'	メタクリル樹脂(a－7) 100	0	110.0	2.00	92.4	22.1
比較例8a	メタクリル系樹脂組成物(A－13)	メタクリル樹脂(a－7) 80	ポリカーボネート(b－1) 20	－ (相分離)	1.53	1.2	14.0

[0109] （実施例１ｂ）

軸径５０ｍｍの単軸押出機にポリカーボネート（住化スタイロンポリカーボネート株式会社製「カリバー３００－８」、Ｍｗ＝５０，０００、ガラス転移温度＝１５０℃）のペレットを連続的に投入し、シリンダ温度２８０℃、吐出量３０ｋｇ／時の条件にて溶融状態で押し出した。一方、軸径３０ｍｍの単軸押出機にメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）のペレットを連続的に投入し、シリンダ温度２２０℃、吐出量２ｋｇ／時の条件にて溶融状態で押し出した。かかる溶融状態のポリカーボネートとメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）をジャンクションブロックに導入し、２５０℃に設定したマルチマニホールドダイで積層し、シート状に押出成形し、厚さ８０μｍのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）からなる層（第一層）と厚さ９２０μｍのポリカーボネートからなる層（第二層）との２層から形成される厚さ１０００μｍ

の積層体を製造した。かかる積層体の評価結果を表３に示す。

[0110] （実施例２ｂ）

実施例１ｂのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）の代わりにメタクリル系樹脂組成物（Ａ－２）を使用した以外は実施例１ｂと同様に、厚さ８０μｍのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－２）からなる層と厚さ９２０μｍのポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ１０００μｍの積層体を製造した。かかる積層体の評価結果を表３に示す。

[0111] （実施例３ｂ）

実施例１ｂのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）の代わりにメタクリル系樹脂組成物（Ａ－３）を使用した以外は実施例１ｂと同様に、厚さ８０μｍのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－３）からなる層と厚さ９２０μｍのポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ１０００μｍの積層体を製造した。かかる積層体の評価結果を表３に示す。

[0112] （実施例４ｂ）

実施例１ｂのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）の代わりにメタクリル系樹脂組成物（Ａ－４）を使用した以外は実施例１ｂと同様に、厚さ８０μｍのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－４）からなる層と厚さ９２０μｍのポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ１０００μｍの積層体を製造した。かかる積層体の評価結果を表３に示す。

[0113] （実施例５ｂ）

実施例１ｂのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）の代わりにメタクリル系樹脂組成物（Ａ－５）を使用した以外は実施例１ｂと同様に、厚さ８０μｍのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－５）からなる層と厚さ９２０μｍのポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ１０００μｍの積層体を製造した。かかる積層体の評価結果を表３に示す。

[0114] （実施例６ｂ）

実施例１ｂのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）の代わりにメタクリル系樹脂組成物（Ａ－６）を使用した以外は実施例１ｂと同様に、厚さ８０μｍ

のメタクリル系樹脂組成物（Ａ－６）からなる層と厚さ９２０μｍのポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ１０００μｍの積層体を製造した。かかる積層体の評価結果を表３に示す。

[0115] （実施例７ｂ）

実施例１ｂのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）の代わりにメタクリル系樹脂組成物（Ａ－７）を使用した以外は実施例１ｂと同様に、厚さ８０μｍのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－７）からなる層と厚さ９２０μｍのポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ１０００μｍの積層体を製造した。かかる積層体の評価結果を表３に示す。

[0116] （比較例１ｂ）

実施例１ｂのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）の代わりにメタクリル系樹脂組成物（Ａ－８）を使用した以外は実施例１ｂと同様に、厚さ８０μｍのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－８）からなる層と厚さ９２０μｍのポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ１０００μｍの積層体を製造した。かかる積層体の評価結果を表３に示す。

[0117] （比較例２ｂ）

実施例１ｂのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）の代わりにメタクリル系樹脂組成物（Ａ－９）を使用した以外は実施例１ｂと同様に、厚さ８０μｍのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－９）からなる層と厚さ９２０μｍのポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ１０００μｍの積層体を製造した。かかる積層体の評価結果を表３に示す。

[0118] （比較例３ｂ）

実施例１ｂのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）の代わりにメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１０）を使用した以外は実施例１ｂと同様に、厚さ８０μｍのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１０）からなる層と厚さ９２０μｍのポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ１０００μｍの積層体を製造した。かかる積層体の評価結果を表３に示す。

[0119] （比較例４ｂ）

実施例１ｂのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）の代わりにメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１１）を使用した以外は、実施例１ｂと同様に厚さ８０μｍのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１１）からなる層と厚さ９２０μｍのポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ１０００μｍの積層体を製造した。かかる積層体の評価結果を表３に示す。

[0120] （比較例５ｂ）

実施例１ｂのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）の代わりにメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１２）を使用した以外は、実施例１ｂと同様に厚さ８０μｍのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１２）からなる層と厚さ９２０μｍのポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ１０００μｍの積層体を製造した。かかる積層体の評価結果を表３に示す。

[0121] （比較例６ｂ）

実施例１ｂのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）の代わりにメタクリル樹脂組成物（Ａ）を使用した以外は実施例１ｂと同様に、厚さ８０μｍのメタクリル樹脂組成物（Ａ）からなる層と厚さ９２０μｍのポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ１０００μｍの積層体を製造した。かかる積層体の評価結果を表３に示す。

[0122] （比較例７ｂ）

実施例１ｂのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）の代わりにメタクリル樹脂組成物（Ａ）’を使用した以外は実施例１ｂと同様に、厚さ８０μｍのメタクリル樹脂組成物（Ａ）’からなる層と厚さ９２０μｍのポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ１０００μｍの積層体を製造した。かかる積層体の評価結果を表３に示す。

[0123] （比較例８ｂ）

実施例１ｂのメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）の代わりにメタクリル樹脂組成物（Ａ－１３）を使用した以外は実施例１ｂと同様に、厚さ８０μｍのメタクリル樹脂組成物（Ａ－１３）からなる層と厚さ９２０μｍのポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ１０００μｍの積層体を製造した。

かかる積層体の評価結果を表３に示す。

[0124] [表3]

	第1層組成	耐熱反り [mm]	耐湿反り [mm]	全光線透過率 [%]	耐衝撃性 [cm]
実施例1b	メタクリル系樹脂組成物(A－1)	0.09	−0.09	90.8	110
実施例2b	メタクリル系樹脂組成物(A－2)	0.08	−0.05	90.7	140
実施例3b	メタクリル系樹脂組成物(A－3)	0.07	−0.03	87.4	150
実施例4b	メタクリル系樹脂組成物(A－4)	0.05	0	80.8	190
実施例5b	メタクリル系樹脂組成物(A－5)	0.08	−0.05	84.2	200
実施例6b	メタクリル系樹脂組成物(A－6)	0.07	−0.03	88.6	160
実施例7b	メタクリル系樹脂組成物(A－7)	0.19	−0.67	89.4	180
比較例1b	メタクリル系樹脂組成物(A－8)	0	0	68.0	200以上
比較例2b	メタクリル系樹脂組成物(A－9)	0.10	−0.08	90.3	20
比較例3b	メタクリル系樹脂組成物(A－10)	0.13	−0.08	69.1	20
比較例4b	メタクリル系樹脂組成物(A－11)	0.10	−0.03	90.9	50
比較例5b	メタクリル系樹脂組成物(A－12)	0.12	0	90.9	50
比較例6b	メタクリル樹脂組成物(A)	0.13	−0.43	82.5	30
比較例7b	メタクリル樹脂組成物(A)'	0.30	−1.00	91.5	70
比較例8b	メタクリル系樹脂組成物(A－13)	0.25	−0.69	56.8	50

[0125] 本発明のメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１）～（Ａ－７）（実施例１ａ～７ａ）は、ガラス転移温度が高く、飽和吸水率が低い。さらに、一定レベルの透明性を保持し、シャルピー衝撃強度に優れる。本発明のメタクリル系樹脂組成物を備える本発明の積層体（実施例１ｂ～７ｂ）は、高い透明性、耐衝撃性を維持したまま、高温および高湿下での反りを抑制できる。

これに対して、ポリカーボネートの含有量が高いメタクリル系樹脂組成物（Ａ－８）（比較例１ａ）、メタクリル樹脂中に式（I）で表されるメタクリル酸エステルに由来する構造単位を含有していないメタクリル樹脂とポリカーボネートとからなるメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１０）（比較例３ａ）は、メタクリル樹脂とポリカーボネートとの相溶性が芳しくなく、不透明で

あり、かかる比較例のメタクリル系樹脂組成物を用いた積層体（比較例１ｂ、３ｂ）の透明性も低い。また、ポリカーボネートの分子量が低いメタクリル系樹脂組成物（Ａ－９）（比較例２ａ）、メタクリル樹脂の分子量が低いメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１１）（比較例４ａ），式（Ｉ）で表されるメタクリル酸エステルに属するＴＣＤＭＡ比率の高いメタクリル樹脂を用いたメタクリル系樹脂組成物（Ａ－１２）（比較例５ａ）および、ポリカーボネートを含有していないメタクリル樹脂組成物（Ａ）（比較例６ａ）は、シャルピー衝撃強度が低い。したがって、かかる比較例のメタクリル系樹脂組成物およびメタクリル樹脂を用いた積層体（比較例２ｂ、４ｂ～６ｂ）は、耐衝撃性が低い。さらに、メタクリル樹脂中に式（Ｉ）で表されるメタクリル酸エステルに由来する構造単位を含有していないメタクリル樹脂組成物（Ａ）’（比較例７ａ）は、ガラス転移温度が低く、飽和吸水率が高いため、かかる比較例のメタクリル樹脂を用いた積層体（比較例７ｂ）は、高温および高湿下での反りが大きい。

このように本発明のメタクリル系樹脂組成物は、一定の透明性を保持しつつ、耐熱性、耐湿性、耐衝撃性に優れる。これらの特徴により、本発明のメタクリル系樹脂組成物を備える積層体は、高い透明性、耐衝撃性を維持したまま、高温および高湿下での反りを抑制できる。

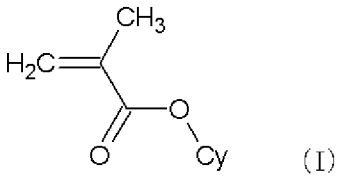
産業上の利用可能性

[0126] 本発明のメタクリル系樹脂組成物からなる層を備える積層体は、透明性に優れ、高温および高湿下における反りの発生が少なく、さらに耐衝撃性能が良好であるという特徴を有し、表示装置のカバーや筐体、車輌の内外装の窓材やカバーなどに用いる上で好適である。

請求の範囲

[請求項1] 重量平均分子量が６０，０００以上２００，０００以下のメタクリル樹脂を５１～９４質量部と；重量平均分子量が２５，０００以上６５，０００以下のポリカーボネートを６～４９質量部と；を含有し、前記のメタクリル樹脂が、式（I）で表されるメタクリル酸エステルに由来する構造単位を１０～６０質量％含有するメタクリル系樹脂組成物。

[化1]



（I）

（式（I）中のＣｙは３環系脂肪族炭化水素基である。）

[請求項2] 式（I）で表されるメタクリル酸エステルが、メタクリル酸トリシクロ［５．２．１．０^{2,6}］デカ－８－イル、メタクリル酸トリシクロ[３．３．１^{3,7}]デカン－１－イル、メタクリル酸２－メチルトリシクロ[３．３．１．１^{3,7}]デカン－２－イル、メタクリル酸３，５－ジメチル－１－アダマンチル、またはメタクリル酸トリシクロ［５．２．１．０^{2,6}］デカ－４－メチルである、請求項１に記載のメタクリル系樹脂組成物。

[請求項3] 前記メタクリル樹脂が、式（I）で表されるメタクリル酸エステルに由来する構造単位を１５～４０質量％含有する請求項１または２に記載のメタクリル系樹脂組成物。

[請求項4] 前記メタクリル樹脂を７１～９０質量部と；前記ポリカーボネートを１０～２９質量部と；を含有する請求項１～３のいずれか１項に記載のメタクリル系樹脂組成物。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載のメタクリル系樹脂組成物からなる成形品。

[請求項6] 請求項１～４のいずれか1項に記載のメタクリル系樹脂組成物からなる層；に、ポリカーボネートからなる層；が積層されてなる積層体。

[請求項7] 厚さ１ｍｍの全光線透過率が８０％以上である請求項６に記載の積層体。

[請求項8] 厚さ１ｍｍの全光線透過率が９０％以上である請求項７に記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/052645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L33/10(2006.01)i, *B32B27/30*(2006.01)i, *B32B27/36*(2006.01)i, *C08F220/12*(2006.01)i, *C08L69/00*(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)
C08L33/10, B32B27/30, B32B27/36, C08F220/12, C08L69/00

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2014/024949 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 February 2014 (13.02.2014), claims; paragraph [0035]; examples & JP 2014-31459 A & CN 104520377 A & KR 10-2015-0040974 A	1-5 6-8
Y A	WO 2013/125500 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims; paragraphs [0002], [0008] & US 2015/0017408 A1 claims; paragraphs [0016], [0128] & EP 2818317 A1 & CN 104169086 A & KR 10-2014-0133819 A & HK 1200774 A & TW 201402324 A	6-8 1-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
29 March 2016 (29.03.16)	05 April 2016 (05.04.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/052645

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2014/050136 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), claims; paragraph [0007] & US 2015/0239219 A1 claims; paragraph [0065] & CN 104684731 A & KR 10-2015-0060702 A & TW 201425031 A	6-8 1-5
A	JP 2004-131549 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 30 April 2004 (30.04.2004), entire text & US 2004/0071998 A1 entire text & EP 1408082 A2	1-8
A	JP 2009-248416 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 29 October 2009 (29.10.2009), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2012-167195 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 06 September 2012 (06.09.2012), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2013-534942 A (LG Chem, Ltd.), 09 September 2013 (09.09.2013), entire text & US 2013/0144023 A1 entire text & WO 2011/155771 A2 & KR 10-2011-0134152 A & CN 102933624 A	1-8
P,X	JP 2015-081295 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 April 2015 (27.04.2015), entire text & CN 104559002 A & KR 10-2015-0047101 A & TW 201533134 A	1-8
P,X	JP 2015-147858 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 August 2015 (20.08.2015), entire text & WO 2015/119218 A1	1-8
P,X	JP 2015-165017 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 September 2015 (17.09.2015), entire text & CN 104830004 A & KR 10-2015-0093111 A & TW 201538597 A	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/052645

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2015-183158 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 October 2015 (22.10.2015), entire text (Family: none)	1-8
P,A	JP 2015-182414 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 October 2015 (22.10.2015), entire text (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５２６４５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L33/10(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, C08F220/12(2006.01)i, C08L69/00(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L33/10, B32B27/30, B32B27/36, C08F220/12, C08L69/00

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　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１６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）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	WO 2014/024949 A1（住友化学株式会社）2014.02.13, 特許請求の範囲,［００３５］, 実施例 & JP 2014-31459 A & CN 104520377 A & KR 10-2015-0040974 A	1-5 6-8
Y A	WO 2013/125500 A1（三菱瓦斯化学株式会社）2013.08.29, 特許請求の範囲,［０００２］,［０００８］ & US 2015/0017408 A1, 特許請求の範囲,［００１６］,［０１２８］ & EP 2818317 A1 & CN 104169086 A & KR 10-2014-0133819 A & HK 1200774 A & TW 201402324 A	6-8 1-5

☑　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	国際調査報告の発送日
２９．０３．２０１６	０５．０４．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｊ　９１２１
藤井　勲
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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 Ａ	WO 2014/050136 A1 (株式会社クラレ) 2014.04.03, 特許請求の範囲, ［０００７］ & US 2015/0239219 A1, 特許請求の範囲, ［００６５］ & CN 104684731 A & KR 10-2015-0060702 A & TW 201425031 A	6-8 1-5
Ａ	JP 2004-131549 A (信越化学工業株式会社) 2004.04.30, 全文 & US 2004/0071998 A1, 全文 & EP 1408082 A2	1-8
Ａ	JP 2009-248416 A (住友化学株式会社) 2009.10.29, 全文 (ファミリーなし)	1-8
Ａ	JP 2012-167195 A (住友化学株式会社) 2012.09.06, 全文 (ファミリーなし)	1-8
Ａ	JP 2013-534942 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2013.09.09, 全文 & US 2013/0144023 A1, 全文 & WO 2011/155771 A2 & KR 10-2011-0134152 A & CN 102933624 A	1-8
Ｐ，Ｘ	JP 2015-081295 A (住友化学株式会社) 2015.04.27, 全文 & CN 104559002 A & KR 10-2015-0047101 A & TW 201533134 A	1-8
Ｐ，Ｘ	JP 2015-147858 A (住友化学株式会社) 2015.08.20, 全文 & WO 2015/119218 A1	1-8
Ｐ，Ｘ	JP 2015-165017 A (住友化学株式会社) 2015.09.17, 全文 & CN 104830004 A & KR 10-2015-0093111 A & TW 201538597 A	1-8
Ｐ，Ｘ	JP 2015-183158 A (住友化学株式会社) 2015.10.22, 全文 (ファミリーなし)	1-8
Ｐ，Ａ	JP 2015-182414 A (住友化学株式会社) 2015.10.22, 全文 (ファミリーなし)	1-8