(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0047429
(43) 공개일자 2023년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/08 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) *B32B 37/15* (2006.01)
B32B 7/022 (2019.01) *B60J 7/043* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/08 (2021.01)
B32B 27/308 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7007130
(22) 출원일자(국제) 2021년06월09일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년02월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/021820
(87) 국제공개번호 WO 2022/030098
국제공개일자 2022년02월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-134446 2020년08월07일 일본(JP)

(71) 출원인
포리푸라 에보닉쿠 가부시키가이샤
일본 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 2쪼메 3방 1고
(72) 발명자
무츠다, 미츠테루
일본 1088230 도쿄도 미나또꾸 고난 2-18-1 주식회사 다이셀 내
후지나카, 도시히코
일본 1630913 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 2쪼메 3-1 포리푸라 에보닉쿠 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **적층체 및 이의 제조 방법 및 용도**

(57) 요 약

20 mmol/kg 이상의 아미노기를 갖는 지환식 폴리아미드계 수지를 포함하는 제1 수지를 포함하는 제1 수지 조성물로 형성된 제1층과, 산 변성 (메타)아크릴계 수지를 포함하는 제2 수지를 포함하는 제2 수지 조성물로 형성된 제2층이 서로 접촉하여 일체화한 적층체를 조제한다. 상기 제2 수지는 100 mmol/kg 이상의 카복실기를 가지고 있을 수도 있다. 상기 산 변성 (메타)아크릴계 수지는 산 변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지일 수도 있다. 상기 제1층의 평균 두께는 제2층의 평균 두께에 대해 0.15배 이상일 수도 있다. 상기 제1층의 평균 두께는 200 μm 이상일 수도 있다. 상기 적층체는 제2층측에 낙추한 듀폰 충격 강도가 500 N/인치 이상일 수도 있다. 상기 적층체는 투명성, 경량성, 내광성 및 내충격성이 우수하다.

(52) CPC특허분류
B32B 27/34 (2013.01)
B32B 37/15 (2013.01)
B32B 7/022 (2022.08)
B60J 7/043 (2013.01)
B32B 2250/02 (2013.01)
B32B 2250/24 (2013.01)
B32B 2307/558 (2013.01)
B32B 2309/105 (2013.01)
B32B 2605/00 (2013.01)

(72) 발명자
후지키, 다이스케
일본 1630913 도쿄도 신주쿠꾸 니시신주꾸 2쪼메 3-1 포리푸라 에보닉쿠 가부시키가이샤 내
나카이에, 요시키
일본 1630913 도쿄도 신주쿠꾸 니시신주꾸 2쪼메 3-1 포리푸라 에보닉쿠 가부시키가이샤 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1 수지를 포함하는 제1 수지 조성물로 형성된 제1층과, 제2 수지를 포함하는 제2 수지 조성물로 형성된 제2층이 서로 접촉하여 일체화하고 있는 적층체이며, 상기 제1 수지가 20 mmol/kg 이상의 아미노기를 갖는 지환식 폴리아미드계 수지를 포함하는 동시에, 상기 제2 수지가 산 변성 (메타)아크릴계 수지를 포함하는 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서, 제2 수지가 100 mmol/kg 이상의 카복실기를 갖는, 적층체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 산 변성 (메타)아크릴계 수지가 산 변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지인, 적층체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1층의 평균 두께가 제2층의 평균 두께에 대해 0.15배 이상인, 적층체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1층의 평균 두께가 200 μm 이상인, 적층체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제2층측에 낙추한 듀폰 충격 강도가 500 N/인치 이상인, 적층체.

청구항 7

제1층을 형성하기 위한 제1 전구체 및 제2층을 형성하기 위한 제2 전구체의 적어도 하나를 용융 상태로 접촉시켜 고화함으로써 적층체를 얻는 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재한 적층체의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재한 적층체로 형성된 성형체.

청구항 9

제8항에 있어서, 제2층이 옥외측에 배치된 자동차의 선루프인, 성형체.

청구항 10

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재한 적층체를 옥내와 옥외를 구획하는 격벽으로서 사용하는 방법이며, 제2층을 옥외측에 배치하는 사용 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는 자동차의 선루프 등의 투명 성형체로서 이용할 수 있는 적층체 및 이의 제조 방법 및 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 선루프 등의 옥외에서 사용되는 투명 성형체에는 경량성, 내광성, 내충격성, 강성 등이 요구된다. 이러한 투명 성형체에 이용되는 재료로서는, 유리, 폴리카보네이트, 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 등이 범용되고 있다. 그러나, 유리는 경량성 및 내충격성이 낮고, 폴리카보네이트는 내광성이 낮고, 폴리메틸 메타크릴레이트는 내충

격성이 낮다고 하는 결점을 가지고 있다. 이에, 플라스틱 재료로 형성된 시트를 적층하여 물성을 개선하는 시도가 이루어지고 있다.

[0003] 일본 공개특허공보 제2008-213436호(특허문헌 1)에는, 적어도 편광 시트를 갖는 시트상 편광체를 포함하는 플라스틱 편광 렌즈체이며, 상기 시트상 편광체의 적어도 편면에 (메타)아크릴레이트계 수지층이 형성되고, 다시 적어도 상기 (메타)아크릴레이트계 수지층 위에, 폴리아미드 수지 등의 열성형성 수지가 사출 성형법으로 열융착 적층하여 형성되는 것을 특징으로 하는 플라스틱 편광 렌즈체가 개시되어 있다. 상기 (메타)아크릴레이트계 수지층으로서는, 자외선 경화성 조성물이 기재되어 있다.

[0004] 일본 공개특허공보 제2010-501380호(특허문헌 2)에는, 폴리아미드 성형 재료로 이루어지는 층, 정착제로 이루어지는 내측의 층, 폴리알킬 (메타)아크릴레이트 성형 재료로 이루어지는 지지체의 다층 시트이며, 상기 내측의 층이 코폴리머를 5~100질량% 함유하고, 상기 코폴리머가 아크릴산 유도체, 메타크릴산 유도체, α-올레핀 및 비닐 방향족으로부터 선택되는 비닐 화합물로부터 유도된 모노머 단위 70~99.9질량%와, 카복실산 무수물기, 에폭시기 및 옥사졸린기로부터 선택되는 관능기를 갖는 모노머 단위 0.1~30질량%를 갖는 다층 시트가 개시되어 있다. 실시예에서는, PMMA 지지체 위에 정착제층 240 μm, 폴리아미드층 180 μm가 적층된 합계 두께 3 mm의 시트가 인서트 몰딩 라미네이션으로 제조되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 제2008-213436호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 제2010-501380호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 특허문헌 1의 플라스틱 편광 렌즈체에서는, 층 구조가 복잡할 뿐만 아니라, (메타)아크릴레이트계 수지층과 열성형성 수지로 형성된 렌즈체의 밀착성이 낮다. 또한, 특허문헌 2의 다층 시트에서는, 내충격성이 낮을 뿐만 아니라, 폴리아미드 성형 재료로 이루어지는 층과 내측의 층의 밀착성은 충분하지 않다.

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 투명성, 경량성, 내광성 및 내충격성이 우수한 적층체 및 이의 제조 방법 및 용도를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은 상기 과제를 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 20 mmol/kg 이상의 아미노기를 갖는 지환식 폴리아미드계 수지를 포함하는 제1 수지 조성물로 형성된 제1층과, 산 변성 (메타)아크릴계 수지를 포함하는 제2 수지 조성물로 형성된 제2층이 서로 접촉하여 일체화되어 있음으로써, 투명성, 경량성, 내광성 및 내충격성을 향상시킬 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성했다.

[0009] 즉, 본 개시의 적층체는 제1 수지를 포함하는 제1 수지 조성물로 형성된 제1층과, 제2 수지를 포함하는 제2 수지 조성물로 형성된 제2층이 서로 접촉하여 일체화하고 있는 적층체이며, 상기 제1 수지가 20 mmol/kg 이상의 아미노기를 갖는 지환식 폴리아미드계 수지를 포함하는 동시에, 상기 제2 수지가 산 변성 (메타)아크릴계 수지를 포함한다. 상기 제2 수지는 100 mmol/kg 이상의 카복실기를 가지고 있을 수도 있다. 상기 산 변성 (메타)아크릴계 수지는 산 변성 폴리 메타크릴산 메틸계 수지일 수도 있다. 상기 제1층의 평균 두께는 제2층의 평균 두께에 대해 0.15배 이상일 수도 있다. 상기 제1층의 평균 두께는 200 μm 이상일 수도 있다. 상기 적층체는 제2층측에 낙추한 듀폰 충격 강도가 500 N/인치 이상일 수도 있다.

[0010] 본 개시에는, 제1층을 형성하기 위한 제1 전구체 및 제2층을 형성하기 위한 제2 전구체의 적어도 하나를 용융 상태로 접촉시켜 고화함으로써 적층체를 얻는 상기 적층체의 제조 방법도 포함된다.

[0011] 본 개시에는, 상기 적층체로 형성된 성형체도 포함된다. 상기 성형체는 제2층이 옥외측에 배치된 자동차의 선루프일 수도 있다.

[0012] 본 개시에는, 상기 적층체를 옥내와 옥외를 구획하는 격벽으로서 사용하는 방법이며, 제2층을 옥외측에 배치하는 사용 방법도 포함된다.

발명의 효과

[0013] 본 개시에서는, 20 mmol/kg 이상의 아미노기를 갖는 지환식 폴리아미드계 수지를 포함하는 제1 수지 조성물로 형성된 제1층과, 산 변성 (메타)아크릴계 수지를 포함하는 제2 수지 조성물로 형성된 제2층이 서로 접촉하여 일체화하고 있기 때문에, 투명성, 경량성, 내광성 및 내충격성을 향상시킬 수 있다. 특히, 적층함으로써, 단층보다 기계적 특성이 향상되는 동시에, 접착층을 개재하지 않고 일체화할 수 있기 때문에, 접착층 유래의 변색도 억제할 수 있다. 또한, 제2층측으로부터의 충격에 대해 강하기 때문에, 제2층측을 강도가 요구되는 측에 배치함으로써, 기계적 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 또한, 제2층은 산 변성 (메타)아크릴계 수지를 포함하기 때문에, 범용의 (메타)아크릴계 하드 코트층에 대한 친밀성(젖음성)도 높아, 용도에 따라 제2층 위에 상기 하드 코트층을 적층함으로써 표면 강도를 보다 향상시킬 수 있다. 강성도 높기 때문에, 자동차의 선루프(투명 천창) 등에도 아주 알맞다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] [적층체]

[0015] 본 개시의 적층체는 제1 수지를 포함하는 제1 수지 조성물로 형성된 제1층과, 제2 수지를 포함하는 제2 수지 조성물로 형성된 제2층으로 형성되어 있다.

[0016] (제1층)

[0017] 제1 수지는 20 mmol/kg 이상의 아미노기를 갖는 지환식 폴리아미드계 수지를 포함한다.

[0018] 상기 지환식 폴리아미드계 수지는 20 mmol/kg 이상의 아미노기를 가지고 있기 때문에, 제1층과 제2층의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 밀착성을 향상시킬 수 있는 이유는 지환식 폴리아미드계 수지가 제2층의 산 변성 (메타)아크릴계 수지의 카복실기와 충분히 반응할 수 있는 아미노기 농도를 가지고 있기 때문에, 제1층과 제2층의 계면에서 지환식 폴리아미드계 수지와 산 변성 (메타)아크릴계 수지가 충분히 반응하여 제1층과 제2층이 견고하게 일체화하기 때문이다. 이로써, 본 개시의 적층체는 경량이면서, 내충격성이나 강성 등의 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 것으로 추정할 수 있다.

[0019] 지환식 폴리아미드계 수지의 아미노기 농도 C_{NH2}(단위: mmol/kg)는 20 이상이면 무방하며, 예를 들어 20~80, 바람직하게는 25~80, 더욱더 바람직하게는 30~70, 보다 바람직하게는 30~60, 가장 바람직하게는 30~50이다. 아미노기 농도가 너무 낮으면, 제2층과의 밀착성이 저하된다. 아미노기 농도는 말단 아미노기 농도일 수도 있으며, 통상 말단 아미노기 농도이다.

[0020] 지환식 폴리아미드계 수지의 카복실기(말단 카복실기)의 농도(단위: mmol/kg)는 특별히 제한되지 않으며, 200 이하일 수도 있고, 예를 들어 10~200, 바람직하게는 30~160, 더욱더 바람직하게는 40~130, 보다 바람직하게는 50~120, 가장 바람직하게는 70~110이다.

[0021] 지환식 폴리아미드계 수지에 있어서, 아미노기와 카복실기의 비율은 특별히 제한되지 않으나, 지환식 폴리아미드계 수지의 카복실기에 대한 아미노기의 비율(몰비)은, 예를 들어 아미노기/카복실기=15/85~100/0, 바람직하게는 20/80~100/0, 더욱더 바람직하게는 20/80~80/20, 보다 바람직하게는 30/70~80/20, 가장 바람직하게는 35/65~70/30이다.

[0022] 아울러, 본 명세서 및 청구의 범위에서, 아미노기 농도 및 카복실기 농도는 관용의 방법, 예를 들어 적정법으로 측정할 수 있다. 상세하게는, 아미노기 농도는 지환식 폴리아미드 수지(시료)를 페놀과 에탄올의 부피비로 10:1의 혼합 용매에 용해하여 1질량% 용액을 조제하고, 1/100 규정 HCl 수용액으로 중화 적정함으로써 측정할 수 있다. 또한, 카복실기 농도는 지환식 폴리아미드 수지(시료)를 벤질 알코올에 용해하여 1질량% 벤질 알코올 용액을 조제하고, 1/100 규정 KOH 에탄올 용액으로 중화 적정함으로써 측정할 수 있다.

[0023] 지환식 폴리아미드계 수지의 수평균 분자량은, 예를 들어 8000~200000, 바람직하게는 9000~150000, 더욱더 바람직하게는 10000~100000이다. 분자량이 너무 작으면, 기계적 특성이 저하될 우려가 있으며, 반대로 너무 크면, 적층체의 생산성이 저하될 우려가 있다.

[0024] 아울러, 본 명세서 및 청구의 범위에서, 지환식 폴리아미드계 수지의 수평균 분자량은 관용의 방법으로 측정할

수 있으며, 예를 들어 보다 간편하게 정확한 분자량을 측정할 수 있는 점에서, 지환식 폴리아미드계 수지의 말단기가 봉지(封止)되어 있거나, 말단기 이외에 관능기를 갖는 경우(관능기를 갖는 첨가제를 포함하는 경우 등)에는, 폴리스티렌 등을 표준 물질로 한 겔 침투 크로마토그래피에 의한 방법으로 측정할 수 있으며, 지환식 폴리아미드계 수지의 말단기가 봉지되어 있지 않는 동시에, 말단기 이외에 관능기를 갖지 않는 경우에는, 적정법에 의한 말단기 양으로부터 계산할 수 있고, 말단기 양이 x미리몰/kg인 경우, 식: 1÷(x/2)×1000000을 기초로 구할 수 있다.

[0025] 지환식 폴리아미드계 수지의 융점은, 예를 들어 150~350℃, 바람직하게는 180~300℃, 더욱더 바람직하게는 200~280℃, 보다 바람직하게는 220~270℃, 가장 바람직하게는 230~260℃이다. 융점이 너무 낮으면, 내열성이 저하될 우려가 있으며, 반대로 너무 높으면, 적층체의 생산성이 저하될 우려가 있다.

[0026] 지환식 폴리아미드계 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, 예를 들어 30~250℃, 바람직하게는 50~200℃, 더욱더 바람직하게는 100~180℃, 보다 바람직하게는 120~160℃, 가장 바람직하게는 130~150℃이다. 유리 전이 온도가 너무 낮으면, 강성이 저하될 우려가 있으며, 반대로 너무 높으면, 적층체의 생산성이 저하될 우려가 있다.

[0027] 아울러, 본 명세서 및 청구의 범위에서, 지환식 폴리아미드계 수지의 융점 및 유리 전이 온도는 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정할 수 있으며, DSC에서 복수의 피크가 발생하는 경우, 복수의 피크 중 가장 고온측의 피크에 대응하는 온도를 의미한다.

[0028] 지환식 폴리아미드계 수지로서는, 지환족 디아민 성분 및 지환족 디카복실산 성분으로부터 선택된 적어도 1종을 구성 성분으로서 포함하는 호모폴리아미드 또는 코폴리아미드 등을 들 수 있으며, 예를 들어 디아민 성분 및 디카복실산 성분 중, 적어도 일부의 성분으로서 지환족 디아민 및/또는 지환족 디카복실산을 이용하여 얻어지는 지환식 폴리아미드 등을 사용할 수 있다. 특히, 디아민 성분 및 디카복실산 성분으로서, 지환족 디아민 성분 및/또는 지환족 디카복실산 성분과 함께, 지방족 디아민 성분 및/또는 지방족 디카복실산 성분을 병용하는 것이 바람직하며, 지환족 디아민 성분과 지방족 디카복실산 성분의 조합이 특히 바람직하다. 이러한 지환식 폴리아미드계 수지는 투명성이 높아, 이른바 투명 폴리아미드로서 알려져 있다.

[0029] 지환족 디아민 성분으로서는, 예를 들어 디아미노사이클로헥산 등의 디아미노사이클로알칸(디아미노 C_{5-10} 사이클로알칸 등); 비스(4-아미노사이클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-3-메틸사이클로헥실)메탄, 2, 2-비스(4'-아미노사이클로헥실)프로판 등의 비스(아미노사이클로알킬)알칸; 수첨 크실렌디아민 등을 들 수 있다. 지환족 디아민 성분은 알킬기(메틸기, 에틸기 등의 C_{1-6} 알킬기, 바람직하게는 C_{1-4} 알킬기, 더욱더 바람직하게는 C_{1-2} 알킬기) 등의 치환기를 가지고 있을 수도 있다. 이들 지환족 디아민 성분은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0030] 지방족 디아민 성분으로서는, 예를 들어 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 도데칸디아민 등의 C_{4-16} 알킬렌디아민 등을 들 수 있다.

[0031] 이들 디아민 성분 중, 비스(아미노사이클로알킬)알칸 등의 지환족 디아민 성분이 바람직하며, 비스(4-아미노사이클로헥실)메탄 등의 비스(아미노 C_{5-8} 사이클로알킬) C_{1-3} 알칸이 특히 바람직하다.

[0032] 지환족 디카복실산 성분으로서는, 예를 들어 1, 4-사이클로헥산디카복실산, 1, 3-사이클로헥산디카복실산 등의 사이클로알칸디카복실산(C_{5-10} 사이클로알칸-디카복실산 등) 등을 들 수 있다.

[0033] 지방족 디카복실산 성분으로서는, 예를 들어 아디프산, 세바스산, 도데칸 이산 등의 C_{4-20} 알칸-디카복실산 등을 들 수 있다.

[0034] 이들 디카복실산 성분 중, C_{6-18} 알칸-디카복실산 등의 지방족 디카복실산 성분이 바람직하며, 도데칸 이산 등의 C_{8-12} 알칸-디카복실산이 특히 바람직하다.

[0035] 대표적인 지환식 폴리아미드계 수지로서는, 예를 들어 지환족 디아민 성분[예를 들어, 비스(아미노사이클로헥실)알칸 등]과 지방족 디카복실산 성분[예를 들어, 알칸디카복실산(예를 들어, C_{4-20} 알칸-디카복실산 성분 등) 등]의 축합물 등을 들 수 있다.

[0036] 지환식 폴리아미드계 수지는 제1 수지 중 50질량% 이상일 수도 있으며, 바람직하게는 80질량% 이상, 더욱더 바람직하게는 90질량% 이상, 보다 바람직하게는 95질량% 이상, 가장 바람직하게는 100질량%이다. 지환식 폴리아

미드계 수지의 비율이 너무 적으면, 내충격성이 저하될 우려가 있다.

[0037] 제1 수지는 지환식 폴리아미드계 수지에 더하여, 다른 수지를 더 포함하고 있을 수도 있다. 다른 수지로서는 범용의 열가소성 수지로부터 선택할 수 있는데, 상용성 등의 점에서, 지방족 폴리아미드계 수지, 방향족 폴리아미드계 수지가 바람직하다. 다른 수지의 비율은 제1 수지 중 50질량% 이하일 수도 있으며, 바람직하게는 20질량% 이하, 더욱더 바람직하게는 10질량% 이하, 보다 바람직하게는 5질량% 이하이다.

[0038] 제1 수지는 제1 수지 조성물 중 70질량% 이상일 수도 있으며, 바람직하게는 80질량% 이상, 더욱더 바람직하게는 90질량% 이상, 보다 바람직하게는 95질량% 이상, 가장 바람직하게는 99질량% 이상이고, 100질량%일 수도 있다. 제1 수지의 비율이 너무 적으면, 내충격성이 저하될 우려가 있다.

[0039] 제1 수지의 아미노기 농도 C_{NH2}(단위: mmol/kg)는 20 이상이면 무방하며, 예를 들어 20~80, 바람직하게는 25~80, 더욱더 바람직하게는 30~70, 보다 바람직하게는 30~60, 가장 바람직하게는 30~50이다. 아미노기 농도가 너무 낮으면, 제2층과의 밀착성이 저하된다. 아미노기 농도는 말단 아미노기 농도일 수도 있으며, 통상 말단 아미노기 농도이다.

[0040] 제1 수지 조성물은 제1 수지에 더하여, 관용의 첨가제를 더 포함하고 있을 수도 있다. 관용의 첨가제로서는, 예를 들어 안정제(내열 안정제, 내후 안정제, 산화 방지제, 자외선 흡수제 등), 착색제, 충전제, 가소제, 활제, 난연제, 대전 방지제, 실란 커플링제 등을 들 수 있다. 이들 첨가제는 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 이들 첨가제의 합계 비율은 제1 수지 조성물 중 30질량% 이하(예를 들어 0.01~10질량%)일 수도 있다.

[0041] 제1층의 평균 두께는 경량성 및 내충격성을 향상시킬 수 있는 점에서, 200 μm 이상이 바람직하다. 특히, 제1층의 평균 두께는 용도에 따라 적절히 선택할 수 있으며, 예를 들어 0.2~50 mm, 바람직하게는 0.3~30 mm, 더욱더 바람직하게는 0.5~20 mm, 보다 바람직하게는 1~10 mm, 가장 바람직하게는 2~5 mm이다.

[0042] (제2층)

[0043] 제2 수지는 산 변성 (메타)아크릴계 수지를 포함한다.

[0044] 산 변성 (메타)아크릴계 수지를 구성하는 (메타)아크릴계 수지는 (메타)아크릴산이나 (메타)아크릴산 에스테르 등의 (메타)아크릴계 단량체를 포함하는 중합체이면 무방하나, 투명성, 내광성 및 강성을 향상시킬 수 있는 점에서, 메타크릴산 메틸 단위를 주성분으로서 포함하는 폴리메타크릴산 메틸계 수지가 바람직하다.

[0045] 폴리메타크릴산 메틸계 수지(산으로 변성되어 있지 않은 폴리메타크릴산 메틸계 수지)는 메타크릴산 메틸 단위에 더하여, 다른 공중합성 단위를 더 포함하고 있을 수도 있다.

[0046] 다른 공중합성 단위를 구성하는 단량체로서는, 예를 들어 아크릴산 메틸; (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 부틸, (메타)아크릴산 2-에틸헥실 등의 (메타)아크릴산 C_{2-12} 알킬 에스테르; (메타)아크릴산 2-하이드록시에틸 등의 (메타)아크릴산 하이드록시 C_{2-4} 알킬 에스테르; (메타)아크릴산 사이클로헥실 등의 (메타)아크릴산 사이클로알킬 에스테르: (메타)아크릴산 페닐 (메타)아크릴산 아릴 에스테르; (메타)아크릴산 벤질 등의 (메타)아크릴산 아르알킬 에스테르류; (메타)아크릴로니트릴 등 시안화 비닐류; 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐 등의 비닐 에스테르류; 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 디엔류; 스티렌, 비닐톨루엔, α-메틸스티렌, 클로로스티렌, 브로모스티렌 등의 방향족 비닐류; 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀류; 말레산 디메틸 등의 말레산 디C_{1-6} 알킬 에스테르; 페닐말레이미드, 사이클로헥실말레이미드 등의 말레이미드류 등을 들 수 있다. 이들 단량체는 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중, (메타)아크릴산 C_{2-6} 알킬 에스테르, 스티렌 등의 방향족 비닐계 단량체가 바람직하다.

[0047] 폴리메타크릴산 메틸계 수지에 있어서, 메타크릴산 메틸 단위의 비율은, 예를 들어 전체 단량체(산으로 변성되어 있지 않은 폴리메타크릴산 메틸계 수지의 단량체) 중 50몰% 이상일 수도 있으며, 바람직하게는 70몰% 이상, 더욱더 바람직하게는 80몰% 이상, 보다 바람직하게는 90몰% 이상, 가장 바람직하게는 100몰%이다. 메타크릴산 메틸 단위의 비율이 너무 적으면, 투명성, 내광성 및 강성이 저하될 우려가 있다.

[0048] 산 변성 (메타)아크릴계 수지(특히, 산 변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지)는 카복실산으로 변성된 (메타)아크릴계 수지이면 무방하며, 카복실기 및/또는 산무수물기를 갖는 (메타)아크릴계 수지가 바람직하고, 카복실기를 갖는 (메타)아크릴계 수지가 특히 바람직하다. 산에 의한 변성 방법으로서는, (메타)아크릴계 수지의 골격에 카

복실기 및/또는 산무수물기가 도입되면 무방하며, 특별히 한정되지 않으나 기계적 특성 등의 점에서, 카복실기 및/또는 산무수물기를 갖는 단량체를 공중합에 의해 도입하는 방법이 바람직하다. 공중합의 형태로서는, 블록 공중합이나 그라프트 공중합 등일 수도 있으나, 제1층과의 밀착성이나 적층체의 기계적 강도를 향상시킬 수 있는 점에서, 랜덤 공중합이 바람직하다.

[0049] 카복실기 및/또는 산무수물기를 갖는 단량체(산 변성용 단량체)로서는, 예를 들어 (메타)아크릴산, 크로톤산 등의 불포화 모노카복실산; (무수) 말레산, 푸마르산, (무수) 시트라콘산, (무수) 이타콘산 등의 불포화 디카복실산 또는 그 산무수물 등을 들 수 있다. 이들 단량체는 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 이들 단량체 중, (메타)아크릴산 등의 불포화 모노카복실산이 바람직하며, 메타크릴산이 특히 바람직하다.

[0050] 산 변성 폴리(메타)아크릴계 수지의 카복실기의 농도(단위: mmol/kg)는 특별히 제한되지 않으며, 100 이상일 수도 있고, 예를 들어 100~1000, 바람직하게는 200~900, 더욱더 바람직하게는 300~800, 보다 바람직하게는 400~800, 가장 바람직하게는 500~700이다.

[0051] 아울러, 본 명세서 및 청구의 범위에서, 산 변성 폴리(메타)아크릴계 수지의 카복실기의 농도는 관용의 방법, 예를 들어 ^{1}H-NMR에 의한 방법이나, 적정법 등으로 측정할 수 있다. 바람직한 방법에서는, 카복실기 농도는 산 변성 (메타)아크릴계 수지(시료)를 벤질 알코올에 용해하여 1질량% 용액을 조제하고, 1/100 규정 KOH 에탄올 용액으로 중화 적정함으로써 측정할 수 있다.

[0052] 산 변성 폴리(메타)아크릴계 수지 중에서도, 산 변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지로서는, 메틸 에스테르기 이외의 극성기 또는 반응성기로서, 카복실기만을 갖는 산 변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지가 특히 바람직하며, 카복실산 무수물기를 포함하지 않는 산 변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지일 수도 있고, 이미드환을 포함하지 않는 산 변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지일 수도 있다. 카복실기를 포함하는 동시에, 산무수물기를 포함하지 않는 산 변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지는 투명성이 높고, 변색이 적다는 광학 특성의 점에서 바람직하며, 카복실기를 포함하는 동시에, 이미드환을 포함하지 않는 산 변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지는 변색이 적고, 타재료와의 접착성의 점에서 바람직하다.

[0053] 산 변성 폴리(메타)아크릴계 수지(특히, 산 변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지)의 수평균 분자량은, 예를 들어 60,000~900,000, 바람직하게는 70,000~800,000, 더욱더 바람직하게는 90,000~750,000이다. 분자량이 너무 작으면, 기계적 특성이 저하될 우려가 있으며, 반대로 너무 크면, 적층체의 생산성이 저하될 우려가 있다.

[0054] 아울러, 본 명세서 및 청구의 범위에서, 산 변성 폴리(메타)아크릴계 수지의 수평균 분자량은 폴리메타크릴산 메틸을 표준 물질로 하여, 겔 침투 크로마토그래피 등에 의해 측정할 수 있다.

[0055] 산 변성 폴리(메타)아크릴계 수지(특히, 산 변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지)의 융점은, 예를 들어 150~350℃, 바람직하게는 180~300℃, 더욱더 바람직하게는 180~280℃, 보다 바람직하게는 200~270℃, 가장 바람직하게는 220~250℃이다. 융점이 너무 낮으면, 내열성이 저하될 우려가 있으며, 반대로 너무 높으면, 적층체의 생산성이 저하될 우려가 있다.

[0056] 아울러, 본 명세서 및 청구의 범위에서, 산 변성 폴리(메타)아크릴계 수지의 융점은 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정할 수 있으며, DSC에서 복수의 피크가 발생하는 경우, 복수의 피크 중 가장 고온측의 피크에 대응하는 온도를 의미한다.

[0057] 산 변성 폴리(메타)아크릴계 수지(특히, 산 변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지)의 비카트(Vicat) 연화점은, 예를 들어 50~250℃, 바람직하게는 80~200℃, 더욱더 바람직하게는 90~150℃, 보다 바람직하게는 100~130℃, 가장 바람직하게는 110~120℃이다. 연화점이 너무 낮으면, 강성이 저하될 우려가 있으며, 반대로 너무 높으면, 적층체의 생산성이 저하될 우려가 있다.

[0058] 아울러, 본 명세서 및 청구의 범위에서, 산 변성 폴리(메타)아크릴계 수지의 비카트 연화점은 ISO306(B50법)에 준거하여 측정할 수 있다.

[0059] 산 변성 폴리(메타)아크릴계 수지(특히, 산 변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지)의 유리 전이 온도(Tg)는, 예를 들어 50~170℃, 바람직하게는 80~160℃, 더욱더 바람직하게는 100~150℃, 보다 바람직하게는 110~140℃, 가장 바람직하게는 120~130℃이다. 유리 전이 온도가 너무 낮으면, 강성이 저하될 우려가 있으며, 반대로 너무 높으면, 적층체의 생산성이 저하될 우려가 있다.

[0060] 아울러, 본 명세서 및 청구의 범위에서, 산 변성 폴리(메타)아크릴계 수지의 유리 전이 온도는 ISO11357에 준거

하여 측정할 수 있다.

[0061] 산 변성 (메타)아크릴계 수지는 제2 수지 중 10질량% 이상일 수도 있으며, 바람직하게는 30질량% 이상, 더욱더 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상, 가장 바람직하게는 90질량% 이상이고, 100질량%일 수도 있다. 산 변성 (메타)아크릴계 수지의 비율이 너무 적으면, 적층체의 밀착성이 저하될 우려가 있다.

[0062] 제2 수지는 산 변성 (메타)아크릴계 수지에 더하여, 다른 수지를 더 포함하고 있을 수도 있다. 다른 수지로서는 범용의 열가소성 수지로부터 선택할 수 있는데, 상용성 등의 점에서, (메타)아크릴계 수지(비변성 (메타)아크릴계 수지)가 바람직하며, 폴리메타크릴산 메틸계 수지(비변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지)가 특히 바람직하다. 다른 수지의 비율은 제2 수지 중 90질량% 이하일 수도 있으며, 바람직하게는 70질량% 이하, 더욱더 바람직하게는 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 30질량% 이하, 가장 바람직하게는 10질량% 이하이다.

[0063] 비변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지 등의 비변성 (메타)아크릴계 수지는 제2 수지 중의 카복실기의 농도를 조정하기 위해 배합할 수도 있으며, 다른 수지를 배합하는 경우, 산 변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지와 비변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지의 조합이 특히 바람직하다.

[0064] 비변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지로서는, 상기 산 변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지를 구성하는 폴리메타크릴산 메틸계 수지로서 예시된 수지를 이용할 수 있다. 또한, 다른 공중합성 단위 및 메타크릴산 메틸 단위의 비율에 대해서도, 바람직한 태양도 포함하여, 상기 산 변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지를 구성하는 폴리메타크릴산 메틸계 수지와 동일하다.

[0065] 비변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지의 수평균 분자량은, 예를 들어 60,000~900,000, 바람직하게는 70,000~800,000, 더욱더 바람직하게는 90,000~750,000이다. 분자량이 너무 작으면, 기계적 특성이 저하될 우려가 있으며, 반대로 너무 크면, 적층체의 생산성이 저하될 우려가 있다.

[0066] 비변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지의 융점은, 예를 들어 150~350℃, 바람직하게는 180~300℃, 더욱더 바람직하게는 180~280℃, 보다 바람직하게는 200~270℃, 가장 바람직하게는 220~260℃이다. 융점이 너무 낮으면, 내열성이 저하될 우려가 있으며, 반대로 너무 높으면, 적층체의 생산성이 저하될 우려가 있다.

[0067] 비변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지의 비카트 연화점은, 예를 들어 50~250℃, 바람직하게는 80~200℃, 더욱더 바람직하게는 90~150℃, 보다 바람직하게는 100~120℃, 가장 바람직하게는 105~110℃이다. 연화점이 너무 낮으면, 강성이 저하될 우려가 있으며, 반대로 너무 높으면, 적층체의 생산성이 저하될 우려가 있다.

[0068] 비변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, 예를 들어 50~170℃, 바람직하게는 80~160℃, 더욱더 바람직하게는 90~150℃, 보다 바람직하게는 95~130℃, 가장 바람직하게는 100~120℃이다. 유리 전이 온도가 너무 낮으면, 강성이 저하될 우려가 있으며, 반대로 너무 높으면, 적층체의 생산성이 저하될 우려가 있다.

[0069] 아울러, 본 명세서 및 청구의 범위에서, 비변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지의 수평균 분자량, 융점, 유리 전이 온도 및 비카트 연화점은 상기 산 변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지와 동일한 방법으로 측정할 수 있다.

[0070] 제2 수지의 카복실기의 농도(단위: mmol/kg)는 특별히 제한되지 않으며, 100 이상일 수도 있고, 예를 들어 100~1000, 바람직하게는 200~900, 더욱더 바람직하게는 300~800, 보다 바람직하게는 400~800, 가장 바람직하게는 500~700이다.

[0071] 아울러, 본 명세서 및 청구의 범위에서, 제2 수지의 카복실기의 농도는 관용의 방법, 예를 들어 적정법으로 측정할 수 있다. 상세하게는, 카복실기 농도는 제2 수지(제2 수지가 산 변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지와 비변성 폴리메타크릴산 메틸계 수지의 조합인 경우, 시료로서 혼합 수지)를 벤질 알코올에 용해하여 1질량% 용액을 조제하고, 1/100 규정 KOH 에탄올 용액으로 중화 적정함으로써 측정할 수 있다.

[0072] 제2 수지는 제2 수지 조성물 중 70질량% 이상일 수도 있으며, 바람직하게는 80질량% 이상, 더욱더 바람직하게는 90질량% 이상, 보다 바람직하게는 95질량% 이상, 가장 바람직하게는 99질량% 이상이고, 100질량%일 수도 있다. 제2 수지의 비율이 너무 적으면, 강성이 저하될 우려가 있다.

[0073] 제2 수지 조성물은 제2 수지에 더하여, 관용의 첨가제를 더 포함하고 있을 수도 있다. 관용의 첨가제로서는, 예를 들어 안정제(내열 안정제, 내후 안정제, 산화 방지제, 자외선 흡수제 등), 착색제, 충전제, 가소제, 활제, 난연제, 대전 방지제, 실란 커플링제 등을 들 수 있다. 이들 첨가제는 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 이들 첨가제의 합계 비율은 제2 수지 조성물 중 30질량% 이하(예를 들어 0.01~10질량%)일 수도 있다.

[0074] 제2층의 평균 두께는 강성을 향상시킬 수 있는 점에서, 250 μm 이상이 바람직하다. 특히, 제2층의 평균 두께는 용도에 따라 적절히 선택할 수 있으며, 예를 들어 0.25~50 mm, 바람직하게는 0.3~30 mm, 더욱더 바람직하게는 0.5~10 mm, 보다 바람직하게는 0.6~5 mm, 가장 바람직하게는 0.8~3 mm이다.

[0075] (적층체의 특성)

[0076] 본 개시의 적층체에 있어서, 제1층의 평균 두께는 제2층의 평균 두께에 대해 0.15배 이상(예를 들어 0.2~30배)일 수도 있으며, 예를 들어 0.3~25배, 바람직하게는 0.5~20배, 더욱더 바람직하게는 1~10배, 보다 바람직하게는 1.5~5배, 가장 바람직하게는 2~4배이다. 제2층에 대한 제1층의 두께가 너무 얇으면, 내충격성이 저하될 우려가 있으며, 반대로 너무 두꺼우면, 강성이 저하될 우려가 있다.

[0077] 본 개시의 적층체는 제1층측과 제2층측에서 내충격성에 이방성을 가지고 있다. 상세하게는, 본 개시의 적층체는 제1층측보다 제2층측이 높은 내충격성을 가지고 있기 때문에, 제2층측으로부터 충격을 받기 쉬운 용도에 적합하다. 때문에, 예를 들어 본 개시의 적층체를 옥내와 옥외를 구획하는 격벽으로서 사용하는 경우(특히, 자동차의 선루프로서 사용하는 경우)에는, 제2층을 옥외측에 배치하여 사용하는 것이 바람직하다. 아울러, 제1층을 구성하는 지환식 폴리아미드계 수지에 비해, 제2층을 구성하는 PMMA로 대표되는 폴리(메타)아크릴계 수지는 무르고 갈라지기 쉬우며, 내충격성이 낮은 것이 기술 상식이기 때문에, 본 개시의 적층체에서 제2층측이 제1층측보다 높은 내충격성을 갖는 특성은 당업계에서 이질적인 특성이다.

[0078] 본 개시의 적층체에 있어서, 제2층측에 낙추한 듀폰 충격 강도가 300 N/인치 이상일 수도 있으며, 예를 들어 500 N/인치 이상, 바람직하게는 700 N/인치 이상, 더욱더 바람직하게는 800 N/인치 이상, 보다 바람직하게는 1000 N/인치 이상, 가장 바람직하게는 1200 N/인치 이상(예를 들어 1200~2000 N/인치)이다.

[0079] 아울러, 본 명세서 및 청구의 범위에서, 적층체의 듀폰 충격 강도는 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[0080] 또한, 본 개시의 적층체에 있어서, 제1층과 제2층의 밀착 강도를 나타내기 위한 박리 시험은 제2층이 굽힘에 대해 무르고 갈라지기 쉽기 때문에, 측정이 곤란하다. 때문에, 본 개시의 적층체에서는, 제1층과 제2층의 밀착성은 제2층측에 낙추한 듀폰 충격 강도에 의해 평가된다.

[0081] 본 개시의 적층체는 강성도 크기 때문에, 휨도 작아, 자동차의 선루프 등에도 아주 알맞게 이용할 수 있다. 본 개시의 적층체(4 mm 두께)의 굽힘 탄성률은 2000 MPa 이상일 수도 있으며, 바람직하게는 2400 MPa 이상, 더욱더 바람직하게는 2700 MPa 이상(예를 들어 2700~3600 MPa 정도)이다.

[0082] 아울러, 본 명세서 및 청구의 범위에서, 굽힘 탄성률은 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[0083] 본 개시의 적층체는 제2층 위에, 경화성 (메타)아크릴계 수지를 포함하는 경화성 조성물의 경화물로 형성된 하드 코트층을 적층할 수도 있다. 제2층은 산 변성 (메타)아크릴계 수지를 포함하기 때문에, 상기 하드 코트층에 대해 높은 친화성(젖음성)을 가지고 있으며, 하드 코트층을 제2층 위에 견고하게 밀착할 수 있다.

[0084] 하드 코트층의 경화성 (메타)아크릴계 수지로서는, 예를 들어 분자 내에 2 이상(예를 들어, 2~8 정도)의 (메타)아크릴로일기를 갖는 (메타)아크릴레이트가 범용되며, 강도의 점에서, 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트(예를 들어, 펜타에리트리톨 트리 내지 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타 내지 헥사(메타)아크릴레이트 등)가 바람직하다.

[0085] 하드 코트층의 평균 두께는, 예를 들어 0.5~30 μm, 바람직하게는 0.8~20 μm, 더욱더 바람직하게는 1~10 μm이다.

[0086] 본 개시의 적층체는 하드 코트층 대신 다른 기능층을 적층하고 있을 수도 있으며, 하드 코트층과 제2층의 사이에 다른 기능층을 적층할 수도 있고, 제1층 위에 다른 기능층을 적층할 수도 있다. 다른 기능층으로서는 반사 방지층이나 방현층 등의 광학층, 인쇄층 등을 들 수 있다.

[0087] [적층체의 제조 방법]

[0088] 본 개시의 적층체는 제1층을 형성하기 위한 제1 전구체(제1 수지 조성물) 및 제2층을 형성하기 위한 제2 전구체(제2 수지 조성물)의 적어도 하나를 용융 상태로 접촉시켜 고화함으로써 제조할 수도 있으며, 구체적으로는, 제1 전구체 및 제2 전구체의 적어도 하나를 가열 용융하여, 적어도 하나가 용융 상태로 접촉시켜 접합시킴으로써 제조할 수도 있다.

[0089] 구체적인 접합 방법으로서는, 예를 들어 열 성형(열프레스 성형, 인젝션 프레스 성형 등), 사출 성형(인서트 사출 성형, 이색(二色) 사출 성형, 코어 백 사출 성형, 샌드위치 사출 성형 등), 압출 성형(공압출 성형, T 다이 라미네이트 성형 등), 블로우 성형 등의 관용의 성형법에 의해 성형 과정에서 제1 전구체와 제2 전구체를 접합시키는 방법일 수도 있다.

[0090] 예를 들어, 인서트 사출 성형, 인젝션 프레스 성형 등의 성형법에서는, 제1 전구체를 가열 용융하고, 이 용융 상태의 제1 전구체를 제2 전구체와 접촉시키면서 성형하여 양자를 접합시킬 수도 있으며, 제2 전구체를 가열 용융하고, 이 용융 상태의 제2 전구체를 제1 전구체와 접촉시키면서 성형하여 양자를 접합시킬 수도 있다. 또한, 이색 사출 성형, 공압출 성형 등의 성형법에서는, 제1 전구체 및 제2 전구체를 각각 가열 용융하고, 용융 상태의 제1 전구체와 용융 상태의 제2 전구체를 접촉시키면서 성형하여 양자를 접합시킬 수도 있다. 적어도 어느 하나의 전구체를 용융시키고, 제1 전구체와 제2 전구체를 접촉시켜 접합시킨 후, 통상 냉각함으로써, 제1층과 제2층이 견고하게 접합한 적층체를 얻을 수 있다.

[0091] 보다 구체적으로는, 상기 열프레스 성형에서는, 제1 전구체 및 제2 전구체 중, 적어도 하나를 프레스 성형의 금형 내에서 용융시키고, 쌍방을 접촉시켜 가압해 접합시켜 성형체를 제조할 수 있다.

[0092] 인서트 사출 성형법에서는, 제1 전구체 및 제2 전구체 중 어느 하나를 사출 성형, 압출 성형, 시트 성형, 필름 성형 등의 성형법에 의해 성형하고, 부형(賦形)된 시트상 전구체를 금형 내에 수납한 후, 이 전구체와 금형 사이의 공극에 다른 하나를 사출 성형함으로써 적층체를 제조할 수 있다. 인서트 사출 성형에서는, 금형 내에 수납하는 시트상 전구체를 예열해 두는 것이 바람직하다.

[0093] 이색 사출 성형법에서는, 2대 이상의 사출 성형기를 이용하여, 제1 전구체 및 제2 전구체의 어느 하나의 성분을 금형에 사출 성형하고, 금형의 회전 또는 이동에 의해 금형의 캐비티를 교환하고, 얻어진 시트상 전구체와 금형의 사이에 형성된 공극에 다른 하나의 전구체를 사출 성형함으로써 적층체를 제조할 수 있다.

[0094] 코어 백 사출 성형법에서는, 제1 전구체 및 제2 전구체 중 어느 하나의 성분을 금형에 사출 성형하고, 금형의 캐비티 용적을 확대시키고, 얻어진 시트상 전구체와 금형의 사이에 형성된 공극에 다른 하나의 전구체를 사출 성형함으로써 적층체를 제조할 수 있다.

[0095] 이들 성형 방법 중 생산성 등의 점에서, 인젝션 프레스 성형법 등의 열프레스 성형법, 사출 성형법(인서트 사출 성형법, 이색 사출 성형법, 코어 백 사출 성형법, 샌드위치 사출 성형법 등)이 바람직하다.

[0096] 아울러, 전구체는 지환식 폴리아미드계 수지 및/또는 산 변성 (메타)아크릴계 수지의 융점(특히, 보다 높은 융점을 갖는 수지의 융점) 이상의 온도로 가열함으로써 용융시킬 수 있는데, 실질적으로 결정화되지 않는 수지의 경우에는, 수지의 유리 전이점(Tg) 이상의 온도로 가열함으로써 용융시킬 수 있다.

[0097] 열융착에 있어서, 가열 온도(예를 들어, 실린더 온도)는 전구체를 형성하는 수지의 종류에 따라 선택할 수 있으며, 예를 들어 200~350℃, 바람직하게는 250~320℃, 더욱더 바람직하게는 260~300℃이다.

[0098] 또한, 본 명세서에 개시된 각각의 태양은 본 명세서에 개시된 다른 어떠한 특징과 함께 조합할 수 있다.

[0099] **실시예**

[0100] 이하에, 실시예를 기초로 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 이하의 실시예 및 비교예에서는 이하의 재료를 이용했다.

[0101] [지환식 폴리아미드계 수지]

[0102] 지환식 폴리아미드 A: 도데칸 이산과 비스(4-아미노사이클로헥실)메탄의 축합체, 아미노기 농도 80 mmol/kg, 카복실기 농도 50 mmol/kg, 수평균 분자량 15384(적정법에 의해 구한 상기 말단기 양으로부터, 계산식: 1÷((50+80)/2)×1000000으로서 구했다. 이하, 동일)

[0103] 지환식 폴리아미드 B: 도데칸 이산과 비스(4-아미노사이클로헥실)메탄의 축합체, 아미노기 농도 50 mmol/kg, 카복실기 농도 90 mmol/kg, 수평균 분자량 14286

[0104] 지환식 폴리아미드 C: 도데칸 이산과 비스(4-아미노사이클로헥실)메탄의 축합체, 아미노기 농도 30 mmol/kg, 카복실기 농도 100 mmol/kg, 수평균 분자량 15385

[0105] 지환식 폴리아미드 D: 도데칸 이산과 비스(4-아미노사이클로헥실)메탄의 축합체, 아미노기 농도 10 mmol/kg, 카복실기 농도 110 mmol/kg, 수평균 분자량 16667.

[0106] [폴리메타크릴산 메틸계 수지]

[0107] 산 변성 폴리메타크릴산 메틸(산 변성 PMMA): 다이셀 에보닉 가부시키가이샤(Daicel-Evonik Ltd.) 제품 「PLEXIGLAS(등록 상표) FT15 clear」, 카복실기 농도 600 mmol/kg

[0108] 폴리메타크릴산 메틸(비변성 PMMA): 다이셀 에보닉 가부시키가이샤 제품 「PLEXIGLAS(등록 상표) 8N clear」, 카복실기 농도 5 mmol/kg.

[0109] 실시예 1

[0110] 지환식 폴리아미드 A의 평판(20 mm 두께×100 mm×100 mm)을 사출 성형 금형 내에 세팅하고, 산 변성 PMMA를 280℃에서 용융하고, 금형 내에 사출하여 25 mm 두께의 적층체를 얻었다.

[0111] 실시예 2

[0112] 지환식 폴리아미드 A의 평판(20 mm 두께×100 mm×100 mm)을 사출 성형 금형 내에 세팅하고, 폴리메타크릴산 메틸계 수지로서, 산 변성 PMMA 및 비변성 PMMA를 산 변성 PMMA:비변성 PMMA=1:2(질량비)의 블렌딩비로 드라이 블렌딩한 수지를 280℃에서 용융하고, 금형 내에 사출하여 30 mm 두께의 적층체를 얻었다.

[0113] 실시예 3

[0114] 지환식 폴리아미드 B의 평판(30 mm 두께×100 mm×100 mm)을 사출 성형 금형 내에 세팅하고, 산 변성 PMMA를 280℃에서 용융하고, 금형 내에 사출하여 31.5 mm 두께의 적층체를 얻었다.

[0115] 실시예 4

[0116] 2대의 압출기 a, b를 이용하여, 압출기 a에는 지환식 폴리아미드 C를 투입해 280℃로 가열을 하고, 압출기 b에는 산 변성 PMMA를 투입해 280℃의 가열을 하고, T-다이스 내에서 합류시킴으로써 지환식 폴리아미드 C와 산 변성 PMMA의 두께비 1:1(총 두께 8 mm)의 적층체를 얻었다.

[0117] 실시예 5

[0118] 산 변성 PMMA의 평판(20 mm 두께×100 mm×100 mm)을 사출 성형 금형 내에 세팅하고, 지환식 폴리아미드 B를 280℃에서 용융하고, 금형 내에 사출하여 24 mm 두께의 적층체를 얻었다.

[0119] 비교예 1

[0120] 지환식 폴리아미드 D의 평판(20 mm 두께×100 mm×100 mm)을 사출 성형 금형 내에 세팅하는 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 25 mm 두께의 적층체를 얻었다.

[0121] 비교예 2

[0122] 비변성 PMMA의 평판(20 mm 두께×100 mm×100 mm)을 사출 성형 금형 내에 세팅하는 이외는, 실시예 5와 동일하게 하여 24 mm 두께의 적층체를 얻었다.

[0123] 실시예 1~5 및 비교예 1~2에서 얻어진 적층체에 대해, 듀폰 충격 강도를 이하의 방법으로 측정하고, 평가했다.

[0124] (듀폰 충격 강도)

[0125] 얻어진 적층체에 대해, ASTM D 2794의 듀폰 충격 강도 측정법에 준거하여, 이하의 조건으로 일정 무게의 중추(重錘)의 높이를 바꾸어 낙하시키고, 파괴 유무에 따라, 얻어진 필름의 50% 파괴 에너지를 구하고 이하의 기준으로 평가했다. 아울러, 중추는 산 변성 PMMA 등으로 형성된 제2층측의 표면에 중추를 낙하시켰다.

[0126] (조건)

[0127] 추 선단 지름 15.9 mm, 받침대 16.3 mm, 추 중량 0.5 kg.

[0128] (평가 기준)

[0129] ○: 500 N/인치 이상

[0130] ×: 500 N/인치 미만.

[0131] 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0132]

	실시예					비교예	
	1	2	3	4	5	1	2
제1층(지환식 폴리아미드) 아미노기 농도(mmol/kg)	80	80	50	30	50	10	10
제2층(PMMA계) 카복실기 농도(mmol/kg)	600	200	600	600	600	600	5
두께비(제1층/제2층)	4/1	2/1	20/1	1/1	1/5	4/1	1/5
듀폰 충격 강도(파괴 높이)	○	○	○	○	○	×	×

[0133] 표 1의 결과로부터 명백한 바와 같이, 실시예의 적층체는 내충격성이 높고, 제1층과 제2층이 견고하게 접착하여 일체화한 적층체가 얻어진 것에 반해, 비교예의 적층체는 내충격성이 낮았다.

[0134] 실시예 6

[0135] 지환식 폴리아미드 B 및 산 변성 PMMA를 이용하여 실시예 3과 동일한 방법으로, 표 2에 나타내는 바와 같이 두께를 변경하여 총 두께 4 mm, 3 mm, 2 mm의 적층체(지환식 폴리아미드 B로 형성된 제1층과, 산 변성 PMMA로 형성된 제2층의 적층체)를 제조하고, 이하의 3점 굽힘 시험을 평가하는 동시에, 실시예 3과 동일하게 듀폰 충격 강도를 평가했다. 또한, 지환식 폴리아미드 B의 단층, 산 변성 PMMA의 단층도 비교로서 기재했다. 또한, 표 2에서, 각 적층체에서의 「상」 및 「하」는 평가 시험에서의 제1층 및 제2층 중 어느 것이 상측 또는 하측의 층으로 하여 평가하고 있는지를 나타내고 있다. 즉, 듀폰 충격 강도에서는, 상측의 층에 중추를 낙하시켰기 때문에, 실시예 1~5 및 비교예 1~2와는 달리, 제2층뿐만 아니라 제1층의 표면에도 중추를 낙하시켰다.

[0136] (3점 굽힘 시험)

[0137] JIS K7171에 준거하여, 폭 25 mm의 샘플을 이용하여, 스팬간 거리 64 mm, 압축 속도 2 mm/min의 조건으로 탄성률, 최대점, 최대점 변위 변형, 최대 변위 변형을 측정했다.

[0138] 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

[0139]

총 두께	층 구성	3점 굽힘 시험				듀폰 충격 강도
		탄성률 (MPa)	최대점 (MPa)	최대점변위 변형(%)	최대 변위 변형(%)	
4 mm	제2층 단독	3770	122	4	4	×
	제2층(상) 1 mm/제1층(하) 3 mm	2860	127	7	13<	○
	제2층(상) 2 mm/제1층(하) 2 mm	2910	128	7	12<	○
	제2층(상) 3 mm/제1층(하) 1 mm	3100	135	7	12<	○
	제1층(상) 1 mm/제2층(하) 3 mm	3020	126	6	6	×
	제1층(상) 2 mm/제2층(하) 2 mm	2920	128	6	6	×
	제1층(상) 3 mm/제2층(하) 1 mm	2880	118	5	5	×
	제1층 단독	1855	94	8	10<	○
3 mm	제2층 단독	3770	124	5	5	×
	제2층(상) 1 mm/제1층(하) 2 mm	2360	98	7	16<	○
	제1층(상) 2 mm/제2층(하) 1 mm	2380	97	7	9	×
	제1층 단독	1630	74	7	10<	○
2 mm	제2층 단독	3850	112	5	9<	○
	제2층(상) 1 mm/제1층(하) 1 mm	2380	82	5	13<	○
	제1층(상) 1 mm/제2층(하) 1 mm	2350	80	5	10	×
	제1층 단독	1650	60	5	8<	○

[0140] 표 2의 결과로부터 명백한 바와 같이, 모든 총 두께에서, 제1층을 상측에 위치시킨 경우에 비해 제2층을 상측에 위치시킨(듀폰 충격 강도에서는 제2층측의 표면에 중추를 낙하시킨) 경우가 파괴까지의 변위량이 크게 향상되었다.

산업상 이용가능성

[0142] 본 개시의 적층체는 투명성이 요구되는 각종 분야의 성형체, 예를 들어 일용품, 용기, 전기·전자 기기 부품, 광학 시트, 렌즈, 비히클(수송 기기 또는 수송 수단)의 구조 부재, 건축 자재 등에 이용할 수 있으며, 그 중에서도, 내광성이 우수하기 때문에, 비히클이나 건축물 등에서 옥내와 옥외를 구획하는 격벽으로서 이용하는 것이 바람직하며, 차량(자동차 등), 열차, 비행기 또는 항공기, 선박 등의 비히클의 창이나 분할판(특히, 자동차의 선루프)으로서 이용하는 것이 특히 바람직하다.