(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
2023年3月9日(09.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/032939 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01) *C09D 129/04* (2006.01)
C03C 17/32 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/032481

(22) 国際出願日： 2022年8月30日(30.08.2022)

(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 2021-140321 2021年8月30日(30.08.2021) JP
特願 2022-067143 2022年4月14日(14.04.2022) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (**SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 深谷 重一 (**FUKATANI, Juichi**); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人ＷｉｓｅＰｌｕｓ (**WISEPLUS IP FIRM**); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2023/032939 A1

(54) **Title:** RESIN COMPOSITION FOR FORMING PROTECTIVE FILM, PROTECTIVE FILM AND LAMINATE

(54) 発明の名称： 保護皮膜形成用樹脂組成物、保護皮膜及び積層体

(57) **Abstract:** The present invention provides: a resin composition which is for forming a protective film and from which a protective film to which foreign substances derived from a substrate are less likely to adhere can be formed, in production lines and transportation lines; a protective film; and a laminate. The present invention is a resin composition which is for forming a protective film and is used for forming a protective film on a substrate, the protective film containing at least one selected from the group consisting of a polyvinyl alcohol resin, a plasticizer, and water.

(57) 要約：本発明は、製造ライン、運搬ラインにおいて、基材に由来する異物が付着しにくい保護皮膜を形成可能な保護皮膜形成用樹脂組成物、保護皮膜及び積層体を提供する。 本発明は、基材の保護皮膜形成に用いられる保護皮膜形成用樹脂組成物であって、ポリビニルアルコール樹脂、並びに、可塑剤及び水からなる群より選択される少なくとも１種を含有する、保護皮膜形成用樹脂組成物である。

明　細　書

発明の名称 ： 保護皮膜形成用樹脂組成物、保護皮膜及び積層体

技術分野

[0001] 本発明は、保護皮膜形成用樹脂組成物、保護皮膜及び積層体に関する。

背景技術

[0002] 従来より、板ガラス等の基材は、光学表示装置の表面層や基板、窓ガラス等に幅広く利用されており、特に、光学表示装置等の基板用途においては、該基材表面の汚れや粉塵等を除去する必要があり、例えば、予め強いアルカリ水溶液等で洗浄したり、高温で処理して表面の汚染分を焼き飛ばし洗浄したりすることで清浄な状態を実現している。

これに対して、例えば、特許文献１には、ガラス製品の保護膜として、平均重合度６００以下、鹸化度４０モル％以上のポリビニルアルコールを用いることが記載されている。

また、特許文献２には、ガラスの表面をポリビニルアルコール系フィルムで被覆して保護する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平１０－２２６５３７号公報

特許文献2：特開２００６－３２７８８１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、高精彩液晶用のガラス等の基材については、薄膜化が進むことで、表面付着異物の管理基準が大幅に厳しくなっている。特に、基材の製造ライン及び運搬ラインにおいて、基材のカットカレット等の異物の基材表面への付着や、基材表面の擦傷が問題となっている。

[0005] 本発明は、製造ライン、運搬ラインにおいて、基材に由来する異物が付着しにくい保護皮膜を形成可能であり、同時に、保護皮膜の高い剥離性を発揮す

ることができる保護皮膜形成用樹脂組成物、保護皮膜及び積層体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示（１）は、基材の保護皮膜形成に用いられる保護皮膜形成用樹脂組成物であって、ポリビニルアルコール樹脂、並びに、可塑剤及び水からなる群より選択される少なくとも１種を含有する、保護皮膜形成用樹脂組成物である。

本開示（２）は、回転式粘度計で測定した場合の粘度が１ｍＰａ・ｓ以上３Ｐａ・ｓ以下である、本開示（１）に記載の保護皮膜形成用樹脂組成物である。

本開示（３）は、ガラス基板との温度２３℃、湿度６０％ＲＨにおける接触角が１０°以上７５°以下である、本開示（１）又は（２）に記載の保護皮膜形成用樹脂組成物である。

本開示（４）は、可塑剤は、グリセリン、ジグリセリン、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールからなる群から選択される少なくとも１種を含む、本開示（１）～（３）のいずれかに記載の保護皮膜形成用樹脂組成物である。

本開示（５）は、本開示（１）～（４）のいずれかに記載の保護皮膜形成用樹脂組成物からなる、保護皮膜である。

本開示（６）は、保護皮膜の基材と反対側主面の表面粗さＳａが０．１μｍ以上、３０μｍ以下である、本開示（５）に記載の保護皮膜である。

本開示（７）は、保護皮膜の基材と反対側主面の表面粗さＳｚが１０μｍ以上、３００μｍ以下である、本開示（５）又は（６）に記載の保護皮膜である。

本開示（８）は、保護皮膜の基材と反対側主面の表面粗さＳｄｒが０．１以上、３０以下である、本開示（５）～（７）のいずれかに記載の保護皮膜である。

本開示（９）は、保護皮膜の基材側主面の表面粗さＳａが０．０５μｍ以上、１５μｍ以下である、本開示（５）～（８）のいずれかに記載の保護皮膜である。

本開示（１０）は、保護皮膜の基材側主面の表面粗さＳｚが８μｍ以上、２４０μｍ以下である、本開示（５）～（９）のいずれかに記載の保護皮膜である。

本開示（１１）は、保護皮膜の基材側主面の表面粗さＳｄｒが０．０１以上、１５以下である、本開示（５）～（１０）のいずれかに記載の保護皮膜である。

本開示（１２）は、本開示（５）～（１１）のいずれかに記載の保護皮膜と基材とを有する、積層体である。

本開示（１３）は、保護皮膜は、更に、基材側に可塑剤層を有する、本開示（１２）に記載の積層体である。

本開示（１４）は、前記可塑剤層はポリビニルアルコール樹脂を含まないか、又は、前記可塑剤層のポリビニルアルコール樹脂含有量は、保護皮膜のポリビニルアルコール樹脂含有量よりも少ない、本開示（１３）に記載の積層体である。

本開示（１５）は、保護皮膜と基材との剥離強度が、１８０°剥離強度試験で２．５Ｎ／２５ｍｍ以下である、本開示（１２）～（１４）のいずれかに記載の積層体である。

以下に本発明を詳述する。

[0007] 本発明者は、鋭意検討の結果、ポリビニルアルコール樹脂、並びに、可塑剤及び水からなる群より選択される少なくとも１種を含有する樹脂組成物を保護皮膜の形成に用いることで、製造ライン、運搬ラインにおいて、基材に由来する異物が付着しにくい保護皮膜を形成することが可能となることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] 本発明は、基材の保護皮膜形成に用いられるものである。

上記基材としては、ガラス、プラスチック基材（有機高分子基材）、金属基

材、ガラス・プラスチックス・金属の複合体（プリント配線基板等）等が挙げられる。

上記ガラスとしては、特に限定されないが、ソーダ石灰ガラス、無アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、溶融石英等が挙げられる。本発明は、高精彩液晶用の薄型ガラスに特に好適に用いることができ、例えば厚みが、好ましくは０．０１～１．２ｍｍ、より好ましくは０．０５～１．０ｍｍ、さらに好ましくは０．０８～０．８ｍｍ、特に好ましくは０．１～０．６ｍｍ、例えば０．１５～０．５５ｍｍの基材（特にガラス）に用いることができる。

また、ＵＴＧ（Ｕｌｔｒａ－Ｔｈｉｎ　Ｇｌａｓｓ）と呼称されるような、１００μｍ以下のガラスも基材として用いる事が出来る。ＵＴＧの製造工程では、元板ガラスを研磨し薄くしていくスリミングという工程があるが、そのスリミング前の保護材としても、スリミング後の保護材としても用いる事が出来る。

本発明では、ガラス基板等の基材に負荷をかけずに保護皮膜を付与する事ができ、また除去の際にも剥離せずに水溶除去する事も出来るので、基材が非常に薄いガラス基板である場合においても保護皮膜として好適に用いられる。

また、ＴＦＴ（薄膜トランジスタ）液晶パネルのガラスの保護皮膜としても好適に用いる事ができる。本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物を用いれば、容易にＴＦＴ液晶のガラス表面上に保護皮膜を形成できるだけではなく、除去の際に剥離せず水溶させる事が出来るので、静電気が発生せず、ＴＦＴ液晶の静電気障害を起こす事がない。

上記プラスチック基材としては、特に限定されないが、ポリカーボネート板及びポリ（メタ）アクリル樹脂板等が挙げられる。上記ポリ（メタ）アクリル樹脂板としては、ポリメチル（メタ）アクリレート板等が挙げられる。

上記金属基材としては、特に限定されないが、銅、鉄、錫、アルミニウム、銀、ステンレス、真鍮、ニッケル、チタン、及び、それらの合金などの金属からなる基材が挙げられる。具体的には、鋼板、銅板、アルミニウム板、ア

ルミニウムめっき鋼板等が挙げられる。

また、車の塗装鋼板等を用いてもよい。

さらに、プリント配線板（ＰＷＢ：ｐｒｉｎｔｅｄ　ｗｉｒｉｎｇ　ｂｏａｒｄ）を基材として用いることで、ＰＷＢの保護材、特に露光保護材にも用いる事が出来る。

いずれの基材を用いる場合においても、最終製品に組み込まれるのではなく、基材製造工程の工程間での保護材や、除去を前提とした仮保護材として、特に好適に用いる事が出来る。

[0009] 本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物は、ポリビニルアルコール樹脂を含有する。

上記ポリビニルアルコール樹脂を用いることで、保護皮膜を水溶性とすることが可能となる。また、土中生分解性を付与することができる。

[0010] 上記ポリビニルアルコール樹脂のケン化度は、好ましい下限が５０モル％、好ましい上限が９９．５モル％である。上記範囲内とすることで、水溶液等の樹脂組成物を作製することができる。

上記ケン化度のより好ましい下限は６０モル％、更に好ましい下限は７０モル％、特に好ましい下限は８０モル％、より好ましい上限は９９モル％である。更に好ましい上限は９５モル％であり、特に好ましい上限は９０モル％である。

なお、上記ケン化度は、ＪＩＳ　Ｋ６７２６に準拠して測定される。ケン化度は、ケン化によるビニルアルコール単位に変換される単位のうち、実際にビニルアルコール単位にケン化されている単位の割合の平均値を示す。

水溶液（樹脂組成物）化の容易さや水溶液（樹脂組成物）の貯蔵安定性の観点からは、上記ポリビニルアルコール樹脂のケン化度は９８モル％超の高ケン化品ではなく、９８モル％以下の中ケン化以下が好ましく、特に９０モル％以下の部分ケン化品が好ましい。

上記ケン化度が高すぎないことで、水溶性が向上し、適切な濃度の水溶液が作製できることから、保護皮膜の形成が容易になる。

[0011] 上記ポリビニルアルコール樹脂の重合度は特に限定されないが、好ましい下限は１００、好ましい上限は２５００である。より好ましい下限は２００、より好ましい上限は１８００である。更に好ましい下限は２５０、更に好ましい上限は１３００であり、特に好ましい下限は３００、特に好ましい上限は１０００である。上記範囲内であると、皮膜強度と製膜性の両方を高いレベルで両立することができる。なお、上記重合度は、ＪＩＳ　Ｋ６７２６に準拠して測定される。

上記重合度が高すぎないことで、水溶性が向上し、適切な濃度と粘度を有する保護皮膜形成用樹脂組成物を作製できることから、スプレーやコーターによる保護皮膜形成が容易になる。上記重合度が低すぎないことで、濃度や粘度を適切に制御しつつ、作製される保護皮膜の機械強度を向上させたり、接着性を適度なものとして、剥離除去を容易にしたりする事ができる。

[0012] 上記ポリビニルアルコール樹脂は、ケン化度、重合度等が異なる２種以上の樹脂を混合したものであってもよいし、変性物と未変性物を混合してもよい。

[0013] 上記ポリビニルアルコール樹脂は、従来公知の方法に従って、ビニルエステルを重合してポリマーを得た後、ポリマーをケン化、すなわち加水分解することにより得られる。ケン化には、一般に、アルカリ又は酸が用いられる。ケン化には、アルカリを用いることが好ましい。上記ポリビニルアルコールとしては、１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0014] 上記ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル及び安息香酸ビニル等が挙げられる。ケン化度を好適な範囲に制御しやすいので、上記ビニルエステルを重合して得られるポリマーは、ポリビニルエステルであることが好ましい。

[0015] 上記ビニルエステルの重合方法は特に限定されない。この重合方法として、溶液重合法、塊状重合法及び懸濁重合法等が挙げられる。

[0016] 上記ビニルエステルを重合する際に用いる重合触媒としては、例えば、２－

エチルヘキシルペルオキシジカーボネート（Ｔｉａｎｊｉｎ　ＭｃＥＩＴ社製「ＴｒｉｇｏｎｏｘＥＨＰ」）、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、ｔ－ブチルペルオキシネオデカノエート、ビス（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネート、ジ－ｎ－プロピルペルオキシジカーボネート、ジ－ｎ－ブチルペルオキシジカーボネート、ジ－セチルペルオキシジカーボネート及びジ－ｓ－ブチルペルオキシジカーボネート等が挙げられる。上記重合触媒は、１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0017] 上記ポリビニルアルコール樹脂には、変性ポリビニルアルコール樹脂が含まれる。

上記変性ポリビニルアルコール樹脂は、上記ビニルエステルと他のモノマーとの共重合体であってもよく、ポリビニルアルコール樹脂を変性させたものであってもよい。

上記変性ポリビニルアルコール樹脂としては、例えば、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、カルボキシル変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、オレフィン変性ポリビニルアルコール、ニトリル変性ポリビニルアルコール、アミド変性ポリビニルアルコール、ピロリドン変性ポリビニルアルコールやケイ素原子を含む変性ポリビニルアルコール、或いはポリビニルアルコールと（アクリルアミド、ビニルピロリドン、アクリロニトリル）の共重合物とのグラフト重合体等が挙げられる。

[0018] 上記他のモノマー、すなわち共重合されるコモノマーとしては、例えば、オレフィン類、（メタ）アクリル酸及びその塩、（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリルアミド誘導体、Ｎ－ビニルアミド類、ビニルエーテル類、ニトリル類、ハロゲン化ビニル類、アリル化合物、マレイン酸及びその塩、マレイン酸エステル、イタコン酸及びその塩、イタコン酸エステル、ビニルシリル化合物、ポリビニルピロリドン、並びに酢酸イソプロペニル等が挙げられる。上記他のモノマーは、１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0019] 上記オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、１－ブテン及びイソブテン等が挙げられる。上記（メタ）アクリル酸エステル類としては、（メタ）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ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸ｉ－プロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、及び（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル等が挙げられる。上記（メタ）アクリルアミド誘導体としては、アクリルアミド、ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、及び（メタ）アクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩等が挙げられる。上記Ｎ－ビニルアミド類としては、Ｎ－ビニルピロリドン等が挙げられる。上記ビニルエーテル類としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、ｉ－プロピルビニルエーテル及びｎ－ブチルビニルエーテル等が挙げられる。上記ニトリル類としては、（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。上記ハロゲン化ビニル類としては、塩化ビニル及び塩化ビニリデン等が挙げられる。上記アリル化合物としては、酢酸アリル及び塩化アリル等が挙げられる。上記ビニルシリル化合物としては、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0020] 上記変性ポリビニルアルコール樹脂における変性量（変性した構成単位の割合）の好ましい上限は２５モル％、より好ましい上限は２０モル％、更に好ましい上限は１５モル％、更により好ましい上限は１０モル％、特に好ましい上限は５モル％であり、好ましい下限は１モル％、より好ましい下限は２モル％である。上記範囲内とすることで、皮膜物性と、水溶性とを高いレベルで両立することができる。

[0021] 本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物におけるポリビニルアルコール樹脂の含有量は、好ましくは０．１重量％以上、より好ましくは１重量％以上、更に好ましくは３重量％以上、更により好ましくは５重量％以上、特に好ましくは８重量％以上であり、特により好ましくは１０重量％以上であり、好ましくは５０重量％以下、より好ましくは４０重量％以下、更に好ましくは３０重量％以下、更により好ましくは２５重量％以下、特に好ましくは２２．５

重量％以下であり、特により好ましくは２０．０重量％以下である。上記含有量を上記下限以上とすることで、被覆率が高い保護皮膜を形成することが容易とすることができ、上記上限以下とすることによって、均一な皮膜形成を行うことが容易とすることが出来る。

[0022] 本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物は、可塑剤及び水からなる群より選択される少なくとも１種を含有する。本発明では、特に、水を含有すること、可塑剤及び水の両方を含有することが好ましい。

本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物は、可塑剤を含有することで、保護皮膜の耐久性を向上させることができる。また、上記可塑剤を含有することで、保護皮膜の水に対する溶解性、及び基材からの剥離性を向上させることもできる。

[0023] 上記可塑剤としては、ポリビニルアルコールの可塑剤として一般に用いられているものであれば特に制限はなく、例えば、多価アルコール、ポリエーテル、フェノール誘導体、アミド化合物等が挙げられる。また、多価アルコールにエチレンオキサイドを付加した化合物を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、２種以上を用いてもよい。

[0024] 上記多価アルコールとしては、グリセリン、ジグリセリン、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール等が挙げられる。

上記ポリエーテルとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。

上記フェノール誘導体としては、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＳ等が挙げられる。上記アミド化合物としては、Ｎ－メチルピロリドン等が挙げられる。

なかでも、上記可塑剤は、グリセリン、ジグリセリン、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール及びポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールからなる群から選択される少なくとも１種を含むことが好ま

しく、中でも保護皮膜形成後のブリードアウト抑制の観点から、グリセリン及びジグリセリンからなる群から選択される少なくとも１種を含むことがより好ましく、保護皮膜形成加工時の分解抑制などの高温耐性からジグリセリンを含むことが特に好ましい。

また、ポリビニルアルコール樹脂との相溶性の観点から、上記可塑剤は、溶解性パラメーター（ＳＰ値）の水素結合成分δｈが８．０（ＭＰａ$^{1/2}$）以上、１８（ＭＰａ$^{1/2}$）　以下である事が好ましく、９．０（ＭＰａ$^{1/2}$）以上、１７（ＭＰａ$^{1/2}$）　以下であることがより好ましい。

[0025] 本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物は、上記可塑剤の含有量が好ましくは０．１重量％以上、より好ましくは０．５重量％以上、更に好ましくは１．０重量％以上、更により好ましくは１．５重量％以上、特に好ましくは３．０重量％以上であり、特により好ましくは５．０重量％以上であり、好ましくは５０重量％以下、より好ましくは４０重量％以下、更に好ましくは３５重量％以下、更により好ましくは３０重量％以下、特に好ましくは２５重量％以下であり、特により好ましくは２０重量％以下である。上記可塑剤含有量が上記範囲内であると、基材表面の親水性を制御し、均一な皮膜形成を容易とすることができる。

[0026] 本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物は、ポリビニルアルコール樹脂１００重量部に対して、上記可塑剤を好ましくは０．２重量部以上、より好ましくは１．０重量部以上、更に好ましくは２．０重量部以上、更により好ましくは３．０重量部以上、特に好ましくは６．０重量部以上、特により好ましくは１０．０重量部以上であり、好ましくは５００００重量部以下、より好ましくは４０００重量部以下、更に好ましくは１１６７重量部以下であり、更により好ましくは６００重量部以下であり、特に好ましくは３４４重量部以下であり、特により好ましくは２００重量部以下含有することが好ましい。上記可塑剤の含有量が上記範囲内であると、保護皮膜に靭性を付与することができる。

[0027] 上記水としては特に限定されず、例えば、イオン交換水、純水等が挙げられ

る。これらは、単独で用いられてもよいし、２種類以上が併用されてもよい。

[0028] 本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物は、上記水の含有量が１０～９９．９重量％であることが好ましい。上記水含有量が上記範囲内であると、基材表面に塗布する際に、糸引きを抑制することができ、均一な塗布を容易とすることができる。

上記水含有量のより好ましい下限は２０重量％、より好ましい上限は９９．０重量％である。更に好ましい下限は３５．０重量％、更に好ましい上限は９７．０重量％であり、更により好ましい下限４５．０重量％、更により好ましい上限は９５．０重量％であり、特に好ましい下限は５２．５重量％であり、特に好ましい上限は９２．０重量％であり、特により好ましい下限は６０．０重量％であり、特により好ましい上限は９０．０重量％である。

なお、上記保護皮膜形成用水溶液は、含有成分の含有量の合計は１００重量％である。

[0029] 本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物は、ポリビニルアルコール樹脂１００重量部に対して、上記水を好ましくは２０重量部以上、より好ましくは５０重量部以上、更に好ましくは１１６重量部以上、更により好ましくは１８０重量部以上、特に好ましくは２３３重量部以上、特により好ましくは３００重量部以上であり、好ましくは９９９００重量部以下、より好ましくは９９００重量部以下、更に好ましくは３２３３重量部以下であり、更により好ましくは１９００重量部以下であり、特に好ましくは１１５０重量部以下であり、特により好ましくは９００重量部以下含有することが好ましい。上記水の含有量が上記範囲内であると、基材表面に塗布する際に、糸引きを抑制することができ、均一な塗布を容易とすることができる。

[0030] 本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物には、本発明の効果を妨げない範囲で、公知の各種添加剤を配合してもよい。上記添加剤としては、界面活性剤、酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、チタンカップリング剤、レベリング剤、チキソ付与剤、皮張り防止剤、増粘剤、希釈剤、反応性希釈剤、架橋剤

、フィラー、色素（顔料、染料）、防腐、防カビ剤等が挙げられる。

本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物は、更に、防カビ剤を含有することが好ましい。

なお、上記防カビ剤としては、アルコール系防カビ剤、アルデヒド系防カビ剤、チアゾリン系防カビ剤、イミダゾール系防カビ剤、エステル系防カビ剤、塩素系防カビ剤、過酸化物系防カビ剤、カルボン酸系防カビ剤、カーバメイト系防カビ剤、スルファミド系防カビ剤、第四アンモニウム塩系防カビ剤、ピリジン系防カビ剤、フェノール系防カビ剤、ヨウ素系防カビ剤、トリアゾール系防カビ剤等が挙げられる。

[0031] 本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物は、ＪＩＳ　Ｋ７１１７－１に準拠して、回転式粘度計で測定した場合の粘度１ｍＰａ・ｓ以上１０Ｐａ・ｓ以下であることが好ましい。

上記粘度は１０ｍＰａ・ｓ以上８Ｐａ・ｓ以下であることがより好ましく、２０ｍＰａ以上６Ｐａ・ｓ以下であることが更に好ましく、５０ｍＰａ以上４Ｐａ・ｓ以下であることが更により好ましく、１００ｍＰａ以上３Ｐａ・ｓ以下であることが特に好ましい。

後述する本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物を塗布する方法において、スプレーによる塗布を用いる場合、上記粘度は、１ｍＰａ・ｓ以上、３Ｐａ・ｓ以下が好ましい。上記粘度のより好ましい下限は１０ｍＰａ・ｓ、更に好ましい下限は２０ｍＰａ・ｓ、更により好ましい下限は５０ｍＰａ・ｓであり、より好ましい上限は１．８Ｐａ・ｓ、更に好ましい上限は１．２Ｐａ・ｓ、更により好ましい上限は０．５Ｐａ・ｓである。上記範囲内であると、スプレーによる塗布を用いる場合、所望の厚みの保護皮膜を均一な厚みで容易に形成することができる。

後述する本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物を塗布する方法において、ロールコーターを用いる場合、上記粘度は、１００ｍＰ・ｓ以上１０Ｐａ・ｓ以下である事が好ましい。上記粘度のより好ましい下限は２００ｍＰａ・ｓ、更に好ましい下限は４００ｍＰａ・ｓ、更により好ましい下限は８００ｍＰ

ａ・ｓであり、より好ましい上限は８Ｐａ・ｓ、更に好ましい上限は６Ｐａ・ｓ、更により好ましい上限は４Ｐａ・ｓである。上記範囲内であると、ロールコーターによる塗布を用いる場合、所望の厚みの保護皮膜を均一な厚みで容易に形成することができる。

なお、上記粘度は２３℃で測定したものである。また、上記回転式粘度計としては、例えば、ＴＶＣ－１０（東機産業社製）を使用することができる。

[0032] 本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物は、ガラス基板との温度２３℃、湿度６０％ＲＨにおける接触角が１０°以上７５°以下であることが好ましい。上記範囲内であると、例えば、基材としてガラス基板を用いる場合に、基材上に均質な皮膜を形成しやすい。

上記接触角のより好ましい範囲は、より好ましい下限は２０°、更に好ましい下限は２５°であり、更により好ましい下限は３０°であり、特に好ましい下限は３５°であり、より好ましい上限は７０°、更に好ましい上限は６６°であり、更により好ましい上限は６３°であり、特に好ましい上限は６１°である。

なお、上記接触角は、接触角計（例えば、協和界面科学社製、ＤＭｏ－５０２、解析ソフト：ＦＡＭＡＳ）により測定することができる。接触角測定基板としては、ガラス基板（テンパックス）０．５ｍｍを用いることができ、更に具体的には、ガラス基板（ＳＣＨＯＴＴ社製、ＴＥＭＰＡＸ　Ｆｌｏａｔ）を使用することできる。また、測定方法としてはθ／２法（Ａ　ｈａｌｆ－ａｎｇｌｅ　Ｍｅｔｈｏｄ）が挙げられる。

[0033] 本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物を製造する方法としては特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール樹脂、可塑剤及び水を公知の方法で混合する方法が挙げられる。

[0034] 本発明の保護皮膜は、本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物からなる。すなわち、本発明の保護皮膜は、ポリビニルアルコール樹脂及び必要に応じて可塑剤を含み、水を含んでもよい。

このような保護皮膜を基材の皮膜として使用することで、基材の製造ライン

、運搬ラインにおいて、基材由来の異物が付着することを防止することができる。本発明の保護皮膜は、例えば、上記保護皮膜形成用樹脂組成物を基材に塗布し加熱乾燥することにより水の一部又は全てを除去することにより得ることができる。

なお、本発明の保護皮膜は、単層であってもよく、複数の層を有するものであってもよい。

製法によっては、例えば、連続的なスプレー製膜による成型方法や、連続コート等の製法においては、乾燥工程前に連続的にスプレー塗布を行う場合もあり、層間界面が一体化してしまう保護皮膜も作製される。

このように、複数の層を有する保護皮膜としては、基材と保護皮膜の界面である基材側の組成と、保護皮膜と空気の界面である基材と反対側の組成が異なっている場合（例えば、連続的傾斜構造等）のように、層間界面が明確ではない場合も含まれる。

[0035] 本発明の保護皮膜が複数の層を有する場合、基材面に接触する第一の保護被膜形成用樹脂組成物の粘度と、その層上に更に皮膜を形成するための第二の保護被膜形成用樹脂組成物の粘度比（第２の保護被膜形成用樹脂組成物の粘度／第１の保護被膜形成用樹脂組成物の粘度）は、好ましくは０．１以上３０００以下、より好ましくは０．２以上１５００以下が好ましく、更に好ましくは０．４以上１０００以下、更により好ましくは０．６以上５００以下、特に好ましくは０．８以上２５０以下、特により好ましくは１．０以上１５０以下である。

[0036] 本発明において形成される保護皮膜は、基材と反対側主面の表面粗さＳａ（ＩＳＯ　２５１７８記載の算術平均高さ）が０．１μｍ以上であることが好ましい。上限は特に限定されないが、３０μｍが実質的な上限である。

上記範囲であると、保護皮膜同士の自着力や、他の基材との接着性を低減することができる。上記表面粗さＳａは、より好ましくは０．２μｍ以上、更に好ましくは０．４μｍ以上、更により好ましくは０．８μｍ以上、特に好ましくは１．５μｍ以上、特により好ましくは２．０μｍ以上である。

また、本発明において形成される保護皮膜は、基材と反対側主面の表面粗さＳｚ（ＩＳＯ　２５１７８記載の最大高さ）が１０μｍ以上であることが好ましい。上限は特に限定されないが、３００μｍが実質的な上限である。

上記範囲であると、保護皮膜同士の自着力や、他の基材との接着性を低減することができる。

上記表面粗さＳｚは、より好ましくは２０μｍ以上、更に好ましくは３０μｍ以上、更により好ましくは４０μｍ以上、特に好ましくは５０μｍ以上、特により好ましくは６０μｍ以上である。

また、本発明において形成される保護皮膜は、基材と反対側主面の表面粗さＳｄｒ（ＩＳＯ　２５１７８記載の最大高さ）が０．１以上であることが好ましい。上限は特に限定されないが、３０が実質的な上限である。上記範囲であると、基材へ加えられる表面擦傷や、基材にかかる圧力による損傷から基材を保護したり、基材の断熱性を高めたりすることができる。

上記表面粗さＳｄｒは、より好ましくは０．２以上、更に好ましくは０．３以上、更により好ましくは０．５以上、特に好ましくは０．７以上、特により好ましくは０．９以上である。

なお、上記表面粗さＳａ、Ｓｚ及びＳｄｒは、作製した保護皮膜の基材と反対側主面を、レーザー顕微鏡（例：形態解析レーザー顕微鏡、ＶＫ－Ｘ１０５０、キーエンス社製）で、１ｍｍ×１ｍｍの範囲を計測し、ＩＳＯ　２５１７８に準拠して算出される。これをランダムに１０か所測定し、平均値をそれぞれの値とした。

[0037] 本発明において形成される保護皮膜は、基材側主面の表面粗さＳａ（ＩＳＯ　２５１７８記載の算術平均高さ）が０．０１μｍ以上であることが好ましい。上限は特に限定されないが、１５μｍが実質的な上限である。

上記範囲であると、保護皮膜の基材への接着性を低減し剥離性を向上することができる。上記表面粗さＳａは、より好ましくは０．１μｍ以上、更に好ましくは０．２μｍ以上、更により好ましくは０．３μｍ以上、特に好ましくは０．４μｍ以上、特により好ましくは０．５μｍ以上である。

また、本発明において形成される保護皮膜は、基材側主面の表面粗さＳｚ（ＩＳＯ　２５１７８記載の最大高さ）が８μｍ以上であることが好ましい。上限は特に限定されないが、２４０μｍが実質的な上限である。

上記範囲であると、保護皮膜の基材への接着性を低減し剥離性を向上することができる。上記表面粗さＳｚは、より好ましくは１６μｍ以上、更に好ましくは２４μｍ以上、更により好ましくは３２μｍ以上、特に好ましくは４０μｍ以上、特により好ましくは４８μｍ以上である。

また、本発明において形成される保護皮膜は、基材側主面の表面粗さＳｄｒ（ＩＳＯ　２５１７８記載の最大高さ）が０．０５以上であることが好ましい。上限は特に限定されないが、１５が実質的な上限である。上記範囲であると、基材へ加えられる表面擦傷や、基材にかかる圧力による損傷から基材を保護したり、基材の断熱性を高めたりすることができる。

上記表面粗さＳｄｒは、より好ましくは０．１以上、更に好ましくは０．２以上、更により好ましくは０．３以上、特に好ましくは０．４以上、特により好ましくは０．５以上である。

なお、上記表面粗さＳａ、Ｓｚ及びＳｄｒは、作製した保護皮膜の基材側主面を、レーザー顕微鏡（例：形態解析レーザー顕微鏡、ＶＫ－Ｘ１０５０、キーエンス社製）で、１ｍｍ×１ｍｍの範囲を計測し、ＩＳＯ　２５１７８に準拠して算出される。これをランダムに１０か所測定し、平均値をそれぞれの値とした。

[0038] 上記保護皮膜が発泡皮膜である場合は、平均気泡径（発泡径）の好ましい下限が０．０５μｍ、好ましい上限が２８０μｍである。上記平均気泡径がこの範囲内にあることにより、基材表面の擦傷等からの保護性を高めることができる。上記平均気泡径のより好ましい下限は０．５μｍ、より好ましい上限は２２５μｍである。

更に好ましい下限は１．０μｍ、更に好ましい上限は１８０μｍであり、更により好ましい下限は１．５μｍ、更により好ましい上限は１３５μｍであり、特に好ましい下限は２．０μｍ、特に好ましい上限は１０８μｍであり

、特により好ましい下限は２．５μｍ、特に好ましい上限は９０μｍである。

なお、上記平均気泡径は、気泡の断面観察写真より気泡壁部と空隙部とをレーザー顕微鏡（例：形態解析レーザー顕微鏡、ＶＫ－Ｘ１０５０、キーエンス社製）で観察して、空隙部のサイズを測定する方法により測定することができる。

また、上記保護皮膜は、密度の好ましい下限が０．１ｇ／ｃｍ^3、好ましい上限が１．３ｇ／ｃｍ^{3}である。より好ましい下限は０．１５ｇ／ｃｍ^3、さらに好ましい下限は０．２ｇ／ｃｍ^3、さらにより好ましい下限は０．２５ｇ／ｃｍ^3、特に好ましい下限は０．３ｇ／ｃｍ^{3}であり、より好ましい上限は１．１５ｇ／ｃｍ^3、さらに好ましい上限は１．０ｇ／ｃｍ^3、さらにより好ましい上限は０．８５ｇ／ｃｍ^3、特に好ましい上限は０．７ｇ／ｃｍ^{3}である。上記密度がこの範囲内にあることにより、基材表面の擦傷等からの保護性を高めることができ、さらに剥離除去を容易に行う事ができる。なお、上記密度は、例えば、レーザー顕微鏡等での観察にて体積を求めるとともに、重量を秤量し、得られた重量を体積で割ることで算出することができる。

[0039] 上記保護皮膜の厚みの好ましい下限は１．０μｍ、好ましい上限は３００μｍである。発泡体の厚み上記範囲内であれば、保護皮膜を剥離する事も水溶させる事もできる。上記複層皮膜の厚みはより好ましい下限が２．０μｍ、より好ましい上限が２５０μｍである。

更に好ましい下限は４．０μｍ、更に好ましい上限は２００μｍであり、更により好ましい下限は６．０μｍ、更により好ましい上限は１５０μｍであり、特に好ましい下限は８．０μｍ、特に好ましい上限は１２０μｍであり、特により好ましい下限は１０．０μｍ、特により好ましい上限は１００μｍである。

なお、上記保護皮膜の厚みは、定圧厚さ測定機（例：テクロック社製、ＰＧ－０２Ｊ）を用いて、ＪＩＳ　Ｋ６７８３準拠した方法で測定することができる。

[0040] 上記保護皮膜におけるポリビニルアルコール樹脂の含有量は、好ましくは１重量％以上、より好ましくは４重量％以上、更に好ましくは８重量％以上であり、好ましくは１００重量％以下、より好ましくは９０重量％以下、更に好ましくは８５重量％以下である。

また、上記保護皮膜における可塑剤の含有量は、好ましくは０重量％以上、より好ましくは１重量％以上、更に好ましくは３重量％以上であり、更により好ましくは５重量％以上であり、特に好ましくは８重量％以上であり、好ましくは５０重量％以下、より好ましくは４５重量％以下、更に好ましくは４０重量％以下であり、更により好ましくは３５重量％以下であり、特に好ましくは３０重量％以下である。

上記保護皮膜におけるポリビニルアルコール樹脂の含有量が上記下限以上であると、保護皮膜の形成時の乾燥が容易となり、積層体の取り扱い性を向上させることができる。上記保護皮膜におけるポリビニルアルコール樹脂の含有量が上記上限以下であると、均一な製膜を容易とすることができる。上記保護皮膜におけるポリビニルアルコール樹脂及び可塑剤の含有量が上記範囲内であると、接着性、保護性、及び剥離性を更に向上させることができる。

[0041] 本発明の積層体は、本発明の保護皮膜と基材とを有する。

また、本発明の積層体において、上記保護皮膜は、更に、基材側に可塑剤層を有することが好ましい。この場合、保護皮膜と基材との間に上記可塑剤層を有する構成となる。

本発明において、可塑剤層とは、保護皮膜中の樹脂成分と基材との直接の結合を防いでいれば、特定の厚みを有しないものであってもよく、単分子膜であっても良い。

このような可塑剤層を有することで、保護皮膜を容易に剥離することが可能となる。可塑剤層は単層であってもよく、複層であってもよい。本明細書において、保護皮膜単独、又は保護皮膜及び可塑剤層を合わせてガラス皮膜ともいう。このようなガラス皮膜を総称して保護皮膜としても良い。

[0042] 本発明の好適な実施態様において、保護性及び剥離性の制御の観点から、上

記可塑剤層は、ポリビニルアルコール樹脂を含まないか、又は、上記可塑剤層におけるポリビニルアルコール樹脂含有量は、保護皮膜のポリビニルアルコール樹脂含有量よりも少ないことが好ましい。

[0043] この可塑剤層は保護皮膜と界面で接合しており、保護皮膜を剥離する際には、一体化して剥離される。

[0044] 上記可塑剤層がポリビニルアルコール樹脂を含む場合、上記可塑剤層におけるポリビニルアルコール樹脂の含有量は、好ましくは０．１重量％以上、より好ましくは０．２重量％以上、更に好ましくは０．３重量％以上であり、更により好ましくは０．５重量％以上であり、特に好ましくは０．７重量％以上であり、特により好ましくは１．０重量％以上であり、好ましくは８７重量％以下、より好ましくは８３重量％以下、更に好ましくは８０重量％以下、更により好ましくは７７重量％以下、特に好ましくは７４重量％以下、特により好ましくは７１．５重量％以下である。

また、上記可塑剤層における可塑剤の含有量は、好ましくは１３．０重量％以上、より好ましくは１６．５重量％以上、更に好ましくは２０．０重量％以上であり、更により好ましくは２３．０重量％以上であり、特に好ましくは２５．０重量％以上、特により好ましくは２８．５重量％以上であり、好ましくは１００．０重量％以下、より好ましくは９９．９重量％以下、更に好ましくは９９．７重量％以下であり、更により好ましくは９９．５重量％以下、特に好ましくは９９．３重量％以下であり、特により好ましくは９９．０重量％以下である。

上記可塑剤層におけるポリビニルアルコール樹脂及び可塑剤の含有量が上記範囲内であると、保護性を高く維持しながらも剥離性を更に向上させることができる。

なお、可塑剤層は保護皮膜と分離できないため、可塑剤層におけるポリビニルアルコール樹脂及び可塑剤の含有量は、計算上の値となる。

[0045] 本発明において、可塑剤層の厚みの好ましい下限は０．００１μｍ、より好ましい下限は０．００５μｍ、更に好ましい下限は０．０１μｍ、更により

好ましい下限０．０５μｍ、特に好ましい下限は０．１μｍ、特により好ましい下限は０．５μｍであり、好ましい上限は５０μｍ、より好ましい上限は４０μｍ、更に好ましい上限は３０μｍ、更により好ましい上限は２０μｍ、特に好ましい上限は１５μｍ、特により好ましい上限は１０μｍである。可塑剤層の厚みが上記範囲内であれば、保護皮膜を基材から容易に剥離することができる。

[0046] 本発明の積層体は、基材、保護皮膜及び可塑剤層のほかに、別の層を有してもよい。別の層は、上記保護皮膜や可塑剤層と同じ組成を有する層であってもよい。

[0047] 本発明の積層体は、保護皮膜と基材との剥離強度が、１８０°剥離強度試験で２．５Ｎ／２５ｍｍ以下であることが好ましい。上記剥離強度が２．５Ｎ／２５ｍｍ以下であることで基材から保護皮膜を容易に剥離することができる。上記剥離強度の好ましい上限は２．０Ｎ／２５ｍｍ、より好ましい上限は１．５Ｎ／２５ｍｍ、更に好ましい上限は１．２Ｎ／２５ｍｍ、更により好ましい上限は１．０Ｎ／２５ｍｍ、特に好ましい上限は０．８Ｎ／２５ｍｍである。好ましい下限は特に限定されないが例えば０．０１Ｎ／２５ｍｍである。

また、本発明において、上記保護皮膜が、基材側に可塑剤層を有する場合についても、１８０°剥離強度試験が上述の範囲内であることが好ましい。上記１８０°剥離強度は、ＩＳＯ２９８６２：２００７又はＪＩＳ　Ｚ　０２３７：２００９に準じた方法で測定できる。

[0048] 本発明の積層体の保護皮膜と基材との剥離強度は、上記１８０°剥離強度試験のほか、９０°剥離強度試験でも測定することができる。上記９０°剥離強度は、ＩＳＯ２９８６２：２００７又はＪＩＳＺ　０２３７：２００９に準じた方法で測定できる。

[0049] 本発明の保護皮膜及び積層体の製造方法は特に限定されないが、基材を成形する工程、及び、成形後の基材に本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物を塗布して保護皮膜を形成する工程を有する製造方法が好ましい。

上記製造方法を用いることで、製造ライン、運搬ラインにおいて、基材に由来する異物が付着しにくい保護皮膜を形成することができる。

[0050] 上記基材を成形する工程としては、公知の方法を用いることができる。

上記基材がガラスである場合、ガラスを成形する方法としては、スロットダウンドロー法、フュージョン法、フロート法等が挙げられる。なかでも、フュージョン法を用いることが好ましい。

上記フュージョン法とは、溶融したガラス原料を細長い樋状の湧き出し口へ導入し、その長手方向に沿う両側に溢れ出させて下へ流し落とし、流れ落ちた溶融ガラスを樋の下で再び合流させそのまま下へ落としながら除冷して固化させることでガラスとするものである。

なお、本発明では、市販のガラス、プラスチック基材、金属基材等の基材を用いた場合についても、上記基材を成形する工程を行ったものとする。

[0051] 本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物を塗布する方法としては、ロールコート、ディップコート、スピンコート、ファウンテンコート、スプレーによる塗布等が挙げられる。なかでも、スプレーによる塗布が好ましい。

なお、基材の状態としては特に限定されず、例えば、ガラスが成形され、固化する前の状態のほか、ガラスが固化した後の状態も含む。

また、上記基材は、必要に応じて、研磨されていてもよく、表面処理されていてもよい。

更に、本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物を高温の基材に対して、スプレー塗布する場合、得られる保護皮膜は、発泡したものとなる。

本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物を低温～常温の基材に対して、ロールコーター等で塗布する場合、得られる保護皮膜は、発泡の無い平滑なものとなる。

[0052] 本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物を塗布する際の基材の温度は、０℃以上４００℃以下であることが好ましい。上記範囲内であると、高温の基板に塗布すると保護皮膜が作製できて、低温なら塗布後に加熱乾燥で保護皮膜を作製することができる。本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物は、上記温度を有

する基材に塗布して加熱乾燥して保護皮膜を形成するために用いられることが好ましい。

所望の表面粗さを有する保護皮膜を作製するために、上記温度のより好ましい下限は１５℃、更に好ましい下限は４０℃、更により好ましい下限は７５℃、特に好ましい下限は１００℃であり、特により好ましい下限は１５０℃であり、より好ましい上限は３８０℃、更に好ましい上限は３６０℃、更により好ましい上限は３４０℃、特に好ましい上限は３２０℃、特により好ましい上限は３００℃である。

基材温度が４００℃以下であると、破泡を防止して、カットカレットの表面付着を抑制することができる。基材温度が０℃以上であると、後加熱なしでも、保護皮膜を容易に形成できる。

上記基材の温度を調整する方法としては、例えば、フュージョン法を用いてガラスを成形する場合は、溶融ガラスを除冷する工程において、塗布する方法が挙げられる。また、固化後のガラスを用いる場合はガラスを加熱する方法が挙げられる。上記温度は塗布時での基材表面の温度を意味する。

[0053] 本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物を塗布する工程は、複数回に分けて行ってもよい。

また、上記塗布工程を複数回行う場合、種類の異なる保護皮膜形成用樹脂組成物を用いることで、複数層の保護皮膜を形成することが可能となる。例えば、ガラスと接する層（内層）の形成に本発明以外の保護皮膜形成用樹脂組成物を用い、他方の層（外層）に本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物を用いることとしてもよい。特に、本発明以外の保護皮膜形成用樹脂組成物として、可塑剤を含有しないものを用いた場合、可塑剤のブロッキング防止性を更に向上することができる。なお、上記塗布工程は、基材の片面のみに行ってもよく、両面に行ってもよい。

ガラスと接する層（内層）に関しては、本発明以外の保護皮膜形成用樹脂組成物を用いて、他方の層（外層）に本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物を用いると、特に剥離が容易で、保護皮膜をガラス表面から除去する洗浄工程に

おいて、容易に保護皮膜を除去することができる。

上記塗布工程を複数回行った後、乾燥する工程を実施した場合、明確な界面を有する多層の保護皮膜になる場合もあるが、上記塗布工程を複数回を行った後、乾燥する工程を実施しない場合、それぞれの塗布組成を反映した積層体になるが、界面が明確にならず、切り分けできない傾斜構造になる場合もある。このような傾斜構造皮膜の形成およびその皮膜も本発明の範囲である。

[0054] 本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物を塗布する工程を行った後、乾燥する工程（二次乾燥）を行ってもよい。これにより、基材温度に関係なく保護皮膜を形成することができる。上記二次乾燥における乾燥温度は５０℃以上、４５０℃以下であることが好ましい。

[0055] 本発明の保護皮膜形成用樹脂組成物は、ガラス、プラスチック基材（有機高分子基材）、金属基材等の保護皮膜として用いることができる。また、プリント配線板（ＰＷＢ）を基材として用いる場合でも、ＰＷＢの保護材、特に露光保護材に用いる事が出来る。この場合、ＮａがＣｕ配線に対して良くない影響を及ぼすため、ポリビニルアルコール樹脂から極力Ｎａを除去して用いることが好ましい。

いずれの基材を用いる用途の場合においても、最終製品に組み込まれるのではなく、基材製造工程の工程間での保護材として、除去を前提とした仮保護材として、特に好適に用いる事が出来る。

また、基材として、ＰＷＢを用いる場合は、剥離せずに水溶させる事で静電気による異物吸着を防止でき、更にフィルム貼合では除去しきれないＵＶキュアでの酸素阻害をなくす事が出来る。本発明は、剥離せずに水溶させる事で保護皮膜を除去できるため、非常に割れやすい超薄型ガラスの保護材にも好適に使用できる。

発明の効果

[0056] 本発明によれば、製造ライン、運搬ラインにおいて、基材に由来する異物が付着しにくく、容易に除去が可能な保護皮膜を形成できる保護皮膜形成用樹

脂組成物、保護皮膜及び積層体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0057] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0058] （実施例１）

（保護皮膜形成用水溶液［保護皮膜形成用樹脂組成物］の作製）

未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製　ＳＥＬＶＯＬ　２０３　重合度３００、ケン化度８８モル％）１００重量部、可塑剤としてジグリセリン３０重量部を水３７０重量部に溶解、混合して樹脂含有量２０重量％、可塑剤含有量６重量％の保護皮膜形成用水溶液を作製した。

[0059] （保護皮膜［ガラス皮膜］の作製）

ガラス基板（コーニング社製、ＥａｇｌｅＸＧ　１５０ｍｍ×１５０ｍｍ×０．５ｍｍ）をホットプレート上でガラス基板の中央部が３００℃になるように加熱した。

加熱したガラス基板をスプレー台に移動させ、ガラス中央部が２５０℃になった時点で、得られた保護皮膜形成用水溶液をガラス基板上に１回スプレー塗布し、バッチ式熱風循環乾燥炉（１５０℃設定）にて６０秒乾燥し、ガラス基板の表面にガラス皮膜が形成された積層体を得た。

なお、保護皮膜形成用水溶液を塗布する際のスプレーガンとしてはＡＧＢ５０（旭サナック社製　口径１．０ｍｍφ、キャップＨＮ４００Ａ）、塗料供給機器としては圧送ポンプＰＴ－１０ＤＷ（アネスト岩田社製）及び塗装ロボットとしてはＥＰＸ－１２５０　ＤＸ１００（安川電機社製）を用いた。

なお、以降の実施例、比較例において、特に記載が無い場合は、上記と同様のスプレーガン、塗装供給機器、塗装ロボットを用いてスプレー塗布を行った。

なお、保護皮膜形成用水溶液をスプレー塗布する際のスプレーガンからの吐出量は２０ｇ／３０秒とし、スプレー条件としては、圧送ポンプの圧力は２．０ＭＰａ、液圧を０．２ＭＰａ、スプレーガンのエア圧を０．２ＭＰａと

し、塗装ロボットによる塗装スピードは５０ｍｍ／秒とした。

[0060]（実施例２）

未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製　ＳＥＬＶＯＬ　２０３　重合度３００、ケン化度８８モル％）１００重量部に代えて、未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製　ＳＥＬＶＯＬ２０５　重合度５００、ケン化度８８モル％）１００重量部を用い、可塑剤としてジグリセリン３０重量部を水５３７重量部に溶解、混合して樹脂含有量１５重量％、可塑剤含有量４．５重量％の保護皮膜形成用水溶液を作製し実施例１と同様にして、保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0061]（実施例３）

未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製　ＳＥＬＶＯＬ　２０３　重合度３００、ケン化度８８モル％）１００重量部に代えて、未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製　ＳＥＬＶＯＬ　１０３　重合度３００、ケン化度９８．４モル％）１００重量部を用い、可塑剤としてジグリセリン１０重量部を水８９０重量部に溶解、混合して樹脂含有量１０重量％、可塑剤含有量１重量％の保護皮膜形成用水溶液を作製し実施例１と同様にして、保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0062]（実施例４）

（保護皮膜［ガラス皮膜］の作製）

ガラス基板（コーニング社製、ＥａｇｌｅＸＧ　１５０ｍｍ×１５０ｍｍ×０．５ｍｍ）をホットプレート上でガラス基板の中央部が３００℃になるように加熱した。

加熱したガラス基板をスプレー台に移動させ、ガラス中央部が２５０℃になった時点で、実施例１で得られた保護皮膜形成用水溶液をガラス基板上に１回スプレー塗布し、更に、その上から実施例３で得られた保護皮膜形成用水溶液を１回スプレー塗布してから、バッチ式熱風循環乾燥炉（１５０℃設定）にて６０秒乾燥し、ガラス基板の表面に２層［内層、外層］のガラス皮膜が形成された積層体を得た。

なお、保護皮膜形成用水溶液を塗布する際のスプレーガンとしてはＡＧＢ５０（旭サナック社製　口径１．０ｍｍφ、キャップＨＮ４００Ａ）、塗料供給機器としては圧送ポンプＰＴ－１０ＤＷ（アネスト岩田社製）及び塗装ロボットとしてはＥＰＸ－１２５０　ＤＸ１００（安川電機社製）を用いた。保護皮膜形成用水溶液［内層用］をスプレー塗布する際のスプレーガンからの吐出量は１０ｇ／３０秒とし、保護皮膜形成用水溶液［外層用］の水溶液の吐出量は１０ｇ／３０秒と設定した。スプレー条件としては、圧送ポンプの圧力は２．０ＭＰａ、液圧を０．２ＭＰａ、スプレーガンのエア圧を０．２ＭＰａとし、塗装ロボットによる塗装スピードは５０ｍｍ／秒とした。

[0063]（実施例５）

（保護皮膜形成用水溶液の作製）

未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製　ＳＥＬＶＯＬ　２０３　重合度３００、ケン化度８８モル％）１００重量部を用い、可塑剤を添加しなかった以外は実施例１と同様にして、保護皮膜形成用水溶液を作製した。

[0064]（保護皮膜［ガラス皮膜］の作製）

ガラス基板（コーニング社製、ＥａｇｌｅＸＧ　１５０ｍｍ×１５０ｍｍ×０．５ｍｍ）をホットプレート上でガラス基板の中央部が３００℃になるように加熱した。

加熱したガラス基板をスプレー台に移動させ、ガラス中央部が２５０℃になった時点で、実施例１で得られた保護皮膜形成用水溶液をガラス基板上に１回スプレー塗布し、更に、その上から実施例５で得られた保護皮膜形成用水溶液を１回スプレー塗布してから、バッチ式熱風循環乾燥炉（１５０℃設定）にて６０秒乾燥し、ガラス基板の表面に２層［内層、外層］のガラス皮膜が形成された積層体を得た。

なお、保護皮膜形成用水溶液を塗布する際のスプレーガンとしてはＡＧＢ５０（旭サナック社製　口径１．０ｍｍφ、キャップＨＮ４００Ａ）、塗料供給機器としては圧送ポンプＰＴ－１０ＤＷ（アネスト岩田社製）及び塗装ロ

ボットとしてはＥＰＸ－１２５０　ＤＸ１００（安川電機社製）を用いた。

[0065]（実施例６）

未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製　ＳＥＬＶＯＬ　２０３　重合度３００、ケン化度８８モル％）１００重量部に代えて、未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製　ＳＥＬＶＯＬ　５１３　重合度１３００、ケン化度８８モル％）１００重量部を用い、可塑剤の添加量、樹脂含有量、可塑剤含有量を表１に示す通りとした以外は実施例１と同様にして、保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0066]（実施例７）

可塑剤を使用しなかった事以外は実施例６と同様にして保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0067]（実施例８）

未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製　ＳＥＬＶＯＬ　２０３　重合度３００、ケン化度８８モル％）１００重量部に代えて、未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製　ＳＥＬＶＯＬ　５１８　重合度１８００、ケン化度８８モル％）１００重量部を用い、可塑剤の添加量、樹脂含有量、可塑剤含有量を表１に示す通りとした以外は実施例１と同様にして、保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0068]（実施例９）

可塑剤を使用しなかった事以外は実施例８と同様にして保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0069]（実施例１０）

未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製　ＳＥＬＶＯＬ　２０３　重合度３００、ケン化度８８モル％）１００重量部に代えて、未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製　ＳＥＬＶＯＬ　４１８　重合度１８００、ケン化度９２．０モル％）１００重量部を用い、可塑剤の添加量、樹脂含有量、可塑剤含有量を表１に示す通りとした以外は実施例１と同様にして、保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0070]（実施例１１）

可塑剤を使用しなかった事以外は実施例１０と同様にして保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0071]（実施例１２）

（保護皮膜形成用水溶液［内層用、外層用］の作製）

未変性のポリビニルアルコールを添加せず、可塑剤としてジグリセリン１００重量部を水１９００重量部に溶解、混合して、可塑剤含有量５重量％の保護皮膜形成用水溶液［内層用］を作製した。

また、未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製　ＳＥＬＶＯＬ２０３　重合度３００、ケン化度８８モル％）１００重量部、可塑剤としてジグリセリン１５重量部を水３８５重量部に溶解、混合して樹脂含有量２０重量％、可塑剤含有量３重量％の保護皮膜形成用水溶液［外層用］を作製した。

[0072]（保護皮膜［ガラス皮膜］の作製）

ガラス基板（コーニング社製、ＥａｇｌｅＸＧ　１５０ｍｍ×１５０ｍｍ×０．５ｍｍ）をホットプレート上でガラス基板の中央部が４００℃になるように加熱した。

加熱したガラス基板をスプレー台に移動させ、ガラス中央部が３５０℃になった時点で、実施例１２で得られた保護皮膜形成用水溶液［内層用］をガラス基板上に１回スプレー塗布し、更に、その上から実施例１２で得られた保護皮膜形成用水溶液［外層用］を１回スプレー塗布してから、バッチ式熱風循環乾燥炉（１５０℃設定）にて６０秒乾燥し、ガラス基板の表面に２層［内層、外層］のガラス皮膜が形成された積層体を得た。

保護皮膜形成用水溶液［内層用］を塗布する際のスプレーガンからの吐出量は８ｇ／３０秒とし、保護皮膜形成用水溶液［外層用］を塗布する際の吐出量は１２ｇ／３０秒と設定した。

スプレー条件としては、圧送ポンプの圧力は２．０ＭＰａ、液圧を０．２ＭＰａ、スプレーガンのエア圧を０．２ＭＰａとし、塗装ロボットによる塗装

スピードは５０ｍｍ／秒とした。

[0073]（実施例１３～１５）

外層用の保護皮膜形成用水溶液の可塑剤量を表１記載の通りに変更したこと以外は実施例１２と同様にしてガラス基板（コーニング社製、ＥａｇｌｅＸＧ　１５０ｍｍ×１５０ｍｍ×０．５ｍｍ）の表面に２層［内層、外層］のガラス皮膜が形成された積層体を得た。

[0074]（実施例１６）

未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製　ＳＥＬＶＯＬ　２０３　重合度３００、ケン化度８８モル％）１００重量部に代えて、未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製　ＳＥＬＶＯＬ　２０５　重合度５００、ケン化度８８モル％）１００重量部を用い、可塑剤の添加量、樹脂含有量、可塑剤含有量を表１に示す通りとした以外は実施例１２と同様にして、保護皮膜形成用水溶液［外層用］を作製した。

得られた保護皮膜形成用水溶液［外層用］を用いた以外は実施例１２と同様にして、ガラス基板（コーニング社製　ＥａｇｌｅＸＧ　１５０ｍｍ×１５０ｍｍ×０．５ｍｍ）の表面に２層［内層、外層］のガラス皮膜が形成された積層体を得た。

[0075]（実施例１７～１９）

外層用の保護皮膜形成用水溶液の可塑剤量を表１記載の通りに変更したこと以外は実施例１２と同様にしてガラス基板（コーニング社製、ＥａｇｌｅＸＧ　１５０ｍｍ×１５０ｍｍ×０．５ｍｍ）の表面に２層［内層、外層］のガラス皮膜が形成された積層体を得た。

[0076]（実施例２０）

可塑剤としてジグリセリン１５重量部に代えて、グリセリン１８重量部を用い、可塑剤の添加量、樹脂含有量、可塑剤含有量を表１に示す通りとした以外は実施例１２と同様にして、保護皮膜形成用水溶液［外層用］を作製した。

得られた保護皮膜形成用水溶液［外層用］を用いた以外は実施例１２と同様

にして、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0077]（実施例２１）

未変性のポリビニルアルコールを添加せず、可塑剤としてグリセリン１００重量部を水に溶解、混合して、可塑剤含有量３重量％の保護皮膜形成用水溶液［内層用］を作製した。

未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製　ＳＥＬＶＯＬ　２０３　重合度３００、ケン化度８８モル％）１００重量部に代えて、未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製　ＳＥＬＶＯＬ　２０５　重合度５００、ケン化度８８モル％）１００重量部を用い、可塑剤としてジグリセリン１５重量部に代えて、グリセリン１８重量部を用い、可塑剤の添加量、樹脂含有量、可塑剤含有量を表１に示す通りとした以外は実施例１２と同様にして、保護皮膜形成用水溶液［外層用］を作製した。

得られた保護皮膜形成用水溶液［内層用］及び保護皮膜形成用水溶液［外層用］を用いた以外は実施例１２と同様にして、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0078]（実施例２２）

（保護皮膜形成用水溶液の作製）

表１に示す配合にて、実施例１と同様にして、保護皮膜形成用水溶液を作製した。

得られた保護皮膜形成用水溶液を用いて、ガラス中央部が３５０℃になった時点で、ガラス基板上に１回スプレー塗布した以外は、実施例１同様にして、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0079]（実施例２３）

保護皮膜形成用水溶液を作製する際に樹脂含有量を２０重量％から３重量％に変更した以外は実施例２２と同様にして保護皮膜形成用水溶液及びガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0080]（実施例２４）

未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製、ＳＥＬＶＯＬ　２０３

、重合度３００、ケン化度８８モル％）１００重量部に代えて、未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製、ＳＥＬＶＯＬ　１０３、重合度３００、ケン化度９８．４モル％）を用い、表１の配合・濃度で実施例２３と同様にして、保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0081]（実施例２５）

保護皮膜形成用水溶液を塗布する際のスプレーガンとして、ＷＲＡ－Ｍ２００（アネスト岩田社製　口径０．８ｍｍφ、キャップ形式０１）、塗料供給機器として内層用圧送ポンプとしてＰＴ－１０ＤＷ（アネスト岩田社製）、外層用圧送ポンプとしてＰＴ－２０ＤＷ（アネスト岩田社製）及び、塗装ロボットとしてＥＰＸ－１２５０　ＤＸ１００（安川電機社製）を用い、保護皮膜形成用水溶液［内層用］を塗布する際のスプレーガンからの吐出量は１６ｇ／３０秒とし、保護皮膜形成用水溶液［外層用］を塗布する際の吐出量は２４ｇ／３０秒とした。

また、スプレー条件を以下の通りとした以外は実施例１８と同様にして、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

なお、スプレー条件としては、保護皮膜形成用水溶液［内層用］の圧送ポンプの圧力を２．０ＭＰａでＦＣＶ（フロートコントロールバルブ）の吐出圧を０．２ＭＰａとし、スプレーガンのパターン圧を０．１２５ＭＰａ、霧化圧を０．１ＭＰａとし、塗装ロボットによる塗装スピードを５０ｍｍ／秒とした。

また、保護皮膜形成用水溶液［外層用］の圧送ポンプの圧力を０．２ＭＰａ、ＦＣＶ（フロートコントロールバルブ）の吐出圧を０．５ＭＰａ、スプレーガンのパターン圧を０．１７５ＭＰａ、霧化圧を０．１ＭＰａとし、塗装ロボットによる塗装スピードを５０ｍｍ／秒とした。

[0082]（実施例２６）

ガラス基板温度を１５０℃とした事以外は、実施例２と同様に保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0083]（実施例２７）

ガラス基板温度を１５０℃とした事以外は、実施例１６と同様に保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0084]（実施例２８）

樹脂（ＰＶＡ）含有量を３０重量％とし、ガラス基板温度を１００℃として、スプレーでなくロールコーター（ファーネス社製、スライドコーター）を用いて保護皮膜を作製した事以外は実施例２と同様に保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0085]（実施例２９）

可塑剤を用いなかった事以外は実施例２８と同様にして、保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0086]（実施例３０）

保護皮膜形成用水溶液［外層用］の樹脂（ＰＶＡ）含有量を３０重量％とし、ガラス基板温度を１５０℃として、スプレーでなくロールコーター（ファーネス社製、スライドコーター）を用いて２回連続塗工により保護皮膜を作製した事以外は実施例１９と同様に保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0087]（実施例３１）

可塑剤を用いなかった事以外は実施例３０と同様にして、保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。

[0088]（実施例３２）

ガラス基板に代えて、プリント配線板（Ｌ／Ｓ＝１５／１５μｍ、配線高さ＝２μｍ、レジスト表面の水接触角６５°）を用い、基材温度を２０℃とし、水溶液組成を表１の様に変更した事以外は実施例２８と同様にして、保護皮膜形成用水溶液、皮膜が形成された積層体を作製した。

[0089]（実施例３３）

ガラス基板に代えて、プリント配線板（Ｌ／Ｓ＝１５／１５μｍ、配線高さ＝２μｍ、レジスト表面の水接触角６５°）を用い、基材温度を２０℃とし

、水溶液組成を表１の様に変更した事以外は実施例２９と同様にして、保護皮膜形成用水溶液、皮膜が形成された積層体を作製した。

[0090]（実施例３４）

ガラス基板（コーニング社製、ＥａｇｌｅＸＧ　１５０ｍｍ×１５０ｍｍ×０．５ｍｍ）に代えて超薄型ガラスＵＴＧ（コーニング社製、ウィローガラス　１５０ｍｍ×１５０ｍｍ×５０μｍ）を用い、基材温度を２０℃とし、水溶液組成を表１の様に変更した事以外は実施例２８と同様にして、皮膜が形成された積層体を作製した。

[0091]（実施例３５）

保護皮膜用水溶液に可塑剤を添加しなかった事と、水溶液組成を表１の様に変更した事以外は、実施例３４と同様に保護皮膜形成用水溶液、皮膜が形成された積層体を作製した。

[0092]（実施例３６）

ガラス基板（コーニング社製、ＥａｇｌｅＸＧ　１５０ｍｍ×１５０ｍｍ×０．５ｍｍ）に代えて塗装鋼板（日本テストパネル株式会社製　自動車用模擬パネル）を用い、基材温度を２０℃とした以外は実施例２と同様に保護皮膜形成用水溶液、皮膜が形成された積層体を作製した。

[0093]（比較例１）

未変性のポリビニルアルコール（積水化学工業社製、ＳＥＬＶＯＬ　２０３、重合度３００、ケン化度８８モル％）１００重量部を使用せず、可塑剤であるジグリセリンだけを表１に示す通りに水溶液として作製した事以外は実施例１と同様にして、可塑剤含有量５重量％の保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。皮膜は可塑剤であるジグリセリンと水分だけで構成されていた。

[0094]（比較例２）

表１に示す通りに可塑剤であるジグリセリンだけを水溶液として作製した事以外は比較例１と同様にして、可塑剤含有量４０重量％の保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。皮膜は可塑剤であるジグ

リセリンと水分だけで構成されていた。

[0095] （比較例３）

ジグリセリンに変えてグリセリンを可塑剤として、表１に示す通りに水溶液を作製した事以外は比較例１と同様にして、可塑剤含有量３重量％の保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。皮膜は可塑剤であるグリセリンと水分だけで構成されていた。

[0096] （比較例４）

表１に示す通りに可塑剤であるグリセリンだけを水溶液として作製した事以外は比較例３と同様にして、可塑剤含有量２０重量％の保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体を作製した。皮膜は可塑剤であるグリセリンと水分だけで構成されていた。

[0097] ＜評価＞

実施例及び比較例で得られた保護皮膜形成用水溶液、ガラス皮膜が形成された積層体について以下の評価を行った。結果を表１及び表２に示した。

[0098] １．保護皮膜形成用水溶液の評価

（接触角測定）

接触角計（協和界面科学社製、ＤＭｏ－５０２）及び解析ソフトＦＡＭＡＳ（協和界面科学社製）を用い、θ／２法（Ａ　ｈａｌｆ－ａｎｇｌｅ　Ｍｅｔｈｏｄ）により、温度２３℃、湿度６０％Ｒ／Ｈにて接触角測定を実施した。

測定条件としては、液適量を２μＬとして、接触角測定基板として０．５ｍｍ厚みのガラス（ＴＥＭＰＡＸ　Ｆｌｏａｔ、ＳＣＨＯＴＴ社製）を用い、経時測定モードで、測定までの待ち時間を１００ｍｓｅｃとした。測定間隔は１０００ｍｓｅｃで、繰り返し５回の測定を行った。評価結果のうち４１００ｍｓｅｃの５回のデータを平均して測定結果とした。用いたガラス基板のイオン交換水での接触角は３７．５°であった。

なお、保護皮膜形成用水溶液と被着体との接触角が低く抑えられていれば、製膜時にはじき等が抑制され、ピンホール等が無い均質な保護被膜が形成で

きる。

[0099]（粘度測定）

作製した保護皮膜形成用水溶液をマヨネーズ瓶に分取して蓋をし、温度２３℃、湿度６０％ＲＨで２日間（４８時間）養生した。養生後の保護皮膜形成用水溶液を、回転式粘度計（東機産業社製、ＴＶＣ－１０）を用いて、温度２３℃、湿度６０％ＲＨの条件下で、ＪＩＳ　Ｋ７１１７－１に準拠した方法で粘度評価を実施した。

なお、保護皮膜形成用水溶液の粘度を制御する事で、皮膜形成を容易に行う事が出来る。

上記粘度が高すぎないことで、特にスプレー製膜等の工程において、糸引きが発生して良好な皮膜が得られ、さらに周囲の汚染を防止することができる。上記粘度が低すぎないことで、発泡径が大きくなりすぎて皮膜の均質性が損なわれたり、乾燥時間が長くなりすぎたりすることを防止することができる。

[0100] ２．積層体の評価

（厚み評価）

得られたガラス皮膜が形成された積層体からガラス皮膜を剥離して、ガラス皮膜の厚みを、定圧厚さ測定機（例：テクロック社製、ＰＧ－０２Ｊ）を用いてＪＩＳ　Ｋ６７８３準拠した方法で測定した。剥離が難しい場合は、ガラス皮膜が形成された積層体の厚みを上記定圧厚さ測定機で測定し、あらかじめ同様の方法で測定しておいたガラス基板の厚みを引いた値を厚みとして用いた。なお、比較例において、皮膜が液状である場合は、レーザー顕微鏡（形態解析レーザー顕微鏡、ＶＫ－Ｘ１０５０、キーエンス社製）を用いて、１ｍｍ×１ｍｍの範囲を計測した平均厚みを皮膜の厚みとした。

なお、皮膜の厚みが薄すぎないことで、保護膜としての性能が発揮され、皮膜の厚みが厚すぎないことで、コストアップや乾燥時間が長くなるなどの工程不適合が発生することを防止することができる。

（表面粗さ評価）

基材と反対面の主面の表面粗さＳａ、Ｓｚ及びＳｄｒは、作製したガラス皮膜が形成された積層体の基材と反対側の主面（空気界面側表面）を、レーザー顕微鏡（例：形態解析レーザー顕微鏡、ＶＫ－Ｘ１０５０、キーエンス社製）で、３ｍｍ×３ｍｍの範囲を計測した。得られた計測値から、ＩＳＯ２５１７８に準拠して各表面粗さを算出した。これをランダムに１０か所測定し、平均値をそれぞれの値とした。測定範囲の外周を幅３ｍｍでロの字型に除去し、基材を露出させ、基準点とした。

基材側の主面の表面粗さＳａ、Ｓｚ及びＳｄｒは、作製したガラス皮膜が形成された積層体からガラス皮膜を剥離し、ガラス基材側の主面を同様に評価して得た。

なお、表面粗さを制御する事で、皮膜が積層されたガラス（積層体）を積み上げて保管したり、輸送したりする際のブロッキングを抑制する事が出来る。

[0101]（被覆率）

得られた積層体について、目視にて、ガラス基板の主面面積に対するガラス皮膜が被覆された面積の比率を確認し、得られた面積比（被覆率）から以下の基準で評価した。

◎：９０％以上の領域で皮膜による被覆がなされている

○：９０％未満、８０％以上の領域で皮膜による被覆がなされている

△：８０％未満、７０％以上の領域で皮膜による被覆がなされている

×：皮膜による被覆が７０％未満である

なお、皮膜の被覆率が高いことで、皮膜が積層されたガラスの皮膜非被覆領域からの、ガラス表面へのガラス製造工程において、浮遊している微小カレットが付着する事を抑制する事が出来る。

[0102]（発泡性）

得られた積層体のガラス皮膜を剥離し、剥離した皮膜の断面を光学顕微鏡で確認し、発泡の有無を確認し、以下の基準で評価した。

○：発泡していた

×：発泡が認められなかった

[0103]（発泡径）

得られた積層体のガラス皮膜をカットして、カミソリ刃で厚さ方向に平行な面に沿って切断した。

その後、デジタルマイクロスコープ（キーエンス社製、製品名ＶＨＸ－９００）を用いて２００倍の拡大写真を撮り、厚さ方向の切断面に関して、法線方向の最大発泡径を測定した。

その操作を、測定箇所を変えて１０回繰り返し、観察された発泡径の平均値を平均気泡径とした。なお、各気泡の発泡径は、観察された気泡に対して内接する内接円を描いた時の直径が最大となる内接円の直径とした。

得られた発泡径（平均気泡径）について、以下の基準で評価した。

◎：発泡径がガラス皮膜の厚みの２０％以上であった

○：発泡径がガラス皮膜の厚みの２０％未満５％以上であった

△：発泡径がガラス皮膜の厚みの５％未満１％以上であった

×：発泡径がガラス皮膜の厚みの１％未満であった

[0104]（密度）

レーザー顕微鏡（Ｏｌｙｍｐｕｓ社製　ＯＬＳ４１００、解析ソフトウエアはＬｅｓｔ）で対物２０倍、高精度モードで３ｍｍ角の皮膜の画像を取得し、体積を計算した。

次に、測定した３ｍｍ角の皮膜を基材から剥離・採取して、秤量計（Ｍｅｔｔｌｅｒ　Ｔｏｌｅｄｏ社製　ＸＰＥ５６）にて秤量した。得られた重量を体積で割り、密度を算出した。

なお、皮膜の発泡径や皮膜の発泡倍率・密度を制御する事で、搬送時、輸送時等での製造ガラスへの衝撃を緩和する事が出来、表面傷や割れを抑制する事が出来る。

[0105]（結晶化度）

得られた積層体のガラス皮膜から作製した試験片について、ＸＲＤ回折装置

（リガク社製、Ｒｉｎｔ２５００）を用いて、Ｘ線入射角２θ＝２°～４０°における回折光の計測を行い、ピークとハローの強度から、結晶化度を算出し、以下の基準で評価した。

なお、測定条件は、Ｘ線管球はＣｕＫα線（λ＝１．５４Å）、Ｘ線出力は４０ｋＶ２００ｍＡ、走査方法はステップスキャン（ＦＴ法）、ステップ幅は０．０２、１ステップあたり２秒間反射強度とした。

また、結晶化度の測定は積層体からガラス皮膜を剥離し、ガラスと密着していた面を「ガラス界面」として測定し、反対面を「表面」として測定した。２層構成である場合も同様に、ガラスと密着していた面を「ガラス界面」として測定し、反対面を「表面」として測定した。

高：５０％以上

中：５０％未満３０％以上

低：３０％未満

なお、結晶化度が低い場合、皮膜の基材側表面が可塑化され、基材への接着性が低くなり、剥離や水溶除去が容易になり、皮膜空気界面（表面）側の結晶化度が高い場合、接着性が低くなり、皮膜積層ガラスの貯蔵や搬送で積層する際にブロッキングを抑制できる。

[0106]（剥離・除去性）

［剥離性］

得られた積層体（１５０ｍｍ×１５０ｍｍ）を皮膜側からガラスカッター（三星ダイヤモンド社製、ＭＳ５００）を用い、ガラスカッティングツール（三星ダイヤモンド社製、Ｍｒｃｓ－ＡＰＩＯ「Ｍｒｃｓ－ＡＤＰ０３００６５０８０－１１５０００００Ａ４」）を使用して、周辺１０ｍｍカットし、１３０ｍｍ角のサンプルを作製した。その後、角部に粘着テープ（積水化学工業社製、セロテープ（登録商標）Ｎｏ．２５２、２４ｍｍ幅）を付着させ、約１３５°の角度で剥離を行い、以下の基準で評価した。

◎：皮膜が完全に剥離できた

○：皮膜が一部残るものの、皮膜が完全にちぎれずに一回の剥離で剥離出来た

△：一部破断が発生するものの複数回の剥離にて皮膜が剥離できた

×：皮膜が破断してしまい剥離できなかった

なお、保護皮膜の剥離性が良いと、ガラス製造において、後工程での洗浄工程をより容易に、簡潔に実施する事ができ、短タクト化による製造効率の向上とそれに伴う電力使用低減による環境影響低減や、洗浄水低減などの環境影響低減の効果を得る事が出来る。

[0107] ［１８０°剥離強度］

作製した皮膜とガラス基板の接着力を評価するため、得られた積層体（１５０ｍｍ×１５０ｍｍ）をカットして、２５ｍｍ×１５０ｍｍの皮膜付きガラスサンプルを作製し、１８０°剥離試験用サンプルとした。なお、カットの方法は上述の［剥離性］の場合と同様とした。

皮膜の全面に、基材付き粘着テープ（テープ品番スプライシングテープＮＯ．６４２、寺岡製作所製）を貼付して裏打ちを施してから、粘着テープで裏打ちされた皮膜と粘着テープごとテンシロン万能材料試験機（ＲＴＦ－２４３０、ジーエルサイエンス社製）で１８０°剥離強度を測定した。測定方法はＩＳＯ２９８６２：２００７又はＪＩＳ　Ｚ　０２３７：２００９に準じた。

なお、皮膜面を剥がす際には裏打ち面の背面が重なるようにテープの端を把持して１８０°に折り返して、皮膜面を２５ｍｍ剥がした後、試験機下側の治具に皮膜面を剥がした部分を固定し、上側の治具に基材付き粘着テープを固定した。

評価条件は３００ｍｍ／ｓｅｃ、温度２５℃、湿度５０％で実施した。

なお、剥離強度を低く設定できると、より容易に保護被膜の剥離を実施する事ができる。

[0108] ［水溶性］

得られた積層体からガラス皮膜を１ｃｍ^{2}剥離し、１０℃の水を入れたビーカーに浸漬し、以下の基準で水溶性［１０℃水溶性］を評価した。なお、９５℃の水を入れた場合の水溶性［９５℃水溶性］についても評価した。

〇：６０秒以内に溶解した

△：６１秒以上１２０秒以内に溶解した

×：１２０秒以内に溶解しなかった

なお、保護皮膜の水溶性が良いと、ガラスに剥離残分があっても、後工程の洗浄工程において、容易にガラス表面から保護被膜を完全に取り除く事が出来る。

さらに、剥離による静電気が問題になる場合は、剥離せずに溶解させる事で、静電気フリーの保護皮膜除去も行う事が出来る。

[0109]（皮膜除去後残渣）

得られた積層体のガラス皮膜をガラス基板より除去した後の残渣を評価した。

なお、ガラス皮膜の除去は、「１．剥離による除去」、「２．水洗浄による除去」、「３．剥離後に水洗浄による除去（剥離後水洗浄）」の３通りの方法で実施した。

［１．剥離による除去］

得られた積層体（１５０ｍｍ×１５０ｍｍ）をカットして、１０ｍｍ×１０ｍｍのガラス皮膜付きガラスサンプルを作製し、ガラス皮膜を剥離により除去した。

［２．水洗浄による除去］

得られた積層体（１５０ｍｍ×１５０ｍｍ）のガラス皮膜面に、８５～９０℃のスチームを最大蒸気圧０．２ＭＰａ、２Ｌ／ｍｉｎでスリット幅０．１ｍｍのノズルから噴霧照射の後、９０℃の温水洗浄を行い、次にスリットノズルで常温水洗浄を行い、ガラス皮膜を除去した。

［３．剥離後に水洗浄による除去（剥離後水洗浄）］

得られた積層体（１５０ｍｍ×１５０ｍｍ）をカットして、１０ｍｍ×１０ｍｍのガラス皮膜付きガラスサンプルを作製し、ガラス皮膜を剥離により除去した。

次いで、ガラス皮膜を剥離により除去したサンプルに、８５～９０℃のスチームを最大蒸気圧０．２ＭＰａ、２Ｌ／ｍｉｎでスリット幅０．１ｍｍのノズルから噴霧照射の後、９０℃の温水洗浄を行い、次にスリットノズルで常温水洗浄を行った。

[0110] ［ＸＰＳ評価］

「１．剥離による除去」「２．水洗浄による除去」「３．剥離後に水洗浄による除去（剥離後水洗浄）」を行った部分のガラス表面をＸ電子分光（ＸＰＳ、ＰＨＩ５０００　ＶｅｒｓａＰｒｏｂｅ　ＩＩ、アルバックファイ社製）により測定し、最表面の残存物の組成と定量化を行った。

測定条件は、単色化ＡｌＫα（１４８６．６ｅＶ）を光源として用い、光電子取出角４５度、Ｘ線ビーム径２００μｍにて測定した。

なお、作製に使用したものと同一種類のガラス基板に関して、「２．水洗浄による除去」を行い、リファレンスサンプルとした。

測定に用いたガラス基板（コーニング社製、ＥａｇｌｅＸＧ　１５０ｍｍ×１５０ｍｍ×０．５ｍｍ）自体を２．水洗浄による除去と同じ工程で処理したものを評価すると、炭素原子量は１４．０ａｔｏｍ％であった。

ガラス表面のＸＰＳ評価を実施し、リファレンスサンプルの炭素原子量（ａｔｏｍ％）を基準とした、炭素原子量（％）を算出し［（測定した炭素原子量／リファレンスサンプルの炭素原子量）×１００］、以下の基準で評価した。なお、リファレンスサンプルを基準とした炭素原子量（ａｔｏｍ％）は、ガラス皮膜除去後の目視できないレベルの残存皮膜量に比例し、これが少なければ少ないほど、皮膜除去後のガラス表面の洗浄による清浄化が容易であることを示す。

◎：炭素原子量が１５０％以下である

○：炭素原子量が１５０％超、２５０％以下である

△：炭素原子量が２５０％超、４００％以下である

×：炭素原子量が４００％超である

なお、保護皮膜の除去後の炭素残分が少ないと、洗剤の使用量低減等、洗浄工程をより容易に、簡潔に実施する事ができ、短タクト化による製造効率の向上とそれに伴う電力使用低減による環境影響低減や、洗浄水低減などの環境影響低減の効果を得る事が出来る。

また、ガラス表面の有機残渣を除去するためのブラシ洗浄工程を容易にする事が出来、ブラシ洗浄による表面傷等と低減する事が出来る。

[0111]（貯蔵性）

得られた２枚の積層体（１５０ｍｍ×１５０ｍｍ）を、ガラス皮膜面同士が密着するように重ねて、その上から同サイズ以上のＳＵＳ板３．０ｋｇを乗せて、２５℃５０％ＲＨの環境下に１週間放置した。その後、２枚の積層体の剥離を行い、ガラス皮膜の破損割合を確認し、以下の基準で評価した。

◎：ガラス皮膜の破損割合が１０％以下である

○：ガラス皮膜の破損割合が１０％超、３０％以下である

△：ガラス皮膜の破損割合が３０％超、５０％以下である

×：ガラス皮膜の破損割合が５０％超である

なお、貯蔵性が良いとより多くのガラスを積層して一時保管する事が出来、ガラス製造における効率を向上させる事ができる。

[0112]（異物排除効果）

得られた積層体のガラス皮膜側にシリカ粒子（平均粒子径：３μｍ）を０．０５ｇ乾式スプレーし皮膜に付着させた。次いで、皮膜を剥離し、シリカ粒子の有無を光学顕微鏡で１５ｃｍ角ガラスの中央部の５ｃｍ四方を確認し、以下の基準で評価した。

◎：シリカ粒子が１０個以下確認できた

○：シリカ粒子を１１個以上２０個以下確認できた

△：シリカ粒子を２１個以上５０個以下確認できた

×：シリカ粒子を５１個以上確認できた

なお、保護皮膜の異物排除効果が高いと、ガラス製造時において、ガラスを折割った際や、搬送エラーによるガラス落下・飛散時に生じる微小ガラスカレットから、ガラス表面を保護する事が出来る。ガラス表面に付着したガラスカレットは品質管理上制限されており、基準を上回ってしまうと、不良品として製品にする事が出来ない。

[0113]（表面保護性：対擦傷性）

得られた積層体のガラス皮膜側に、シリカ粒子（平均粒子径：３μｍ）０．０５ｇを乾式スプレーして皮膜に付着させ、更にその上に同じサイズのガラス基板（コーニング社製、ＥａｇｌｅＸＧ　１５０ｍｍ×１５０ｍｍ×０．５ｍｍ）を積層し、面方向にこすり合わせた。その後、皮膜を剥離して、表面を観察し、以下の基準で評価した。

〇：表面に擦傷傷が無かった

×：表面に擦傷傷があった

なお、表面に製造工程上発生した微小ガラスカレットの付着が多いと、搬送時、積層貯蔵時等で、付着カレットが動いてしまい、ガラス表面を傷つけてしまう二次的損傷が発生し、歩留まりに大きく影響する。

[0114]（環境適応性）

剥離した皮膜について、土中生分解性を有するか否かを評価した。土中生分解性を有する場合は、環境適合性を有しているといえる。

なお、水洗浄により除去可能な皮膜は、水に完全に溶解することができ、洗剤入りジェルボールの洗剤を包んでいるフィルム等と同様に、通常の下水廃棄が可能であることから、環境適合性を有している。

〇：土中生分解性を有している

×：土中生分解性が無い

なお、保護皮膜に生分解性があれば、世界的に増加している廃棄プラスチックス問題を悪化させることなく、除去された保護被膜を廃棄する事が出来る。

[0115]

[表1]

	水溶液[組成物]										皮膜作製工程				
	種類	ポリビニルアルコール			可塑剤		含有量（重量%）		接触角（°）	粘度（mPa・s）	吐出量 g/30sec	基材種類	塗布温度（℃）	乾燥工程	層構成
		ケン化度（モル%）	重合度	添加量（重量部）	種類	添加量（重量部）	樹脂	可塑剤							
実施例1	-	88	300	100	ジグリセリン	30	20	6	48.1	216.0	20.0	イーグル	250	実施	単層
実施例2	-	88	500	100	ジグリセリン	30	15	4.5	49.7	151.0	20.0	イーグル	250	実施	単層
実施例3	-	98.4	300	100	ジグリセリン	10	10	1	45.5	176.0	20.0	イーグル	250	実施	単層
実施例4	内層用	88	300	100	ジグリセリン	30	20	6	48.1	216.0	10.0	イーグル	250	実施	複層
	外層用	98.4	300	100	ジグリセリン	10	10	1	45.5	176.0	10.0				
実施例5	内層用	88	300	100	ジグリセリン	30	20	6	48.1	216.0	10.0	イーグル	250	実施	複層
	外層用	88	300	100	-	0	20	0	44.9	192.0	10.0				
実施例6	-	88	1300	100	ジグリセリン	30	10	3	47.3	1139.0	20.0	イーグル	250	実施	単層
実施例7	-	88	1300	100	-	0	10	0	40.3	1117.4	20.0	イーグル	250	実施	単層
実施例8	-	88	1800	100	ジグリセリン	30	5	1.5	46.4	1589.7	20.0	イーグル	250	実施	単層
実施例9	-	88	1800	100	-	0	5	0	38.7	1566.7	20.0	イーグル	250	実施	単層
実施例10	-	92	1800	100	ジグリセリン	30	5	1.5	45.9	1775.5	20.0	イーグル	250	実施	単層
実施例11	-	92	1800	100	-	0	5	0	38.2	1753.5	20.0	イーグル	250	実施	単層
実施例12	内層用	—	—	0	ジグリセリン	100	0	5	45.5	1.6	8.0	イーグル	350	実施	複層
	外層用	88	300	100	ジグリセリン	15	20	3	47.9	203.0	12.0				
実施例13	内層用	—	—	0	ジグリセリン	100	0	5	45.5	1.6	8.0	イーグル	350	実施	複層
	外層用	88	300	100	-	0	20	0	44.9	192.0	12.0				
実施例14	内層用	—	—	0	ジグリセリン	100	0	5	45.5	1.6	8.0	イーグル	350	実施	複層
	外層用	88	300	100	ジグリセリン	10	20	2	46.9	195.0	12.0				
実施例15	内層用	—	—	0	ジグリセリン	100	0	5	45.5	1.6	8.0	イーグル	350	実施	複層
	外層用	88	300	100	ジグリセリン	30	20	6	48.1	216.0	12.0				
実施例16	内層用	—	—	0	ジグリセリン	100	0	5	45.5	1.6	8.0	イーグル	350	実施	複層
	外層用	88	500	100	ジグリセリン	15	15	2.25	47.3	148.0	12.0				
実施例17	内層用	—	—	0	ジグリセリン	100	0	5	45.5	1.6	8.0	イーグル	350	実施	複層
	外層用	88	500	100	-	0	15	0	40.6	129.0	12.0				
実施例18	内層用	—	—	0	ジグリセリン	100	0	5	45.5	1.6	8.0	イーグル	350	実施	複層
	外層用	88	500	100	ジグリセリン	10	15	1.5	44.4	132.0	12.0				
実施例19	内層用	—	—	0	ジグリセリン	100	0	5	45.5	1.6	8.0	イーグル	350	実施	複層
	外層用	88	500	100	ジグリセリン	30	15	4.5	49.7	151.0	12.0				
実施例20	内層用	—	—	0	ジグリセリン	100	0	5	45.5	1.6	8.0	イーグル	350	実施	複層
	外層用	88	300	100	グリセリン	18	20	3.6	47.69	201.0	12.0				
実施例21	内層用	—	—	0	グリセリン	100	0	3	43.3	1.2	8.0	イーグル	350	実施	複層
	外層用	88	500	100	グリセリン	18	15	2.7	46.8	137.0	12.0				
実施例22	-	88	300	100	-	0	20	0	44.9	192.0	20.0	イーグル	350	実施	単層
実施例23	-	88	300	100	-	0	3	0	38.1	15.0	20.0	イーグル	350	実施	単層
実施例24	-	98.4	300	100	-	0	3	0	38.4	50.0	20.0	イーグル	350	実施	単層
実施例25	内層用	—	—	0	ジグリセリン	100	0	5	45.5	1.6	16.0	イーグル	350	実施	複層
	外層用	88	500	100	ジグリセリン	10	15	1.5	44.4	132.0	24.0				
実施例26	-	88	500	100	ジグリセリン	30	15	4.5	49.7	151.0	20.0	イーグル	150	実施	単層
実施例27	内層用	—	—	0	ジグリセリン	100	0	5	45.5	1.6	8.0	イーグル	150	実施	複層
	外層用	88	500	100	ジグリセリン	15	15	2.25	47.3	148.0	12.0				
実施例28	-	88	500	100	ジグリセリン	15	30	4.5	49.7	151.0	20.0	イーグル	100	実施	単層
実施例29	-	88	500	100	-	0	30	0	40.6	129.0	20.0	イーグル	100	実施	単層
実施例30	内層用	—	—	0	ジグリセリン	100	0	5	45.5	1.6	8.0	イーグル	150	実施	複層
	外層用	88	300	100	ジグリセリン	30	30	9	54.9	3950.0	12.0				
実施例31	内層用	—	—	0	ジグリセリン	100	0	5	45.5	1.6	8.0	イーグル	150	実施	複層
	外層用	88	300	100	-	0	30	0	53.5	3700.0	12.0				
実施例32	-	88	300	100	ジグリセリン	30	30	9	54.9	3950.0	20.0	PWB	20	実施	複層
実施例33	-	88	300	100	-	0	30	0	53.5	3700.0	20.0	PWB	20	実施	複層
実施例34	-	88	500	100	ジグリセリン	15	25	3.75	50.7	3555.0	20.0	UTG	20	実施	複層
実施例35	-	88	500	100	-	0	25	0	49.2	3330.0	20.0	UTG	20	実施	複層
実施例36	-	88	500	100	ジグリセリン	30	30	9	54.9	3950.0	20.0	塗装鋼板	20	実施	複層
比較例1	-	—	—	0	ジグリセリン	100	0	5	45.5	1.6	20.0	イーグル	350	実施	単層
比較例2	-	—	—	0	ジグリセリン	100	0	40	50.3	7.2	20.0	イーグル	350	実施	単層
比較例3	-	—	—	0	グリセリン	100	0	3	43.3	1.2	20.0	イーグル	350	実施	単層
比較例4	-	—	—	0	グリセリン	100	0	20	48.6	2.1	20.0	イーグル	350	実施	単層

[0116] [表2]

	皮膜評価													積層体評価										
	厚み	表面粗さ（基材反対側主面）			表面粗さ（基材側主面）			被覆率	発泡性	密度 (g/cm³)	発泡径	結晶化度		剥離・除去性				除去後残渣			貯蔵性（ノンキング）剥離前	異物排除効果	表面保護性（耐擦傷性）	環境適応
	測定値（μm）	Sa（μm）	Sz（μm）	Sdr	Sa（μm）	Sz（μm）	Sdr					ガラス界面	表面	剥離性	180°剥離強度 [N/25mm]	10℃水浴性	95℃水浴性	剥離	水洗	剥離水洗				
実施例1	20.4	2.81	60.19	0.91	0.59	44.45	0.61	◎	○	0.39	◎	低	低	○	0.189	○	○	△	○	○	△	○	○	○
実施例2	26.7	6.65	91.21	2.54	2.05	70.35	0.71	◎	○	0.37	◎	低	低	○	0.174	○	○	△	○	○	△	○	○	○
実施例3	9.3	1.53	13.10	0.63	0.46	36.50	0.48	○	○	0.65	◎	低	低	○	0.245	×	○	△	○	○	△	○	○	○
実施例4	28.8	2.54	66.70	0.82	0.57	48.70	0.66	◎	○	0.44	◎	低	高	○	0.198	×	○	△	○	○	◎	○	○	○
実施例5	39.6	2.93	69.50	0.88	0.61	50.55	0.69	◎	○	0.31	◎	低	高	○	0.226	○	○	△	○	○	◎	○	○	○
実施例6	15.9	6.67	107.40	2.57	1.85	72.10	0.85	◎	○	0.72	◎	低	低	○	0.157	○	○	△	○	○	△	○	○	○
実施例7	18.3	5.53	92.05	1.93	1.53	67.74	0.77	◎	○	0.76	◎	高	高	○	0.231	○	○	△	○	○	◎	○	○	○
実施例8	11.1	4.77	75.00	1.77	1.31	52.50	0.62	◎	○	0.96	◎	低	低	○	0.122	○	○	△	○	○	△	○	○	○
実施例9	9.3	3.29	56.10	1.20	0.91	40.54	0.49	◎	○	0.93	◎	高	高	○	0.180	○	○	△	○	○	◎	○	○	○
実施例10	11.6	4.45	68.84	15.90	1.21	48.80	0.56	◎	○	0.87	◎	低	低	○	0.139	△	○	△	○	○	△	○	○	○
実施例11	10.90	3.04	50.34	1.11	0.82	39.30	0.48	◎	○	0.74	◎	高	高	○	0.205	△	○	△	○	○	◎	○	○	○
実施例12	26.4	3.64	79.70	1.05	0.74	55.34	0.79	◎	○	0.39	◎	低	中	◎	0.227	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○
実施例13	23.1	2.89	72.50	0.88	0.59	50.04	0.70	◎	○	0.45	◎	低	高	○	0.293	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○
実施例14	24.2	3.43	76.60	0.99	0.67	52.96	0.74	◎	○	0.43	◎	低	高	◎	0.239	○	○	○	◎	◎	○	◎	○	○
実施例15	27.9	3.83	82.45	1.24	0.78	57.54	0.81	◎	○	0.37	◎	低	低	◎	0.145	○	○	◎	◎	◎	△	◎	○	○
実施例16	36.8	8.95	130.03	3.45	2.89	92.22	0.91	◎	○	0.32	◎	低	中	◎	0.196	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○
実施例17	36.7	8.17	111.60	2.97	2.46	85.43	0.83	◎	○	0.35	◎	低	高	○	0.257	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○
実施例18	34.6	8.43	121.24	3.10	2.65	88.81	0.87	◎	○	0.34	◎	低	高	◎	0.214	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○
実施例19	39.4	9.23	139.62	3.75	2.94	95.11	0.93	◎	○	0.30	◎	低	低	◎	0.134	○	○	◎	◎	◎	△	◎	○	○
実施例20	20.7	3.75	87.20	1.18	0.76	66.90	0.81	◎	○	0.33	◎	低	高	◎	0.131	○	○	○	◎	◎	△	◎	○	○
実施例21	29.2	9.12	130.45	3.67	2.78	92.40	0.90	◎	○	0.40	◎	低	高	◎	0.121	○	○	○	◎	◎	△	◎	○	○
実施例22	18.3	2.35	59.56	0.72	0.51	40.60	0.59	◎	○	0.64	◎	高	高	△	0.381	○	○	△	○	○	◎	○	○	○
実施例23	4.9	0.63	15.45	0.23	0.14	10.61	0.15	○	○	0.49	○	高	高	△	0.457	○	○	△	○	○	△	○	○	○
実施例24	3.1	0.51	13.56	0.18	0.14	9.94	0.16	○	○	0.78	○	高	高	△	0.319	×	○	△	○	○	◎	○	○	○
実施例25	49.3	11.99	174.26	4.62	3.87	123.54	1.22	◎	○	0.29	◎	低	中	◎	0.201	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
実施例26	12.0	2.93	41.04	1.14	0.92	31.66	0.92	◎	○	0.87	◎	低	低	○	0.122	○	○	◎	○	◎	△	○	○	○
実施例27	14.7	3.58	52.03	1.38	1.16	36.89	0.96	◎	○	0.80	◎	低	中	◎	0.139	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○
実施例28	8.0							◎		1.30		低	低	◎	0.105	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○
実施例29	7.0							◎		1.30		高	高	○	0.209	○	○	○	○	○	◎	◎	○	○
実施例30	9.0							◎		1.30		低	低	◎	0.134	○	○	◎	◎	◎	△	◎	○	○
実施例31	10.0							◎		1.30		低	高	◎	0.188	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○
実施例32	7.0							◎		1.30		低	低	◎	0.115	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○
実施例33	6.0							◎		1.30		高	高	○	0.240	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例34	7.0							◎		1.30		低	低	◎	0.110	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○
実施例35	6.0							◎		1.30		高	高	○	0.219	○	○	○	○	○	◎	◎	○	○
実施例36	8.9							◎		1.30		低	低	◎	0.113	○	○	◎	◎	◎	△	◎	○	○
比較例1	2.4							×	×		×			×		○	○		○			×	×	
比較例2	19.4							×	×		×			×		○	○		○			×	×	
比較例3	1.5							×	×		×			×		○	○		○			×	×	
比較例4	9.7							×	×		×			×		○	○		○			×	×	

産業上の利用可能性

[0117] 本発明によれば、製造ライン、運搬ラインにおいて、基材に由来する異物が付着しにくい皮膜を形成可能な保護皮膜形成用樹脂組成物、保護皮膜及び積層体を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 基材の保護皮膜形成に用いられる保護皮膜形成用樹脂組成物であって、

ポリビニルアルコール樹脂、並びに、可塑剤及び水からなる群より選択される少なくとも１種を含有する、保護皮膜形成用樹脂組成物。

[請求項2] 回転式粘度計で測定した場合の粘度が１ｍＰａ・ｓ以上３Ｐａ・ｓ以下である、請求項１に記載の保護皮膜形成用樹脂組成物。

[請求項3] ガラス基板との温度２３℃、湿度６０％ＲＨにおける接触角が１０°以上７５°以下である、請求項１又は２に記載の保護皮膜形成用樹脂組成物。

[請求項4] 可塑剤は、グリセリン、ジグリセリン、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールからなる群から選択される少なくとも１種を含む、請求項１～３のいずれかに記載の保護皮膜形成用樹脂組成物。

[請求項5] 請求項１～４のいずれかに記載の保護皮膜形成用樹脂組成物からなる、保護皮膜。

[請求項6] 保護皮膜の基材と反対側主面の表面粗さＳａが０．１μｍ以上、３０μｍ以下である、請求項５に記載の保護皮膜。

[請求項7] 保護皮膜の基材と反対側主面の表面粗さＳｚが１０μｍ以上、３００μｍ以下である、請求項５又は６に記載の保護皮膜。

[請求項8] 保護皮膜の基材と反対側主面の表面粗さＳｄｒが０．１以上、３０以下である、請求項５～７のいずれかに記載の保護皮膜。

[請求項9] 保護皮膜の基材側主面の表面粗さＳａが０．０５μｍ以上、１５μｍ以下である、請求項５～８のいずれかに記載の保護皮膜。

[請求項10] 保護皮膜の基材側主面の表面粗さＳｚが８μｍ以上、２４０μｍ以下である、請求項５～９のいずれかに記載の保護皮膜。

[請求項11] 保護皮膜の基材側主面の表面粗さＳｄｒが０．０１以上、１５以下で

ある、請求項５～１０のいずれかに記載の保護皮膜。

[請求項12] 請求項５～１１のいずれかに記載の保護皮膜と基材とを有する、積層体。

[請求項13] 保護皮膜は、更に、基材側に可塑剤層を有する、請求項１２に記載の積層体。

[請求項14] 前記可塑剤層はポリビニルアルコール樹脂を含まないか、又は、前記可塑剤層のポリビニルアルコール樹脂含有量は、保護皮膜のポリビニルアルコール樹脂含有量よりも少ない、請求項１３に記載の積層体。

[請求項15] 保護皮膜と基材との剥離強度が、１８０°剥離強度試験で２．５Ｎ／２５ｍｍ以下である、請求項１２～１４のいずれかに記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/032481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/30(2006.01)i; ***C03C 17/32***(2006.01)i; ***C09D 129/04***(2006.01)i; ***C09D 7/63***(2018.01)i
FI: C09D129/04; B32B27/30 102; C09D7/63; C03C17/32 A

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)

B32B27/30; C03C15/00-23/00; C09D1/00-201/10

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
X	JP 48-101410 A (JAPAN RUBBER CO., LTD.) 20 December 1973 (1973-12-20) claims, p. 2, upper right column, line 17 to lower left column, line 6, p. 3, upper right column, line 8 to lower right column, line 1, p. 3, lower right column, line 14 to p. 4, upper left column, line 11, p. 4, upper right column, line 6 to lower right column, line 16	1-13, 15
Y	p. 2, lower right column, lines 1-4, p. 3, upper right column, line 8 to lower right column, line 1, p. 3, lower right column, line 14 to p. 4, upper left column, line 11, examples	2, 4
A	entire text, all drawings	14
X	JP 59-30735 A (PLANET KAGAKU KENKYUSHO) 18 February 1984 (1984-02-18) claims, p. 2, upper right column, line 17 to p. 3, upper left column, line 18	1, 3-12, 15
Y	claims, p. 2, upper right column, line 17 to p. 3, upper left column, line 18	2
A	entire text, all drawings	13-14
X	JP 10-226537 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 25 August 1998 (1998-08-25) claims, paragraphs [0025]-[0034], examples 1, 2	1, 3, 5-12, 15
Y	claims, paragraphs [0010], [0025]-[0034], examples 1, 2	2, 4
A	entire text	13-14

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 November 2022	**22 November 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-239046 A (CARL-ZEISS-STIFTUNG) 05 September 2000 (2000-09-05) claims, paragraphs [0008], [0036], [0037], example 1	1, 3, 5-12, 15
Y	claims, paragraphs [0008], [0036], [0037], example 1	2, 4
A	entire text, all drawings	13-14
X	JP 2016-113179 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 23 June 2016 (2016-06-23) claims, paragraphs [0053]-[0063], tables 1, 2, examples 1-5	1, 3-12
Y	claims, paragraphs [0030], [0053]-[0063], tables 1, 2, examples	2, 4
A	entire text	13-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/032481

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 48-101410 A	20 December 1973	(Family: none)	
JP 59-30735 A	18 February 1984	(Family: none)	
JP 10-226537 A	25 August 1998	(Family: none)	
JP 2000-239046 A	05 September 2000	(Family: none)	
JP 2016-113179 A	23 June 2016	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/032481

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; C03C 17/32(2006.01)i; C09D 129/04(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i
FI: C09D129/04; B32B27/30 102; C09D7/63; C03C17/32 A

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））

B32B27/30; C03C15/00-23/00; C09D1/00-201/10

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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
X	JP 48-101410 A (日本ゴム株式会社) 20.12.1973 (1973-12-20) 特許請求の範囲,第2頁右上欄第17行-同頁左下欄第6行,第3頁右上欄第8行-同頁右下欄第1行,第3頁右下欄第14行-第4頁左上欄第11行,第4頁右上欄第6行-同頁右下欄第16行	1-13,15
Y	第2頁右下欄第1-4行,第3頁右上欄第8行-同頁右下欄第1行,第3頁右下欄第14行-第4頁左上欄第11行,実施例	2,4
A	全文,全図	14
X	JP 59-30735 A (有限会社プラネット化学研究所) 18.02.1984 (1984-02-18) 特許請求の範囲,第2頁右上欄第17行-第3頁左上欄第18行	1,3-12,15
Y	特許請求の範囲,第2頁右上欄第17行-第3頁左上欄第18行	2
A	全文,全図	13-14
X	JP 10-226537 A (日本電気硝子株式会社) 25.08.1998 (1998-08-25) 特許請求の範囲,段落[0025]-[0034],実施例1-2	1,3,5-12,15
Y	特許請求の範囲,段落[0010],[0025]-[0034],実施例1-2	2,4
A	全文	13-14

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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	国際調査報告の発送日
09.11.2022	22.11.2022

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）
川嶋　宏毅 4Z 1777
電話番号 03-3581-1101 内線 3478

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2000-239046 A (カールーツァイスースティフツング) 05.09.2000 (2000-09-05) 特許請求の範囲,段落[0008],[0036]-[0037],例1	1,3,5-12,15
Y	特許請求の範囲,段落[0008],[0036]-[0037],例1	2,4
A	全文,全図	13-14
X	JP 2016-113179 A (積水化学工業株式会社) 23.06.2016 (2016-06-23) 特許請求の範囲,段落[0053]-[0063],表1-2,実施例1-5	1,3-12
Y	特許請求の範囲,段落[0030],[0053]-[0063],表1-2,実施例	2,4
A	全文	13-15

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/JP2022/032481

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 48-101410 A	20.12.1973	（ファミリーなし）	
JP 59-30735 A	18.02.1984	（ファミリーなし）	
JP 10-226537 A	25.08.1998	（ファミリーなし）	
JP 2000-239046 A	05.09.2000	（ファミリーなし）	
JP 2016-113179 A	23.06.2016	（ファミリーなし）	