

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 6월 25일 (25.06.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/130271 A1

(51) 국제특허분류:

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 29/14 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/103 (2006.01)

B32B 17/10 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/010297

(22) 국제출원일:

2019년 8월 13일 (13.08.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0166395 2018년 12월 20일 (20.12.2018) KR

(71) 출원인: 에스케이씨 주식회사 (SKC CO., LTD.) [KR/KR]; 16336 경기도 수원시 장안구 장안로309번길 84, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 김혜진 (KIM, Hyejin); 16423 경기도 수원시 팔달구 화산로 57, 141-503, Gyeonggi-do (KR). 김규훈 (KIM, Kyuhun); 05507 서울시 송파구 올림픽로 435, 214-3501, Seoul (KR).

(74) 대리인: 정화승 (CHUNG, Hwaseung); 06151 서울시 강남구 테헤란로 309 1706, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

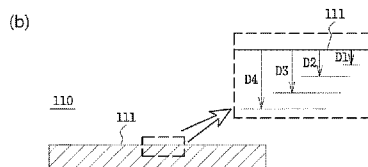
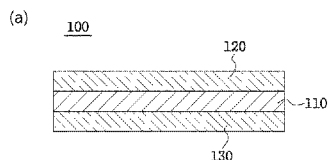
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: GLASS LAMINATION FILM AND LAMINATED GLASS COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 유리접합용 필름 및 이를 포함하는 접합유리



(57) Abstract: A glass lamination film of the present invention is a glass lamination film comprising a metal salt or a metal ion, wherein the gradient of the metal ion within the depth of 6 nm to 45 nm from the surface has an absolute value greater than that of the gradient of the metal ion within the depth of 86 nm to 125 nm from the surface, and thus, the film has an excellent effect of controlling laminating force, and improved moisture resistance, and the like.

(57) 요약서: 본 발명의 유리접합용 필름 등은, 금속염 또는 금속 이온을 함유하는 유리접합용 필름으로, 표면으로부터 6 내지 45 nm 깊이 내의 금속이온의 기울기가 상기 표면으로부터 86 내지 125 nm 깊이 내의 금속이온의 기울기보다 더 큰 절대값을 가져서 접합력 조절 효과가 우수하며, 내습성 등이 향상된다.



WO 2020/130271 A1

명세서

발명의 명칭: 유리접합용 필름 및 이를 포함하는 접합유리 기술분야

[1] 본 발명은 유리접합용 필름 및 이를 포함하는 접합유리에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 일반적으로, 한 쌍의 유리 패널과 이들 패널 사이에 삽입된 합성수지 필름으로 구성되는 합판유리(강화유리, 안전유리)는 파손 시에도 그 파편이 비산하지 않기 때문에 안전성이 뛰어나, 자동차와 같은 도로 차량의 창유리 및 빌딩의 창유리에 널리 사용된다. 이러한 합판유리에 적용되는 필름에는 무기계 재료에 대한 친화성이 높은 폴리비닐아세탈 수지가 적용되는 경우가 많다.

[4] 한 쌍의 유리 패널 사이에 필름을 위치시키는 합판유리는 내관통성이나 유리 파편이 비산하기 어려운 등의 합판유리에 필요한 기본적인 물성을 가지나, 내습성이 떨어질 수 있고, 이러한 경우 습도가 높은 분위기에서 합판유리의 주연에서 중간막이 직접 공기와 접하면서 주변부에 백화 현상을 나타내기도 한다. 그리고, 이러한 백화 현상을 막는 등의 목적으로 필름과 유리 사이의 접합력 조절을 위한 첨가제가 사용된다.

[5] 일본 공개특허공보 제1998-139496호(출원 1996-290261호)는 폴리비닐부티랄, 가소제, 카르복실 금속염 및 변성실리콘 오일을 함유하는 합판유리용 중간막으로서 백화가 일어나지 않는 필름을 개시하고 있다. 그러나, 상기 필름은 극성이 낮은 변성 실리콘 오일을 사용함으로써 인해 폴리비닐부티랄 수지와 상용성을 떨어뜨려 최종 필름의 헤이즈(Haze)가 올라가고, 폴리비닐부티랄 수지의 수산기와 반응할 유리의 관능기가 변성실리콘 오일에 방해를 받아 접합력이 현저히 떨어지게 되면서 내관통성 및 내충격성이 저하된다.

[6] 또한, 접합력 조절효과를 위해 과량의 첨가제를 적용하면 오히려 내습성이 저하되며 장기내구성 평가에서 황색도가 증가될 수 있다.

[7]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 본 발명의 목적은 내구성이 개선된 유리접합용 필름 및 이를 포함하는 접합유리를 제공하는 것이다.

[9]

과제 해결 수단

[10] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 양태는, 금속염 또는 금속이온을 함유하고, 표면으로부터 6 내지 45 nm 깊이 내의 금속이온의 기울기가 상기 표면으로부터 86 내지 125 nm 깊이 내의 금속이온의 기울기보다 더 큰 절대값을

갖는 유리접합용 필름을 제공한다.

[11] 상기 유리접합용 필름은, 상기 표면으로부터 46 내지 85 nm 깊이 내의 금속이온의 기울기가 상기 표면으로부터 86 내지 125 nm 깊이 내의 금속이온의 기울기보다 더 큰 절대값을 갖는 것일 수 있다.

[12] 상기 유리접합용 필름은, 상기 표면으로부터 6 내지 45 nm 깊이 내의 금속이온의 평균값은 상기 표면으로부터 86 내지 125 nm 깊이 내의 금속이온의 평균값보다 더 큰 값일 수 있다.

[13] 상기 유리접합용 필름은, 상기 표면으로부터 46 내지 85 nm 깊이 내의 금속이온의 평균값은 상기 표면으로부터 86 내지 125 nm 깊이 내의 금속이온의 평균값보다 더 큰 값일 수 있다.

[14] 상기 유리접합용 필름은, 65°C 95%rh의 항온항습챔버에서 2주 동안 방치하기 전과 후의 황색도 변화값이 2.5 이하일 수 있다.

[15] 본 발명의 일 양태는, 폴리비닐아세탈 수지, 가소제와 함께 금속염 또는 금속이온을 포함하고, 하기의 수식 1을 만족하는 유리접합용 필름을 포함한다.

[16] [수식 1]

$$[17] \quad \left| \frac{M2 - M1}{D2 - D1} \right| > \left| \frac{M4 - M3}{D4 - D3} \right|$$

[18] 상기 수식 1에서, 상기 M1은 상기 유리접합용 필름의 표면을 기준으로, 제1깊이(D1)에서의 금속이온 함량이고, 상기 M2는 제2깊이(D2)에서의 금속이온 함량이고, 상기 M3는 제3깊이(D3)에서의 금속이온 함량이고, 상기 M4는 4 깊이(D4)에서의 금속이온 함량이고, 상기 D1 및 상기 D2는 각각 60nm 이하이고, 상기 D3 및 상기 D4는 각각 80nm 이상이다.

[19] 상기 D1은 0.1nm 내지 15nm에 속할 수 있다. 상기 D2는 40nm 내지 55nm에 속할 수 있다. 상기 D3는 80nm 내지 95nm에 속할 수 있다. 상기 D4는 135nm 내지 150nm에 속할 수 있다.

[20] 상기 D2와 상기 D1의 차이는 상기 D4와 상기 D3의 차이에 대응될 수 있다.

[21] 상기 D1은 5nm일 수 있다. 상기 D2는 55nm일 수 있다. 상기 D3는 90nm일 수 있다. 상기 D4는 140nm일 수 있다.

[22] 상기 M1은 상기 M2의 3배 이상일 수 있다.

[23] 본 발명의 또 다른 일 양태는, 위에서 설명한 유리접합용 필름을 사이에 두고 두 장의 유리가 적층된 적층체를 포함하는 접합유리를 제공한다.

[24] 상기 접합유리는 제1유리기판; 상기 제1유리기판에 대향되는 제2유리기판; 및 상기 제1유리기판 및 상기 제2유리기판 사이에 개재되고, 상기 제1유리기판 및 상기 제2유리기판에 접합되는 유리접합용 필름을 포함한다.

[25] 상기 유리접합용 필름은 폴리비닐아세탈 수지, 가소제와 함께 금속염 또는 금속이온을 포함한다.

[26] 상기 유리접합용 필름은 하기의 수식 1을 만족한다.

[27] [수식 1]

$$[28] \quad \left| \frac{M2 - M1}{D2 - D1} \right| > \left| \frac{M4 - M3}{D4 - D3} \right|$$

[29] 상기 수식 1에서, 상기 M1은 상기 유리접합용 필름의 표면을 기준으로, 제1깊이(D1)에서의 금속이온 함량이고, 상기 M2는 제2깊이(D2)에서의 금속이온 함량이고, 상기 M3는 제3깊이(D3)에서의 금속이온 함량이고, 상기 M4는 제4깊이(D4)에서의 금속이온 함량이고, 상기 D1 및 상기 D2는 각각 60nm 이하이고, 상기 D3 및 상기 D4는 각각 80nm 이상이다.

[30] 상기 D1은 0.1nm 내지 15nm에 속할 수 있다. 상기 D2는 40nm 내지 55nm에 속할 수 있다. 상기 D3는 80nm 내지 95nm에 속할 수 있다. 상기 D4는 135nm 내지 150nm에 속할 수 있다.

[31] 상기 D2와 상기 D1의 차이는 상기 D4와 상기 D3의 차이에 대응될 수 있다.

[32] 상기 D1은 5nm일 수 있다. 상기 D2는 55nm일 수 있다. 상기 D3는 90nm일 수 있다. 상기 D4는 140nm일 수 있다.

[33] 상기 M1은 상기 M2의 3배 이상일 수 있다.

[34]

발명의 효과

[35] 본 발명의 유리접합용 필름 및 이를 포함하는 접합유리는 접합력 조절이 효율적으로 용이하고 수분민감도가 개선된 유리접합용 필름 및 접합유리를 제공할 수 있다. 또한, 상대적으로 적은 양의 금속염 접합력조절제를 적용하더라도 접합력 조절효과가 우수하고, 내습성 저하나 장기내구성 저하가 실질적으로 나타나지 않는 유리접합용 필름 등을 제공할 수 있다.

[36]

도면의 간단한 설명

[37] 도 1은 본 발명의 실시예에서 적용한 필름 표면의 이온농도를 조절하기 위한 다이람의 장치 구조를 설명하는 개략도.

[38] 도 2는 본 발명의 실시예에서 측정하는 백화거리의 측정 방법을 설명하는 도면.

[39] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 접합유리의 단면을 설명하는 개념도(a)와, 수식 제1깊이 내지 제4깊이를 설명하는 개념도(b).

[40] 도 4는 본 발명의 실시예에서 측정한 표면이온농도를 평가한 결과를 보여주는 그래프(#1은 실시예 1을, #2는 실시예 2이고, 가로축은 깊이(depth, nm)를, 그리고 세로축은 강도(intensity, counts)이다.)

[41]

발명의 실시를 위한 형태

[42] * 연관된 출원과의 상호참조

[43] 본 출원은 2018년 12월 20일에 출원된 대한민국 특허출원번호 제

10-2018-0166395호에 의한 우선권의 이익을 가지며, 상기 우선권의 기초 출원의 내용 모두는 본 출원의 내용으로 포함된다.

[44]

[45] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다.

[46] 본 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[47] 본 명세서 전체에서, "제1", "제2" 또는 "A", "B"와 같은 용어는 동일한 용어를 서로 구별하기 위하여 사용된다. 또한, 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[48] 본 명세서에서, "~"계는, 화합물 내에 "~"에 해당하는 화합물 또는 "~"의 유도체를 포함하는 것을 의미하는 것일 수 있다.

[49] 본 명세서에서, A 상에 B가 위치한다는 의미는 A 상에 직접 맞닿게 B가 위치하거나 그 사이에 다른 층이 위치하면서 A 상에 B가 위치하는 것을 의미하며 A의 표면에 맞닿게 B가 위치하는 것으로 한정되어 해석되지 않는다.

[50] 본 명세서에서 단수 표현은 특별한 설명이 없으면 문맥상 해석되는 단수 또는 복수를 포함하는 의미로 해석된다.

[51] 본 발명의 발명자들은, 금속염 화합물을 비교적 다량 적용하는 경우 접합력 조절효과는 충분하게 얻을 수 있으나 황변 현상이 나타나기 쉽다는 점을 발견하고, 이에 대한 해결방법을 연구하던 중, 적은 양으로도 보다 효과적으로 접합력을 조절한 유리접합용 필름을 개발하여 본 발명을 완성하였다.

[52] 본 발명은 필름의 제조과정에서 전압을 인가하는 등의 방법으로 금속염 이온이 표면 쪽으로 더 많이 배치되도록 농도구배를 갖게 필름을 제조하여, 금속염 화합물의 적용량을 동등 이하로 줄이면서도 충분한 접합력조절 효과를 얻으며, 내습성 및/또는 내구성도 실질적으로 향상된 유리접합용 필름 등을 제조할 수 있다.

[53] 도 1은 본 발명의 실시예에서 적용한 필름 표면의 이온농도를 조절하기 위한 다이립의 장치 구조를 설명하는 개략도이고, 도 2는 본 발명의 실시예에서 측정하는 백화거리의 측정 방법을 설명하는 도면이며, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 접합유리의 단면을 설명하는 개념도(a)와, 수식 제1값이 내지 제4값을 설명하는 개념도(b)이다. 도 1 내지 도 3을 참고하여, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[54] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 유리접합용

필름(110)은, 금속염 또는 금속이온을 함유하고, 표면으로부터 6 내지 45 nm 깊이 내의 금속이온의 기울기가 상기 표면으로부터 86 내지 125 nm 깊이 내의 금속이온의 기울기보다 더 큰 절대값을 갖는다.

- [55] 금속염은 금속이온의 형태로 상기 필름 내에 존재할 수 있으며, 폴리비닐아세탈 수지와 접합되는 유리 사이에서 접합력을 조절하는 역할을 한다.
- [56] 구체적으로, 상기 유리접합용 필름(110)은 폴리비닐아세탈 수지, 가소제와 함께 금속염을 함유할 수 있다. 상기 금속염 화합물은 금속염 화합물 자체로 또는 이온화되어 금속염 이온의 형태로 상기 필름 내에 포함될 수 있다.
- [57] 상기 금속염 화합물은 유리 등의 광투과체와의 사이에서 접합력 조절 효과를 얻기 위해 적용되며, 구체적으로 탄소수 2 내지 16의 카르복실산의 금속염이 적용될 수 있고, 더 구체적으로 탄소수 2 내지 12의 2가금속의 금속염, 또는 탄소수 2 내지 6의 1가 금속의 금속염이 적용될 수 있다.
- [58] 상기 금속염 화합물에 포함되는 금속이온은 나트륨 1가 양이온, 마그네슘 2가 양이온 및 칼륨 1가 양이온으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [59] 상기 금속염 화합물로는 마크네슘 아세테이트, 칼륨 아세테이트 등이 적용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [60] 상기 금속염 화합물은 금속염 화합물 상태 그대로 또는 용매에 용해되어 이온화된 상태로 상기 조성물에 적용될 수 있으며, 접합력 조절제로 역할을 한다. 구체적으로 상기 금속염 화합물은 필름과 유리 표면과의 접합력을 조절할 수 있다. 상기 금속염 화합물이 용액 상태로 상기 조성물에 적용되는 경우 제조되는 필름 또는 접합층 내에서 보다 금속염 화합물 또는 상기 금속염 화합물에서 유래하는 이온들의 분산과 이동을 보다 용이하게 할 수 있다.
- [61] 특히, 본 발명에서는 접합력 조절 효과를 갖는 금속염 또는 금속 이온을 필름의 표면과 가까운 위치에 비교적 고농도로 분포시켜, 적용량 대비 우수한 접합력 조절효과를 유도한다.
- [62] 본 발명의 발명자들은, 이렇게 측정한 금속이온의 농도를 표면으로부터 40 nm 단위로 구간을 나누어 평가하는 것이, 필름 내에서 금속이온의 농도 분포를 보다 효과적으로 평가할 수 있는 것으로 판단하고, 구간에 따른 금속이온의 평균농도와 그 구간에서 금속이온이 분포하는 기울기 값으로 필름 내에서 금속이온의 분포를 평가했다.
- [63] 구체적으로, 상기 필름은 표면으로부터 6 내지 45 nm 깊이 내의 금속이온의 기울기가 상기 표면으로부터 86 내지 125 nm 깊이 내의 금속이온의 기울기보다 더 큰 절대값을 갖는 것일 수 있다.
- [64] 구체적으로, 상기 필름은 상기 표면으로부터 46 내지 85 nm 깊이 내의 금속이온의 기울기가 상기 표면으로부터 86 내지 125 nm 깊이 내의 금속이온의 기울기보다 더 큰 절대값을 갖는 것일 수 있다.
- [65] 구체적으로, 상기 필름은 상기 표면으로부터 6 내지 45 nm 깊이 내의

금속이온의 기울기가 상기 표면으로부터 46 내지 85 nm 깊이 내의 금속이온의 기울기보다 더 큰 절대값을 갖는 것일 수 있다.

[66] 보다 구체적으로, 상기 필름은 표면으로부터 6 내지 45 nm 깊이 내(구간 1)의 금속이온의 기울기(절대값임, 이하 동일함)가 상기 표면으로부터 46 내지 85 nm 깊이 내(구간 2)의 금속이온의 기울기를 기준으로 1.2배 이상인 값을 가질 수 있고, 2배 이상의 값을 가질 수 있으며, 3배 이상의 값을 가질 수 있다.

[67] 상기 구간 1의 금속이온의 기울기 값이 상기 구간 2의 금속이온의 기울기 값과 비교하여 위와 같이 큰 값을 갖는 경우 금속이온의 분포가 제1구간이 제2구간과 비교해서 상대적으로 높다는 것을 의미할 수 있고, 이는 위에서 설명하는 접합력 조절제의 분포가 필름 내에서 불균등하게 분포하여 보다 적은 양의 금속염을 적용하여도 우수한 접합력 조절 효과를 얻을 수 있다.

[68] 구체적으로, 상기 표면으로부터 6 내지 45 nm 깊이 내의 금속이온의 평균값은 상기 표면으로부터 86 내지 125 nm 깊이 내의 금속이온의 평균값보다 클 수 있다.

[69] 구체적으로, 상기 표면으로부터 46 내지 85 nm 깊이 내의 금속이온의 평균값은 상기 표면으로부터 86 내지 125 nm 깊이 내의 금속이온의 평균값보다 클 수 있다.

[70] 구체적으로, 상기 표면으로부터 6 내지 85 nm 깊이 내의 금속이온의 평균값은 상기 표면으로부터 86 내지 125 nm 깊이 내의 금속이온의 평균값보다 클 수 있다.

[71] 보다 구체적으로, 상기 필름은 표면으로부터 6 내지 45 nm 깊이 내(구간 1)의 금속이온의 평균값이 상기 표면으로부터 86 내지 125 nm 깊이 내(구간 3)의 금속이온의 평균값을 기준으로 1.2배 이상일 수 있고, 1.8배 이상일 수 있으며, 2.5배 이상일 수 있다.

[72] 상기 구간 1의 금속이온의 평균값이 상기 구간 3의 금속이온의 평균값과 비교하여 위와 같이 큰 값을 갖는 경우 금속이온이 제1구간이 제3구간과 비교해서 상대적으로 높게 분포한다는 것을 의미한다. 그리고, 이는 위에서 설명하는 접합력 조절제의 분포가 필름 내에서 불균등하여 보다 적은 양의 금속염을 적용하여도 우수한 접합력 조절 효과를 얻을 수 있다는 것을 의미한다.

[73] 보다 구체적으로, 상기 필름은 표면으로부터 6 내지 45 nm 깊이 내(구간 1)의 금속이온의 평균값이 상기 표면으로부터 46 내지 85 nm 깊이 내(구간 2)의 금속이온의 평균값을 기준으로 1.2배 이상일 있고, 1.8배 이상일 수 있으며, 2.5배 이상일 수 있다.

[74] 상기 구간 1의 금속이온의 평균값이 상기 구간 2의 금속이온의 평균값과 비교하여 위와 같이 큰 값을 갖는 경우 금속이온의 분포가 제1구간이 제2구간과 비교해서 상대적으로 높다는 것을 의미하고, 이는 위에서 설명하는 접합력 조절제의 분포가 필름 내에서 불균등하게 분포하여 보다 적은 양의 금속염을 적용하여도 우수한 접합력 조절 효과를 얻을 수 있음을 나타낸다.

- [75] 상기 금속염 화합물은 상기 용융수지 전체를 기준으로 1.0 중량% 미만으로 포함될 수 있고, 0.5 중량% 미만으로 포함될 수 있으며, 0.35 중량% 이하로 포함될 수 있다. 또한, 상기 금속염 화합물은 상기 용융수지 전체를 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%로 포함될 수 있고, 0.01 내지 0.35 중량%로 포함될 수 있으며, 0.01 내지 0.25 중량%로 포함될 수 있으며, 0.01 내지 0.2 중량%로 포함될 수 있다. 상기 용융수지는 단층 필름으로 형성될 수도, 다층 필름의 표면층으로 형성될 수도 있다.
- [76] 상기 금속염 화합물에서 유래하는 금속이온의 함량은 상기 용융수지 전체를 기준으로 150 ppm 이하일 수 있고, 100 ppm 이하일 수 있다. 또한, 상기 금속염 화합물에서 유래하는 금속이온의 함량은 상기 용융수지 전체를 기준으로 1 내지 70 ppm일 수 있고, 1 내지 50 ppm일 수 있으며, 1 내지 35 ppm일 수 있다. 상기 유리접합용 필름은 상당히 낮은 함량으로 상기 금속염 화합물 또는 금속염 이온을 함유하더라도 접합력 조절 효과가 필요한 표면에 금속 이온이 더 많은 양으로 위치하도록 하여, 충분한 접합력 조절 효과를 얻을 수 있도록 한다. 이때, ppm은 중량을 기준으로 계산한다.
- [77] 상기 금속염 화합물은 상기 조성물 전체를 기준으로 위에서 설명한 함량으로 포함되어, 단층인 유리접합용 필름으로 제조될 수 있다. 또한, 상기 금속염 화합물은 상기 조성물 전체를 기준으로 위에서 설명한 함량으로 포함되어, 다층인 유리접합용 필름으로 제조될 수 있다. 다층인 경우에는 상기 금속염 화합물이 포함된 조성물은 표면층(접합층)에 포함될 수 있다.
- [78] 상기 폴리비닐아세탈은 중합도가 1,600 내지 3,000인 폴리비닐알코올을 알데하이드로 아세탈화하여 얻어진 폴리비닐아세탈일 수 있고, 중합도가 1,700 내지 2,500인 폴리비닐알코올을 알데하이드로 아세탈화하여 얻어진 폴리비닐아세탈일 수 있다. 이러한 폴리비닐아세탈을 적용하는 경우 내관통성과 같은 기계적인 물성을 충분히 향상시킬 수 있다.
- [79] 상기 폴리비닐아세탈은 폴리비닐알코올과 알데하이드를 합성한 것일 수 있으며, 상기 알데하이드는 그 종류를 한정되지 않는다. 구체적으로 상기 알데하이드는, n-부틸 알데하이드, 이소부틸 알데하이드, n-배럴 알데하이드, 2-에틸 부틸 알데하이드, n-헥실 알데하이드 및 이들의 블랜드 수지로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 상기 알데하이드로 n-부틸 알데하이드를 적용하는 경우 제조된 폴리비닐아세탈 수지가 유리의 굴절률과 그 차이가 적은 굴절률 특성을 갖고 유리 등과의 접합력이 우수한 특성을 가질 수 있다.
- [80] 상기 가소제는 트리에틸렌글리콜 비스 2-에틸헥사노에이트(3G8), 테트라에틸렌글리콜 디헥타노에이트(4G7), 트리에틸렌글리콜 비스 2-에틸부티레이트(3GH), 트리에틸렌글리콜 비스 2-헥타노에이트(3G7), 디부톡시에톡시에틸 아디페이트(DBEA), 부틸 카르비톨 아디페이트(DBEEA), 디부틸 세바케이트(DBS), 비스 2-헥실 아디페이트(DHA) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 더 구체적으로 상기 가소제로는

트리에틸렌글리콜 비스 2-에틸헥사노에이트(3G8)가 적용될 수 있다.

- [81] 상기 필름은, 유리접합용 필름에 적용되는 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [82] 상기 첨가제로는 자외선 차단 효과를 높이기 위하여 자외선 안정제(자외선 흡수제)가 함께 적용되기도 하며, 벤조트리아졸계 화합물이 이러한 자외선 안정제로 적용되기도 한다.
- [83] 벤조트리아졸계 화합물은 자외선의 에너지에 의해 분자 내의 하이드록실기와 상기 하이드록실기와 가까이 위치하는 트리아졸 링에 포함되는 질소 사이의 상호작용으로 벤조트리아졸계 화합물의 결합 구조의 변화가 발생할 수 있고, 이때 금속 이온이 관여하게 되면 자외선 안정제로써의 효과가 저하될 수 있다. 또한, 벤조트리아졸계 화합물은 다가 금속이온과 배위결합되어 킬레이트 링을 형성하기도 하는데, 이렇게 킬레이트 링이 형성된 벤조트리아졸계 화합물은 자외선 안정제로써의 기능을 충분히 하지 못하고, 필름 전체의 내구성을 약화시킬 수 있다.
- [84] 상기 자외선 안정제는 자외선 안정제로 적용되는 것이라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 벤조트리아졸계 화합물을 포함하는 자외선 안정제를 적용하는 것도 가능하다. 구체적으로 케미프로화성사의 케미솔브(Chemisorb) 12, 케미솔브 79, 케미솔브 74, 케미솔브 102, BASF사의 티누빈(Tinuvin) 328, 티누빈 329, 티누빈 326 등을 사용할 수 있다.
- [85] 본 발명에서는 유리접합용 필름 제조에 적용되는 벤조트리아졸계 화합물의 자외선 안정제로써의 기능을 충분히 하고 필름 자체의 내구성을 향상시키기 위해서는, 소량을 적용하여도 우수한 접합력 조절 효과를 갖도록 하였다.
- [86] 상기 벤조트리아졸계 화합물 100 중량부를 기준으로 상기 금속염 화합물을 16 중량부 이하로 포함할 수 있고, 12 중량부 이하로 포함할 수 있으며 1 내지 10 중량부로 포함할 수 있다. 상기 금속염 화합물을 상기 벤조트리아졸계 화합물 100 중량부를 기준으로 1 중량부 미만으로 포함하게 되면 상기 금속염 화합물 첨가로 얻게 되는 접합력 조절 효과가 충분하지 않을 수 있고, 16 중량부 초과로 포함하는 경우 내수성이 오히려 떨어질 수 있다.
- [87] 상기 첨가제로, 필요에 따라 산화방지제, 열안정제, IR 흡수제 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 첨가제를 더 함유할 수 있다. 상기 첨가제는 위에서 각 층들 중 적어도 하나의 층에 포함될 수 있고 전체 필름에 포함될 수도 있다.
- [88] 상기 첨가제를 상기 조성물에 포함함으로써 필름의 열안정성, 광안정성과 같은 장기내구성 및 비산화방지 성능을 보다 향상시킬 수 있다.
- [89] 상기 산화방지제는 힌더드 아민(hindered amine)계나 힌더드 페놀(hindered phenol)계를 사용될 수 있다. 구체적으로, 150 °C 이상의 공정온도를 요하는 폴리비닐 부티랄(PVB) 제조공정상 힌더드 페놀계의 산화방지제가 보다 바람직하다. 힌더드 페놀계의 산화방지제는 예를 들어, BASF사의 IRGANOX 1076, 1010 등을 사용할 수 있다.
- [90] 상기 열안정제는 산화방지제와의 적합성을 고려할 때 포스파이트(phosphite)

계 열안정제를 사용할 수 있다. 예를 들어, BASF사의 IRGAFOS 168을 사용할 수 있다. 상기 IR 흡수제로는 ITO, ATO, AZO 등을 사용할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

- [91] 상기 유리접합용 필름(110)은 상기 유리접합용 필름을 포함하는 접합유리(100)를 65°C 95%rh(Relative Humidity)의 항온항습챔버에서 2주 동안 방치한 뒤 꺼내어 측정한 백화거리가 5 mm 이하로, 우수한 내습특성을 갖는다는 것을 의미한다.
- [92] 상기 유리접합용 필름(110)은 상기 유리접합용 필름을 포함하는 접합유리(100)를 65°C 95%rh의 항온항습챔버에서 2주 동안 방치하기 전과 후의 황색도 변화량이 2.5 이하일 수 있으며, 이는 우수한 내구성을 갖는다는 것을 의미한다.
- [93] 상기 유리접합용 필름(110)을 상기 유리접합용 필름을 포함하는 접합유리(100)의 펌멜 접합력 등급이 3 내지 4 단계일 수 있다. 이는 접합유리(100)가 안전유리로 적용하기에 적절한 펌멜 접합력을 갖는 것으로, 특히 이동수단용 전면유리 등으로 활용도가 우수하다.
- [94] 상기 유리접합용 필름(110)의 두께는 0.4 mm 이상일 수 있다. 상기 유리접합용 필름의 두께는 0.4 내지 1.6 mm일 수 있고, 0.5 내지 1.2 mm일 수 있으며, 0.6 내지 0.9 mm일 수 있다. 이러한 두께로 상기 유리접합용 필름을 제조하는 경우, 얇고 가벼우면서도 우수한 내충격성, 내관통성 등의 특성을 갖는 것을 제공할 수 있다.
- [95] 상기 유리접합용 필름(110)은 단층 구조일 수 있고, 2층 이상의 구조일 수 있으며, 3층 이상의 구조일 수 있으며, 5층 이상의 구조일 수 있다. 특히 상기 유리접합용 필름(110)이 3층 이상의 구조일 경우, 양 측의 표면층을 제외하고 그 내부에 위치하는 층은 기능층일 수 있다. 상기 기능층은, 차음 기능성을 상기 유리접합용 필름에 부여하는 차음층일 수 있고, 헤드업디스플레이의 기능성을 부여할 수 있는 썬팅층일 수 있다.
- [96] 상기 유리접합용 필름(110)이 3층 이상의 구조를 갖는 경우, 위에서 설명한 금속염 또는 금속이온에 대한 특징은 표면층에 적용되는 것이 보다 효율적이다.
- [97]
- [98] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 유리접합용 필름(100)은, 폴리비닐아세탈 수지, 가소제와 함께 금속염 또는 금속이온을 포함하고, 하기의 수식 1을 만족한다.
- [99] [수식 1]
- [100]
$$\left| \frac{M2 - M1}{D2 - D1} \right| > \left| \frac{M4 - M3}{D4 - D3} \right|$$
- [101] 상기 수식 1에서, 상기 M1은 상기 유리접합용 필름의 표면(111)을 기준으로, 제1깊이(D1)에서의 금속이온 함량이고, 상기 M2는 제2깊이(D2)에서의 금속이온

함량이고, 상기 M3는 제3깊이(D3)에서의 금속이온 함량이고, 상기 M4는 제4깊이(D4)에서의 금속이온 함량이고, 상기 D1 및 상기 D2는 각각 60nm 이하이고, 상기 D3 및 상기 D4는 각각 80nm 이상이다.

- [102] 상기 제1깊이와 상기 제2깊이는 서로 같은 값일 수도 서로 다른 값일 수도 있다. 상기 제1깊이와 상기 제2깊이는 3 nm 이상의 차이가 나는 값일 수 있고, 5 nm 이상 차이가 나는 값일 수 있다.
- [103] 상기 제3깊이와 상기 제4깊이는 서로 같은 값일 수도 서로 다른 값일 수도 있다. 상기 제3깊이와 상기 제4깊이는 3 nm 이상의 차이가 나는 값일 수 있고, 5 nm 이상 차이가 나는 값일 수 있다.
- [104] 도 3을 참조하여 보다 구체적으로 설명하면, 상기 제1깊이(D1), 상기 제2깊이(D2), 상기 제3깊이(D3) 및 상기 제4깊이(D4)는 각각 상기 유리접합용 필름의 일 표면(111)으로부터 소정의 깊이를 의미한다. 여기서, 상기 유리접합용 필름의 일 표면(111)은 유리기판 등에 직접 접촉하여, 상기 유리기판 등에 접합되는 유리접합용 필름(110)의 접합면일 수 있다.
- [105] 일 실시예에서, 상기 D1은 0.1nm 내지 15nm에 속하고, 상기 D2는 40nm 내지 55nm에 속하고, 상기 D3는 80nm 내지 95nm에 속하고, 상기 D4는 135nm 내지 150nm에 속할 수 있다.
- [106] 일 실시예에서, 상기 D2와 상기 D1 사이의 차이는 상기 D4와 상기 D3의 차이에 대응될 수 있다.
- [107] 상기 제1깊이와 상기 제2깊이 사이의 차이는 상기 제3깊이와 상기 제4깊이 사이의 차이와 실질적으로 동일할 수 있다.
- [108] 일 실시예에서, 상기 D1은 5nm이고, 상기 D2는 55nm이고, 상기 D3는 90nm이고, 상기 D4는 140nm일 수 있다.
- [109] 또한, 일 실시예에서, 상기 M1은 상기 M2의 3배 이상일 수 있고, 3.5 배 이상일 수 있고, 8배 이하일 수 있고, 6배 이하일 수 있다.
- [110]
- [111] 상기 유리접합용 필름(110)의 제조방법을 설명한다.
- [112] 상기 제조방법은 용융단계 그리고 성형단계를 포함하며, 상기 성형단계에서 상기 용융수지에는 상기 성형부를 통하여 전기력이 인가하는 방식이 적용되어 위에서 설명한 특징을 갖는 유리접합용 필름을 제조한다.
- [113] 상기 용융단계는 폴리비닐아세탈 수지 및 첨가제를 포함하는 조성물을 용융하여 용융수지를 제조하는 단계이다.
- [114] 상기 첨가제는 금속염을 함유할 수 있다.
- [115] 상기 용융단계는 통상의 필름 제조에 적용되는 수지용융방법이 적용될 수 있으며, 예를 들어 2축압출기가 적용될 수 있다.
- [116] 상기 폴리비닐아세탈 수지 및 첨가제를 포함하는 조성물과 상기 첨가제에 포함되는 금속염에 대해서는 위에서 설명한 것과 중복되므로 그 기재 생략한다.

- [117] 상기 성형단계는 성형부를 통하여 상기 용융수지를 토출하고, 필름 형태로 성형하여 유리접합용 필름(110)을 형성하는 단계이다.
- [118] 상기 성형부는 두께를 제어하면서 필름 형태로 제조할 수 있는 것이라면 적용될 수 있고, 단층 필름을 제조하는 경우에는 압출기(예시, 이축 압출기)에 넣고 용융 토출하여 티다이를 통해 두께를 제어하면서 필름 형태로 제조할 수 있으며, 다층 필름인 경우에는 압출기에서 각각 용융압출된 후 피드블록, 멀티매니폴드 등의 적층장치를 통해 적층되고 티다이에 필름 형태로 성형될 수 있다(공압출 방식).
- [119] 상기 성형부는 일 말단에 위치하는 티다이(200)를 포함할 수 있다.
- [120] 상기 성형단계에서 상기 용융수지(1)에는 상기 성형부를 통하여 전기력이 인가될 수 있다.
- [121] 상기 성형단계에서 상기 성형부에 10 kV 이하의 전압이 인가될 수 있다.
- [122] 상기 성형단계에서 상기 전기력에 의해서, 상기 성형부로의 인력이 상기 금속이온에 인가될 수 있다.
- [123] 상기 성형단계를 상기 성형부에 티다이가 위치한 경우를 예시적으로 설명한다. 상기 성형부의 일 말단에 티다이(200)가 위치하며, 상기 티다이(200)는 용융수지조성물(1)이 유입되는 유입구(미도시)와 용융수지조성물이 토출되는 유출구를 갖고, 상기 유출구의 용융수지조성물이 토출되는 부분 양측에 다이립(210, 230)이 위치한다. 본 발명에서는 상기 양측의 다이립(210, 230)에 전압인가부(220, 240)이 각각 위치한다. 상기 전압인가부(220, 240)은 예를 들어 텅스텐와이어와 같은 전압인가장치로, 상기 다이립(210, 230)에 인가전압을 줄 수 있는 장치이다. 상기 전압인가부(220, 240)은 외부의 전원장치(미도시)와 전기적으로 연결된다.
- [124] 상기 전압인가부(220, 240)은 상기 다이립의 전압을 조절하여 상기 용융수지(1)을 대전된 용융수지(2)이 되도록 한다. 상기 대전된 용융수지(2)는 용융수지(1)에 포함되어 있던 금속이온들이 표면으로 이동되어 형성되는 고농도영역(3)을 포함한다. 상기 고농도영역(3)은 이하에서 설명하는 표면이온농도가 필름평균이온농도보다 높은 영역을 의미한다. 상기 표면 측에 고농도영역(3)을 갖는 대전된 용융수지(2)는 이후 두께 방향으로 “U” 형태의 금속이온 농도구배를 갖는 유리접합필름을 형성한다.
- [125] 구체적으로, 상기 성형부에 인가되는 전압은 10 kV 이하의 전압이 적용될 수 있고, 1 내지 10 kV의 전압이 적용될 수 있으며, 1.5 내지 8 kV의 전압이 적용될 수 있고, 2.5 내지 6 kV의 전압이 적용될 수 있다. 상기 전압이 너무 낮으면, 양이온인 금속이온을 필름 표면 쪽으로 끌어당기는 힘이 약해 충분한 농도구배를 유도하지 못할 수 있고, 너무 강한 전압이 적용되는 경우 고분자 필름에 열화가 발생할 수 있으며, 유리접합용 필름의 광학특성, 장기내구성과 같은 필름물성에 영향을 주어 오히려 필름의 특성을 떨어뜨릴 수 있다.
- [126] 구체적으로 상기 용융수지가 금속염 0.1 내지 0.3 wt%를 함유하는 경우에는

상기 전압인가부에서 인가하는 전압을 4 내지 6kV로 적용할 수 있고, 상기 용융수지가 금속염을 0.3 wt% 초과 0.8 wt% 이하로 포함할 경우에는 전압을 3 내지 4kV로 적용할 수 있다.

[127] 상기 전압은 양이온인 상기 금속이온을 당기도록 인가될 수 있고, 구체적으로 음의 전하를 띠도록 인가할 수 있다.

[128] 이와는 다르게, 정전기에 의해서, 상기 용융수지에 전기력이 인가될 수 있다. 예를 들어, 상기 용융수지가 압출될 때, 마찰에 의해서 발생하는 정전기가 상기 성형부에 남아있어서, 상기 용융수지에 상기 성형부를 통하여, 전기력이 인가될 수 있다. 예를 들어, 상기 성형부에 남아있는 정전기가 쉽게 배출되지 않도록, 상기 성형부가 접지되지 않을 수 있다. 또한, 상기 성형부가 접지되더라도, 상기 성형부와 연결되는 접지선의 저항이 높아서, 일부 정전기가 남도록, 배출되는 정전기의 양이 조절될 수 있다.

[129] 상기 성형단계에서 성형되는 대전된 용융수지(2)는 분당 5 내지 15 m의 속도로 토출되어 필름으로 형성되며, 상기 속도는 분당 5 내지 15 m일 수 있고, 7 내지 13 m일 수 있다.

[130] 상기 성형단계 이후에는 통상 유리접합용 필름 제조에 적용되는 공정이 동일하게 적용될 수 있으며, 구체적인 설명은 생략한다.

[131] 상기 제조방법은, 상기 유리접합용 필름의 표면에서부터 안쪽으로 두께에 따라 금속이온의 농도가 다르게 적용되어, 동등한 양의 금속염 화합물을 접합력조절제로 적용하였다고 하더라도 금속염 화합물, 특히 금속양이온의 분포가 표면에 집중되도록 농도구배를 갖는 유리접합용 필름을 제공할 수 있다. 이는, 접합되는 유리와 상호작용하는 필유리접합용 필름의 표면에 접합력조절효과를 갖는 첨가제(이 첨가제로부터 유래되는 물질을 포함한다)가 충분히 작용하면서도 필름 전체적으로는 적은 양의 금속염 화합물이 적용된다는 것을 의미하는 것으로, 이를 통해서 필름의 수분 민감도를 개선하는 효과도 얻을 수 있다.

[132]

[133] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 접합유리는 두 장의 유리 사이에 위에서 설명한 유리접합용 필름을 포함하는 적층체를 포함한다.

[134] 구체적으로, 상기 접합유리(100)는 제1유리기판(120); 상기 제1유리기판에 대향되는 제2유리기판(130); 및 상기 제1유리기판(120) 및 상기 제2유리기판(130) 사이에 개재되고, 상기 제1유리기판(120) 및 상기 제2유리기판(130)에 접합되는 유리접합용 필름(110)을 포함한다.

[135] 상기 유리접합용 필름(110)은 폴리비닐아세탈 수지, 가소제와 함께 금속염 또는 금속이온을 포함하고, 하기의 수식 1을 만족한다.

[136] [수식 1]

[137]

$$\left| \frac{M2 - M1}{D2 - D1} \right| > \left| \frac{M4 - M3}{D4 - D3} \right|$$

- [138] 수식 1 및 이와 관련된 구체적인 내용은 위에서 설명한 것과 중복되므로 그 기재를 생략한다.
- [139] 상기 제1유리기판과 상기 제2유리기판은 각각 독립적으로 유리로 설명하나 광투과 패널이라면 적용 가능하며, 플라스틱 등의 소재도 적용 가능하다.
- [140] 상기 유리접합용 필름의 구체적인 구조, 조성, 특징, 제조방법 등에 대한 내용은 위에서 설명한 내용과 중복되므로 그 기재를 생략한다.
- [141] 상기 접합유리는 65°C 95%rh의 항온항습챔버에서 2주 동안 100mm*100mm 면적의 시편을 방치한 뒤 측정한 평균 백화 거리가 5 mm 이하일 수 있고, 0 내지 5 mm 일 수 있으며, 0.1 내지 5 mm일 수 있다. 이러한 평균 백화 거리는 고온다습 조건에서도 상당히 우수한 내수성을 갖는다는 것을 의미한다.
- [142] 상기 접합유리를 65°C 95%rh의 항온항습챔버에서 2주 동안 방치하기 전과 후의 황색도 변화량이 2.5 이하일 수 있다. 이는 우수한 장기내구성을 갖는다는 점을 보여주는 결과로, 특히 벤조트리아졸계 화합물과 금속염을 동시에 포함하는 필름에서는 더욱 우수한 결과로 평가될 수 있다.
- [143] 상기 접합유리의 펌멜 접합력 등급이 3 내지 4 단계일 수 있다. 이는 유리와 필름 사이의 접합력 적절한 범위로 안전유리로서 기능하기 충분한 접합력을 갖는다는 것을 의미한다.
- [144]
- [145] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [146]
- [147] **1. 재료의 준비**
- [148] 1) 첨가제 조성물의 제조
- [149] 산화방지제인 Irganox1010을 전체 필름을 기준으로 0.15 wt%, 자외선흡수제인 TINUVIN P를 0.3wt%, 그리고 금속염 접합력조절제인 마그네슘 아세테이트(Mg acetate)를 0.18 wt% 혼합하여 첨가제 조성물 1을 제조하였다.
- [150] 마그네슘 아세테이트(Mg acetate)를 1.25 wt% 적용한 것만 제외하고 상기 첨가제 조성물 1과 동일하게 제조하여 첨가제 조성물 2를 제조하였다.
- [151] 2) 폴리비닐부티랄 수지(A)의 제조
- [152] 중합도 1700, 검화도 99인 폴리비닐아세탈 수지와 n-부타날을 반응기에 투입하고 통상의 폴리비닐부티랄 수지의 합성과정을 진행하여 수산기 19.5 wt%, 부티랄기 79.8 wt%, 아세틸 0.7 wt%인 폴리비닐부티랄 수지를 얻었다.
- [153]
- [154] **2. 폴리비닐부티랄 필름의 제조**

[155] 1) 실시예의 필름 제조를 위한 세팅

[156] 필름 표면의 이온농도를 조절하기 위하여 다이립(DIE LIP) 부분에 텅스텐와이어(VWF Industries社 製)가 장착되어 있는 특수한 형태의 장치를 적용하였다.

[157] 텅스텐 와이어의 양쪽 끝은 전기 발전기와 연결되어 상기 텅스텐 와이어에 전압을 인가하는 것이 가능하고, 발전기의 모드에 따라서 POSITIVE 또는 NEGATIVE를 선택하여 와이어에 (+) 또는 (-)의 특성을 부여할 수 있다. 본 발명에서는 실시예에서 금속이온의 농도 분포를 제어하기 위하여 NEGATIVE 모드를 선택하여 사용하였다(도 1 참고).

[158] 2) 실시예 1의 필름 제조

[159] 2축 압출기에 폴리비닐부티랄수지(A) 72.37wt%에 가소제로 3G8을 27wt%와 첨가제 조성물 1 0.63wt%를 넣고 용융 압출한 뒤 위에서 세팅한 장치가 된 티-다이를 통해 분당 10M의 속도로 전체 두께 780 μ m의 필름형태를 제조하였다. 이때, 인가 전류는 5kV로 하였다.

[160] 3) 실시예 2의 필름 제조

[161] 인가전압을 4.5kV로 낮추어 적용한 것 외에는 실시예 1의 필름과 동일하게 실시예 2의 필름을 제조하였다.

[162]

[163] 3. 폴리비닐부티랄 필름의 물성 평가

[164] 1) 내구성/내수성 평가용 접합유리 샘플의 제조

[165] 실시예 1 및 2의 필름을 20°C, 30%RH에서 1주일간 방치한 뒤 가로*세로 100mm*100mm의 사이즈로 절단하고, 양면에 2.1T(mm, 이하 동일함) 투명 유리 두 장을 위치시켜 2.1T유리-필름-2.1T유리의 적층구조로 진공라미네이터에서 120°C, 1기압에서 20초간 예비 접합을 실시하였다.

[166] 이후, 예비 접합된 유리-필름-유리의 적층체를 오토클레이브에서 본접합을 실시하여 접합유리 샘플을 얻었다. 본접합의 조건은, 상온에서 140°C까지 승온시간 25 분, 140°C에서 유지시간 25 분으로 적용했다.

[167]

[168] 2) 내구성 평가: 황색도 변화량(d-YI) 평가 방법

[169] 상기에서 제조된 접합유리 샘플의 정 중앙의 황색도 초기값(YI_{initial})을 헌터랩사의 울트라스캔 프로를 사용하여 D65, 10 °C 조건에서 ASTM E313규격에 의거해 황색도 초기값을 측정하였다. 황색도 초기값 측정이 완료된 시편을 65°C 95%rh의 항온항습챔버에서 2주 동안 방치하고, 꺼내어 다시 황색도를 위와 동일한 방법으로 측정하여 황색도 완료값(YI_{final})을 측정하고 황변도차를 다음의 식 (5)에 의하여 계산하였다.

[170] 식 (5) $d-YI = YI_{final} - YI_{initial}$

[171] 상기 식에 의해 구해진 값이 2.5 이하인 경우 Pass로, 2.5 초과인 경우 Fail로 평가했다.

[172]

[173] 3) 내습성 평가: 백화거리 측정

[174] 상기에서 제조된 접합유리 샘플(100)을 65°C 95%rh의 항온항습챔버에서 2주 동안 방치한 뒤 꺼내어 4변의 중앙으로부터 haze가 발생한 부분(백화현상이 나타난 영역, 10)을 육안으로 확인하여 그 거리를 자로 측정하여(도 2 참고), 아래 식 (6)에 따라 4변의 값의 평균값을 계산하여 백화거리(mm)로 나타냈다.

[175] 식 (6) 평균백화거리 = $(d11 + d12 + d13 + d14) \div 4$

[176] 상기 식 (6)에서, 제1변 내지 제4변의 중앙에서 측정한 백화현상이 나타난 거리를 각각 d11 내지 d14로 칭함(단위는 mm).

[177] 평균 백화거리가 5 mm 이하인 경우 Pass, 5 mm 초과인 경우 Fail로 평가했다.

[178]

[179] 4) 펄멜접합력 평가

[180] 펄멜(pummel) 접합력 평가를 통해 폴리비닐아세탈 필름과 유리간의 접합력을 평가하였다. 구체적으로, 실시예 1와 2에서 제조된 PVB 필름을 20°C, 30%RH에서 1주일간 방치한 뒤, 양면에 2.1T의 투명 유리 두 장을 위치시켜 가로*세로 100mm×150mm의 2.1T유리-필름-2.1T유리의 적층구조체를 제조했다. 상기 적층구조체를 진공라미네이터에서 150°C, 1기압에서 20초간 예비 접합하였다. 이후 예비접합된 적층구조체를 오토클레이브에서 상온에서 140°C까지 승온시간 25 분, 140°C에서 유지시간 25 분의 조건으로 본접합을 실시하여 접합유리 형태의 시편을 얻었다.

[181] 상기 접합유리형태의 시편을 -20°C에서 4시간 동안 냉각한 뒤, 해머를 이용하여 연달아 친 후에, 필름에 남아있는 유리의 양의 정도를 측정하였다. 타격 후 필름에 접합되어 남아있는 유리의 양에 따라서 모두 탈락되는 경우를 0등급으로, 필름에 유리가 모두 남아있는 경우를 8등급으로 하여, 0등급으로부터 8등급까지의 값을 매겼고, 펄멜 등급이 3 내지 4사이일 경우를 Pass, 5 이상이거나 2 이하일 경우 Fail로 표시하였다.

[182]

[183] 5) 표면이온농도의 평가

[184] 필름의 표면이온 농도를 확인하기 위해 표면 이온의 강도 측정할 수 있는 이차이온질량분석기(TOF SIMS)를 사용하였다. 먼저, 분석의 정밀도를 높이기 위하여 제조된 필름의 표면 조도를 없애는 전처리 과정을 진행했다. 전처리의 방법은, 진공라미네이터에서 1기압, 150°C의 조건으로 3분간 열처리하여 표면의 패턴을 평평하게 만든 뒤 20°C, 30RH에서 1시간 방치해 열을 제거하는 방식으로 진행되었다.

[185] 전처리된 필름은 가로*세로 10mm*10mm의 사이즈로 샘플링하여 샘플 홀더에 장착하고 측정을 진행하였다. TOF-SIMS에서 1회 스퍼터링시 깎이는 표면의 두께가 1 nm가 되도록 세팅한 뒤, 약 160회의 스퍼터링 및 측정을 반복하며 깊이 160 nm까지의 data를 얻어 깊이에 따른 이온농도 분석을 진행하는데 사용하였다.

보다 정확한 비교를 위해서 표면의 이물에 의한 noise를 제거하기 위하여 5 nm까지의 data는 평균에서 제외하였다.

[186] 측정된 표면이온농도를 평가한 결과를 보여주는 그래프는 도 4에 제시하였다. 도 4에서, #1은 실시예 1을, #2는 실시예 2이고, 가로축은 깊이(depth, nm)를, 그리고 세로축은 강도(intensity, counts)이다.

[187] 표면 최외각을 0으로 하였을 때, 6 nm부터 150 nm까지의 측정값을 평가하여, 깊이에 따른 농도 변화가 큰 6 내지 125 nm 범위의 값을 40 단위로 변화량의 기울기를 계산하고 평균을 내고, 이들 값을 아래 표 1에 나타냈다. 수식 1에 따른 값과 기타 측정값들은 아래 표 2에 나타냈다.

[188] [표1]

40 nm 단위기울기(절대값))*	구간 1(6~45 nm)	구간 2(46~85 nm)	구간 3(86~125 nm)
실시예 1	1.58	0.40	0.03
실시예 2	2.31	0.30	0.05
40 nm 단위평균값**	구간 1(6~45 nm)	구간 2(46~85 nm)	구간 3(86~125 nm)
실시예 1	56.04	18.06	12.26
실시예 2	44.34	12.21	11.25

[189]

[190] [표2]

		실시예 1	실시예 2
금속염 투입량(ppm)	Mg Acetate	33	33
인가 전압		5KV	4.5KV
수식 1의 값 만족여부(D1: 5 nm, D2: 55 nm, D3: 90 nm, D4: 140 nm)		1.37 > 0.26 (만족함)	1.65 > 0.08(만족함)
평가	Pummel 접합력	Pass	Pass
	내습성	Pass	Pass
	내구성	Pass	Pass

[191] 상기 표 1 및 표 2를 참고하면, 전압을 인가하여 제조한 실시예 1과 실시예 2의 필름은 표면에서 금속염에서 유래한 마그네슘이온의 농도가 상당히 높게

나타나는 것을 확인할 수 있다. 특히 전압을 더 강하게 인가한 실시예 1의 경우가 실시예 2의 경우보다 더 깊게 두께까지 금속이온의 농도구배가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 아울러 이러한 특징은 약 50 nm를 기준으로 평가한 수식 1의 표면이온농도 기울기를 살펴보면 더욱 확실하게 확인할 수 있다.

[192] 펄스접합력의 경우, 실시예 1과 2는 Pass로 나타나 적절한 접합력조절효과를 갖는 것으로 나타났다. 실시예 1과 2의 경우 내습상이나 내구성도 우수하여, 동시에 얻기 어려운 3가지 특성 조건을 모두 만족하는 것으로 확인하였다.

[193] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

[194] * 부호의 설명

[195] 1: 용융수지 2: 대전된 용융수지

[196] 3: 고농도영역

[197] 100: 접합유리 110: 유리접합용 필름

[198] 111: 유리접합용 필름의 일 표면

[199] 120: 유리기판, 제1유리기판 130: 제2유리기판

[200] 200: 티다이 210: 제1다이립

[201] 220: 제1전압인가부 230: 제2다이립

[202] 240: 제2전압인가부 100: 접합유리

[203] 10: 백화현상이 나타난 영역 20: 백화현상이 나타나지 않은 영역

[204] d11: 제1변에서의 백화거리 d12: 제2변에서의 백화거리

[205] d13: 제3변에서의 백화거리 d14: 제4변에서의 백화거리

[206]

청구범위

- [청구항 1] 금속염 또는 금속이온을 함유하고,
표면으로부터 6 내지 45 nm 깊이 내의 금속이온의 기울기가 상기
표면으로부터 86 내지 125 nm 깊이 내의 금속이온의 기울기보다 더 큰
절대값을 갖는, 유리접합용 필름.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 표면으로부터 46 내지 85 nm 깊이 내의 금속이온의 기울기가 상기
표면으로부터 86 내지 125 nm 깊이 내의 금속이온의 기울기보다 더 큰
절대값을 갖는 것인, 유리접합용 필름.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 표면으로부터 6 내지 45 nm 깊이 내의 금속이온의 평균값은 상기
표면으로부터 86 내지 125 nm 깊이 내의 금속이온의 평균값보다 더 큰
값인, 유리접합용 필름.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 표면으로부터 46 내지 85 nm 깊이 내의 금속이온의 평균값은 상기
표면으로부터 86 내지 125 nm 깊이 내의 금속이온의 평균값보다 더 큰
값인, 유리접합용 필름.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
65°C 95%rh의 항온항습챔버에서 2주 동안 방치하기 전과 후의 황색도
변화값이 2.5 이하인, 유리접합용 필름.
- [청구항 6] 폴리비닐아세탈 수지, 가소제와 함께 금속염 또는 금속이온을 포함하고,
하기의 수식 1을 만족하는, 유리접합용 필름:

[수식 1]

$$\left| \frac{M2 - M1}{D2 - D1} \right| > \left| \frac{M4 - M3}{D4 - D3} \right|$$

상기 수식 1에서, 상기 M1은 상기 유리접합용 필름의 표면을 기준으로,
제1깊이(D1)에서의 금속이온 함량이고, 상기 M2는 제2깊이(D2)에서의
금속이온 함량이고, 상기 M3는 제3깊이(D3)에서의 금속이온 함량이고,
상기 M4는 제4깊이(D4)에서의 금속이온 함량이고, 상기 D1 및 상기 D2는
각각 60nm 이하이고, 상기 D3 및 상기 D4는 각각 80nm 이상이다.

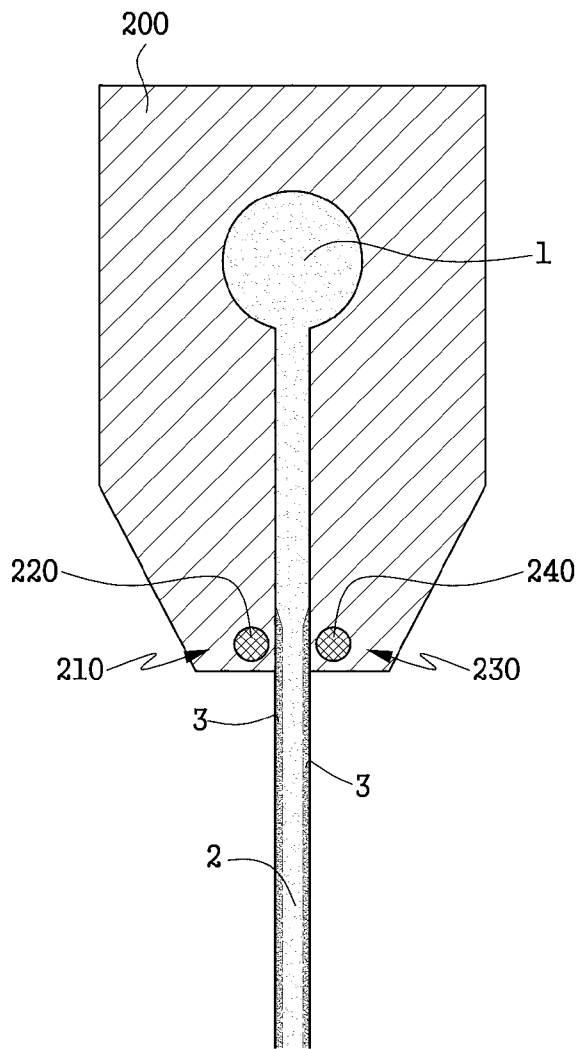
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 D1은 0.1nm 내지 15nm에 속하고, 상기 D2는 40nm 내지 55nm에
속하고, D3는 80nm 내지 95nm에 속하고, D4는 135nm 내지 150nm에
속하는, 유리접합용 필름.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 D2와 상기 D1 사이의 차이는 상기 D4와 상기 D3의 차이에 대응되는,

- 유리접합용 필름.
- [청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 D1은 5nm이고, 상기 D2는 55nm이고, 상기 D3는 90nm이고, 상기 140nm인, 유리접합용 필름.
- [청구항 10] 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 M1은 상기 M3의 3배 이상인, 유리접합용 필름.
- [청구항 11] 제1유리기판;
상기 제1유리기판에 대향되는 제2유리기판; 및
상기 제1유리기판 및 상기 제2유리기판 사이에 개재되고, 상기 제1유리기판 및 상기 제2유리기판에 접합되는 유리접합용 필름을 포함하고,
상기 유리접합용 필름은 폴리비닐아세탈 수지, 가소제와 함께 금속염 또는 금속이온을 포함하고,
하기의 수식 1을 만족하는 접합유리:
[수식 1]

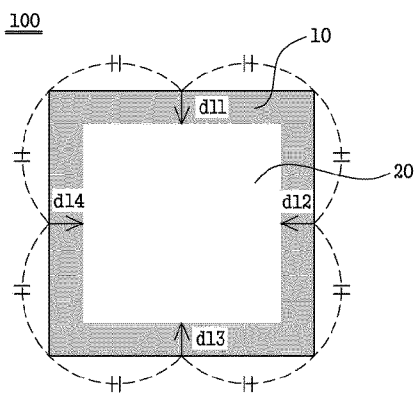
$$\left| \frac{M2 - M1}{D2 - D1} \right| > \left| \frac{M4 - M3}{D4 - D3} \right|$$

상기 수식 1에서, 상기 M1은 상기 유리접합용 필름의 표면을 기준으로, 제1깊이(D1)에서의 금속이온 함량이고, 상기 M2는 제2깊이(D2)에서의 금속이온 함량이고, 상기 M3는 제3깊이(D3)에서의 금속이온 함량이고, 상기 M4는 제4깊이(D4)에서의 금속이온 함량이고, 상기 D1 및 상기 D2는 각각 60nm 이하이고, 상기 D3 및 상기 D4는 각각 80nm 이상이다.

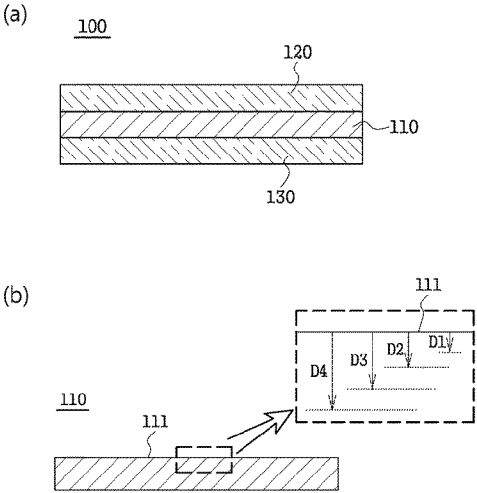
[도1]



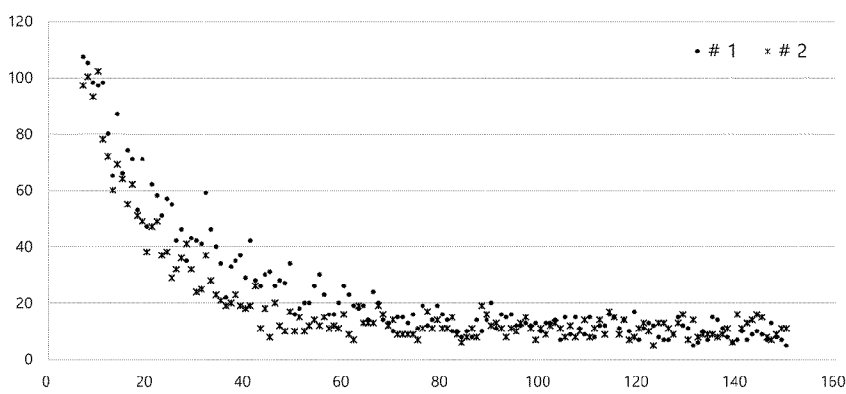
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/010297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/18(2006.01)i, C08L 29/14(2006.01)i, C08K 3/08(2006.01)i, C08K 5/00(2006.01)i, C08K 5/103(2006.01)i, B32B 17/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 5/18; B32B 17/10; B32B 27/08; C03C 27/12; C08L 29/14; C08K 3/08; C08K 5/00; C08K 5/103

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

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: glass, film, metal ion, surface, gradient

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2013-0051925 A (KURARAY CO., LTD.) 21 May 2013 See paragraph [0080], table 5; and claims 1-9.	1-11
Y	KR 10-2018-0052593 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 18 May 2018 See abstract; paragraphs [0004], [0121]-[0126]; and claim 1.	1-11
Y	JP 2013-006727 A (SEKISUI CHEM. CO., LTD.) 10 January 2013 See claims 1-16.	1-11
A	JP 2004-067427 A (SEKISUI CHEM. CO., LTD.) 04 March 2004 See the entire document.	1-11
A	JP 2015-516934 A (SOLUTIA INC.) 18 June 2015 See the entire document.	1-11



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

05 DECEMBER 2019 (05.12.2019)

Date of mailing of the international search report

05 DECEMBER 2019 (05.12.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/010297

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0051925 A	21/05/2013	CN 102822250 A	12/12/2012
		CN 102822250 B	25/11/2015
		EP 2554578 A1	06/02/2013
		EP 2554578 B1	21/11/2018
		JP 2013-108084 A	06/06/2013
		JP 5174280 B2	03/04/2013
		US 2013-0074910 A1	28/03/2013
		US 2017-0240713 A1	24/08/2017
		US 9676930 B2	13/06/2017
		US 9988507 B2	05/06/2018
		WO 2011-125791 A1	08/07/2013
KR 10-2018-0052593 A	18/05/2018	CN 108349798 A	31/07/2018
		EP 3348530 A1	18/07/2018
		US 2018-0209207 A1	26/07/2018
		WO 2017-043574 A1	16/03/2017
JP 2013-006727 A	10/01/2013	None	
JP 2004-067427 A	04/03/2004	None	
JP 2015-516934 A	18/06/2015	CN 104144783 A	12/11/2014
		CN 104144783 B	14/09/2016
		EP 2822761 A1	14/01/2015
		KR 10-2014-0138857 A	04/12/2014
		KR 10-2021634 B1	16/09/2019
		US 10173396 B2	08/01/2019
		US 2013-0236711 A1	12/09/2013
		US 2015-0079366 A1	19/03/2015
		US 2015-0079373 A1	19/03/2015
		US 2016-0200076 A1	14/07/2016
		US 2017-0100918 A1	13/04/2017
		US 2017-0100919 A1	13/04/2017
		US 2019-0099986 A1	04/04/2019
		WO 2013-134599 A1	12/09/2013
		WO 2017-062239 A1	13/04/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 5/18(2006.01)i, C08L 29/14(2006.01)i, C08K 3/08(2006.01)i, C08K 5/00(2006.01)i, C08K 5/103(2006.01)i, B32B 17/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 5/18; B32B 17/10; B32B 27/08; C03C 27/12; C08L 29/14; C08K 3/08; C08K 5/00; C08K 5/103

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 유리 (glass), 필름 (film), 금속이온 (metal ion), 표면 (surface), 기울기 (gradient)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2013-0051925 A (가부시킴이샤 구라레) 2013.05.21 단락 [0080]; 표 5; 및 청구항 1-9 참조.	1-11
Y	KR 10-2018-0052593 A (세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤) 2018.05.18 요약; 단락 [0004], [0121]-[0126]; 및 청구항 1 참조.	1-11
Y	JP 2013-006727 A (SEKISUI CHEM. CO., LTD.) 2013.01.10 청구항 1-16 참조.	1-11
A	JP 2004-067427 A (SEKISUI CHEM. CO., LTD.) 2004.03.04 전체 문헌 참조.	1-11
A	JP 2015-516934 A (SOLUTIA INC.) 2015.06.18 전체 문헌 참조.	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 12월 05일 (05.12.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 12월 05일 (05.12.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

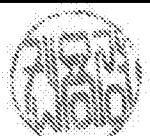
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0051925 A	2013/05/21	CN 102822250 A CN 102822250 B EP 2554578 A1 EP 2554578 B1 JP 2013-108084 A JP 5174280 B2 US 2013-0074910 A1 US 2017-0240713 A1 US 9676930 B2 US 9988507 B2 WO 2011-125791 A1	2012/12/12 2015/11/25 2013/02/06 2018/11/21 2013/06/06 2013/04/03 2013/03/28 2017/08/24 2017/06/13 2018/06/05 2013/07/08
KR 10-2018-0052593 A	2018/05/18	CN 108349798 A EP 3348530 A1 US 2018-0209207 A1 WO 2017-043574 A1	2018/07/31 2018/07/18 2018/07/26 2017/03/16
JP 2013-006727 A	2013/01/10	없음	
JP 2004-067427 A	2004/03/04	없음	
JP 2015-516934 A	2015/06/18	CN 104144783 A CN 104144783 B EP 2822761 A1 KR 10-2014-0138857 A KR 10-2021634 B1 US 10173396 B2 US 2013-0236711 A1 US 2015-0079366 A1 US 2015-0079373 A1 US 2016-0200076 A1 US 2017-0100918 A1 US 2017-0100919 A1 US 2019-0099986 A1 WO 2013-134599 A1 WO 2017-062239 A1	2014/11/12 2016/09/14 2015/01/14 2014/12/04 2019/09/16 2019/01/08 2013/09/12 2015/03/19 2015/03/19 2016/07/14 2017/04/13 2017/04/13 2019/04/04 2013/09/12 2017/04/13