

(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
2022年2月10日(10.02.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/030098 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01) *B60J 7/043* (2006.01) 〒1630913 東京都新宿区西新宿2丁目3-1 ダイセル・エボニック株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/021820 (74) 代理人: 阪中 浩, 外(SAKANAKA Hiroshi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満6丁目3番17号 みなと梅田ビル6階 みらい特許事務所 Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2021年6月9日(09.06.2021)
- (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 2020-134446 2020年8月7日(07.08.2020) JP
- (71) 出願人: ダイセル・エボニック株式会社(DAICEL-EVONIK LTD.) [JP/JP]; 〒1630913 東京都新宿区西新宿2丁目3-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 六田 充輝 (MUTSUDA Mitsuteru); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 藤中 敏彦 (FUJINAKA Toshihiko); 〒1630913 東京都新宿区西新宿2丁目3-1 ダイセル・エボニック株式会社内 Tokyo (JP). 藤木 大輔(FUJIKI Daisuke); 〒1630913 東京都新宿区西新宿2丁目3-1 ダイセル・エボニック株式会社内 Tokyo (JP). 中家 芳樹(NAKAIE Yoshiki);
- (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: MULTILAYER BODY, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND USE OF SAME

(54) 発明の名称: 積層体ならびにその製造方法および用途

(57) Abstract: The present invention produces a multilayer body that is obtained by integrating a first layer, which is formed of a first resin composition that contains a first resin comprising an alicyclic polyamide resin having 20 mmol/kg or more of amino groups, and a second layer, which is formed of a second resin composition that contains a second resin comprising an acid-modified (meth)acrylic resin, in such a manner that the first layer and the second layer are in contact with each other. The second resin may have 100 mmol/kg or more of carboxyl groups. The acid-modified (meth)acrylic resin may be an acid-modified polymethyl methacrylate resin. The average thickness of the first layer may be not less than 0.15 times the average thickness of the second layer. The average thickness of the first layer may be 200 μ m or more. This multilayer body may have a Dupont impact strength of 500 N/inch or more as determined by dropping a weight on the second layer side. This multilayer body has excellent transparency, lightweightness, light resistance and impact resistance.

(57) 要約: 20 mmol/kg 以上のアミノ基を有する脂環式ポリアミド系樹脂を含む第1樹脂を含む第1樹脂組成物で形成された第1層と、酸変性(メタ)アクリル系樹脂を含む第2樹脂を含む第2樹脂組成物で形成された第2層とが互いに接触して一体化した積層体を調製する。前記第2樹脂は、100 mmol/kg 以上のカルボキシル基を有していてもよい。前記酸変性(メタ)アクリル系樹脂は、酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂であってもよい。前記第1層の平均厚みは、第2層の平均厚みに対して0.15倍以上であってもよい。前記第1層の平均厚みは200 μ m 以上であってもよい。前記積層体は、第2層側に落錘したデュポン衝撃強度が500 N/インチ以上であってもよい。前記積層体は、透明性、軽量性、耐光性および耐衝撃性に優れる。

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 積層体ならびにその製造方法および用途

技術分野

[0001] 本開示は、自動車のサンルーフなどの透明成形体として利用できる積層体ならびにその製造方法および用途に関する。

背景技術

[0002] サンルーフなどの屋外で使用する透明成形体には、軽量性、耐光性、耐衝撃性、剛性などが要求される。このような透明成形体に利用される材料としては、ガラス、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート（PMMA）などが汎用されている。しかし、ガラスは軽量性および耐衝撃性が低く、ポリカーボネートは耐光性が低く、ポリメチルメタクリレートは耐衝撃性が低いという欠点を有している。そこで、プラスチック材料で形成されたシートを積層して、物性を改善する試みがなされている。

[0003] 特開2008-213436号公報（特許文献1）には、少なくとも偏光シートを有するシート状偏光体を含むプラスチック偏光レンズ体であって、前記シート状偏光体の少なくとも片面に（メタ）アクリレート系樹脂層が形成され、さらに少なくとも前記（メタ）アクリレート系樹脂層上に、ポリアミド樹脂などの熱成形性樹脂が射出成形法にて熱融着積層して形成されることを特徴とするプラスチック偏光レンズ体が開示されている。前記（メタ）アクリレート系樹脂層としては、紫外線硬化性組成物が記載されている。

[0004] 特開2010-501380号公報（特許文献2）には、ポリアミド成形材料からなる層と、定着剤からなる内側の層と、ポリアルキル（メタ）アクリレート成形材料からなる支持体との多層シートであって、前記内側の層がコポリマーを5～100質量%含有し、前記コポリマーが、アクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、 α -オレフィンおよびビニル芳香族から選択されるビニル化合物から誘導されたモノマー単位70～99.9質量%と、カル

ボン酸無水物基、エポキシ基およびオキサゾリン基から選択される官能基を有するモノマー単位0.1～30質量%とを有する多層シートが開示されている。実施例では、PMMA支持体の上に、定着剤層240 μ m、ポリアミド層180 μ mが積層された合計厚み3mmのシートがインサートモールドラミネーションで製造されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-213436号公報

特許文献2：特開2010-501380号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献1のプラスチック偏光レンズ体では、層構造が複雑である上に、(メタ)アクリレート系樹脂層と、熱成形性樹脂で形成されたレンズ体との密着性が低い。また、特許文献2の多層シートでは、耐衝撃性が低い上に、ポリアミド成形材料からなる層と、内側の層との密着性は十分でない。

[0007] 従って、本発明の目的は、透明性、軽量性、耐光性および耐衝撃性に優れた積層体ならびにその製造方法および用途を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、前記課題を達成するため、鋭意検討の結果、20mm ϕ 1/kg以上のアミノ基を有する脂環式ポリアミド系樹脂を含む第1樹脂組成物で形成された第1層と、酸変性(メタ)アクリル系樹脂を含む第2樹脂組成物で形成された第2層とが互いに接触して一体化されていることにより、透明性、軽量性、耐光性および耐衝撃性を向上できることを見出し、本発明を完成した。

[0009] すなわち、本開示の積層体は、第1樹脂を含む第1樹脂組成物で形成された第1層と、第2樹脂を含む第2樹脂組成物で形成された第2層とが互いに

接触して一体化している積層体であって、前記第1樹脂が20mmol/kg以上のアミノ基を有する脂環式ポリアミド系樹脂を含み、かつ前記第2樹脂が酸変性（メタ）アクリル系樹脂を含む。前記第2樹脂は、100mmol/kg以上のカルボキシル基を有していてもよい。前記酸変性（メタ）アクリル系樹脂は、酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂であってもよい。前記第1層の平均厚みは、第2層の平均厚みに対して0.15倍以上であってもよい。前記第1層の平均厚みは200μm以上であってもよい。前記積層体は、第2層側に落錘したデュポン衝撃強度が500N/インチ以上であってもよい。

[0010] 本開示には、第1層を形成するための第1前駆体および第2層を形成するための第2前駆体の少なくとも一方を溶融状態で接触させて固化することにより積層体を得る前記積層体の製造方法も含まれる。

[0011] 本開示には、前記積層体で形成された成形体も含まれる。前記成形体は、第2層が屋外側に配置された自動車のサンルーフであってもよい。

[0012] 本開示には、前記積層体を屋内と屋外とを区画する隔壁として使用方法であって、第2層を屋外側に配置する使用方法も含まれる。

発明の効果

[0013] 本開示では、20mmol/kg以上のアミノ基を有する脂環式ポリアミド系樹脂を含む第1樹脂組成物で形成された第1層と、酸変性（メタ）アクリル系樹脂を含む第2樹脂組成物で形成された第2層とが互いに接触して一体化しているため、透明性、軽量性、耐光性および耐衝撃性を向上できる。特に、積層することにより、単層よりも機械的特性が向上するとともに、接着層を介さずに一体化できるため、接着層由来の変色も抑制できる。さらに、第2層側からの衝撃に対して強いため、第2層側を強度が要求される側に配置することにより、機械的特性をより向上できる。また、第2層は、酸変性（メタ）アクリル系樹脂を含むため、汎用の（メタ）アクリル系ハードコート層に対するなじみ（濡れ性）も高く、用途に応じて第2層の上に前記ハードコート層を積層することにより表面強度をより向上できる。剛性も高い

ため、自動車のサンルーフ（透明天窓）などにも好適である。

発明を実施するための形態

[0014] [積層体]

本開示の積層体は、第1樹脂を含む第1樹脂組成物で形成された第1層と、第2樹脂を含む第2樹脂組成物で形成された第2層とで形成されている。

[0015] (第1層)

第1樹脂は、 20 mmol/kg 以上のアミノ基を有する脂環式ポリアミド系樹脂を含む。

[0016] 前記脂環式ポリアミド系樹脂は、 20 mmol/kg 以上のアミノ基を有しているため、第1層と第2層との密着性を向上できる。密着性を向上できる理由は、脂環式ポリアミド系樹脂が第2層の酸変性（メタ）アクリル系樹脂のカルボキシル基と十分に反応できるアミノ基濃度を有しているため、第1層と第2層との界面で脂環式ポリアミド系樹脂と酸変性（メタ）アクリル系樹脂とが十分に反応して第1層と第2層とが強固に一体化するためである。これにより、本開示の積層体は、軽量でありながら、耐衝撃性や剛性などの機械的特性を向上できると推定できる。

[0017] 脂環式ポリアミド系樹脂のアミノ基濃度 C_{NH_2} （単位： mmol/kg ）は20以上であればよく、例えば20～80、好ましくは25～80、さらに好ましくは30～70、より好ましくは30～60、最も好ましくは30～50である。アミノ基濃度が低すぎると、第2層との密着性が低下する。アミノ基濃度は、末端アミノ基濃度であってもよく、通常、末端アミノ基濃度である。

[0018] 脂環式ポリアミド系樹脂のカルボキシル基（末端カルボキシル基）の濃度（単位： mmol/kg ）は、特に制限されず、200以下であってもよく、例えば10～200、好ましくは30～160、さらに好ましくは40～130、より好ましくは50～120、最も好ましくは70～110である。

[0019] 脂環式ポリアミド系樹脂において、アミノ基とカルボキシル基との割合は

特に制限されないが、脂環式ポリアミド系樹脂のカルボキシル基に対するアミノ基の割合（モル比）は、例えば、アミノ基／カルボキシル基＝１５／８５～１００／０、好ましくは２０／８０～１００／０、さらに好ましくは２０／８０～８０／２０、より好ましくは３０／７０～８０／２０、最も好ましくは３５／６５～７０／３０である。

[0020] なお、本明細書および請求の範囲において、アミノ基濃度およびカルボキシル基濃度は、慣用の方法、例えば、滴定法で測定できる。詳しくは、アミノ基濃度は、脂環式ポリアミド樹脂（試料）を、フェノールとエタノールとの体積比で１０：１の混合溶媒に溶解して１質量％溶液を調製し、１／１００規定ＨＣｌ水溶液で中和滴定することにより測定できる。また、カルボキシル基濃度は、脂環式ポリアミド樹脂（試料）をベンジルアルコールに溶解して、１質量％ベンジルアルコール溶液を調製し、１／１００規定ＫＯＨエタノール溶液で中和滴定することにより測定できる。

[0021] 脂環式ポリアミド系樹脂の数平均分子量は、例えば８０００～２００００、好ましくは９０００～１５０００、さらに好ましくは１００００～１０００００である。分子量が小さすぎると、機械的特性が低下する虞があり、逆に大きすぎると、積層体の生産性が低下する虞がある。

[0022] なお、本明細書および請求の範囲において、脂環式ポリアミド系樹脂の数平均分子量は、慣用の方法で測定でき、例えば、より簡便に正確な分子量を測定できる点から、脂環式ポリアミド系樹脂の末端基が封止されていたり、末端基以外に官能基を有する場合（官能基を有する添加剤を含む場合など）は、ポリスチレンなどを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる方法で測定でき、脂環式ポリアミド系樹脂の末端基が封止されておらず、かつ末端基以外に官能基を有さない場合は、滴定法による末端基量から計算でき、末端基量が x ミリモル／ k ｇである場合、式： $1 \div (x / 2) \times 1000000$ に基づいて求めることができる。

[0023] 脂環式ポリアミド系樹脂の融点は、例えば１５０～３５０℃、好ましくは１８０～３００℃、さらに好ましくは２００～２８０℃、より好ましくは２

20～270℃、最も好ましくは230～260℃である。融点が低すぎると、耐熱性が低下する虞があり、逆に高すぎると、積層体の生産性が低下する虞がある。

[0024] 脂環式ポリアミド系樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、例えば30～250℃、好ましくは50～200℃、さらに好ましくは100～180℃、より好ましくは120～160℃、最も好ましくは130～150℃である。ガラス転移温度が低すぎると、剛性が低下する虞があり、逆に高すぎると、積層体の生産性が低下する虞がある。

[0025] なお、本明細書および請求の範囲において、脂環式ポリアミド系樹脂の融点およびガラス転移温度は、示差走査熱量計（DSC）により測定でき、DSCで複数のピークが生じる場合、複数のピークのうち最も高温側のピークに対応する温度を意味する。

[0026] 脂環式ポリアミド系樹脂としては、脂環族ジアミン成分および脂環族ジカルボン酸成分から選択された少なくとも一種を構成成分として含むホモポリアミドまたはコポリアミドなどが挙げられ、例えば、ジアミン成分およびジカルボン酸成分のうち、少なくとも一部の成分として脂環族ジアミンおよび／または脂環族ジカルボン酸を用いて得られる脂環式ポリアミドなどが使用できる。特に、ジアミン成分およびジカルボン酸成分として、脂環族ジアミン成分および／または脂環族ジカルボン酸成分と共に、脂肪族ジアミン成分および／または脂肪族ジカルボン酸成分を併用するのが好ましく、脂環族ジアミン成分と脂肪族ジカルボン酸成分との組み合わせが特に好ましい。このような脂環式ポリアミド系樹脂は、透明性が高く、いわゆる透明ポリアミドとして知られている。

[0027] 脂環族ジアミン成分としては、例えば、ジアミノシクロヘキサンなどのジアミノシクロアルカン（ジアミノ C_{5-10} シクロアルカンなど）；ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、2,2-ビス（4'-アミノシクロヘキシル）プロパンなどのビス（アミノシクロアルキル）アルカン；水添キシリレンジアミンなどが

挙げられる。脂環族ジアミン成分は、アルキル基（メチル基、エチル基などの C_{1-6} アルキル基、好ましくは C_{1-4} アルキル基、さらに好ましくは C_{1-2} アルキル基）などの置換基を有していてもよい。これらの脂環族ジアミン成分は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。

[0028] 脂肪族ジアミン成分としては、例えば、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカンジアミンなどの C_{4-16} アルキレンジアミンなどが挙げられる。

[0029] これらのジアミン成分のうち、ビス（アミノシクロアルキル）アルカンなどの脂環族ジアミン成分が好ましく、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンなどのビス（アミノ C_{5-8} シクロアルキル） C_{1-3} アルカンが特に好ましい。

[0030] 脂環族ジカルボン酸成分としては、例えば、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などのシクロアルカンジカルボン酸（ C_{5-10} シクロアルカン-ジカルボン酸など）などが挙げられる。

[0031] 脂肪族ジカルボン酸成分としては、例えば、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの C_{4-20} アルカン-ジカルボン酸などが挙げられる。

[0032] これらのジカルボン酸成分のうち、 C_{6-18} アルカン-ジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸成分が好ましく、ドデカン二酸などの C_{8-12} アルカン-ジカルボン酸が特に好ましい。

[0033] 代表的な脂環式ポリアミド系樹脂としては、例えば、脂環族ジアミン成分〔例えば、ビス（アミノシクロヘキシル）アルカンなど〕と脂肪族ジカルボン酸成分〔例えば、アルカンジカルボン酸（例えば、 C_{4-20} アルカン-ジカルボン酸成分など）など〕との縮合物などが挙げられる。

[0034] 脂環式ポリアミド系樹脂は、第1樹脂中50質量%以上であってもよく、好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、最も好ましくは100質量%である。脂環式ポリアミド系樹脂の割合が少なすぎると、耐衝撃性が低下する虞がある。

[0035] 第1樹脂は、脂環式ポリアミド系樹脂に加えて、他の樹脂をさらに含んで

いてもよい。他の樹脂としては、汎用の熱可塑性樹脂から選択できるが、相溶性などの点から、脂肪族ポリアミド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂が好ましい。他の樹脂の割合は、第1樹脂中50質量%以下であってもよく、好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

[0036] 第1樹脂は、第1樹脂組成物中70質量%以上であってもよく、好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、最も好ましくは99質量%以上であり、100質量%であってもよい。第1樹脂の割合が少なすぎると、耐衝撃性が低下する虞がある。

[0037] 第1樹脂のアミノ基濃度 C_{NH_2} （単位： $mmol/kg$ ）は20以上であればよく、例えば20～80、好ましくは25～80、さらに好ましくは30～70、より好ましくは30～60、最も好ましくは30～50である。アミノ基濃度が低すぎると、第2層との密着性が低下する。アミノ基濃度は、末端アミノ基濃度であってもよく、通常、末端アミノ基濃度である。

[0038] 第1樹脂組成物は、第1樹脂に加えて、慣用の添加剤をさらに含んでもよい。慣用の添加剤としては、例えば、安定剤（耐熱安定剤、耐候安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤など）、着色剤、充填剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤、シランカップリング剤などが挙げられる。これらの添加剤は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。これらの添加剤の合計割合は、第1樹脂組成物中30質量%以下（例えば0.01～10質量%）であってもよい。

[0039] 第1層の平均厚みは、軽量性および耐衝撃性を向上できる点から、200 μm 以上が好ましい。特に、第1層の平均厚みは、用途に応じて適宜選択でき、例えば0.2～50mm、好ましくは0.3～30mm、さらに好ましくは0.5～20mm、より好ましくは1～10mm、最も好ましくは2～5mmである。

[0040] （第2層）

第2樹脂は、酸変性（メタ）アクリル系樹脂を含む。

- [0041] 酸変性（メタ）アクリル系樹脂を構成する（メタ）アクリル系樹脂は、（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸エステルなどの（メタ）アクリル系単量体を含む重合体であればよいが、透明性、耐光性および剛性を向上できる点から、メタクリル酸メチル単位を主成分として含むポリメタクリル酸メチル系樹脂が好ましい。
- [0042] ポリメタクリル酸メチル系樹脂（酸で変性されていないポリメタクリル酸メチル系樹脂）は、メタクリル酸メチル単位に加えて、他の共重合性単位をさらに含んでもよい。
- [0043] 他の共重合性単位を構成する単量体としては、例えば、アクリル酸メチル；（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルなどの（メタ）アクリル酸 C_{2-12} アルキルエステル；（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどの（メタ）アクリル酸ヒドロキシ C_{2-4} アルキルエステル；（メタ）アクリル酸シクロヘキシルなどの（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル；（メタ）アクリル酸フェニル（メタ）アクリル酸アリールエステル；（メタ）アクリル酸ベンジルなどの（メタ）アクリル酸アラルキルエステル類；（メタ）アクリロニトリルなどシアン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン類；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレンなどの芳香族ビニル類；エチレン、プロピレンなどのオレフィン類；マレイン酸ジメチルなどのマレイン酸ジ C_{1-6} アルキルエステル；フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド類などが挙げられる。これらの単量体は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。これらのうち、（メタ）アクリル酸 C_{2-6} アルキルエステル、スチレンなどの芳香族ビニル系単量体が好ましい。
- [0044] ポリメタクリル酸メチル系樹脂において、メタクリル酸メチル単位の割合は、例えば、全単量体（酸で変性されていないポリメタクリル酸メチル系樹脂の単量体）中50モル%以上であってもよく、好ましくは70モル%以上

、さらに好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、最も好ましくは100モル%である。メタクリル酸メチル単位の割合が少なすぎると、透明性、耐光性および剛性が低下する虞がある。

[0045] 酸変性（メタ）アクリル系樹脂（特に、酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂）は、カルボン酸で変性された（メタ）アクリル系樹脂であればよく、カルボキシル基および／または酸無水物基を有する（メタ）アクリル系樹脂が好ましく、カルボキシル基を有する（メタ）アクリル系樹脂が特に好ましい。酸による変性方法としては、（メタ）アクリル系樹脂の骨格にカルボキシル基および／または酸無水物基が導入されればよく、特に限定されないが、機械的特性などの点から、カルボキシル基および／または酸無水物基を有する単体を共重合により導入する方法が好ましい。共重合の形態としては、ブロック共重合やグラフト共重合などであってもよいが、第1層との密着性や積層体の機械的強度を向上できる点から、ランダム共重合が好ましい。

[0046] カルボキシル基および／または酸無水物基を有する単体（酸変性用単体）としては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸などの不飽和モノカルボン酸；（無水）マレイン酸、フマル酸、（無水）シトラコン酸、（無水）イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物などが挙げられる。これらの単体は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。これらの単体のうち、（メタ）アクリル酸などの不飽和モノカルボン酸が好ましく、メタクリル酸が特に好ましい。

[0047] 酸変性ポリ（メタ）アクリル系樹脂のカルボキシル基の濃度（単位：mmol/kg）は、特に制限されず、100以上であってもよく、例えば100～1000、好ましくは200～900、さらに好ましくは300～800、より好ましくは400～800、最も好ましくは500～700である。

[0048] なお、本明細書および請求の範囲において、酸変性ポリ（メタ）アクリル系樹脂のカルボキシル基の濃度は、慣用の方法、例えば、¹H-NMRによる方法や、滴定法などで測定できる。好ましい方法では、カルボキシル基濃度

は、酸変性（メタ）アクリル系樹脂（試料）を、ベンジルアルコールに溶解して1質量%溶液を調製し、1／100規定KOHエタノール溶液で中和滴定することにより測定できる。

[0049] 酸変性ポリ（メタ）アクリル系樹脂のなかでも、酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂としては、メチルエステル基以外の極性基または反応性基として、カルボキシル基のみを有する酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂が特に好ましく、カルボン酸無水物基を含まない酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂であってもよく、イミド環を含まない酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂であってもよい。カルボキシル基を含み、かつ酸無水物基を含まない酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂は、透明性が高く、変色が少ないといった光学特性の点で好ましく、カルボキシル基を含み、かつイミド環を含まない酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂は、変色が少なく、他材料との接着性の点で好ましい。

[0050] 酸変性ポリ（メタ）アクリル系樹脂（特に、酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂）の数平均分子量は、例えば60,000～900,000、好ましくは70,000～800,000、さらに好ましくは90,000～750,000である。分子量が小さすぎると、機械的特性が低下する虞があり、逆に大きすぎると、積層体の生産性が低下する虞がある。

[0051] なお、本明細書および請求の範囲において、酸変性ポリ（メタ）アクリル系樹脂の数平均分子量は、ポリメタクリル酸メチルを標準物質とし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーなどにより測定できる。

[0052] 酸変性ポリ（メタ）アクリル系樹脂（特に、酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂）の融点は、例えば150～350℃、好ましくは180～300℃、さらに好ましくは180～280℃、より好ましくは200～270℃、最も好ましくは220～250℃である。融点が低すぎると、耐熱性が低下する虞があり、逆に高すぎると、積層体の生産性が低下する虞がある。

[0053] なお、本明細書および請求の範囲において、酸変性ポリ（メタ）アクリル系樹脂の融点は、示差走査熱量計（DSC）により測定でき、DSCで複数

のピークが生じる場合、複数のピークのうち最も高温側のピークに対応する温度を意味する。

[0054] 酸変性ポリ（メタ）アクリル系樹脂（特に、酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂）のビカット軟化点は、例えば50～250℃、好ましくは80～200℃、さらに好ましくは90～150℃、より好ましくは100～130℃、最も好ましくは110～120℃である。軟化点が低すぎると、剛性が低下する虞があり、逆に高すぎると、積層体の生産性が低下する虞がある。

[0055] なお、本明細書および請求の範囲において、酸変性ポリ（メタ）アクリル系樹脂のビカット軟化点は、ISO 306（B50法）に準拠して測定できる。

[0056] 酸変性ポリ（メタ）アクリル系樹脂（特に、酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂）のガラス転移温度（T_g）は、例えば50～170℃、好ましくは80～160℃、さらに好ましくは100～150℃、より好ましくは110～140℃、最も好ましくは120～130℃である。ガラス転移温度が低すぎると、剛性が低下する虞があり、逆に高すぎると、積層体の生産性が低下する虞がある。

[0057] なお、本明細書および請求の範囲において、酸変性ポリ（メタ）アクリル系樹脂のガラス転移温度は、ISO 11357に準拠して測定できる。

[0058] 酸変性（メタ）アクリル系樹脂は、第2樹脂中10質量%以上であってもよく、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上、より好ましくは80質量%以上、最も好ましくは90質量%以上であり、100質量%であってもよい。酸変性（メタ）アクリル系樹脂の割合が少なすぎると、積層体の密着性が低下する虞がある。

[0059] 第2樹脂は、酸変性（メタ）アクリル系樹脂に加えて、他の樹脂をさらに含んでいてもよい。他の樹脂としては、汎用の熱可塑性樹脂から選択できるが、相溶性などの点から、（メタ）アクリル系樹脂（非変性（メタ）アクリル系樹脂）が好ましく、ポリメタクリル酸メチル系樹脂（非変性ポリメタク

リル酸メチル系樹脂) が特に好ましい。他の樹脂の割合は、第2樹脂中90質量%以下であってもよく、好ましくは70質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。

[0060] 非変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂などの非変性(メタ)アクリル系樹脂は、第2樹脂中のカルボキシル基の濃度を調整するために配合してもよく、他の樹脂を配合する場合、酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂と非変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂との組み合わせが特に好ましい。

[0061] 非変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂としては、前記酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂を構成するポリメタクリル酸メチル系樹脂として例示された樹脂を利用できる。さらに、他の共重合性単位およびメタクリル酸メチル単位の割合についても、好ましい態様も含めて、前記酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂を構成するポリメタクリル酸メチル系樹脂と同様である。

[0062] 非変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂の数平均分子量は、例えば60,000~900,000、好ましくは70,000~800,000、さらに好ましくは90,000~750,000である。分子量が小さすぎると、機械的特性が低下する虞があり、逆に大きすぎると、積層体の生産性が低下する虞がある。

[0063] 非変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂の融点は、例えば150~350℃、好ましくは180~300℃、さらに好ましくは180~280℃、より好ましくは200~270℃、最も好ましくは220~260℃である。融点が低すぎると、耐熱性が低下する虞があり、逆に高すぎると、積層体の生産性が低下する虞がある。

[0064] 非変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂のビカッ軟化点は、例えば50~250℃、好ましくは80~200℃、さらに好ましくは90~150℃、より好ましくは100~120℃、最も好ましくは105~110℃である。軟化点が低すぎると、剛性が低下する虞があり、逆に高すぎると、積層体の生産性が低下する虞がある。

- [0065] 非変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、例えば50～170℃、好ましくは80～160℃、さらに好ましくは90～150℃、より好ましくは95～130℃、最も好ましくは100～120℃である。ガラス転移温度が低すぎると、剛性が低下する虞があり、逆に高すぎると、積層体の生産性が低下する虞がある。
- [0066] なお、本明細書および請求の範囲において、非変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂の数平均分子量、融点、ガラス転移温度およびビカット軟化点は、前記酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂と同様の方法で測定できる。
- [0067] 第2樹脂のカルボキシル基の濃度（単位： mmol/kg ）は、特に制限されず、100以上であってもよく、例えば100～1000、好ましくは200～900、さらに好ましくは300～800、より好ましくは400～800、最も好ましくは500～700である。
- [0068] なお、本明細書および請求の範囲において、第2樹脂のカルボキシル基の濃度は、慣用の方法、例えば、滴定法で測定できる。詳しくは、カルボキシル基濃度は、第2樹脂（第2樹脂が酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂と非変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂との組み合わせである場合、試料として混合樹脂）を、ベンジルアルコールに溶解して1質量％溶液を調製し、1/100規定KOHエタノール溶液で中和滴定することにより測定できる。
- [0069] 第2樹脂は、第2樹脂組成物中70質量％以上であってもよく、好ましくは80質量％以上、さらに好ましくは90質量％以上、より好ましくは95質量％以上、最も好ましくは99質量％以上であり、100質量％であってもよい。第2樹脂の割合が少なすぎると、剛性が低下する虞がある。
- [0070] 第2樹脂組成物は、第2樹脂に加えて、慣用の添加剤をさらに含んでもよい。慣用の添加剤としては、例えば、安定剤（耐熱安定剤、耐候安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤など）、着色剤、充填剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤、シランカップリング剤などが挙げられる。これらの添加剤は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。これらの添加剤の合計割合は、第2樹脂組成物中30質量％以下（例えば0.01～10質量％）

であってもよい。

[0071] 第2層の平均厚みは、剛性を向上できる点から、 $250\mu\text{m}$ 以上が好ましい。特に、第2層の平均厚みは、用途に応じて適宜選択でき、例えば $0.25\sim 50\text{mm}$ 、好ましくは $0.3\sim 30\text{mm}$ 、さらに好ましくは $0.5\sim 10\text{mm}$ 、より好ましくは $0.6\sim 5\text{mm}$ 、最も好ましくは $0.8\sim 3\text{mm}$ である。

[0072] (積層体の特性)

本開示の積層体において、第1層の平均厚みは、第2層の平均厚みに対して 0.15 倍以上（例えば $0.2\sim 30$ 倍）であってもよく、例えば $0.3\sim 25$ 倍、好ましくは $0.5\sim 20$ 倍、さらに好ましくは $1\sim 10$ 倍、より好ましくは $1.5\sim 5$ 倍、最も好ましくは $2\sim 4$ 倍である。第2層に対する第1層の厚みが薄すぎると、耐衝撃性が低下する虞があり、逆に厚すぎると、剛性が低下する虞がある。

[0073] 本開示の積層体は、第1層側と第2層側とで耐衝撃性に異方性を有している。詳しくは、本開示の積層体は、第1層側よりも第2層側の方が高い耐衝撃性を有しているため、第2層側から衝撃を受け易い用途に適している。そのため、例えば、本開示の積層体を屋内と屋外とを区画する隔壁として使用する場合（特に、自動車のサンルーフとして使用する場合は、第2層を屋外側に配置して使用するのが好ましい。なお、第1層を構成する脂環式ポリアミド系樹脂に比べて、第2層を構成するPMMAに代表されるポリ（メタ）アクリル系樹脂は、脆くて割れ易く、耐衝撃性が低いことが技術常識であるため、本開示の積層体において、第2層側が第1層側よりも高い耐衝撃性を有する特性は、当業界において異質な特性である。

[0074] 本開示の積層体において、第2層側に落錘したデュポン衝撃強度が $300\text{N}/\text{インチ}$ 以上であってもよく、例えば $500\text{N}/\text{インチ}$ 以上、好ましくは $700\text{N}/\text{インチ}$ 以上、さらに好ましくは $800\text{N}/\text{インチ}$ 以上、より好ましくは $1000\text{N}/\text{インチ}$ 以上、最も好ましくは $1200\text{N}/\text{インチ}$ 以上（例えば $1200\sim 2000\text{N}/\text{インチ}$ ）である。

- [0075] なお、本明細書および請求の範囲において、積層体のデュポン衝撃強度は、後述する実施例に記載の方法で測定できる。
- [0076] さらに、本開示の積層体において、第1層と第2層との密着強度を示すための剥離試験は、第2層が曲げに対して脆くて割れ易いため、測定が困難である。そのため、本開示の積層体では、第1層と第2層との密着性は、第2層側に落錘したデュポン衝撃強度によって評価される。
- [0077] 本開示の積層体は、剛性も大きいため、撓みも小さく、自動車のサンルーフなどにも好適に利用できる。本開示の積層体（4 mm厚み）の曲げ弾性率は2000 MPa以上であってもよく、好ましくは2400 MPa以上、さらに好ましくは2700 MPa以上（例えば2700～3600 MPa程度）である。
- [0078] なお、本明細書および請求の範囲において、曲げ弾性率は、後述する実施例に記載の方法で測定できる。
- [0079] 本開示の積層体は、第2層の上に、硬化性（メタ）アクリル系樹脂を含む硬化性組成物の硬化物で形成されたハードコート層を積層してもよい。第2層は、酸変性（メタ）アクリル系樹脂を含むため、前記ハードコート層に対して高い親和性（濡れ性）を有しており、ハードコート層を第2層の上に強固に密着できる。
- [0080] ハードコート層の硬化性（メタ）アクリル系樹脂としては、例えば、分子内に2以上（例えば、2～8程度）の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレートが汎用され、強度の点から、3官能以上の（メタ）アクリレート（例えば、ペンタエリスリトールトリないしテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタないしヘキサ（メタ）アクリレートなど）が好ましい。
- [0081] ハードコート層の平均厚みは、例えば0.5～30 μm 、好ましくは0.8～20 μm 、さらに好ましくは1～10 μm である。
- [0082] 本開示の積層体は、ハードコート層の代わりに他の機能層を積層してもよく、ハードコート層と第2層との間に他の機能層を積層してもよく、第

1層の上に他の機能層を積層してもよい。他の機能層としては、反射防止層や防眩層などの光学層、印刷層などが挙げられる。

[0083] [積層体の製造方法]

本開示の積層体は、第1層を形成するための第1前駆体（第1樹脂組成物）および第2層を形成するための第2前駆体（第2樹脂組成物）の少なくとも一方を熔融状態で接触させて固化することにより製造してもよく、具体的には、第1前駆体および第2前駆体の少なくとも一方を加熱熔融して、少なくとも一方が熔融状態で接触させて接合させることにより製造してもよい。

[0084] 具体的な接合方法としては、例えば、熱成形（熱プレス成形、インジェクションプレス成形など）、射出成形（インサート射出成形、二色射出成形、コアバック射出成形、サンドイッチ射出成形など）、押出成形（共押出成形、Tダイラミネート成形など）、ブロー成形などの慣用の成形法により成形過程で、第1前駆体と第2前駆体とを接合させる方法であってもよい。

[0085] 例えば、インサート射出成形、インジェクションプレス成形などの成形法では、第1前駆体を加熱熔融し、この熔融状態の第1前駆体を、第2前駆体と接触させながら成形し、両者を接合させてもよく、第2前駆体を加熱熔融し、この熔融状態の第2前駆体を、第1前駆体と接触させながら成形し、両者を接合させてもよい。また、二色射出成形、共押出成形などの成形法では、第1前駆体および第2前駆体をそれぞれ加熱熔融し、熔融状態の第1前駆体と熔融状態の第2前駆体とを接触させながら成形し、両者を接合させてもよい。少なくともいずれか一方の前駆体を熔融させて、第1前駆体と第2前駆体とを接触させ、接合させた後、通常、冷却することにより、第1層と第2層とが強固に接合した積層体を得ることができる。

[0086] より具体的には、前記熱プレス成形では、第1前駆体および第2前駆体のうち、少なくとも一方をプレス成形の金型内で熔融させ、双方を接触させて加圧し、接合させて成形体を製造できる。

[0087] インサート射出成形法では、第1前駆体および第2前駆体のうち、いずれか一方を射出成形、押出成形、シート成形、フィルム成形などの成形法によ

り成形し、賦形されたシート状前駆体を金型内に収納した後、この前駆体と金型との間の空隙に他方を射出成形することにより積層体を製造できる。インサート射出成形においては、金型内に収納するシート状前駆体を予熱しておくことが好ましい。

[0088] 二色射出成形法では、二台以上の射出成形機を用いて、第1前駆体および第2前駆体のいずれか一方の成分を金型に射出成形し、金型の回転又は移動により、金型のキャビティを交換し、得られたシート状前駆体と金型との間に形成された空隙に他方の前駆体を射出成形することにより積層体を製造できる。

[0089] コアバック射出成形法では、第1前駆体および第2前駆体のうち、いずれか一方の成分を金型に射出成形し、金型のキャビティ容積を拡大させ、得られたシート状前駆体と金型との間に形成された空隙に他方の前駆体を射出成形することにより積層体を製造できる。

[0090] これらの成形方法のうち、生産性などの点から、インジェクションプレス成形法などの熱プレス成形法、射出成形法（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など）が好ましい。

[0091] なお、前駆体は、脂環式ポリアミド系樹脂および／または酸変性（メタ）アクリル系樹脂の融点（特に、より高い融点を有する樹脂の融点）以上の温度に加熱することにより溶融させることができるが、実質的に結晶化しない樹脂の場合には、樹脂のガラス転移点（ T_g ）以上の温度に加熱することにより、溶融させることができる。

[0092] 熱融着において、加熱温度（例えば、シリンダー温度）は、前駆体を形成する樹脂の種類に応じて選択でき、例えば200～350℃、好ましくは250～320℃、さらに好ましくは260～300℃である。

[0093] また、本明細書に開示された各々の態様は、本明細書に開示された他のいかなる特徴とともに組み合わせることができる。

実施例

[0094] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。以下の実施例および比較例では、以下の材料を用いた。

[0095] [脂環式ポリアミド系樹脂]

脂環式ポリアミドA：ドデカン二酸とビス（4－アミノシクロヘキシル）メタンとの縮合体、アミノ基濃度 80 mmol/kg 、カルボキシル基濃度 50 mmol/kg 、数平均分子量 15384 （滴定法により求めた前記末端基量から、計算式： $1 \div ((50 + 80) / 2) \times 1000000$ として求めた。以下、同様）

脂環式ポリアミドB：ドデカン二酸とビス（4－アミノシクロヘキシル）メタンとの縮合体、アミノ基濃度 50 mmol/kg 、カルボキシル基濃度 90 mmol/kg 、数平均分子量 14286

脂環式ポリアミドC：ドデカン二酸とビス（4－アミノシクロヘキシル）メタンとの縮合体、アミノ基濃度 30 mmol/kg 、カルボキシル基濃度 100 mmol/kg 、数平均分子量 15385

脂環式ポリアミドD：ドデカン二酸とビス（4－アミノシクロヘキシル）メタンとの縮合体、アミノ基濃度 10 mmol/kg 、カルボキシル基濃度 110 mmol/kg 、数平均分子量 16667 。

[0096] [ポリメタクリル酸メチル系樹脂]

酸変性ポリメタクリル酸メチル（酸変性PMMA）：ダイセル・エボニック（株）製「PLEXIGLAS（登録商標）FT15 clear」、カルボキシル基濃度 600 mmol/kg

ポリメタクリル酸メチル（非変性PMMA）：ダイセル・エボニック（株）製「PLEXIGLAS（登録商標）8N clear」、カルボキシル基濃度 5 mmol/kg 。

[0097] 実施例1

脂環式ポリアミドAの平板（ 20 mm 厚み× 100 mm × 100 mm ）を射出成型金型内にセットし、酸変性PMMAを 280°C で溶融し、金型内に

射出して25mm厚みの積層体を得た。

[0098] 実施例2

脂環式ポリアミドAの平板（20mm厚み×100mm×100mm）を射出成型金型内にセットし、ポリメタクリル酸メチル系樹脂として、酸変性PMMAおよび非変性PMMAを、酸変性PMMA：非変性PMMA＝1：2（質量比）のブレンド比でドライブレンドした樹脂を280℃で熔融し、金型内に射出して30mm厚みの積層体を得た。

[0099] 実施例3

脂環式ポリアミドBの平板（30mm厚み×100mm×100mm）を射出成型金型内にセットし、酸変性PMMAを280℃で熔融し、金型内に射出して31.5mm厚みの積層体を得た。

[0100] 実施例4

2台の押出機a，bを用いて、押出機aには脂環式ポリアミドCを投入し280℃に加熱をし、押出機bには酸変性PMMAを投入し280℃の加熱をし、Tーダイス内で合流させることにより脂環式ポリアミドCと酸変性PMMAとの厚み比1：1（総厚み8mm）の積層体を得た。

[0101] 実施例5

酸変性PMMAの平板（20mm厚み×100mm×100mm）を射出成型金型内にセットし、脂環式ポリアミドBを280℃で熔融し金型内に射出して24mm厚みの積層体を得た。

[0102] 比較例1

脂環式ポリアミドDの平板（20mm厚み×100mm×100mm）を射出成型金型内にセットする以外は、実施例1と同様にして25mm厚みの積層体を得た。

[0103] 比較例2

非変性PMMAの平板（20mm厚み×100mm×100mm）を射出成型金型内にセットする以外は、実施例5と同様にして24mm厚みの積層体を得た。

[0104] 実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 2 で得られた積層体について、デュポン衝撃強度を以下の方法で測定し、評価した。

[0105] (デュポン衝撃強度)

得られた積層体について、ASTM D 2794 のデュポン衝撃強度測定法に準拠して、以下の条件で、一定重さの重錘の高さを変えて落下させ、破壊の有無により、得られたフィルムの 50% 破壊エネルギーを求め、以下の基準で評価した。なお、重錘は、酸変性 PMMA など形成された第 2 層側の表面に重錘を落下させた。

[0106] (条件)

錘先端径 15.9 mm、受け台 16.3 mm、錘重量 0.5 kg。

[0107] (評価基準)

○ : 500 N / インチ以上

× : 500 N / インチ未満。

[0108] 結果を表 1 に示す。

[0109] [表 1]

表 1

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
第 1 層 (脂環式ポリアミド) アミノ基濃度 (mmol/kg)	80	80	50	30	50	10	10
第 2 層 (PMMA 系) カルボキシル基濃度 (mmol/kg)	600	200	600	600	600	600	5
厚み比 (第 1 層/第 2 層)	4/1	2/1	20/1	1/1	1/5	4/1	1/5
デュポン衝撃強度 (破壊高さ)	○	○	○	○	○	×	×

[0110] 表 1 の結果から明らかなように、実施例の積層体は耐衝撃性が高く、第 1 層と第 2 層とが強固に接着して一体化した積層体を得られているのに対して、比較例の積層体は耐衝撃性が低かった。

[0111] 実施例 6

脂環式ポリアミド B および酸変性 PMMA を用いて実施例 3 と同様の方法で、表 2 に示すように厚みを変更して、総厚み 4 mm、3 mm、2 mm の積層体 (脂環式ポリアミド B で形成された第 1 層と、酸変性 PMMA で形成さ

れた第2層との積層体)を製造し、以下の3点曲げ試験を評価するとともに、実施例3と同様にデュポン衝撃強度を評価した。また、脂環式ポリアミドBの単層、酸変性PMMAの単層も比較として記載した。さらに、表2において、各積層体における「上」および「下」は、評価試験における第1層および第2層のいずれが上側または下側の層として評価しているかを示している。すなわち、デュポン衝撃強度では、上側の層に重錘を落下させたため、実施例1～5および比較例1～2とは異なり、第2層だけでなく、第1層の表面にも重錘を落下させた。

[0112] (3点曲げ試験)

JIS K 7171に準拠して、幅25mmのサンプルを用いて、スパン間距離64mm、圧縮速度2mm/minの条件で、弾性率、最大点、最大点変位歪、最大変位歪を測定した。

[0113] 結果を表2に示す。

[0114] [表2]

表2

総厚み	層構成	3点曲げ試験				デュポン 衝撃強度
		弾性率 (MPa)	最大点 (MPa)	最大点 変位歪 (%)	最大 変位歪 (%)	
4mm	第2層単独	3770	122	4	4	×
	第2層(上)1mm/第1層(下)3mm	2860	127	7	13<	○
	第2層(上)2mm/第1層(下)2mm	2910	128	7	12<	○
	第2層(上)3mm/第1層(下)1mm	3100	135	7	12<	○
	第1層(上)1mm/第2層(下)3mm	3020	126	6	6	×
	第1層(上)2mm/第2層(下)2mm	2920	128	6	6	×
	第1層(上)3mm/第2層(下)1mm	2880	118	5	5	×
	第1層単独	1855	94	8	10<	○
3mm	第2層単独	3770	124	5	5	×
	第2層(上)1mm/第1層(下)2mm	2360	98	7	16<	○
	第1層(上)2mm/第2層(下)1mm	2380	97	7	9	×
	第1層単独	1630	74	7	10<	○
2mm	第2層単独	3850	112	5	9<	○
	第2層(上)1mm/第1層(下)1mm	2380	82	5	13<	○
	第1層(上)1mm/第2層(下)1mm	2350	80	5	10	×
	第1層単独	1650	60	5	8<	○

[0115] 表2の結果から明らかなように、いずれの総厚みにおいても、第1層を上

側に位置させた場合に比べて、第2層を上側に位置させた（デュポン衝撃強度では第2層側の表面に重錘を落下させた）場合の方が、破壊までの変位量が大きく向上した。

産業上の利用可能性

[0116] 本開示の積層体は、透明性を要求される各種分野の成形体、例えば、日用品、容器、電気・電子機器部品、光学シート、レンズ、ビヒクル（輸送機器または輸送手段）の構造部材、建築資材などに利用でき、なかでも、耐光性に優れるため、ビヒクルや建築物などにおいて、屋内と屋外とを区画する隔壁として利用するのが好ましく、車両（自動車など）、列車、飛行機または航空機、船舶などのビヒクルの窓や仕切り板（特に、自動車のサンルーフ）として利用するのが特に好ましい。

請求の範囲

- [請求項1] 第1樹脂を含む第1樹脂組成物で形成された第1層と、第2樹脂を含む第2樹脂組成物で形成された第2層とが互いに接触して一体化している積層体であって、前記第1樹脂が20mmol/kg以上のアミノ基を有する脂環式ポリアミド系樹脂を含み、かつ前記第2樹脂が酸変性（メタ）アクリル系樹脂を含む積層体。
- [請求項2] 第2樹脂が、100mmol/kg以上のカルボキシル基を有する請求項1記載の積層体。
- [請求項3] 酸変性（メタ）アクリル系樹脂が、酸変性ポリメタクリル酸メチル系樹脂である請求項1または2記載の積層体。
- [請求項4] 第1層の平均厚みが、第2層の平均厚みに対して0.15倍以上である請求項1～3のいずれか一項に記載の積層体。
- [請求項5] 第1層の平均厚みが200μm以上である請求項1～4のいずれか一項に記載の積層体。
- [請求項6] 第2層側に落錘したデュポン衝撃強度が500N/インチ以上である請求項1～5のいずれか一項に記載の積層体。
- [請求項7] 第1層を形成するための第1前駆体および第2層を形成するための第2前駆体の少なくとも一方を熔融状態で接触させて固化することにより積層体を得る請求項1～6のいずれか一項に記載の積層体の製造方法。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか一項に記載の積層体で形成された成形体。
- [請求項9] 第2層が屋外側に配置された自動車のサンルーフである請求項8記載の成形体。
- [請求項10] 請求項1～6のいずれか一項に記載の積層体を屋内と屋外とを区画する隔壁として使用する方法であって、第2層を屋外側に配置する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/021820

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B32B27/30 (2006.01) i, B60J7/043 (2006.01) i
FI: B32B27/30 A, B60J7/043

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)

Int. Cl. B32B1/00-43/00, B60J7/043

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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 8-169095 A (HUELS AG) 02 July 1996 (1996-07-02), claims 1-3, 5, 12, 16, paragraphs [0013], [0015], [0024], [0026], [0027], [0032]	1-10
Y	JP 2001-150618 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 05 June 2001 (2001-06-05), claims 1, 2, paragraphs [0035], [0040]-[0042], examples 1-4, comparative example 1	1-10
A	WO 2020/032170 A1 (DAICEL-EVONIK LTD.) 13 February 2020 (2020-02-13), claims 1, 2, 4, 6, paragraph [0043]	1-10



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
29.07.2021

Date of mailing of the international search report
17.08.2021

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/JP2021/021820

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-225980 A (ATOFINA) 12 August 2003 (2003-08-12), claims 1, 4	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/021820

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 8-169095 A	02.07.1996	US 5637408 A claims 1-8, 16, column 3, lines 1-15, 22-25, 49-52, column 5, lines 33-64, column 7, lines 39-46 EP 696501 A2 DE 4428414 A1 AT 179116 T CA 2155699 A1 DK 696501 T3 (Family: none)	
JP 2001-150618 A	05.06.2001	JP 2020-26067 A	
WO 2020/032170 A1	13.02.2020	TW 202017985 A	
JP 2003-225980 A	12.08.2003	US 2003/0165699 A1 claims 1, 7 US 2003/0170473 A1 US 2005/0112390 A1 EP 1331091 A1 FR 2835215 A1 CA 2418242 A1 PL 358489 A1 BR 302313 A CN 1438288 A KR 10-0948529 B1 AT 516952 T JP 2009-23352 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/30(2006.01)i; B60J 7/043(2006.01)i FI: B32B27/30 A; B60J7/043		
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）） B32B1/00-43/00; B60J7/043		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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 8-169095 A（ヒュールス アクチエンゲゼルシャフト）02.07.1996（1996-07-02） 請求項1～3, 5, 12, 16, [0013]、[0015]、[0024]、 [0026]、[0027]、[0032]	1-10
Y	JP 2001-150618 A（ダイセル化学工業株式会社）05.06.2001（2001-06-05） 請求項1, 2, [0035]、[0040]～[0042]、実施例1～4、比較例1	1-10
A	WO 2020/032170 A1（ダイセル・エポニック株式会社）13.02.2020（2020-02-13） 請求項1, 2, 4, 6, [0043]	1-10
A	JP 2003-225980 A（アトフィナ）12.08.2003（2003-08-12） 請求項1, 4	1-10
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 29.07.2021		国際調査報告の発送日 17.08.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 橋本 有佳 4S 1154 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/021820

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	8-169095	A	02.07.1996	US	5637408	A	
				claims1-8, 16, column3 lines1-15, 22-25, 49-52, column5 lines33-64, column7 lines39-46			
				EP	696501	A2	
				DE	4428414	A1	
				AT	179116	T	
				CA	2155699	A1	
				DK	696501	T3	
JP	2001-150618	A	05.06.2001	(ファミリーなし)			
WO	2020/032170	A1	13.02.2020	JP	2020-26067	A	
				TW	202017985	A	
JP	2003-225980	A	12.08.2003	US	2003/0165699	A1	
				claims1, 7			
				US	2003/0170473	A1	
				US	2005/0112390	A1	
				EP	1331091	A1	
				FR	2835215	A1	
				CA	2418242	A1	
				PL	358489	A1	
				BR	302313	A	
				CN	1438288	A	
				KR	10-0948529	B1	
				AT	516952	T	
				JP	2009-23352	A	