(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0058052
(43) 공개일자 2024년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 129/04 (2006.01) *C03C 17/32* (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01) *C08J 7/04* (2020.01)
C08K 5/00 (2006.01) *C08K 5/053* (2006.01)
C09D 7/63 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 129/04 (2013.01)
C03C 17/32 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7044822
(22) 출원일자(국제) 2022년08월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년12월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/032481
(87) 국제공개번호 WO 2023/032939
국제공개일자 2023년03월09일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-140321 2021년08월30일 일본(JP)
JP-P-2022-067143 2022년04월14일 일본(JP)

(71) 출원인
세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타구 니시템마 2죠메 4-4
(72) 발명자
후카타니 주이치
일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 햐쿠야마 2-1 세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **보호 피막 형성용 수지 조성물, 보호 피막 및 적층체**

(57) 요 약

본 발명은, 제조 라인, 운반 라인에 있어서, 기재에서 유래하는 이물이 부착되기 어려운 보호 피막을 형성 가능한 보호 피막 형성용 수지 조성물, 보호 피막 및 적층체를 제공한다. 본 발명은, 기재의 보호 피막 형성에 사용되는 보호 피막 형성용 수지 조성물로서, 폴리비닐알코올 수지, 그리고 가소제 및 물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는, 보호 피막 형성용 수지 조성물이다.

(52) CPC특허분류
C03C 17/3405 (2013.01)
C08J 7/042 (2022.01)
C08K 5/0016 (2013.01)
C08K 5/053 (2013.01)
C09D 7/63 (2018.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

기재의 보호 피막 형성에 이용되는 보호 피막 형성용 수지 조성물로서,

폴리비닐알코올 수지, 그리고 가소제 및 물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는, 보호 피막 형성용 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

회전식 점도계로 측정한 경우의 점도가 1 �mPa·s 이상 3 Pa·s 이하인, 보호 피막 형성용 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

유리 기판과의 온도 23 ℃, 습도 60 %RH 에 있어서의 접촉각이 10° 이상 75° 이하인, 보호 피막 형성용 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

가소제는, 글리세린, 디글리세린, 디에틸렌글리콜, 트리메틸올프로판, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌글리콜로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, 보호 피막 형성용 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 보호 피막 형성용 수지 조성물로 이루어지는, 보호 피막.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

보호 피막의 기재와 반대측 주면의 표면 조도 (Sa) 가 0.1 ㎛ 이상, 30 ㎛ 이하인, 보호 피막.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

보호 피막의 기재와 반대측 주면의 표면 조도 (Sz) 가 10 ㎛ 이상, 300 ㎛ 이하인, 보호 피막.

청구항 8

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

보호 피막의 기재와 반대측 주면의 표면 조도 (Sdr) 가 0.1 이상, 30 이하인, 보호 피막.

청구항 9

제 5 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

보호 피막의 기재측 주면의 표면 조도 (Sa) 가 0.05 ㎛ 이상, 15 ㎛ 이하인, 보호 피막.

청구항 10

제 5 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

보호 피막의 기재측 주면의 표면 조도 (Sz) 가 8 ㎛ 이상, 240 ㎛ 이하인, 보호 피막.

청구항 11

제 5 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

보호 피막의 기재측 주면의 표면 조도 (Sdr) 가 0.01 이상, 15 이하인, 보호 피막.

청구항 12

제 5 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 보호 피막과 기재를 갖는, 적층체.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

보호 피막은, 추가로, 기재측에 가소제층을 갖는, 적층체.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 가소제층은 폴리비닐알코올 수지를 포함하지 않거나, 또는 상기 가소제층의 폴리비닐알코올 수지 함유량은, 보호 피막의 폴리비닐알코올 수지 함유량보다 적은, 적층체.

청구항 15

제 12 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

보호 피막과 기재의 박리 강도가, 180° 박리 강도 시험에서 2.5 N/25 ㎜ 이하인, 적층체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 보호 피막 형성용 수지 조성물, 보호 피막 및 적층체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래부터, 판유리 등의 기재는, 광학 표시 장치의 표면층이나 기판, 창유리 등에 폭넓게 이용되고 있으며, 특히 광학 표시 장치 등의 기판 용도에 있어서는, 그 기재 표면의 오염이나 분진 등을 제거할 필요가 있어, 예를 들면, 미리 강한 알칼리 수용액 등으로 세정하거나, 고온에서 처리하여 표면의 오염분을 태워 날려 세정하거나 함으로써 청정한 상태를 실현하고 있다.

[0003] 이에 대하여, 예를 들면 특허문헌 1 에는, 유리 제품의 보호막으로서, 평균 중합도 600 이하, 비누화도 40 몰% 이상의 폴리비닐알코올을 사용하는 것이 기재되어 있다.

[0004] 또한, 특허문헌 2 에는, 유리의 표면을 폴리비닐알코올계 필름으로 피복하여 보호하는 방법이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평10-226537호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2006-327881호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 고정채 액정용 유리 등의 기재에 대해서는, 박막화가 진행됨으로써, 표면 부착 이물의 관리 기준이 대폭 엄격해지고 있다. 특히, 기재의 제조 라인 및 운반 라인에 있어서, 기재의 컷 컬릿 등의 이물의 기재 표면으로의 부착이나, 기재 표면의 찰상이 문제가 되고 있다.

[0007] 본 발명은, 제조 라인, 운반 라인에 있어서, 기재에서 유래하는 이물이 부착되기 어려운 보호 피막을 형성 가능하고, 동시에, 보호 피막의 높은 박리성을 발휘할 수 있는 보호 피막 형성용 수지 조성물, 보호 피막 및 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 개시 (1) 은, 기재의 보호 피막 형성에 사용되는 보호 피막 형성용 수지 조성물로서, 폴리비닐알코올 수지, 그리고 가소제 및 물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는, 보호 피막 형성용 수지 조성물이다.

[0009] 본 개시 (2) 는, 회전식 점도계로 측정한 경우의 점도가 1 mPa·s 이상 3 Pa·s 이하인, 본 개시 (1) 에 기재된 보호 피막 형성용 수지 조성물이다.

[0010] 본 개시 (3) 은, 유리 기판과의 온도 23 ℃, 습도 60 %RH 에 있어서의 접촉각이 10° 이상 75° 이하인, 본 개시 (1) 또는 (2) 에 기재된 보호 피막 형성용 수지 조성물이다.

[0011] 본 개시 (4) 는, 가소제는, 글리세린, 디글리세린, 디에틸렌글리콜, 트리메틸올프로판, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌글리콜로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, 본 개시 (1) ~ (3) 중 어느 하나에 기재된 보호 피막 형성용 수지 조성물이다.

[0012] 본 개시 (5) 는, 본 개시 (1) ~ (4) 중 어느 하나에 기재된 보호 피막 형성용 수지 조성물로 이루어지는, 보호 피막이다.

[0013] 본 개시 (6) 은, 보호 피막의 기재와 반대측 주면의 표면 조도 (Sa) 가 0.1 ㎛ 이상, 30 ㎛ 이하인, 본 개시 (5) 에 기재된 보호 피막이다.

[0014] 본 개시 (7) 은, 보호 피막의 기재와 반대측 주면의 표면 조도 (Sz) 가 10 ㎛ 이상, 300 ㎛ 이하인, 본 개시 (5) 또는 (6) 에 기재된 보호 피막이다.

[0015] 본 개시 (8) 은, 보호 피막의 기재와 반대측 주면의 표면 조도 (Sdr) 가 0.1 이상, 30 이하인, 본 개시 (5) ~ (7) 중 어느 하나에 기재된 보호 피막이다.

[0016] 본 개시 (9) 는, 보호 피막의 기재측 주면의 표면 조도 (Sa) 가 0.05 ㎛ 이상, 15 ㎛ 이하인, 본 개시 (5) ~ (8) 중 어느 하나에 기재된 보호 피막이다.

[0017] 본 개시 (10) 은, 보호 피막의 기재측 주면의 표면 조도 (Sz) 가 8 ㎛ 이상, 240 ㎛ 이하인, 본 개시 (5) ~ (9) 중 어느 하나에 기재된 보호 피막이다.

[0018] 본 개시 (11) 은, 보호 피막의 기재측 주면의 표면 조도 (Sdr) 가 0.01 이상, 15 이하인, 본 개시 (5) ~ (10) 중 어느 하나에 기재된 보호 피막이다.

[0019] 본 개시 (12) 는, 본 개시 (5) ~ (11) 중 어느 하나에 기재된 보호 피막과 기재를 갖는, 적층체이다.

[0020] 본 개시 (13) 은, 보호 피막은, 추가로 기재측에 가소제층을 갖는, 본 개시 (12) 에 기재된 적층체이다.

[0021] 본 개시 (14) 는, 상기 가소제층은 폴리비닐알코올 수지를 포함하지 않거나, 또는 상기 가소제층의 폴리비닐알코올 수지 함유량은, 보호 피막의 폴리비닐알코올 수지 함유량보다 적은, 본 개시 (13) 에 기재된 적층체이다.

[0022] 본 개시 (15) 는, 보호 피막과 기재의 박리 강도가, 180° 박리 강도 시험에서 2.5 N/25 ㎜ 이하인, 본 개시 (12) ~ (14) 중 어느 하나에 기재된 적층체이다.

[0023] 이하에 본 발명을 상세히 서술한다.

[0024] 본 발명자는, 예의 검토한 결과, 폴리비닐알코올 수지, 그리고 가소제 및 물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 수지 조성물을 보호 피막의 형성에 이용함으로써, 제조 라인, 운반 라인에 있어서, 기재에서 유래하는 이물이 부착되기 어려운 보호 피막을 형성하는 것이 가능해지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0025] 본 발명은, 기재의 보호 피막 형성에 이용되는 것이다.

[0026] 상기 기재로는, 유리, 플라스틱 기재 (유기 고분자 기재), 금속 기재, 유리·플라스틱·금속의 복합체 (프린트 배선 기판 등) 등을 들 수 있다.

[0027] 상기 유리로는, 특별히 한정되지 않지만, 소다 석회 유리, 무알칼리 유리, 붕규산 유리, 용융 석영 등을 들 수 있다. 본 발명은, 고정채 액정용 박형 유리에 특히 바람직하게 사용할 수 있고 예를 들어 두께가, 바람직하게는 0.01 ~ 1.2 ㎜, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 1.0 ㎜, 더욱 바람직하게는 0.08 ~ 0.8 ㎜, 특히 바람직하게는 0.1 ~ 0.6 ㎜, 예를 들어 0.15 ~ 0.55 ㎜ 의 기재 (특히 유리) 에 사용할 수 있다.

[0028] 또한, UTG (Ultra-Thin Glass) 라고 불리는, 100 ㎛ 이하의 유리도 기재로서 사용할 수 있다. UTG 의 제조 공정에서는, 원판 유리를 연마하여 얇게 하는 슬리밍이라는 공정이 있는데, 그 슬리밍 전의 보호재로도, 슬리밍 후의 보호재로도 사용할 수 있다.

[0029] 본 발명에서는, 유리 기판 등의 기재에 부하를 가하지 않고 보호 피막을 부여할 수 있고, 또한 제거시에도 박리하지 않고 수용 제거할 수도 있으므로, 기재가 매우 얇은 유리 기판인 경우에 있어서도 보호 피막으로서 바람직하게 사용된다.

[0030] 또한, TFT (박막 트랜지스터) 액정 패널의 유리의 보호 피막으로도 바람직하게 이용할 수 있다. 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물을 사용하면, 용이하게 TFT 액정의 유리 표면 상에 보호 피막을 형성할 수 있을 뿐만 아니라, 제거시에 박리하지 않고 수용시킬 수 있으므로, 정전기가 발생하지 않아, TFT 액정의 정전기 장해를 일으키지 않는다.

[0031] 상기 플라스틱 기재로는, 특별히 한정되지 않지만, 폴리카보네이트판 및 폴리(메트)아크릴 수지판 등을 들 수 있다. 상기 폴리(메트)아크릴 수지판으로는, 폴리메틸(메트)아크릴레이트판 등을 들 수 있다.

[0032] 상기 금속 기재로는, 특별히 한정되지 않지만, 구리, 철, 주석, 알루미늄, 은, 스테인리스, 진유, 니켈, 티탄, 및 그들의 합금 등의 금속으로 이루어지는 기재를 들 수 있다. 구체적으로는, 강판, 구리판, 알루미늄판, 알루미늄 도금 강판 등을 들 수 있다.

[0033] 또한, 차의 도장 강판 등을 사용해도 된다.

[0034] 또한, 프린트 배선판 (PWB : printed wiring board) 을 기재로서 사용함으로써, PWB 의 보호재, 특히 노광 보호재에도 사용할 수 있다.

[0035] 어느 기재를 사용하는 경우에 있어서도, 최종 제품에 삽입되는 것이 아니라, 기재 제조 공정의 공정 사이에서의 보호재나, 제거를 전제로 한 가보호재로서, 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

[0036] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물은, 폴리비닐알코올 수지를 함유한다.

[0037] 상기 폴리비닐알코올 수지를 이용함으로써, 보호 피막을 수용성으로 하는 것이 가능해진다. 또한, 토중 생분해성을 부여할 수 있다.

[0038] 상기 폴리비닐알코올 수지의 비누화도는, 바람직한 하한이 50 몰%, 바람직한 상한이 99.5 몰% 이다. 상기 범위 내로 함으로써, 수용액 등의 수지 조성물을 제작할 수 있다.

[0039] 상기 비누화도의 보다 바람직한 하한은 60 몰%, 더욱 바람직한 하한은 70 몰%, 특히 바람직한 하한은 80 몰%, 보다 바람직한 상한은 99 몰% 이다. 더욱 바람직한 상한은 95 몰% 이고, 특히 바람직한 상한은 90 몰% 이다.

[0040] 또한, 상기 비누화도는, JIS K6726 에 준거하여 측정된다. 비누화도는, 비누화에 의한 비닐알코올 단위로 변환되는 단위 중 실제로 비닐알코올 단위로 비누화되고 있는 단위의 비율의 평균값을 나타낸다.

[0041] 수용액 (수지 조성물) 화의 용이성이나 수용액 (수지 조성물) 의 저장 안정성의 관점에서는, 상기 폴리비닐알코올 수지의 비누화도는 98 몰% 초과의 고비누화품이 아니라, 98 몰% 이하의 중비누화품이 바람직하고, 특히 90 몰% 이하의 부분 비누화품이 바람직하다.

[0042] 상기 비누화도가 지나치게 높지 않음으로써, 수용성이 향상되고, 적절한 농도의 수용액을 제작할 수 있는 점에서, 보호 피막의 형성이 용이해진다.

[0043] 상기 폴리비닐알코올 수지의 중합도는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 100, 바람직한 상한은 2500 이

다. 보다 바람직한 하한은 200, 바람직한 상한은 1800 이다. 더욱 바람직한 하한은 250, 더욱 바람직한 상한은 1300 이고, 특히 바람직한 하한은 300, 특히 바람직한 상한은 1000 이다. 상기 범위 내이면, 피막 강도와 제막성의 양방을 높은 레벨로 양립할 수 있다. 또한, 상기 중합도는, JIS K6726 에 준거하여 측정된다.

[0044] 상기 중합도가 지나치게 높지 않음으로써, 수용성이 향상되고, 적절한 농도와 점도를 갖는 보호 피막 형성용 수지 조성물을 제작할 수 있는 점에서, 스프레이나 코터에 의한 보호 피막 형성이 용이해진다. 상기 중합도가 지나치게 낮지 않음으로써, 농도나 점도를 적절히 제어하면서, 제작되는 보호 피막의 기계 강도를 향상시키거나, 접착성을 적당한 것으로 하여, 박리 제거를 용이하게 하거나 할 수 있다.

[0045] 상기 폴리비닐알코올 수지는, 비누화도, 중합도 등이 상이한 2 종 이상의 수지를 혼합한 것이어도 되고, 변성물과 미변성물을 혼합해도 된다.

[0046] 상기 폴리비닐알코올 수지는, 종래 공지된 방법에 따라, 비닐에스테르를 중합하여 폴리머를 얻은 후, 폴리머를 비누화, 즉 가수 분해함으로써 얻어진다. 비누화에는, 일반적으로 알칼리 또는 산이 이용된다. 비누화에는, 알칼리를 이용하는 것이 바람직하다. 상기 폴리비닐알코올로는, 1 종만이 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0047] 상기 비닐에스테르로는, 아세트산비닐, 포름산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 피발산비닐, 버사틱산비닐, 라우르산비닐, 스테아르산비닐 및 벤조산비닐 등을 들 수 있다. 비누화도를 바람직한 범위로 제어하기 쉽기 때문에, 상기 비닐에스테르를 중합하여 얻어지는 폴리머는, 폴리비닐에스테르인 것이 바람직하다.

[0048] 상기 비닐에스테르의 중합 방법은 특별히 한정되지 않는다. 이 중합 방법으로서, 용액 중합법, 괴상 중합법 및 현탁 중합법 등을 들 수 있다.

[0049] 상기 비닐에스테르를 중합할 때에 사용하는 중합 촉매로는, 예를 들어 2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트 (Tianjin McEIT 사 제조 「TrigonoxEHP」), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (AIBN), t-부틸퍼옥시네오데카노에이트, 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트, 디-n-프로필퍼옥시디카보네이트, 디-n-부틸퍼옥시디카보네이트, 디-세틸퍼옥시디카보네이트 및 디-s-부틸퍼옥시디카보네이트 등을 들 수 있다. 상기 중합 촉매는, 1 종만이 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0050] 상기 폴리비닐알코올 수지에는, 변성 폴리비닐알코올 수지가 포함된다.

[0051] 상기 변성 폴리비닐알코올 수지는, 상기 비닐에스테르와 다른 모노머의 공중합체여도 되고, 폴리비닐알코올 수지를 변성시킨 것이어도 된다.

[0052] 상기 변성 폴리비닐알코올 수지로는, 예를 들어, 아세토아세틸 변성 폴리비닐알코올, 카르복실 변성 폴리비닐알코올, 술폰산 변성 폴리비닐알코올, 올레핀 변성 폴리비닐알코올, 니트릴 변성 폴리비닐알코올, 아미드 변성 폴리비닐알코올, 피롤리돈 변성 폴리비닐알코올이나 규소 원자를 포함하는 변성 폴리비닐알코올, 혹은 폴리비닐알코올과 (아크릴아미드, 비닐피롤리돈, 아크릴로니트릴) 의 공중합물의 그래프트 중합체 등을 들 수 있다.

[0053] 상기 다른 모노머, 즉 공중합되는 코모노머로는, 예를 들어, 올레핀류, (메트)아크릴산 및 그 염, (메트)아크릴산에스테르류, (메트)아크릴아미드 유도체, N-비닐아미드류, 비닐에테르류, 니트릴류, 할로겐화 비닐류, 알릴 화합물, 말레산 및 그 염, 말레산에스테르, 이타콘산 및 그 염, 이타콘산에스테르, 비닐실릴 화합물, 폴리비닐피롤리돈, 그리고 아세트산이소프로페닐 등을 들 수 있다. 상기 다른 모노머는, 1 종만이 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0054] 상기 올레핀류로는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐 및 이소부텐 등을 들 수 있다. 상기 (메트)아크릴산에스테르류로는, (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산n-프로필, (메트)아크릴산i-프로필, (메트)아크릴산n-부틸, 및 (메트)아크릴산2-에틸헥실 등을 들 수 있다. 상기 (메트)아크릴아미드 유도체로는, 아크릴아미드, n-메틸아크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드 및 (메트)아크릴아미드프로판술폰산 및 그의 염 등을 들 수 있다. 상기 N-비닐아미드류로는, N-비닐피롤리돈 등을 들 수 있다. 상기 비닐에테르류로는, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, n-프로필비닐에테르, i-프로필비닐에테르 및 n-부틸비닐에테르 등을 들 수 있다. 상기 니트릴류로는, (메트)아크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 상기 할로겐화 비닐류로는, 염화비닐 및 염화비닐리덴 등을 들 수 있다. 상기 알릴 화합물로는, 아세트산알릴 및 염화알릴 등을 들 수 있다. 상기 비닐실릴 화합물로는, 비닐트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0055] 상기 변성 폴리비닐알코올 수지에 있어서의 변성량 (변성한 구성 단위의 비율) 의 바람직한 상한은 25 몰%, 보

다 바람직한 상한은 20 몰%, 더욱 바람직한 상한은 15 몰%, 보다 더 바람직한 상한은 10 몰%, 특히 바람직한 상한은 5 몰% 이고, 바람직한 하한은 1 몰%, 보다 바람직한 하한은 2 몰% 이다. 상기 범위 내로 함으로써, 피막 물성과 수용성을 높은 레벨로 양립할 수 있다.

[0056] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물에 있어서의 폴리비닐알코올 수지의 함유량은, 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 3 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 5 중량% 이상, 특히 바람직하게는 8 중량% 이상이며, 특히 더 바람직하게는 10 중량% 이상이며, 바람직하게는 50 중량% 이하, 보다 바람직하게는 40 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 25 중량% 이하, 특히 바람직하게는 22.5 중량% 이하이며, 특히 더 바람직하게는 20.0 중량% 이하이다. 상기 함유량을 상기 하한 이상으로 함으로써, 피복률이 높은 보호 피막을 형성하는 것을 용이하게 할 수 있고, 상기 상한 이하로 함으로써, 균일한 피막 형성을 실시하는 것을 용이하게 할 수 있다.

[0057] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물은, 가소제 및 물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유한다. 본 발명에서는, 특히 물을 함유하는 것, 가소제 및 물의 양방을 함유하는 것이 바람직하다.

[0058] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물은, 가소제를 함유함으로써, 보호 피막의 내구성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 가소제를 함유함으로써, 보호 피막의 물에 대한 용해성 및 기재로부터의 박리성을 향상시킬 수도 있다.

[0059] 상기 가소제로는, 폴리비닐알코올의 가소제로서 일반적으로 사용되고 있는 것이면 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 다가 알코올, 폴리에테르, 페놀 유도체, 아미드 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 다가 알코올에 에틸렌옥사이드를 부가한 화합물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 사용해도 된다.

[0060] 상기 다가 알코올로는, 글리세린, 디글리세린, 디에틸렌글리콜, 트리메틸올프로판, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜 등을 들 수 있다.

[0061] 상기 폴리에테르로는, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등을 들 수 있다.

[0062] 상기 페놀 유도체로는, 비스페놀 A, 비스페놀 S 등을 들 수 있다. 상기 아미드 화합물로는, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다.

[0063] 그 중에서도, 상기 가소제는, 글리세린, 디글리세린, 디에틸렌글리콜, 트리메틸올프로판, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 및 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌글리콜로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 보호 피막 형성 후의 블리드 아웃 억제의 관점에서, 글리세린 및 디글리세린으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 보호 피막 형성 가공시의 분해 억제 등의 고온 내성으로부터 디글리세린을 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0064] 또한, 폴리비닐알코올 수지와의 상용성의 관점에서, 상기 가소제는, 용해성 파라미터 (SP 값) 의 수소 결합 성분 δh 가 8.0 ($MPa^{1/2}$) 이상, 18 ($MPa^{1/2}$) 이하인 것이 바람직하고, 9.0 ($MPa^{1/2}$) 이상, 17 ($MPa^{1/2}$) 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0065] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물은, 상기 가소제의 함유량이 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 1.0 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 1.5 중량% 이상, 특히 바람직하게는 3.0 중량% 이상이며, 특히 더 바람직하게는 5.0 중량% 이상이며, 바람직하게는 50 중량% 이하, 보다 바람직하게는 40 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 35 중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 30 중량% 이하, 특히 바람직하게는 25 중량% 이하이며, 특히 더 바람직하게는 20 중량% 이하이다. 상기 가소제 함유량이 상기 범위 내이면, 기재 표면의 친수성을 제어하여, 균일한 피막 형성을 용이하게 할 수 있다.

[0066] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물은, 폴리비닐알코올 수지 100 중량부에 대하여, 상기 가소제를 바람직하게는 0.2 중량부 이상, 보다 바람직하게는 1.0 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 2.0 중량부 이상, 보다 더 바람직하게는 3.0 중량부 이상, 특히 바람직하게는 6.0 중량부 이상, 특히 더 바람직하게는 10.0 중량부 이상이며, 바람직하게는 50000 중량부 이하, 보다 바람직하게는 4000 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 1167 중량부 이하이며, 보다 더 바람직하게는 600 중량부 이하이며, 특히 바람직하게는 344 중량부 이하이며, 특히 더 바람직하게는 200 중량부 이하 함유하는 것이 바람직하다. 상기 가소제의 함유량이 상기 범위 내이면, 보호 피막에 인성을 부여할 수 있다.

[0067] 상기 물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 이온 교환수, 순수 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용

되어도 되고, 2 종류 이상이 병용되어도 된다.

[0068] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물은, 상기 물의 함유량이 10 ~ 99.9 중량% 인 것이 바람직하다. 상기 물 함유량이 상기 범위 내이면, 기재 표면에 도포할 때에, 실 끌림을 억제할 수 있어, 균일한 도포를 용이하게 할 수 있다.

[0069] 상기 물 함유량의 보다 바람직한 하한은 20 중량%, 보다 바람직한 상한은 99.0 중량% 이다. 더욱 바람직한 하한은 35.0 중량%, 더욱 바람직한 상한은 97.0 중량% 이며, 보다 더 바람직한 하한 45.0 중량%, 보다 더 바람직한 상한은 95.0 중량% 이며, 특히 바람직한 하한은 52.5 중량% 이며, 특히 바람직한 상한은 92.0 중량% 이며, 특히 더 바람직한 하한은 60.0 중량% 이며, 특히 더 바람직한 상한은 90.0 중량% 이다.

[0070] 또한, 상기 보호 피막 형성용 수용액은, 함유 성분의 함유량의 합계는 100 중량% 이다.

[0071] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물은, 폴리비닐알코올 수지 100 중량부에 대하여, 상기 물을 바람직하게는 20 중량부 이상, 보다 바람직하게는 50 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 116 중량부 이상, 보다 더 바람직하게는 180 중량부 이상, 특히 바람직하게는 233 중량부 이상, 특히 더 바람직하게는 300 중량부 이상이며, 바람직하게는 99900 중량부 이하, 보다 바람직하게는 9900 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 3233 중량부 이하이며, 보다 더 바람직하게는 1900 중량부 이하이며, 특히 바람직하게는 1150 중량부 이하이며, 특히 더 바람직하게는 900 중량부 이하 함유하는 것이 바람직하다. 상기 물의 함유량이 상기 범위 내이면, 기재 표면에 도포할 때에, 실 끌림을 억제할 수 있어, 균일한 도포를 용이하게 할 수 있다.

[0072] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물에는, 본 발명의 효과를 방해하지 않는 범위에서 공지된 각종 첨가제를 배합해도 된다. 상기 첨가제로는, 계면 활성제, 산화 방지제, 노화 방지제, 자외선 흡수제, 티탄 커플링제, 레벨링제, 틱소 부여제, 스키닝 방지제, 증점제, 희석제, 반응성 희석제, 가교제, 필러, 색소 (안료, 염료), 방부, 방미제 등을 들 수 있다.

[0073] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물은, 추가로 방미제를 함유하는 것이 바람직하다.

[0074] 또한, 상기 방미제로는, 알코올계 방미제, 알데히드계 방미제, 티아졸린계 방미제, 이미다졸계 방미제, 에스테르계 방미제, 염소계 방미제, 과산화물계 방미제, 카르복실산계 방미제, 카바메이트계 방미제, 술파미드계 방미제, 제 4 암모늄염계 방미제, 피리딘계 방미제, 페놀계 방미제, 요오드계 방미제, 트리아졸계 방미제 등을 들 수 있다.

[0075] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물은, JIS K7117-1 에 준거하여, 회전식 점도계로 측정한 경우의 점도 1 mPa·s 이상 10 Pa·s 이하인 것이 바람직하다.

[0076] 상기 점도는 10 mPa·s 이상 8 Pa·s 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 mPa 이상 6 Pa·s 이하인 것이 더욱 바람직하고, 50 mPa 이상 4 Pa·s 이하인 것이 보다 더 바람직하고, 100 mPa 이상 3 Pa·s 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0077] 후술하는 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물을 도포하는 방법에 있어서, 스프레이에 의한 도포를 이용하는 경우, 상기 점도는 1 mPa·s 이상, 3 Pa·s 이하가 바람직하다. 상기 점도의 보다 바람직한 하한은 10 mPa·s, 더욱 바람직한 하한은 20 mPa·s, 보다 더 바람직한 하한은 50 mPa·s이고, 보다 바람직한 상한은 1.8 Pa·s, 더욱 바람직한 상한은 1.2 Pa·s, 보다 더 바람직한 상한은 0.5 Pa·s 이다. 상기 범위 내이면, 스프레이에 의한 도포를 사용하는 경우, 원하는 두께의 보호 피막을 균일한 두께로 용이하게 형성할 수 있다.

[0078] 후술하는 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물을 도포하는 방법에 있어서, 롤 코터를 이용하는 경우, 상기 점도는 100 mP·s 이상 10 Pa·s 이하인 것이 바람직하다. 상기 점도의 보다 바람직한 하한은 200 mPa·s, 더욱 바람직한 하한은 400 mPa·s, 보다 더 바람직한 하한은 800 mPa·s 이고, 보다 바람직한 상한은 8 Pa·s, 더욱 바람직한 상한은 6 Pa·s, 보다 더 바람직한 상한은 4 Pa·s 이다. 상기 범위 내이면, 롤 코터에 의한 도포를 사용하는 경우, 원하는 두께의 보호 피막을 균일한 두께로 용이하게 형성할 수 있다.

[0079] 또한, 상기 점도는 23 ℃ 에서 측정한 것이다. 또한, 상기 회전식 점도계로는, 예를 들어 TVC-10 (토키 산업사 제조) 을 사용할 수 있다.

[0080] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물은, 유리 기판과의 온도 23 ℃, 습도 60 %RH 에 있어서의 접촉각이 10° 이상 75° 이하인 것이 바람직하다. 상기 범위 내이면, 예를 들어 기재로서 유리 기판을 사용하는 경우에, 기재 상에 균질한 피막을 형성하기 쉽다.

[0081] 상기 접촉각의 보다 바람직한 범위는, 보다 바람직한 하한은 20° , 더욱 바람직한 하한은 25° 이고, 보다 더 바람직한 하한은 30° 이고, 특히 바람직한 하한은 35° 이고, 보다 바람직한 상한은 70° , 더욱 바람직한 상한은 66° 이고, 보다 더 바람직한 상한은 63° 이고, 특히 바람직한 상한은 61° 이다.

[0082] 또한, 상기 접촉각은, 접촉각계 (예를 들어, 쿄와 계면 과학사 제조, DMo-502, 해석 소프트웨어 : FAMAS) 에 의해 측정할 수 있다. 접촉각 측정 기판으로는, 유리 기판 (템팩스) 0.5 ㎜ 를 사용할 수 있으며, 더욱 구체적으로는 유리 기판 (SCHOTT 사 제조, TEMPAX Float) 을 사용할 수 있다. 또한, 측정 방법으로는 θ/2 법 (A half-angle Method) 을 들 수 있다.

[0083] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물을 제조하는 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 폴리비닐알코올 수지, 가소제 및 물을 공지된 방법으로 혼합하는 방법을 들 수 있다.

[0084] 본 발명의 보호 피막은, 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물로 이루어진다. 즉, 본 발명의 보호 피막은, 폴리비닐알코올 수지 및 필요에 따라 가소제를 포함하고, 물을 포함해도 된다.

[0085] 이러한 보호 피막을 기재의 피막으로서 사용함으로써, 기재의 제조 라인, 운반 라인에 있어서, 기재 유래의 이물이 부착되는 것을 방지할 수 있다. 본 발명의 보호 피막은, 예를 들면, 상기 보호 피막 형성용 수지 조성물을 기재에 도포하고 가열 건조함으로써 물의 일부 또는 전부를 제거함으로써 얻을 수 있다.

[0086] 또한, 본 발명의 보호 피막은, 단층이어도 되고, 복수의 층을 갖는 것이어도 된다.

[0087] 제법에 따라서는, 예를 들면 연속적인 스프레이 제막에 의한 성형 방법이나, 연속 코트 등의 제법에 있어서는, 건조 공정 전에 연속적으로 스프레이 도포를 실시하는 경우도 있고, 층간 계면이 일체화되어 버리는 보호 피막도 제작된다.

[0088] 이와 같이, 복수의 층을 갖는 보호 피막으로는, 기재와 보호 피막의 계면인 기재측의 조성과, 보호 피막과 공기의 계면인 기재와 반대측의 조성이 상이한 경우 (예컨대, 연속적 경사 구조 등) 와 같이, 층간 계면이 명확하지 않은 경우도 포함된다.

[0089] 본 발명의 보호 피막이 복수의 층을 갖는 경우, 기재면에 접촉하는 제 1 보호 피막 형성용 수지 조성물의 점도와, 그 층 상에 추가로 피막을 형성하기 위한 제 2 보호 피막 형성용 수지 조성물의 점도비 (제 2 보호 피막 형성용 수지 조성물의 점도/제 1 보호 피막 형성용 수지 조성물의 점도) 는, 바람직하게는 0.1 이상 3000 이하, 보다 바람직하게는 0.2 이상 1500 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.4 이상 1000 이하, 보다 더 바람직하게는 0.6 이상 500 이하, 특히 바람직하게는 0.8 이상 250 이하, 특히 더 바람직하게는 1.0 이상 150 이하이다.

[0090] 본 발명에 있어서 형성되는 보호 피막은, 기재와 반대측 주면의 표면 조도 (Sa) (ISO 25178 기재의 산술 평균 높이) 가 0.1 ㎛ 이상인 것이 바람직하다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 30 ㎛ 가 실질적인 상한이다.

[0091] 상기 범위이면, 보호 피막끼리의 자착력이나, 다른 기재와의 접착성을 저감시킬 수 있다. 상기 표면 조도 (Sa) 는, 보다 바람직하게는 0.2 ㎛ 이상, 더욱 바람직하게는 0.4 ㎛ 이상, 보다 더 바람직하게는 0.8 ㎛ 이상, 특히 바람직하게는 1.5 ㎛ 이상, 특히 더 바람직하게는 2.0 ㎛ 이상이다.

[0092] 또한, 본 발명에 있어서 형성되는 보호 피막은, 기재와 반대측 주면의 표면 조도 (Sz) (ISO 25178 기재의 최대 높이) 가 10 ㎛ 이상인 것이 바람직하다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 300 ㎛ 가 실질적인 상한이다.

[0093] 상기 범위이면, 보호 피막끼리의 자착력이나, 다른 기재와의 접착성을 저감시킬 수 있다.

[0094] 상기 표면 조도 (Sz) 는, 보다 바람직하게는 20 ㎛ 이상, 더욱 바람직하게는 30 ㎛ 이상, 보다 더 바람직하게는 40 ㎛ 이상, 특히 바람직하게는 50 ㎛ 이상, 특히 더 바람직하게는 60 ㎛ 이상이다.

[0095] 또한, 본 발명에 있어서 형성되는 보호 피막은, 기재와 반대측 주면의 표면 조도 (Sdr) (ISO 25178 기재의 최대 높이) 가 0.1 이상인 것이 바람직하다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 30 이 실질적인 상한이다. 상기 범위이면, 기재에 가해지는 표면 찰상이나, 기재에 가해지는 압력에 의한 손상으로부터 기재를 보호하거나, 기재의 단열성을 높이거나 할 수 있다.

[0096] 상기 표면 조도 (Sdr) 는, 보다 바람직하게는 0.2 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 이상, 보다 더 바람직하게는 0.5 이상, 특히 바람직하게는 0.7 이상, 특히 더 바람직하게는 0.9 이상이다.

[0097] 또한, 상기 표면 조도 (Sa, Sz 및 Sdr) 는, 제작한 보호 피막의 기재와 반대측 주면을, 레이저 현미경 (예 : 형

태 해석 레이저 현미경, VK-X1050, 키엔스사 제조) 으로, 1 ㎜ × 1 ㎜ 의 범위를 계측하고, ISO 25178 에 준거하여 산출된다. 이것을 랜덤으로 10 군데 측정하고, 평균값을 각각의 값으로 하였다.

[0098] 본 발명에 있어서 형성되는 보호 피막은, 기재측 주면의 표면 조도 (Sa) (ISO 25178 기재의 산술 평균 높이) 가 0.01 ㎛ 이상인 것이 바람직하다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 15 ㎛ 가 실질적인 상한이다.

[0099] 상기 범위이면, 보호 피막의 기재에 대한 접착성을 저감시켜 박리성을 향상시킬 수 있다. 상기 표면 조도 (Sa) 는, 보다 바람직하게는 0.1 ㎛ 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 ㎛ 이상, 보다 더 바람직하게는 0.3 ㎛ 이상, 특히 바람직하게는 0.4 ㎛ 이상, 특히 더 바람직하게는 0.5 ㎛ 이상이다.

[0100] 또한, 본 발명에 있어서 형성되는 보호 피막은, 기재측 주면의 표면 조도 (Sz) (ISO 25178 기재의 최대 높이) 가 8 ㎛ 이상인 것이 바람직하다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 240 ㎛ 가 실질적인 상한이다.

[0101] 상기 범위이면, 보호 피막의 기재에 대한 접착성을 저감시켜 박리성을 향상시킬 수 있다. 상기 표면 조도 (Sz) 는, 보다 바람직하게는 16 ㎛ 이상, 더욱 바람직하게는 24 ㎛ 이상, 보다 더 바람직하게는 32 ㎛ 이상, 특히 바람직하게는 40 ㎛ 이상, 특히 더 바람직하게는 48 ㎛ 이상이다.

[0102] 또한, 본 발명에 있어서 형성되는 보호 피막은, 기재측 주면의 표면 조도 (Sdr) (ISO 25178 기재의 최대 높이) 가 0.05 이상인 것이 바람직하다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 15 가 실질적인 상한이다. 상기 범위이면, 기재에 가해지는 표면 찰상이나, 기재에 가해지는 압력에 의한 손상으로부터 기재를 보호하거나, 기재의 단열성을 높이거나 할 수 있다.

[0103] 상기 표면 조도 (Sdr) 는, 보다 바람직하게는 0.1 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 이상, 보다 더 바람직하게는 0.3 이상, 특히 바람직하게는 0.4 이상, 특히 더 바람직하게는 0.5 이상이다.

[0104] 또한, 상기 표면 조도 (Sa, Sz 및 Sdr) 는, 제작한 보호 피막의 기재측 주면을, 레이저 현미경 (예 : 형태 해석 레이저 현미경, VK-X1050, 키엔스사 제조) 으로, 1 ㎜ × 1 ㎜ 의 범위를 계측하고, ISO 25178 에 준거하여 산출된다. 이것을 랜덤으로 10 군데 측정하고, 평균값을 각각의 값으로 하였다.

[0105] 상기 보호 피막이 발포 피막인 경우에는, 평균 기포 직경 (발포 직경) 의 바람직한 하한이 0.05 ㎛, 바람직한 상한이 280 ㎛ 이다. 상기 평균 기포 직경이 이 범위 내에 있음으로써, 기재 표면의 찰상 등으로부터의 보호성을 높일 수 있다. 상기 평균 기포 직경의 보다 바람직한 하한은 0.5 ㎛, 보다 바람직한 상한은 225 ㎛ 이다.

[0106] 더욱 바람직한 하한은 1.0 ㎛, 더욱 바람직한 상한은 180 ㎛ 이고, 보다 더 바람직한 하한은 1.5 ㎛, 보다 더 바람직한 상한은 135 ㎛ 이고, 특히 바람직한 하한은 2.0 ㎛, 특히 바람직한 상한은 108 ㎛ 이고, 특히 더 바람직한 하한은 2.5 ㎛, 특히 바람직한 상한은 90 ㎛ 이다.

[0107] 또한, 상기 평균 기포 직경은, 기포의 단면 관찰 사진으로부터 기포 벽부와 공극부를 레이저 현미경 (예 : 형태 해석 레이저 현미경, VK-X1050, 키엔스사 제조) 으로 관찰하여, 공극부의 사이즈를 측정하는 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0108] 또한, 상기 보호 피막은, 밀도의 바람직한 하한이 0.1 g/cm^3, 바람직한 상한이 1.3 g/cm^3 이다. 보다 바람직한 하한은 0.15 g/cm^3, 더욱 바람직한 하한은 0.2 g/cm^3, 보다 더 바람직한 하한은 0.25 g/cm^3, 특히 바람직한 하한은 0.3 g/cm^3 이며, 보다 바람직한 상한은 1.15 g/cm^3, 더욱 바람직한 상한은 1.0 g/cm^3, 보다 더 바람직한 상한은 0.85 g/cm^3, 특히 바람직한 상한은 0.7 g/cm^3 이다. 상기 밀도가 이 범위 내에 있음으로써, 기재 표면의 찰상 등으로부터의 보호성을 높일 수 있고, 또한 박리 제거를 용이하게 실시할 수 있다. 또한, 상기 밀도는, 예를 들어 레이저 현미경 등에 의한 관찰로 체적을 구함과 함께, 중량을 칭량하고, 얻어진 중량을 체적으로 나눔으로써 산출할 수 있다.

[0109] 상기 보호 피막의 두께의 바람직한 하한은 1.0 ㎛, 바람직한 상한은 300 ㎛ 이다. 발포체의 두께가 상기 범위 내이면, 보호 피막을 박리할 수도 수용시킬 수도 있다. 상기 복층 피막의 두께는 보다 바람직한 하한이 2.0 ㎛, 보다 바람직한 상한이 250 ㎛ 이다.

[0110] 더욱 바람직한 하한은 4.0 ㎛, 더욱 바람직한 상한은 200 ㎛ 이고, 보다 더 바람직한 하한은 6.0 ㎛, 보다 더 바람직한 상한은 150 ㎛ 이고, 특히 바람직한 하한은 8.0 ㎛, 특히 바람직한 상한은 120 ㎛ 이고, 특히 더 바람직한 하한은 10.0 ㎛, 특히 더 바람직한 상한은 100 ㎛ 이다.

[0111] 또한, 상기 보호 피막의 두께는, 정압 두께 측정기 (예 : 테크록사 제조, PG-02J) 를 이용하여, JIS K6783 에 준거한 방법으로 측정할 수 있다.

[0112] 상기 보호 피막에 있어서의 폴리비닐알코올 수지의 함유량은, 바람직하게는 1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 4 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 8 중량% 이상이며, 바람직하게는 100 중량% 이하, 보다 바람직하게는 90 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 85 중량% 이하이다.

[0113] 또, 상기 보호 피막에 있어서의 가소제의 함유량은, 바람직하게는 0 중량% 이상, 보다 바람직하게는 1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 3 중량% 이상이며, 보다 더 바람직하게는 5 중량% 이상이며, 특히 바람직하게는 8 중량% 이상이며, 바람직하게는 50 중량% 이하, 보다 바람직하게는 45 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 중량% 이하이며, 보다 더 바람직하게는 35 중량% 이하이며, 특히 바람직하게는 30 중량% 이하이다.

[0114] 상기 보호 피막에 있어서의 폴리비닐알코올 수지의 함유량이 상기 하한 이상이면, 보호 피막의 형성시의 건조가 용이해지고, 적층체의 취급성을 향상시킬 수 있다. 상기 보호 피막에 있어서의 폴리비닐알코올 수지의 함유량이 상기 상한 이하이면, 균일한 제막을 용이하게 할 수 있다. 상기 보호 피막에 있어서의 폴리비닐알코올 수지 및 가소제의 함유량이 상기 범위 내이면, 접착성, 보호성 및 박리성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0115] 본 발명의 적층체는, 본 발명의 보호 피막과 기재를 갖는다.

[0116] 또한, 본 발명의 적층체에 있어서, 상기 보호 피막은, 추가로 기재측에 가소제층을 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 보호 피막과 기재의 사이에 상기 가소제층을 갖는 구성이 된다.

[0117] 본 발명에 있어서, 가소제층이란, 보호 피막 중의 수지 성분과 기재의 직접적인 결합을 막고 있으면, 특정한 두께를 갖지 않는 것이어도 되고, 단분자막이어도 된다.

[0118] 이러한 가소제층을 가짐으로써, 보호 피막을 용이하게 박리하는 것이 가능해진다. 가소제층은 단층이어도 되고, 복층이어도 된다. 본 명세서에 있어서, 보호 피막 단독, 또는 보호 피막 및 가소제층을 합하여 유리 피막이라고도 한다. 이러한 유리 피막을 총칭하여 보호 피막으로 해도 된다.

[0119] 본 발명의 바람직한 실시양태에 있어서, 보호성 및 박리성의 제어의 관점에서, 상기 가소제층은, 폴리비닐알코올 수지를 포함하지 않거나, 또는 상기 가소제층에 있어서의 폴리비닐알코올 수지 함유량은, 보호 피막의 폴리비닐알코올 수지 함유량보다 적은 것이 바람직하다.

[0120] 이 가소제층은 보호 피막과 계면에서 접합되어 있고, 보호 피막을 박리할 때에는, 일체화되어 박리된다.

[0121] 상기 가소제층이 폴리비닐알코올 수지를 포함하는 경우, 상기 가소제층에 있어서의 폴리비닐알코올 수지의 함유량은, 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.2 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 중량% 이상이며, 보다 더 바람직하게는 0.5 중량% 이상이며, 특히 바람직하게는 0.7 중량% 이상이며, 특히 더 바람직하게는 1.0 중량% 이상이며, 바람직하게는 87 중량% 이하, 보다 바람직하게는 83 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 80 중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 77 중량% 이하, 특히 바람직하게는 74 중량% 이하, 특히 더 바람직하게는 71.5 중량% 이하이다.

[0122] 또한, 상기 가소제층에 있어서의 가소제의 함유량은, 바람직하게는 13.0 중량% 이상, 보다 바람직하게는 16.5 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 20.0 중량% 이상이며, 보다 더 바람직하게는 23.0 중량% 이상이며, 특히 바람직하게는 25.0 중량% 이상, 특히 더 바람직하게는 28.5 중량% 이상이며, 바람직하게는 100.0 중량% 이하, 보다 바람직하게는 99.9 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 99.7 중량% 이하이며, 보다 더 바람직하게는 99.5 중량% 이하, 특히 바람직하게는 99.3 중량% 이하이며, 특히 더 바람직하게는 99.0 중량% 이하이다.

[0123] 상기 가소제층에 있어서의 폴리비닐알코올 수지 및 가소제의 함유량이 상기 범위 내이면, 보호성을 높게 유지하면서도 박리성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0124] 또한, 가소제층은 보호 피막과 분리할 수 없기 때문에, 가소제층에 있어서의 폴리비닐알코올 수지 및 가소제의 함유량은, 계산상의 값이 된다.

[0125] 본 발명에 있어서, 가소제층의 두께의 바람직한 하한은 0.001 ㎛, 보다 바람직한 하한은 0.005 ㎛, 더욱 바람직한 하한은 0.01 ㎛, 보다 더 바람직한 하한은 0.05 ㎛, 특히 바람직한 하한은 0.1 ㎛, 특히 더 바람직한 하한은 0.5 ㎛ 이며, 바람직한 상한은 50 ㎛, 보다 바람직한 상한은 40 ㎛, 더욱 바람직한 상한은 30 ㎛, 보다 더 바람직한 상한은 20 ㎛, 특히 바람직한 상한은 15 ㎛, 특히 더 바람직한 상한은 10 ㎛ 이다. 가소제층의 두께가

상기 범위 내이면, 보호 피막을 기재로부터 용이하게 박리할 수 있다.

[0126] 본 발명의 적층체는, 기재, 보호 피막 및 가소제층 외에, 다른 층을 가져도 된다. 다른 층은, 상기 보호 피막이나 가소제층과 동일한 조성을 갖는 층이어도 된다.

[0127] 본 발명의 적층체는, 보호 피막과 기재의 박리 강도가, 180° 박리 강도 시험에서 2.5 N/25 ㎜ 이하인 것이 바람직하다. 상기 박리 강도가 2.5 N/25 ㎜ 이하임으로써 기재로부터 보호 피막을 용이하게 박리할 수 있다. 상기 박리 강도의 바람직한 상한은 2.0 N/25 ㎜, 보다 바람직한 상한은 1.5 N/25 ㎜, 더욱 바람직한 상한은 1.2 N/25 ㎜, 보다 더 바람직한 상한은 1.0 N/25 ㎜, 특히 바람직한 상한은 0.8 N/25 ㎜ 이다. 바람직한 하한은 특별히 한정되지 않지만 예를 들어 0.01 N/25 ㎜ 이다.

[0128] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 보호 피막이 기재측에 가소제층을 갖는 경우에 대해서도, 180° 박리 강도 시험이 상기 서술한 범위 내인 것이 바람직하다. 상기 180° 박리 강도는, ISO29862 : 2007 또는 JIS Z 0237 : 2009 에 준한 방법으로 측정할 수 있다.

[0129] 본 발명의 적층체의 보호 피막과 기재의 박리 강도는, 상기 180° 박리 강도 시험 외에, 90° 박리 강도 시험으로도 측정할 수 있다. 상기 90° 박리 강도는, ISO29862 : 2007 또는 JISZ 0237 : 2009 에 준한 방법으로 측정할 수 있다.

[0130] 본 발명의 보호 피막 및 적층체의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 기재를 성형하는 공정, 및 성형 후의 기재에 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물을 도포하여 보호 피막을 형성하는 공정을 갖는 제조 방법이 바람직하다.

[0131] 상기 제조 방법을 이용함으로써, 제조 라인, 운반 라인에 있어서, 기재에서 유래하는 이물이 부착되기 어려운 보호 피막을 형성할 수 있다.

[0132] 상기 기재를 성형하는 공정으로는, 공지된 방법을 사용할 수 있다.

[0133] 상기 기재가 유리인 경우, 유리를 성형하는 방법으로는, 슬롯 다운 드로우법, 퓨전법, 플로트법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 퓨전법을 사용하는 것이 바람직하다.

[0134] 상기 퓨전법이란, 용융된 유리 원료를 가늘고 긴 홈통상의 용출구에 도입하고, 그 길이 방향을 따르는 양측으로 넘쳐 나오게 하여 아래로 흘려 떨어뜨리고, 흘러 떨어진 용융 유리를 홈통의 아래에서 다시 합류시켜 그대로 아래로 떨어뜨리면서 제랭하여 고화시킴으로써 유리로 하는 것이다.

[0135] 또한, 본 발명에서는, 시판되는 유리, 플라스틱 기재, 금속 기재 등의 기재를 사용한 경우에 대해서도, 상기 기재를 성형하는 공정을 실시한 것으로 한다.

[0136] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물을 도포하는 방법으로는, 롤 코트, 딥 코트, 스핀 코트, 파운틴 코트, 스프레이에 의한 도포 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 스프레이에 의한 도포가 바람직하다.

[0137] 또한, 기재의 상태로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 유리가 성형되어, 고화되기 전의 상태 이외에, 유리가 고화된 후의 상태도 포함한다.

[0138] 또한, 상기 기재는 필요에 따라 연마되어 있어도 되고, 표면 처리되어 있어도 된다.

[0139] 또한, 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물을 고온의 기재에 대하여, 스프레이 도포하는 경우, 얻어지는 보호 피막은 발포된 것이 된다.

[0140] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물을 저온 ~ 상온의 기재에 대하여, 롤 코터 등으로 도포하는 경우, 얻어지는 보호 피막은 발포가 없는 평활한 것이 된다.

[0141] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물을 도포할 때의 기재의 온도는, 0 ℃ 이상 400 ℃ 이하인 것이 바람직하다. 상기 범위 내이면, 고온의 기판에 도포하면 보호 피막을 제작할 수 있고, 저온이면 도포 후에 가열 건조로 보호 피막을 제작할 수 있다. 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물은, 상기 온도를 갖는 기재에 도포하여 가열 건조하여 보호 피막을 형성하기 위해 이용되는 것이 바람직하다.

[0142] 원하는 표면 조도를 갖는 보호 피막을 제작하기 위해서, 상기 온도의 보다 바람직한 하한은 15 ℃, 더욱 바람직한 하한은 40 ℃, 보다 더 바람직한 하한은 75 ℃, 특히 바람직한 하한은 100 ℃ 이며, 특히 더 바람직한 하한은 150 ℃ 이며, 보다 바람직한 상한은 380 ℃, 더욱 바람직한 상한은 360 ℃, 보다 더 바람직한 상한은 340

℃, 특히 바람직한 상한은 320 ℃, 특히 더 바람직한 상한은 300 ℃ 이다.

[0143] 기재 온도가 400 ℃ 이하이면, 파포를 방지하여 컷 컬릿의 표면 부착을 억제할 수 있다. 기재 온도가 0 ℃ 이상이면, 후가열없이도 보호 피막을 용이하게 형성할 수 있다.

[0144] 상기 기재의 온도를 조정하는 방법으로는, 예를 들어 퓨전법을 사용하여 유리를 성형하는 경우에는, 용융 유리를 제랭하는 공정에 있어서 도포하는 방법을 들 수 있다. 또, 고화 후의 유리를 사용하는 경우에는 유리를 가열하는 방법을 들 수 있다. 상기 온도는 도포시에서의 기재 표면의 온도를 의미한다.

[0145] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물을 도포하는 공정은, 복수 회로 나누어 실시해도 된다.

[0146] 또한, 상기 도포 공정을 복수 회 실시하는 경우, 종류가 상이한 보호 피막 형성용 수지 조성물을 이용함으로써, 복수 층의 보호 피막을 형성하는 것이 가능해진다. 예를 들면, 유리와 접하는 층 (내층) 의 형성에 본 발명 이외의 보호 피막 형성용 수지 조성물을 이용하고, 타방의 층 (외층) 에 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물을 이용하는 것으로 해도 된다. 특히, 본 발명 이외의 보호 피막 형성용 수지 조성물로서 가소제를 함유하지 않는 것을 이용한 경우, 가소제의 블로킹 방지성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 도포 공정은, 기재의 편면에만 실시해도 되고, 양면에 실시해도 된다.

[0147] 유리와 접하는 층 (내층) 에 관해서는, 본 발명 이외의 보호 피막 형성용 수지 조성물을 이용하고, 타방의 층 (외층) 에 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물을 이용하면, 특히 박리가 용이하여, 보호 피막을 유리 표면으로부터 제거하는 세정 공정에 있어서 용이하게 보호 피막을 제거할 수 있다.

[0148] 상기 도포 공정을 복수 회 실시한 후, 건조하는 공정을 실시한 경우, 명확한 계면을 갖는 다층의 보호 피막이 되는 경우도 있지만, 상기 도포 공정을 복수 회를 실시한 후, 건조하는 공정을 실시하지 않는 경우, 각각의 도포 조성을 반영한 적층체가 되지만, 계면이 명확하게 되지 않아, 분리할 수 없는 경사 구조가 되는 경우도 있다. 이와 같은 경사 구조 피막의 형성 및 그 피막도 본 발명의 범위이다.

[0149] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물을 도포하는 공정을 실시한 후, 건조하는 공정 (2 차 건조) 을 실시해도 된다. 이로써, 기재 온도에 관계없이 보호 피막을 형성할 수 있다. 상기 2 차 건조에 있어서의 건조 온도는 50 ℃ 이상, 450 ℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0150] 본 발명의 보호 피막 형성용 수지 조성물은, 유리, 플라스틱 기재 (유기 고분자 기재), 금속 기재 등의 보호 피막으로서 사용할 수 있다. 또한, 프린트 배선판 (PWB) 을 기재로서 사용하는 경우에도, PWB 의 보호재, 특히 노광 보호재에 사용할 수 있다. 이 경우, Na 가 Cu 배선에 대하여 좋지 않은 영향을 미치기 때문에, 폴리비닐알코올 수지로부터 최대한 Na 를 제거하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0151] 어느 기재를 사용하는 용도의 경우에 있어서도, 최종 제품에 삽입되는 것이 아니라, 기재 제조 공정의 공정 사이에서의 보호재로서, 제거를 전제로 한 가보호재로서, 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

[0152] 또한, 기재로서, PWB 를 이용하는 경우는, 박리하지 않고 수용시킴으로써 정전기에 의한 이물 흡착을 방지할 수 있고, 또한 필름 첩합으로는 완전히 제거할 수 없는 UV 큐어에서의 산소 저해를 없앨 수 있다. 본 발명은, 박리하지 않고 수용시킴으로써 보호 피막을 제거할 수 있기 때문에, 매우 균열되기 쉬운 초박형 유리의 보호재에도 바람직하게 사용할 수 있다.

발명의 효과

[0153] 본 발명에 의하면, 제조 라인, 운반 라인에 있어서, 기재에서 유래하는 이물이 부착되기 어려워, 용이하게 제거가 가능한 보호 피막을 형성할 수 있는 보호 피막 형성용 수지 조성물, 보호 피막 및 적층체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0154] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[0155] (실시예 1)

[0156] (보호 피막 형성용 수용액 [보호 피막 형성용 수지 조성물] 의 제작)

[0157] 미변성의 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조 SELVOL 203 중합도 300, 비누화도 88 몰%) 100 중량부, 가소제로서 디글리세린 30 중량부를 물 370 중량부에 용해, 혼합하여 수지 함유량 20 중량%, 가소제 함유량 6 중량% 의 보호 피막 형성용 수용액을 제작하였다.

[0158] (보호 피막 [유리 피막] 의 제작)

[0159] 유리 기판 (코닝사 제조, EagleXG 150 mm × 150 mm × 0.5 mm) 을 핫 플레이트 상에서 유리 기판의 중앙부가 300 ℃ 가 되도록 가열하였다.

[0160] 가열한 유리 기판을 스프레이대로 이동시키고, 유리 중앙부가 250 ℃ 가 된 시점에서, 얻어진 보호 피막 형성용 수용액을 유리 기판 상에 1 회 스프레이 도포하고, 배치식 열풍 순환 건조로 (150 ℃ 설정) 에서 60 초 건조시켜, 유리 기판의 표면에 유리 피막이 형성된 적층체를 얻었다.

[0161] 또한, 보호 피막 형성용 수용액을 도포할 때의 스프레이 건으로는 AGB50 (아사히 수낙사 제조 구경 1.0 mmϕ, 캡 HN400A), 도료 공급 기기로는 압송 펌프 PT-10DW (아네스트 이와타사 제조) 및 도장 로봇으로는 EPX-1250 DX100 (야스가와 전기사 제조) 을 이용하였다. 또한, 이후의 실시예, 비교예에 있어서, 특별히 기재가 없는 경우에는, 상기와 동일한 스프레이 건, 도장 공급 기기, 도장 로봇을 사용하여 스프레이 도포를 실시하였다.

[0162] 또한, 보호 피막 형성용 수용액을 스프레이 도포할 때의 스프레이 건으로부터의 토출량은 20 g/30 초로 하고, 스프레이 조건으로는, 압송 펌프의 압력은 2.0 MPa, 액압을 0.2 MPa, 스프레이 건의 에어압을 0.2 MPa 로 하고, 도장 로봇에 의한 도장 스피드는 50 mm/초로 하였다.

[0163] (실시예 2)

[0164] 미변성의 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조 SELVOL 203 중합도 300, 비누화도 88 몰%) 100 중량부 대신에 미변성의 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조 SELVOL 205 중합도 500, 비누화도 88 몰%) 100 중량부를 사용하고, 가소제로서 디글리세린 30 중량부를 물 537 중량부에 용해, 혼합하여 수지 함유량 15 중량%, 가소제 함유량 4.5 중량% 의 보호 피막 형성용 수용액을 제작하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0165] (실시예 3)

[0166] 미변성의 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조 SELVOL 203 중합도 300, 비누화도 88 몰%) 100 중량부 대신에 미변성의 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조 SELVOL 103 중합도 300, 비누화도 98.4 몰%) 100 중량부를 사용하고, 가소제로서 디글리세린 10 중량부를 물 890 중량부에 용해, 혼합하여 수지 함유량 10 중량%, 가소제 함유량 1 중량% 의 보호 피막 형성용 수용액을 제작하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0167] (실시예 4)

[0168] (보호 피막 [유리 피막] 의 제작)

[0169] 유리 기판 (코닝사 제조, EagleXG 150 mm × 150 mm × 0.5 mm) 을 핫 플레이트 상에서 유리 기판의 중앙부가 300 ℃ 가 되도록 가열하였다.

[0170] 가열한 유리 기판을 스프레이대로 이동시키고, 유리 중앙부가 250 ℃ 가 된 시점에서, 실시예 1 에서 얻어진 보호 피막 형성용 수용액을 유리 기판 상에 1 회 스프레이 도포하고, 추가로, 그 위로부터 실시예 3 에서 얻어진 보호 피막 형성용 수용액을 1 회 스프레이 도포하고 나서, 배치식 열풍 순환 건조로 (150 ℃ 설정) 에서 60 초 건조시켜, 유리 기판의 표면에 2 층 [내층, 외층] 의 유리 피막이 형성된 적층체를 얻었다.

[0171] 또한, 보호 피막 형성용 수용액을 도포할 때의 스프레이 건으로는 AGB50 (아사히 수낙사 제조 구경 1.0 mmϕ, 캡 HN400A), 도료 공급 기기로는 압송 펌프 PT-10DW (아네스트 이와타사 제조) 및 도장 로봇으로는 EPX-1250 DX100 (야스가와 전기사 제조) 을 이용하였다.

[0172] 보호 피막 형성용 수용액 [내층용] 을 스프레이 도포할 때의 스프레이 건으로부터의 토출량은 10 g/30 초로 하고, 보호 피막 형성용 수용액 [외층용] 의 수용액의 토출량은 10 g/30 초로 설정하였다. 스프레이 조건으로는, 압송 펌프의 압력은 2.0 MPa, 액압을 0.2 MPa, 스프레이 건의 에어압을 0.2 MPa 로 하고, 도장 로봇에 의한 도장 스피드는 50 mm/초로 하였다.

[0173] (실시예 5)

[0174] (보호 피막 형성용 수용액의 제작)

[0175] 미변성의 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조 SELVOL 203 중합도 300, 비누화도 88 몰%) 100 중량부를

사용하고, 가소제를 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 보호 피막 형성용 수용액을 제작하였다.

[0176] (보호 피막 [유리 피막] 의 제작)

[0177] 유리 기판 (코닝사 제조, EagleXG 150 ㎜ × 150 ㎜ × 0.5 ㎜) 을 핫 플레이트 상에서 유리 기판의 중앙부가 300 ℃ 가 되도록 가열하였다.

[0178] 가열한 유리 기판을 스프레이대로 이동시키고, 유리 중앙부가 250 ℃ 가 된 시점에서, 실시예 1 에서 얻어진 보호 피막 형성용 수용액을 유리 기판 상에 1 회 스프레이 도포하고, 추가로, 그 위로부터 실시예 5 에서 얻어진 보호 피막 형성용 수용액을 1 회 스프레이 도포하고 나서, 배치식 열풍 순환 건조로 (150 ℃ 설정) 에서 60 초 건조시켜, 유리 기판의 표면에 2 층 [내층, 외층] 의 유리 피막이 형성된 적층체를 얻었다.

[0179] 또한, 보호 피막 형성용 수용액을 도포할 때의 스프레이 건으로는 AGB50 (아사히 수낙사 제조 구경 1.0 ㎜ϕ, 캡 HN400A), 도료 공급 기기로는 압송 펌프 PT-10DW (아네스트 이와타사 제조) 및 도장 로봇으로는 EPX-1250 DX100 (야스가와 전기사 제조) 을 이용하였다.

[0180] (실시예 6)

[0181] 미변성의 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조 SELVOL 203 중합도 300, 비누화도 88 몰%) 100 중량부 대신에 미변성의 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조 SELVOL 513 중합도 1300, 비누화도 88 몰%) 100 중량부를 사용하고, 가소제의 첨가량, 수지 함유량, 가소제 함유량을 표 1 에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0182] (실시예 7)

[0183] 가소제를 사용하지 않은 것 이외에는 실시예 6 과 동일하게 하여, 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0184] (실시예 8)

[0185] 미변성의 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조 SELVOL 203 중합도 300, 비누화도 88 몰%) 100 중량부 대신에 미변성의 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조 SELVOL 518 중합도 1800, 비누화도 88 몰%) 100 중량부를 사용하고, 가소제의 첨가량, 수지 함유량, 가소제 함유량을 표 1 에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0186] (실시예 9)

[0187] 가소제를 사용하지 않은 것 이외에는 실시예 8 과 동일하게 하여, 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0188] (실시예 10)

[0189] 미변성의 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조 SELVOL 203 중합도 300, 비누화도 88 몰%) 100 중량부 대신에 미변성의 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조 SELVOL 418 중합도 1800, 비누화도 92.0 몰%) 100 중량부를 사용하고, 가소제의 첨가량, 수지 함유량, 가소제 함유량을 표 1 에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0190] (실시예 11)

[0191] 가소제를 사용하지 않은 것 이외에는 실시예 10 과 동일하게 하여, 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0192] (실시예 12)

[0193] (보호 피막 형성용 수용액 [내층용, 외층용] 의 제작)

[0194] 미변성 폴리비닐알코올을 첨가하지 않고, 가소제로서 디글리세린 100 중량부를 물 1900 중량부에 용해, 혼합하여, 가소제 함유량 5 중량% 의 보호 피막 형성용 수용액 [내층용] 을 제작하였다.

[0195] 또, 미변성 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조 SELVOL 203 중합도 300, 비누화도 88 몰%) 100 중량부, 가소제로서 디글리세린 15 중량부를 물 385 중량부에 용해, 혼합하여 수지 함유량 20 중량%, 가소제

함유량 3 중량% 의 보호 피막 형성용 수용액 [외층용] 을 제작하였다.

[0196] (보호 피막 [유리 피막] 의 제작)

[0197] 유리 기판 (코닝사 제조, EagleXG 150 mm × 150 mm × 0.5 mm) 을 핫 플레이트 상에서 유리 기판의 중앙부가 400 ℃ 가 되도록 가열하였다.

[0198] 가열한 유리 기판을 스프레이대로 이동시키고, 유리 중앙부가 350 ℃ 가 된 시점에서, 실시예 12 에서 얻어진 보호 피막 형성용 수용액 [내층용] 을 유리 기판 상에 1 회 스프레이 도포하고, 추가로, 그 위로부터 실시예 12 에서 얻어진 보호 피막 형성용 수용액 [외층용] 을 1 회 스프레이 도포하고 나서, 배치식 열풍 순환 건조로 (150 ℃ 설정) 에서 60 초 건조시켜, 유리 기판의 표면에 2 층 [내층, 외층] 의 유리 피막이 형성된 적층체를 얻었다.

[0199] 보호 피막 형성용 수용액 [내층용] 을 도포할 때의 스프레이 건으로부터의 토출량은 8 g/30 초로 하고, 보호 피막 형성용 수용액 [외층용] 을 도포할 때의 토출량은 12 g/30 초로 설정하였다.

[0200] 스프레이 조건으로는, 압송 펌프의 압력은 2.0 MPa, 액압을 0.2 MPa, 스프레이 건의 에어압을 0.2 MPa 로 하고, 도장 로봇에 의한 도장 스피드는 50 mm/초로 하였다.

[0201] (실시예 13 ~ 15)

[0202] 외층용의 보호 피막 형성용 수용액의 가소제량을 표 1 에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 12 와 동일하게 하여, 유리 기판 (코닝사 제조, EagleXG 150 mm × 150 mm × 0.5 mm) 의 표면에 2 층 [내층, 외층] 의 유리 피막이 형성된 적층체를 얻었다.

[0203] (실시예 16)

[0204] 미변성의 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조 SELVOL 203 중합도 300, 비누화도 88 몰%) 100 중량부 대신에 미변성의 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조 SELVOL 205 중합도 500, 비누화도 88 몰%) 100 중량부를 사용하고, 가소제의 첨가량, 수지 함유량, 가소제 함유량을 표 1 에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 12 와 동일하게 하여, 보호 피막 형성용 수용액 [외층용] 을 제작하였다.

[0205] 얻어진 보호 피막 형성용 수용액 [외층용] 을 사용한 것 이외에는 실시예 12 와 동일하게 하여, 유리 기판 (코닝사 제조 EagleXG 150 mm × 150 mm × 0.5 mm) 의 표면에 2 층 [내층, 외층] 의 유리 피막이 형성된 적층체를 얻었다.

[0206] (실시예 17 ~ 19)

[0207] 외층용의 보호 피막 형성용 수용액의 가소제량을 표 1 에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 12 와 동일하게 하여, 유리 기판 (코닝사 제조, EagleXG 150 mm × 150 mm × 0.5 mm) 의 표면에 2 층 [내층, 외층] 의 유리 피막이 형성된 적층체를 얻었다.

[0208] (실시예 20)

[0209] 가소제로서 디글리세린 15 중량부 대신에 글리세린 18 중량부를 사용하고, 가소제의 첨가량, 수지 함유량, 가소제 함유량을 표 1 에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 12 와 동일하게 하여, 보호 피막 형성용 수용액 [외층용] 을 제작하였다.

[0210] 얻어진 보호 피막 형성용 수용액 [외층용] 을 사용한 것 이외에는 실시예 12 와 동일하게 하여, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0211] (실시예 21)

[0212] 미변성 폴리비닐알코올을 첨가하지 않고, 가소제로서 글리세린 100 중량부를 물에 용해, 혼합하여, 가소제 함유량 3 중량% 의 보호 피막 형성용 수용액 [내층용] 을 제작하였다.

[0213] 미변성의 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조 SELVOL 203 중합도 300, 비누화도 88 몰%) 100 중량부 대신에 미변성의 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조 SELVOL 205 중합도 500, 비누화도 88 몰%) 100 중량부를 사용하고, 가소제로서 디글리세린 15 중량부 대신에 글리세린 18 중량부를 사용하고, 가소제의 첨가량, 수지 함유량, 가소제 함유량을 표 1 에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 12 와 동일하게 하여, 보호막 형성용 수용액 [외층용] 을 제작하였다.

[0214] 얻어진 보호 피막 형성용 수용액 [내층용] 및 보호 피막 형성용 수용액 [외층용] 을 사용한 것 이외에는 실시예 12 와 동일하게 하여, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0215] (실시예 22)

[0216] (보호 피막 형성용 수용액의 제작)

[0217] 표 1 에 나타내는 배합으로, 실시예 1 과 동일하게 하여, 보호 피막 형성용 수용액을 제작하였다.

[0218] 얻어진 보호 피막 형성용 수용액을 이용하여, 유리 중앙부가 350 ℃ 가 된 시점에서, 유리 기판 상에 1 회 스프레이 도포한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0219] (실시예 23)

[0220] 보호 피막 형성용 수용액을 제작할 때에 수지 함유량을 20 중량% 에서 3 중량% 로 변경한 것 이외에는 실시예 22 와 동일하게 하여, 보호 피막 형성용 수용액 및 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0221] (실시예 24)

[0222] 미변성의 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조, SELVOL 203, 중합도 300, 비누화도 88 몰%) 100 중량부 대신에 미변성의 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조, SELVOL 103, 중합도 300, 비누화도 98.4 몰%) 을 사용하여, 표 1 의 배합·농도로 실시예 23 과 동일하게 하여, 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0223] (실시예 25)

[0224] 보호 피막 형성용 수용액을 도포할 때의 스프레이 건으로서, WRA-M200 (아네스트 이와타사 제조 구경 0.8 mmΦ, 캡 형식 01), 도료 공급 기기로서 내층용 압송 펌프로서 PT-10DW (아네스트 이와타사 제조), 외층용 압송 펌프로서 PT-20DW (아네스트 이와타사 제조) 및 도장 로봇으로서 EPX-1250 DX100 (야스가와 전기사 제조) 을 이용하고, 보호 피막 형성용 수용액 [내층용] 을 도포할 때의 스프레이 건으로부터의 토출량은 16 g/30 초로 하고, 보호 피막 형성용 수용액 [외층용] 을 도포할 때의 토출량은 24 g/30 초로 하였다.

[0225] 또, 스프레이 조건을 이하와 같이 한 것 이외에는 실시예 18 과 동일하게 하여, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0226] 또한, 스프레이 조건으로는, 보호 피막 형성용 수용액 [내층용] 의 압송 펌프의 압력을 2.0 MPa 로 FCV (플로트 컨트롤 밸브) 의 토출압을 0.2 MPa 로 하고, 스프레이 건의 패턴압을 0.125 MPa, 무화압을 0.1 MPa 로 하고, 도장 로봇에 의한 도장 스피드를 50 mm/초로 하였다.

[0227] 또한, 보호 피막 형성용 수용액 [외층용] 의 압송 펌프의 압력을 0.2 MPa, FCV (플로트 컨트롤 밸브) 의 토출압을 0.5 MPa, 스프레이 건의 패턴압을 0.175 MPa, 무화압을 0.1 MPa 로 하고, 도장 로봇에 의한 도장 스피드를 50 mm/초로 하였다.

[0228] (실시예 26)

[0229] 유리 기판 온도를 150 ℃ 로 한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0230] (실시예 27)

[0231] 유리 기판 온도를 150 ℃ 로 한 것 이외에는, 실시예 16 와 동일하게 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0232] (실시예 28)

[0233] 수지 (PVA) 함유량을 30 중량% 로 하고, 유리 기판 온도를 100 ℃ 로 하여, 스프레이가 아니라 롤 코터 (퍼니스사 제조, 슬라이드 코터) 를 사용하여 보호 피막을 제작한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0234] (실시예 29)

[0235] 가소제를 사용하지 않은 것 이외에는 실시예 28 과 동일하게 하여, 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0236] (실시예 30)

[0237] 보호 피막 형성용 수용액 [외층용] 의 수지 (PVA) 함유량을 30 중량% 로 하고, 유리 기판 온도를 150 ℃ 로 하여, 스프레이가 아니라 롤 코터 (퍼니스사 제조, 슬라이드 코터) 를 사용하여 2 회 연속 도공에 의해 보호 피막을 제작한 것 이외에는 실시예 19 와 동일하게 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0238] (실시예 31)

[0239] 가소제를 사용하지 않은 것 이외에는 실시예 30 과 동일하게 하여, 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0240] (실시예 32)

[0241] 유리 기판 대신에 프린트 배선판 (L/S = 15/15 ㎛, 배선 높이 = 2 ㎛, 레지스트 표면의 물 접촉각 65°) 을 이용하고, 기재 온도를 20 ℃ 로 하고, 수용액 조성을 표 1 과 같이 변경한 것 이외에는 실시예 28 과 동일하게 하여, 보호 피막 형성용 수용액, 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0242] (실시예 33)

[0243] 유리 기판 대신에 프린트 배선판 (L/S = 15/15 ㎛, 배선 높이 = 2 ㎛, 레지스트 표면의 물 접촉각 65°) 을 이용하고, 기재 온도를 20 ℃ 로 하고, 수용액 조성을 표 1 과 같이 변경한 것 이외에는 실시예 29 와 동일하게 하여, 보호 피막 형성용 수용액, 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0244] (실시예 34)

[0245] 유리 기판 (코닝사 제조, EagleXG 150 ㎜ × 150 ㎜ × 0.5 ㎜) 대신에 초박형 유리 UTG (코닝사 제조, 윌로우 유리 150 ㎜ × 150 ㎜ × 50 ㎛) 를 이용하고, 기재 온도를 20 ℃ 로 하고, 수용액 조성을 표 1 과 같이 변경한 것 이외에는 실시예 28 과 동일하게 하여, 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0246] (실시예 35)

[0247] 보호 피막용 수용액에 가소제를 첨가하지 않은 것과, 수용액 조성을 표 1 과 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 34 와 동일하게 보호 피막 형성용 수용액, 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0248] (실시예 36)

[0249] 유리 기판 (코닝사 제조, EagleXG 150 ㎜ × 150 ㎜ × 0.5 ㎜) 대신에 도장 강판 (닛폰 테스트 패널 주식회사 제조 자동차용 모의 패널) 을 사용하고, 기재 온도를 20 ℃ 로 한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 보호 피막 형성용 수용액, 피막이 형성된 적층체를 제작하였다.

[0250] (비교예 1)

[0251] 미변성 폴리비닐알코올 (세키스이 화학 공업사 제조, SELVOL 203, 중합도 300, 비누화도 88 몰%) 100 중량부를 사용하지 않고, 가소제인 디글리세린만을 표 1 에 나타내는 바와 같이 수용액으로서 제작한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 가소제 함유량 5 중량% 의 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다. 피막은 가소제인 디글리세린과 수분만으로 구성되어 있었다.

[0252] (비교예 2)

[0253] 표 1 에 나타내는 바와 같이 가소제인 디글리세린만을 수용액으로서 제작한 것 이외에는 비교예 1 과 동일하게 하여, 가소제 함유량 40 중량% 의 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다. 피막은 가소제인 디글리세린과 수분만으로 구성되어 있었다.

[0254] (비교예 3)

[0255] 디글리세린 대신에 글리세린을 가소제로 하고, 표 1 에 나타내는 바와 같이 수용액을 제작한 것 이외에는 비교예 1 과 동일하게 하여, 가소제 함유량 3 중량% 의 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다. 피막은 가소제인 글리세린과 수분만으로 구성되어 있었다.

[0256] (비교예 4)

[0257] 표 1 에 나타내는 바와 같이 가소제인 글리세린만을 수용액으로서 제작한 것 이외에는 비교예 3 과 동일하게 하

여, 가소제 함유량 20 중량%의 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체를 제작하였다. 피막은 가소제인 글리세린과 수분만으로 구성되어 있었다.

[0258] <평가>

[0259] 실시예 및 비교예에서 얻어진 보호 피막 형성용 수용액, 유리 피막이 형성된 적층체에 대하여 이하의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 및 표 2 에 나타내었다.

[0260] 1. 보호 피막 형성용 수용액의 평가

[0261] (접촉각 측정)

[0262] 접촉각계 (쿄와 계면 과학사 제조, DMo-502) 및 해석 소프트웨어 FAMAS (쿄와 계면 과학사 제조) 를 사용하여, Θ/2 법 (A half-angle Method) 에 의해, 온도 23 ℃, 습도 60 %RH 에서 접촉각 측정을 실시하였다.

[0263] 측정 조건으로는, 액적량을 2 μL 로 하고, 접촉각 측정 기판으로서 0.5 mm 두께의 유리 (TEMPAX Float, SCHOTT 사 제조) 를 사용하고, 정시 측정 모드로, 측정까지의 대기 시간을 100 msec 로 하였다. 측정 간격은 1000 msec 이고, 반복 5 회의 측정을 실시하였다. 평가 결과 중 4100 msec 의 5 회의 데이터를 평균하여 측정 결과로 하였다. 사용한 유리 기판의 이온 교환수에서의 접촉각은 37.5° 였다.

[0264] 또한, 보호 피막 형성용 수용액과 피착체의 접촉각이 낮게 억제되어 있으면, 제막시에 크레이터링 등이 억제되어, 핀홀 등이 없는 균질한 보호 피막을 형성할 수 있다.

[0265] (점도 측정)

[0266] 제작한 보호 피막 형성용 수용액을 마요네즈병에 분리 채취하여 뚜껑을 하고, 온도 23 ℃, 습도 60 %RH 에서 2 일간 (48 시간) 양생하였다. 양생 후의 보호 피막 형성용 수용액을, 회전식 점도계 (토키 산업사 제조, TVC-10) 를 이용하고, 온도 23 ℃, 습도 60 %RH 의 조건 하에서, JIS K7117-1 에 준거한 방법으로 점도 평가를 실시하였다.

[0267] 또한, 보호 피막 형성용 수용액의 점도를 제어함으로써, 피막 형성을 용이하게 실시할 수 있다.

[0268] 상기 점도가 지나치게 높지 않음으로써, 특히 스프레이 제막 등의 공정에 있어서, 실 끌림이 발생하여 양호한 피막이 얻어지고, 또한 주위의 오염을 방지할 수 있다. 상기 점도가 지나치게 낮지 않음으로써, 발포 직경이 지나치게 커져 피막의 균질성이 손상되거나, 건조 시간이 지나치게 길어지거나 하는 것을 방지할 수 있다.

[0269] 2. 적층체의 평가

[0270] (두께 평가)

[0271] 얻어진 유리 피막이 형성된 적층체로부터 유리 피막을 박리하고, 유리 피막의 두께를, 정압 두께 측정기 (예 : 테크록사 제조, PG-02J) 를 이용하여 JIS K6783 에 준거한 방법으로 측정하였다. 박리가 어려운 경우에는, 유리 피막이 형성된 적층체의 두께를 상기 정압 두께 측정기로 측정하고, 미리 동일한 방법으로 측정해 둔 유리 기판의 두께를 뺀 값을 두께로서 사용하였다. 또한, 비교예에 있어서, 피막이 액상인 경우는, 레이저 현미경 (형태 해석 레이저 현미경, VK-X1050, 키엔스사 제조) 을 사용하여, 1 mm × 1 mm 의 범위를 계측한 평균 두께를 피막의 두께로 하였다.

[0272] 또한, 피막의 두께가 지나치게 얇지 않음으로써, 보호막으로서의 성능이 발휘되고, 피막의 두께가 지나치게 두껍지 않음으로써, 비용 상승이나 건조 시간이 길어지는 등의 공정 부적합이 발생하는 것을 방지할 수 있다.

[0273] (표면 조도 평가)

[0274] 기재와 반대면의 주면의 표면 조도 (Sa, Sz 및 Sdr) 는, 제작한 유리 피막이 형성된 적층체의 기재와 반대측의 주면 (공기 계면측 표면) 을, 레이저 현미경 (예 : 형태 해석 레이저 현미경, VK-X1050, 키엔스사 제조) 으로, 3 mm × 3 mm 의 범위를 계측하였다. 얻어진 계측값으로부터, ISO 25178 에 준거하여 각 표면 조도를 산출하였다. 이것을 랜덤으로 10 군데 측정하고, 평균값을 각각의 값으로 하였다. 측정 범위의 외주를 폭 3 mm 로 ㅁ 자형으로 제거하고, 기재를 노출시켜, 기준점으로 하였다.

[0275] 기재측의 주면의 표면 조도 (Sa, Sz 및 Sdr) 는, 제작한 유리 피막이 형성된 적층체로부터 유리 피막을 박리하고, 유리 기재측의 주면을 동일하게 평가하여 얻었다.

[0276] 또한, 표면 조도를 제어함으로써, 피막이 적층된 유리 (적층체) 를 쌓아 올려 보관하거나, 수송하거나 할 때의

블로킹을 억제할 수 있다.

[0277] (피복률)

[0278] 얻어진 적층체에 대하여, 육안으로, 유리 기판의 주면 면적에 대한 유리 피막이 피복된 면적의 비율을 확인하고, 얻어진 면적비 (피복률) 로부터 이하의 기준으로 평가하였다.

[0279] ◎ : 90 % 이상의 영역에서 피막에 의한 피복이 이루어져 있다

[0280] ○ : 90 % 미만, 80 % 이상의 영역에서 피막에 의한 피복이 이루어져 있다

[0281] △ : 80 % 미만, 70 % 이상의 영역에서 피막에 의한 피복이 이루어져 있다

[0282] × : 피막에 의한 피복이 70 % 미만이다

[0283] 또한, 피막의 피복률이 높음으로써, 피막이 적층된 유리의 피막 비피복 영역으로부터의, 유리 표면에 대한 유리 제조 공정에 있어서, 부유하고 있는 미소 컬릿이 부착되는 것을 억제할 수 있다.

[0284] (발포성)

[0285] 얻어진 적층체의 유리 피막을 박리하고, 박리한 피막의 단면을 광학 현미경으로 확인하고, 발포의 유무를 확인하여, 이하의 기준으로 평가하였다.

[0286] ○ : 발포되어 있었다

[0287] × : 발포가 인정되지 않았다

[0288] (발포 직경)

[0289] 얻어진 적층체의 유리 피막을 컷하여, 면도날로 두께 방향으로 평행한 면을 따라 절단하였다.

[0290] 그 후, 디지털 마이크로스코프 (키엔스사 제조, 제품명 VHX-900) 를 이용하여 200 배의 확대 사진을 찍어, 두께 방향의 절단면에 관해서, 법선 방향의 최대 발포 직경을 측정하였다.

[0291] 그 조작을, 측정 지점을 바꾸어 10 회 반복하고, 관찰된 발포 직경의 평균값을 평균 기포 직경으로 하였다. 또한, 각 기포의 발포 직경은, 관찰된 기포에 대하여 내접하는 내접원을 그렸을 때의 직경이 최대가 되는 내접원의 직경으로 하였다.

[0292] 얻어진 발포 직경 (평균 기포 직경) 에 대하여, 이하의 기준으로 평가하였다.

[0293] ◎ : 발포 직경이 유리 피막의 두께의 20 % 이상이었다

[0294] ○ : 발포 직경이 유리 피막의 두께의 20 % 미만 5 % 이상이었다

[0295] △ : 발포 직경이 유리 피막의 두께의 5 % 미만 1 % 이상이었다

[0296] × : 발포 직경이 유리 피막의 두께의 1 % 미만이었다

[0297] (밀도)

[0298] 레이저 현미경 (Olympus 사 제조 OLS4100, 해석 소프트웨어는 Lest) 으로 대물 20 배, 고정밀도 모드로 가로세로 3 ㎜ 의 피막의 화상을 취득하여, 체적을 계산하였다.

[0299] 다음으로, 측정한 가로세로 3 ㎜ 의 피막을 기재로부터 박리·채취하여, 칭량계 (Mettler Toledo 사 제조 XPE56) 로 칭량하였다. 얻어진 중량을 체적으로 나누어, 밀도를 산출하였다.

[0300] 또한, 피막의 발포 직경이나 피막의 발포 배율·밀도를 제어함으로써, 반송시, 수송시 등에서의 제조 유리에 대한 충격을 완화할 수 있어, 표면 흠집이나 균열을 억제할 수 있다.

[0301] (결정화도)

[0302] 얻어진 적층체의 유리 피막으로부터 제작한 시험편에 대하여, XRD 회절 장치 (리가쿠사 제조, Rint2500) 를 이용하여, X 선 입사각 2Θ = 2° ~ 40° 에 있어서의 회절광의 계측을 실시하고, 피크와 할로의 강도로부터, 결정화도를 산출하여, 이하의 기준으로 평가하였다.

[0303] 또한, 측정 조건은, X 선 관구는 CuKα 선 (λ = 1.54 Å), X 선 출력은 40 kV 200 mA, 주사 방법은 스텝 스

캔 (FT 법), 스텝 폭은 0.02, 1 스텝당 2 초간 반사 강도로 하였다.

[0304] 또한, 결정화도의 측정은 적층체로부터 유리 피막을 박리하고, 유리와 밀착되어 있던 면을 「유리 계면」으로서 측정하고, 반대면을 「표면」으로서 측정하였다. 2 층 구성인 경우도 동일하게, 유리와 밀착되어 있던 면을 「유리 계면」으로서 측정하고, 반대면을 「표면」으로서 측정하였다.

[0305] 고 : 50 % 이상

[0306] 중 : 50 % 미만 30 % 이상

[0307] 저 : 30 % 미만

[0308] 또한, 결정화도가 낮은 경우, 피막의 기재측 표면이 가소화되어, 기재에 대한 접착성이 낮아져, 박리나 수용성 제거가 용이해지고, 피막 공기 계면 (표면) 측의 결정화도가 높은 경우, 접착성이 낮아져, 피막 적층 유리의 저장이나 반송으로 적층할 때에 블로킹을 억제할 수 있다.

[0309] (박리 · 제거성)

[0310] [박리성]

[0311] 얻어진 적층체 (150 mm × 150 mm) 를 피막측으로부터 유리 커터 (미츠보시 다이아몬드사 제조, MS500) 를 이용하고, 유리 커팅 툴 (미츠보시 다이아몬드사 제조, Mrcs-APIO 「Mrcs-ADP030065080-115000000 A4」) 을 사용하여, 주변 10 mm 컷하고, 가로세로 130 mm 의 샘플을 제작하였다. 그 후, 모서리부에 점착 테이프 (세키스이 화학 공업사 제조, 셀로 테이프 (등록상표) No. 252, 24 mm 폭) 를 부착시키고, 약 135° 의 각도로 박리를 실시하여, 이하의 기준으로 평가하였다.

[0312] ◎ : 피막을 완전히 박리할 수 있었다

[0313] ○ : 피막이 일부 남지만, 피막이 완전히 찢어지지 않고 1 회의 박리로 박리할 수 있었다

[0314] △ : 일부 파단이 발생하지만 복수 회의 박리로 피막을 박리할 수 있었다

[0315] × : 피막이 파단되어 버려 박리할 수 없었다

[0316] 또한, 보호 피막의 박리성이 양호하면, 유리 제조에 있어서, 후공정에서의 세정 공정을 보다 용이하게, 간결하게 실시할 수 있어, 단택트화에 의한 제조 효율의 향상과 그것에 수반되는 전력 사용 저감에 의한 환경 영향 저감이나, 세정수 저감 등의 환경 영향 저감의 효과를 얻을 수 있다.

[0317] [180° 박리 강도]

[0318] 제작한 피막과 유리 기판의 접착력을 평가하기 위해, 얻어진 적층체 (150 mm × 150 mm) 를 컷하여, 25 mm × 150 mm 의 피막 부착 유리 샘플을 제작하고, 180° 박리 시험용 샘플로 하였다. 또한, 컷의 방법은 상기 서술한 [박리성] 의 경우와 동일하게 하였다.

[0319] 피막의 전체면에, 기재 부착 점착 테이프 (테이프 품번 스플라이싱 테이프 NO. 642, 데라오카 제작소 제조) 를 첩부하여 배접을 실시하고 나서, 점착 테이프로 배접된 피막과 점착 테이프마다 텐실론 만능 재료 시험기 (RTF-2430, 지엘사이언스사 제조) 로 180° 박리 강도를 측정하였다. 측정 방법은 ISO29862 : 2007 또는 JIS Z 0237 : 2009 에 준하였다.

[0320] 또한, 피막면을 벗길 때에는 배접면의 배면이 겹치도록 테이프의 단을 파지하여 180° 로 되접어, 피막면을 25 mm 벗긴 후, 시험기 하측의 지구에 피막면을 벗긴 부분을 고정하고, 상측의 지구에 기재 부착 점착 테이프를 고정하였다.

[0321] 평가 조건은 300 mm/sec, 온도 25 ℃, 습도 50 % 에서 실시하였다.

[0322] 또한, 박리 강도를 낮게 설정할 수 있으면, 보다 용이하게 보호 피막의 박리를 실시할 수 있다.

[0323] [수용성]

[0324] 얻어진 적층체로부터 유리 피막을 1 cm^2 박리하고, 10 ℃ 의 물을 넣은 비이커에 침지하여, 이하의 기준으로 수용성 [10 ℃ 수용성] 을 평가하였다. 또한, 95 ℃ 의 물을 넣은 경우의 수용성 [95 ℃ 수용성] 에 대해서도 평가하였다.

[0325] ○ : 60 초 이내에 용해되었다

[0326] △ : 61 초 이상 120 초 이내에 용해되었다

[0327] × : 120 초 이내에 용해되지 않았다

[0328] 또한, 보호 피막의 수용성이 양호하면, 유리에 박리 잔분이 있어도, 후속 공정의 세정 공정에 있어서 용이하게 유리 표면으로부터 보호 피막을 완전히 제거할 수 있다.

[0329] 또한, 박리에 의한 정전기가 문제가 되는 경우에는, 박리하지 않고 용해시킴으로써, 정전기 프리의 보호 피막 제거도 실시할 수 있다.

[0330] (피막 제거 후 잔사)

[0331] 얻어진 적층체의 유리 피막을 유리 기판으로부터 제거한 후의 잔사를 평가하였다.

[0332] 또한, 유리 피막의 제거는, 「1. 박리에 의한 제거」, 「2. 물 세정에 의한 제거」, 「3. 박리 후에 물 세정에 의한 제거 (박리 후 물 세정)」의 3 가지의 방법으로 실시하였다.

[0333] [1. 박리에 의한 제거]

[0334] 얻어진 적층체 (150 ㎜ × 150 ㎜) 를 컷하여, 10 ㎜ × 10 ㎜ 의 유리 피막 부착 유리 샘플을 제작하고, 유리 피막을 박리에 의해 제거하였다.

[0335] [2. 물 세정에 의한 제거]

[0336] 얻어진 적층체 (150 ㎜ × 150 ㎜) 의 유리 피막면에, 85 ∼ 90 ℃ 의 스팀을 최대 증기압 0.2 MPa, 2 L/min 으로 슬릿 폭 0.1 ㎜ 의 노즐로부터 분무 조사 후, 90 ℃ 의 온수 세정을 실시하고, 다음으로 슬릿 노즐로 상온 물 세정을 실시하여, 유리 피막을 제거하였다.

[0337] [3. 박리 후에 물 세정에 의한 제거 (박리 후 물 세정)]

[0338] 얻어진 적층체 (150 ㎜ × 150 ㎜) 를 컷하여, 10 ㎜ × 10 ㎜ 의 유리 피막 부착 유리 샘플을 제작하고, 유리 피막을 박리에 의해 제거하였다.

[0339] 이어서, 유리 피막을 박리에 의해 제거한 샘플에, 85 ∼ 90 ℃ 의 스팀을 최대 증기압 0.2 MPa, 2 L/min 으로 슬릿 폭 0.1 ㎜ 의 노즐로부터 분무 조사 후, 90 ℃ 의 온수 세정을 실시하고, 다음으로 슬릿 노즐로 상온 물 세정을 실시하였다.

[0340] [XPS 평가]

[0341] 「1. 박리에 의한 제거」 「2. 물 세정에 의한 제거」 「3. 박리 후에 물 세정에 의한 제거 (박리 후 물 세정)」를 실시한 부분의 유리 표면을 X 전자 분광 (XPS, PHI5000 VersaProbe II, 알박 파이사 제조) 에 의해 측정하고, 최표면의 잔존물의 조성과 정량화를 실시하였다.

[0342] 측정 조건은, 단색화 AlKα (1486.6 eV) 를 광원으로서 사용하고, 광전자 취출각 45 도, X 선 빔 직경 200 ㎛ 로 측정하였다.

[0343] 또한, 제작에 사용한 것과 동일 종류의 유리 기판에 관해서, 「2. 물 세정에 의한 제거」를 실시하여, 레퍼런스 샘플로 하였다.

[0344] 측정에 사용한 유리 기판 (코닝사 제조, EagleXG 150 ㎜ × 150 ㎜ × 0.5 ㎜) 자체를 2. 물 세정에 의한 제거와 동일한 공정으로 처리한 것을 평가하면, 탄소 원자량은 14.0 atom% 였다.

[0345] 유리 표면의 XPS 평가를 실시하고, 레퍼런스 샘플의 탄소 원자량 (atom%) 을 기준으로 한 탄소 원자량 (%) 을 산출하고 [(측정한 탄소 원자량/레퍼런스 샘플의 탄소 원자량) × 100], 이하의 기준으로 평가하였다. 또한, 레퍼런스 샘플을 기준으로 한 탄소 원자량 (atom%) 은, 유리 피막 제거 후의 육안으로 볼 수 없는 레벨의 잔존 피막량에 비례하고, 이것이 적으면 적을수록, 피막 제거 후의 유리 표면의 세정에 의한 청정화가 용이한 것을 나타낸다.

[0346] ◎ : 탄소 원자량이 150 % 이하이다

[0347] ○ : 탄소 원자량이 150 % 초과, 250 % 이하이다

[0348] △ : 탄소 원자량이 250 % 초과, 400 % 이하이다

[0349] × : 탄소 원자량이 400 % 초과이다

[0350] 또한, 보호 피막의 제거 후의 탄소 잔분이 적으면, 세제의 사용량 저감 등, 세정 공정을 보다 용이하게, 간결하게 실시할 수 있어, 단택트화에 의한 제조 효율의 향상과 그것에 수반되는 전력 사용 저감에 의한 환경 영향 저감이나, 세정수 저감 등의 환경 영향 저감의 효과를 얻을 수 있다.

[0351] 또한, 유리 표면의 유기 잔사를 제거하기 위한 브러시 세정 공정을 용이하게 할 수 있어, 브러시 세정에 의한 표면 흠집 등을 저감할 수 있다.

[0352] (저장성)

[0353] 얻어진 2 장의 적층체 (150 mm × 150 mm) 를, 유리 피막면끼리가 밀착되도록 겹치고, 그 위로부터 동일 사이즈 이상의 SUS 판 3.0 kg 을 얹어, 25 ℃ 50 %RH 의 환경 하에 1 주일 방치하였다. 그 후, 2 장의 적층체의 박리를 실시하여, 유리 피막의 파손 비율을 확인하고, 이하의 기준으로 평가하였다.

[0354] ◎ : 유리 피막의 파손 비율이 10 % 이하이다

[0355] ○ : 유리 피막의 파손 비율이 10 % 초과, 30 % 이하이다

[0356] △ : 유리 피막의 파손 비율이 30 % 초과, 50 % 이하이다

[0357] × : 유리 피막의 파손 비율이 50% 초과이다

[0358] 또한, 저장성이 양호하면 보다 많은 유리를 적층하여 일시 보관할 수 있어, 유리 제조에 있어서의 효율을 향상시킬 수 있다.

[0359] (이물 배제 효과)

[0360] 얻어진 적층체의 유리 피막측에 실리카 입자 (평균 입자 직경 : 3 ㎛) 를 0.05 g 건식 스프레이하여 피막에 부착시켰다. 이어서, 피막을 박리하고, 실리카 입자의 유무를 광학 현미경으로 가로세로 15 cm 유리의 중앙부의 5 cm 사방을 확인하고, 이하의 기준으로 평가하였다.

[0361] ◎ : 실리카 입자를 10 개 이하 확인할 수 있었다

[0362] ○ : 실리카 입자를 11 개 이상 20 개 이하 확인할 수 있었다

[0363] △ : 실리카 입자를 21 개 이상 50 개 이하 확인할 수 있었다

[0364] × : 실리카 입자를 51 개 이상 확인할 수 있었다

[0365] 또한, 보호 피막의 이물 배제 효과가 높으면, 유리 제조시에 있어서, 유리를 브레이킹했을 때나, 반송 에러에 의한 유리 낙하·비산시에 발생하는 미소 유리 컬릿으로부터 유리 표면을 보호할 수 있다. 유리 표면에 부착된 유리 컬릿은 품질 관리상 제한되어 있고, 기준을 상회해 버리면, 불량품으로서 제품으로 할 수 없다.

[0366] (표면 보호성 : 내찰상성)

[0367] 얻어진 적층체의 유리 피막측에, 실리카 입자 (평균 입자 직경 : 3 ㎛) 0.05 g 을 건식 스프레이하여 피막에 부착시키고, 또한 그 위에 동일한 사이즈의 유리 기판 (코닝사 제조, EagleXG 150 mm × 150 mm × 0.5 mm) 을 적층하고, 면 방향으로 맞문질렀다. 그 후, 피막을 박리하여 표면을 관찰하고, 이하의 기준으로 평가하였다.

[0368] ○ : 표면에 찰상이 없었다

[0369] × : 표면에 찰상이 있었다

[0370] 또한, 표면에 제조 공정상 발생한 미소 유리 컬릿의 부착이 많으면, 반송시, 적층 저장시 등에 부착 컬릿이 움직여 버려, 유리 표면을 손상시켜 버리는 이차적 손상이 발생하여, 수율에 크게 영향을 준다.

[0371] (환경 적응성)

[0372] 박리한 피막에 대하여, 토중 생분해성을 갖는지의 여부를 평가하였다. 토중 생분해성을 갖는 경우에는, 환경 적합성을 갖고 있다고 할 수 있다.

[0373] 또한, 물 세정에 의해 제거 가능한 피막은, 물에 완전히 용해할 수 있고, 세제가 들어 있는 젤 볼의 세제를 싸고 있는 필름 등과 동일하게, 통상의 하수 폐기가 가능하기 때문에, 환경 적합성을 갖고 있다.

[0374] ○ : 토중 생분해성을 갖고 있다

[0375] × : 토중 생분해성이 없다

[0376] 또한, 보호 피막에 생분해성이 있으면, 세계적으로 증가하고 있는 폐기 플라스틱 문제를 악화시키지 않고, 제거된 보호 피막을 폐기할 수 있다.

표 1

[0377]

	수용액 [조성물]										피막 제작 공정				
	종류	폴리비닐알코올			가소제		함유량 (중량%)		접촉각 (°)	점도 (mPa·s)	토출량 g/30sec	기재 종류	도포 온도 (℃)	건조 공정	층 구성
		비누화도 (몰%)	중합도	첨가량 (중량부)	종류	첨가량 (중량부)	수지	가소제							
실시예1	-	88	300	100	디글리세린	30	20	6	48.1	216.0	20.0	이글	250	실시	단층
실시예2	-	88	500	100	디글리세린	30	15	4.5	49.7	151.0	20.0	이글	250	실시	단층
실시예3	-	98.4	300	100	디글리세린	10	10	1	45.5	176.0	20.0	이글	250	실시	단층
실시예4	내층용	88	300	100	디글리세린	30	20	6	48.1	216.0	10.0	이글	250	실시	복층
	외층용	98.4	300	100	디글리세린	10	10	1	45.5	176.0	10.0				
실시예5	내층용	88	300	100	디글리세린	30	20	6	48.1	216.0	10.0	이글	250	실시	복층
	외층용	88	300	100	-	0	20	0	44.9	192.0	10.0				
실시예6	-	88	1300	100	디글리세린	30	10	3	47.3	1139.0	20.0	이글	250	실시	단층
실시예7	-	88	1300	100	-	0	10	0	40.3	1117.4	20.0	이글	250	실시	단층
실시예8	-	88	1800	100	디글리세린	30	5	1.5	46.4	1589.7	20.0	이글	250	실시	단층
실시예9	-	88	1800	100	-	0	5	0	38.7	1566.7	20.0	이글	250	실시	단층
실시예10	-	92	1800	100	디글리세린	30	5	1.5	45.9	1775.5	20.0	이글	250	실시	단층
실시예11	-	92	1800	100	-	0	5	0	38.2	1753.5	20.0	이글	250	실시	단층
실시예12	내층용	-	-	0	디글리세린	100	0	5	45.5	1.6	8.0	이글	350	실시	복층
	외층용	88	300	100	디글리세린	15	20	3	47.9	203.0	12.0				
실시예13	내층용	-	-	0	디글리세린	100	0	5	45.5	1.6	8.0	이글	350	실시	복층
	외층용	88	300	100	-	0	20	0	44.9	192.0	12.0				
실시예14	내층용	-	-	0	디글리세린	100	0	5	45.5	1.6	8.0	이글	350	실시	복층
	외층용	88	300	100	디글리세린	10	20	2	46.9	195.0	12.0				
실시예15	내층용	-	-	0	디글리세린	100	0	5	45.5	1.6	8.0	이글	350	실시	복층
	외층용	88	300	100	디글리세린	30	20	6	48.1	216.0	12.0				
실시예16	내층용	-	-	0	디글리세린	100	0	5	45.5	1.6	8.0	이글	350	실시	복층
	외층용	88	500	100	디글리세린	15	15	2.25	47.3	148.0	12.0				
실시예17	내층용	-	-	0	디글리세린	100	0	5	45.5	1.6	8.0	이글	350	실시	복층
	외층용	88	500	100	-	0	15	0	40.6	129.0	12.0				
실시예18	내층용	-	-	0	디글리세린	100	0	5	45.5	1.6	8.0	이글	350	실시	복층
	외층용	88	500	100	디글리세린	10	15	1.5	44.4	132.0	12.0				
실시예19	내층용	-	-	0	디글리세린	100	0	5	45.5	1.6	8.0	이글	350	실시	복층
	외층용	88	500	100	디글리세린	30	15	4.5	49.7	151.0	12.0				
실시예20	내층용	-	-	0	디글리세린	100	0	5	45.5	1.6	8.0	이글	350	실시	복층
	외층용	88	300	100	글리세린	18	20	3.6	47.69	201.0	12.0				
실시예21	내층용	-	-	0	글리세린	100	0	3	43.3	1.2	8.0	이글	350	실시	복층
	외층용	88	500	100	글리세린	18	15	2.7	46.8	137.0	12.0				
실시예22	-	88	300	100	-	0	20	0	44.9	192.0	20.0	이글	350	실시	단층
실시예23	-	88	300	100	-	0	3	0	38.1	15.0	20.0	이글	350	실시	단층
실시예24	-	98.4	300	100	-	0	3	0	38.4	50.0	20.0	이글	350	실시	단층
실시예25	내층용	-	-	0	디글리세린	100	0	5	45.5	1.6	16.0	이글	350	실시	복층
	외층용	88	500	100	디글리세린	10	15	1.5	44.4	132.0	24.0				
실시예26	-	88	500	100	디글리세린	30	15	4.5	49.7	151.0	20.0	이글	150	실시	단층
실시예27	내층용	-	-	0	디글리세린	100	0	5	45.5	1.6	8.0	이글	150	실시	복층
	외층용	88	500	100	디글리세린	15	15	2.25	47.3	148.0	12.0				
실시예28	-	88	500	100	디글리세린	15	30	4.5	49.7	151.0	20.0	이글	100	실시	단층
실시예29	-	88	500	100	-	0	30	0	40.6	129.0	20.0	이글	100	실시	단층
실시예30	내층용	-	-	0	디글리세린	100	0	5	45.5	1.6	8.0	이글	150	실시	복층
	외층용	88	300	100	디글리세린	30	30	9	54.9	3950.0	12.0				
실시예31	내층용	-	-	0	디글리세린	100	0	5	45.5	1.6	8.0	이글	150	실시	복층
	외층용	88	300	100	-	0	30	0	53.5	3700.0	12.0				
실시예32	-	88	300	100	디글리세린	30	30	9	54.9	3950.0	20.0	PWB	20	실시	복층
실시예33	-	88	300	100	-	0	30	0	53.5	3700.0	20.0	PWB	20	실시	복층
실시예34	-	88	500	100	디글리세린	15	25	3.75	50.7	3555.0	20.0	UTG	20	실시	복층
실시예35	-	88	500	100	-	0	25	0	49.2	3330.0	20.0	UTG	20	실시	복층
실시예36	-	88	500	100	디글리세린	30	30	9	54.9	3950.0	20.0	도장 강판	20	실시	복층
비교예1	-	-	-	0	디글리세린	100	0	5	45.5	1.6	20.0	이글	350	실시	단층
비교예2	-	-	-	0	디글리세린	100	0	40	50.3	7.2	20.0	이글	350	실시	단층
비교예3	-	-	-	0	글리세린	100	0	3	43.3	1.2	20.0	이글	350	실시	단층
비교예4	-	-	-	0	글리세린	100	0	20	48.6	2.1	20.0	이글	350	실시	단층

표 2

[0378]

	피막 평가													적층체 평가										
	두께	표면 조도 (기재 반대측 주면)			표면 조도 (기재측 주면)			피복률	발포성	밀도 (g/cm³)	발포 직경	결정화도		박리 · 제거성				제거 후 잔사			저장성 (블로킹) 박리 전	이물 배제 효과	표면 보호성 (내찰상성)	환경 적응
	측정값 (μm)	Sa (μm)	Sz (μm)	Sdr	Sa (μm)	Sz (μm)	Sdr					유리 계면	표면	박리성	180° 박리 강도 [N/25mm]	10℃ 수용성	95℃ 수용성	박리	수세	박리 수세				
실시예1	20.4	2.81	60.19	0.91	0.59	44.45	0.61	◎	○	0.39	◎	저	저	○	0.189	○	○	△	○	○	△	○	○	○
실시예2	26.7	6.65	91.21	2.54	2.05	70.35	0.71	◎	○	0.37	◎	저	저	○	0.174	○	○	△	○	○	△	○	○	○
실시예3	9.8	1.56	43.40	0.63	0.46	36.50	0.48	○	○	0.65	◎	저	저	○	0.245	×	○	△	○	○	△	○	○	○
실시예4	28.8	2.54	66.70	0.82	0.57	48.70	0.66	◎	○	0.44	◎	저	고	○	0.198	×	○	△	○	○	◎	○	○	○
실시예5	39.6	2.96	69.50	0.88	0.61	50.55	0.69	◎	○	0.34	◎	저	고	○	0.226	○	○	△	○	○	◎	○	○	○
실시예6	15.9	6.67	107.40	2.57	1.85	72.10	0.85	◎	○	0.72	◎	저	저	○	0.157	○	○	△	○	○	△	○	○	○
실시예7	15.3	5.53	92.05	1.93	1.53	67.74	0.77	◎	○	0.76	◎	고	고	○	0.231	○	○	△	○	○	◎	○	○	○
실시예8	11.1	4.77	75.30	1.77	1.31	52.50	0.62	◎	○	0.96	◎	저	저	○	0.122	○	○	△	○	○	△	○	○	○
실시예9	9.3	3.29	56.10	1.20	0.91	40.54	0.49	◎	○	0.93	◎	고	고	○	0.180	○	○	△	○	○	◎	○	○	○
실시예10	11.6	4.45	68.84	15.90	1.21	48.80	0.56	◎	○	0.87	◎	저	저	○	0.139	△	○	△	○	○	△	○	○	○
실시예11	10.80	3.04	50.34	1.11	0.82	39.30	0.48	◎	○	0.74	◎	고	고	○	0.205	△	○	△	○	○	◎	○	○	○
실시예12	26.4	3.64	79.70	1.05	0.74	55.34	0.79	◎	○	0.39	◎	저	중	◎	0.227	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○
실시예13	23.1	2.89	72.50	0.88	0.59	50.04	0.70	◎	○	0.45	◎	저	고	○	0.293	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○
실시예14	24.2	3.43	76.60	0.99	0.67	52.96	0.74	◎	○	0.43	◎	저	고	◎	0.239	○	○	○	◎	◎	○	◎	○	○
실시예15	27.9	3.83	82.45	1.24	0.78	57.54	0.81	◎	○	0.37	◎	저	저	◎	0.145	○	○	◎	◎	◎	△	◎	○	○
실시예16	36.8	8.95	130.08	3.45	2.89	92.22	0.91	◎	○	0.32	◎	저	중	◎	0.198	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○
실시예17	33.7	8.17	111.60	2.97	2.46	85.43	0.83	◎	○	0.35	◎	저	고	○	0.257	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○
실시예18	34.6	8.43	121.24	3.10	2.65	88.81	0.87	◎	○	0.34	◎	저	고	◎	0.214	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○
실시예19	39.4	9.23	139.62	3.75	2.94	95.11	0.93	◎	○	0.30	◎	저	저	◎	0.134	○	○	◎	◎	◎	△	◎	○	○
실시예20	20.7	3.75	81.20	1.18	0.76	56.90	0.81	◎	○	0.33	◎	저	고	◎	0.131	○	○	○	◎	◎	△	◎	○	○
실시예21	29.2	9.12	130.45	3.67	2.78	92.40	0.90	◎	○	0.40	◎	저	고	◎	0.121	○	○	○	◎	◎	△	◎	○	○
실시예22	18.3	2.35	59.56	0.72	0.51	40.60	0.59	◎	○	0.64	◎	고	고	△	0.381	○	○	△	○	○	◎	○	○	○
실시예23	4.9	0.63	15.45	0.23	0.14	10.61	0.15	○	○	0.49	○	고	고	△	0.457	○	○	△	○	○	△	○	○	○
실시예24	3.1	0.51	13.56	0.18	0.14	9.94	0.16	○	○	0.78	○	고	고	△	0.319	×	○	△	○	○	◎	○	○	○
실시예25	49.3	11.99	174.26	4.62	3.87	123.54	1.22	◎	○	0.29	◎	저	중	◎	0.201	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
실시예26	12.0	2.99	41.04	1.14	0.92	31.66	0.32	◎	○	0.87	◎	저	저	○	0.122	○	○	◎	○	◎	△	○	○	○
실시예27	14.7	3.58	52.03	1.38	1.16	36.89	0.36	◎	○	0.80	◎	저	중	◎	0.139	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○
실시예28	8.0							◎		1.30		저	저	◎	0.105	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○
실시예29	7.0							◎		1.30		고	고	○	0.209	○	○	○	○	○	◎	◎	○	○
실시예30	9.0							◎		1.30		저	저	◎	0.134	○	○	◎	◎	◎	△	◎	○	○
실시예31	10.0							◎		1.30		저	고	◎	0.188	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○
실시예32	7.0							◎		1.30		저	저	◎	0.115	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○
실시예33	6.0							◎		1.30		고	고	○	0.240	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○
실시예34	7.0							◎		1.30		저	저	◎	0.110	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○
실시예35	6.0							◎		1.30		고	고	○	0.219	○	○	○	○	○	◎	◎	○	○
실시예36	8.9							◎		1.30		저	저	◎	0.113	○	○	◎	◎	◎	△	◎	○	○
비교예1	2.4							×	×		×			×		○	○		○			×	×	
비교예2	19.4							×	×		×			×		○	○		○			×	×	
비교예3	1.5							×	×		×			×		○	○		○			×	×	
비교예4	9.7							×	×		×			×		○	○		○			×	×	

[0379] 산업상 이용가능성

[0380] 본 발명에 의하면, 제조 라인, 운반 라인에 있어서, 기재에서 유래하는 이물이 부착되기 어려운 피막을 형성 가능한 보호 피막 형성용 수지 조성물, 보호 피막 및 적층체를 제공할 수 있다.