



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0154370
(43) 공개일자 2022년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/18 (2006.01) C08K 5/02 (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01) C08L 67/00 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2021.05)
C08K 5/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0061804

(22) 출원일자 2021년05월13일

심사청구일자 2021년05월13일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김중현

서울특별시 종로구 창의문로5나길 4-1(부암동)

김영노

경기도 안양시 동안구 관평로138번길 12, 102동 102호(평촌동, 초원성원아파트)

임소은

광주광역시 서구 월드컵4강로 137, 106동 609호(쌍촌동, 일신아파트)

(74) 대리인

특허법인다나

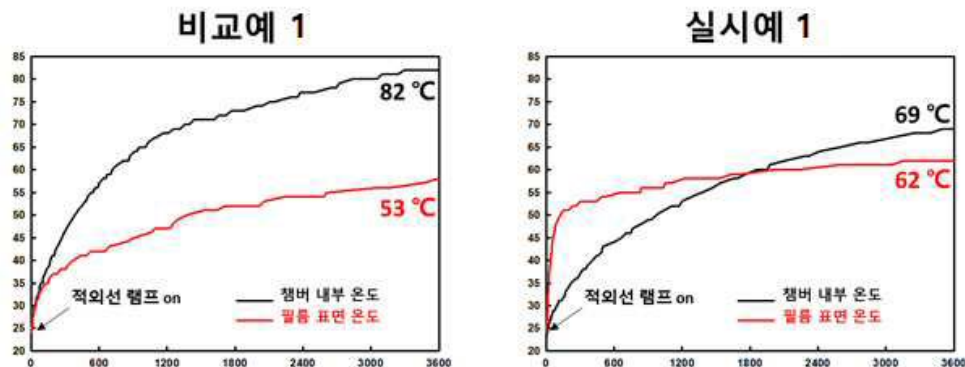
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 무적성이 우수한 적외선 흡수형 농업용 필름 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 공액계 고분자, 습윤제, 및 바인더를 포함하는 농업용 필름 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 농업용 필름은, 적외선 영역의 광을 흡수하여 필름의 내, 외부의 온도 차이를 최소화시킬 수 있고, 무적성이 우수하며, 상대적으로 근적외선 영역에 대해 낮은 투과도와 높은 흡광량을 나타내어 우수한 보온성의 효과를 나타낼 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 농업용 열차단 필름은, 공액계 고분자를 포함하는 용액의 경화물로 형성되기 때문에, 스퍼터링과 같은 특정 장비 없이도 단순한 습식 코팅 공정을 통해 제조할 수 있어, 제조방법이 간단하여 공정 단가를 낮출 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 65/00 (2013.01)

C08L 67/00 (2013.01)

C08L 75/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|-------------|------------------------------|
| 과제고유번호 | 1711119518 |
| 과제번호 | 2020M3H1A1077207 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단 |
| 연구사업명 | 혁신성장선도고급연구인재성장지원(KIURI)(R&D) |
| 연구과제명 | 극한물성 소재-초고부가 부품 KIURI 연구단 |
| 기 여 율 | 40/100 |
| 과제수행기관명 | 연세대학교 |
| 연구기간 | 2020.05.01 ~ 2023.10.31 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---------------|---|
| 과제고유번호 | 1545023395 |
| 과제번호 | 121027031HD020 |
| 부처명 | 농림축산식품부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 농림식품기술기획평가원 |
| 연구사업명 | 핵심농자재국산화기술개발사업 |
| 연구과제명 | 외부온도 및 적외선 감응형 농업용 특수(조광)필름 국산화 기술 개발 (농업용 기능 |
| 성 조광 필름소재 개발) | |
| 기 여 율 | 40/100 |
| 과제수행기관명 | 연세대학교 산학협력단 |
| 연구기간 | 2021.04.01 ~ 2023.12.31 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호 | 1415173534 |
| 과제번호 | 20013621 |
| 부처명 | 산업통상자원부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국산업기술평가관리원 |
| 연구사업명 | 산업기술거점센터육성시범사업 |
| 연구과제명 | 초임계 소재 산업기술거점센터 |
| 기 여 율 | 10/100 |
| 과제수행기관명 | 연세대학교 산학협력단 |
| 연구기간 | 2020.09.01 ~ 2026.12.31 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호 | 1345332192 |
| 과제번호 | 2019R1A6A1A11055660 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단 |
| 연구사업명 | 대학중점연구소지원(후속연구) |
| 연구과제명 | (후속)나노과학기술연구소 |
| 기 여 율 | 10/100 |
| 과제수행기관명 | 연세대학교 산학협력단 |
| 연구기간 | 2019.06.01 ~ 2025.02.28 |

명세서

청구범위

청구항 1

공액계 고분자; 플루오르계 습윤제; 및 폴리우레탄 바인더 및 폴리에스테르 바인더 중 1종 이상의 바인더;를 포함하는 용액의 경화물로 형성되는 농업용 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

전체 필름 중량 대비 플루오르계 습윤제의 중량 범위가 0.05 내지 1.0중량%인 농업용 필름.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

하기 일반식 1을 만족하는 농업용 필름:

[일반식 1]

$$|T_{\text{챔버 내부 온도}} - T_{\text{필름 표면 온도}}| \leq 15^{\circ}\text{C}$$

상기 일반식 1에서,

$T_{\text{챔버 내부 온도}}$ 는 농업용 필름으로 코팅된 챔버에 780~2700nm 파장 범위의 광을 30분 ~ 3시간동안 조사한 후의 챔버 내부 온도이고, $T_{\text{필름 표면 온도}}$ 는 농업용 필름으로 코팅된 챔버에 780~2700nm 파장 범위의 광을 30분 ~ 3시간동안 조사한 후의 필름 표면 온도이다.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

400 내지 1400 cm^{-1} 파수의 FT-IR 분석시, 흡광량이 43% 이상인 농업용 필름.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

증류수에 대한 접촉각이 25° 이하인 농업용 필름.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

증류수를 적하하고 5 내지 20초 경과 후 접촉각이 18° 이하인 농업용 필름.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

2300nm 내지 2500nm 파장 범위의 광에 대한 투과도가 55%이하인 농업용 필름.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 공액계 고분자는 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리플루오렌, 폴리파라페닐렌비닐렌, 폴리페닐렌, 폴리파라페닐렌, 폴리디알킬플루오렌, 폴리플루오렌벤조티아디아졸, 및 이들의 유도체 중 1종 이상을 포함하는 농업용

필름.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 플루오르계 습윤제는 비이온성이면서 pH가 6~9인 농업용 필름.

청구항 10

공액계 고분자; 플루오르계 습윤제; 및 폴리우레탄 바인더 및 폴리에스테르 바인더 중 1종 이상의 바인더;를 포함하는 용액을 경화하는 단계를 포함하는 농업용 필름의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 경화하는 단계 전에 공액계 고분자를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및 공액계 고분자를 포함하는 용액의 고형분을 희석시킨 후 균질화하는 단계;를 추가로 포함하는 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공액계 고분자, 습윤제 및 바인더를 포함하는 농업용 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 태양광선은 크게 자외선, 가시광선 및 적외선으로 나누어지며, 적외선은 다시 근적외선 및 원적외선으로 구분된다. 이 중 자외선이 약 6%, 가시광선이 약 46%, 적외선이 약 48%로 구성되며, 자외선은 피부가 오랜 시간 노출될 경우 피부노화, 암 발생 등의 원인이 되고, 적외선은 실내 온도를 상승시켜 여름철 냉방 비용 증가의 원인이 된다.

[0003] 일반적으로 작물 재배에 사용되는 농업용 필름은 가시광선의 투과율은 우수하나, 적외선이나 자외선의 투과를 막기 어려워 열로 인한 작물 재배에 어려움이 있었다. 또한 적외선의 투과를 막기 위해 적외선을 단순히 차단하기만 한다면 필름의 외부 온도는 크게 상승하는 반면 내부 온도는 상대적으로 덜 상승하여 필름의 내외부 온도 차이로 인한 결로 현상이 나타날 수 있다.

[0004] 또한, 비닐하우스 등에 사용되는 농업용 필름은 필름 표면에 물방울이 맺혀 이로 인한 햇빛의 투과율을 저해하거나 작물위로 물방울이 떨어지는 문제가 생길 수 있다. 현재 이러한 문제를 해결하기 위해 필름에 계면활성제 타입의 유적제를 코팅하여 표면 장력을 낮춰 무적성을 나타내고 있으나, 바람직한 수준에 미치지 못하였다.

[0005] 따라서, 필름의 내외부 온도 차이를 최소화할 수 있으면서, 친수성 표면으로 인해 무적성이 우수하여 농업용으로 사용가능한 필름이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 적외선의 열을 흡수하여 필름의 내부와 외부의 온도 차이를 최소화시켜 결로 현상을 방지할 수 있고, 물방울들이 표면에 맺히지 않고 잘 흘러내리게 하는 무적성이 우수한 필름을 제공하고자 한다.

[0007] 또한, 기존의 농업용 필름의 소재인 산화물이나 염료보다 저렴하여 낮은 비용으로 제조가 가능하고, 단순한 공정으로 제조 가능한 필름을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은, 공액계 고분자; 플루오르계 습윤제; 폴리우레탄 바인더 및 폴리에스테르 바인더 중 1종 이상의 바인더;를 포함하는 용액의 경화물로 형성되는 농업용 필름을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은, 공액계 고분자; 플루오르계 습윤제; 및 폴리우레탄 바인더 및 폴리에스테르 바인더 중 1종 이상의 바인더;를 포함하는 용액을 경화하는 단계를 포함하는 농업용 필름의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 농업용 필름은, 적외선 영역의 광의 흡수율이 높아 필름의 내, 외부의 온도 차이를 최소화시킬 수 있고, 물방울들이 잘 흘러내리게 하는 우수한 무적성의 효과를 나타낼 수 있다. 또한, 상대적으로 근적외선 영역에 대해 낮은 투과도와 높은 흡광량을 나타내어 우수한 보온성 및 열차단 효과를 나타낼 수 있다.

[0011] 나아가, 가시광선 영역에서는 광 투과도가 높으면서도 근적외선 영역에서는 광 투과도가 낮은 특성을 나타내어 기존의 가시광선 영역과 적외선 영역에서의 광학 특성을 조절하기 위한 추가적인 염료, 금속 산화물 및 세라믹을 소재 등을 요구하지 않고 비교적 저렴한 소재를 사용하고 있다.

[0012] 더욱이, 본 발명에 따른 농업용 필름은, 공액계 고분자, 습윤제 및 바인더를 포함하는 용액의 경화물로 형성되기 때문에, 스퍼터링과 같은 특정 장비 없이도 단순한 습식 코팅 공정을 통해 제조할 수 있어, 제조방법이 간단하여 공정 단가를 낮출 수 있으며, 대면적 코팅 공정이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 <실험예 1>에서 실시예 1의 유무에 따른 필름의 상자 내부 온도와 필름 표면 온도의 시간별 온도 변화를 나타낸 그래프이다.

도 2는 <실험예 1>에서 진행한 실험 방법 및 장치를 나타낸 도면이다.

도 3은 <실험예 3>에서 확인한 실시예 1의 유무에 따른 필름의 FT-IR 분광계를 이용하여 측정한 광투과도를 나타낸 그래프이다.

도 4는 <실험예 4>에서 실시예 1의 유무에 따른 필름 표면의 수접촉각을 나타낸 도면이다((a)는 상용 계면활성제 타입의 유적제를 (b)는 실시예 1을 사용한 것이다).

도 5는 <실험예 5>에서 필름 표면의 수접촉각을 나타낸 도면이다.((a)는 PO 필름에 상용 유적제를 코팅한 것, (b)는 PO 필름에 P(EDOT/Ani):PSS를 코팅한 것, (c)는 PO 필름에 비교예 2를 코팅한 것, (d)는 PO 필름에 실시예 2를 코팅한 것, (e)는 PO 필름에 실시예 1을 코팅한 것이다.)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다.

[0015] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0016] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0017] 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하기로 한다.

[0018] 적외선 영역의 열차단하기 위한 연구된 농업용 필름은, 가시광선 영역과 근적외선 영역에서의 광학 특성을 조절하기 위하여 염료, 금속 산화물 및 세라믹을 소재로 다층 구조의 형태로 제작되었다. 그러나, 염료를 사용할 경우, 필름의 내구성이 취약하고, 금속 산화물로 이루어진 필름은 주변 전자기파의 송수신을 방해하는 단점이 있었다. 또한 세라믹으로 구성된 필름은 공정이 복잡하고 단가가 비싼 단점이 있었다.

[0019] 또한, 무적성을 나타내기 위하여 연구된 농업용 필름은, 계면활성제 타입의 유적제를 코팅하고 있으나, 그 정도가 바람직한 수준에 미치지 못할 수 있으며, 광학 특성을 조절하지 못하였다.

[0020] 이에 본 발명에서는, 공액계 고분자, 습윤제 및 바인더를 포함함으로써, 적외선 영역의 광을 흡수할 수 있고, 무적성을 가질 수 있으며, 가시광선 영역의 광 투과도는 높게 유지하면서 근적외선 영역의 투과도가 낮아 우수한 보온성과 열차단 효과를 나타낼 수 있는 농업용 필름을 제공한다.

- [0021] 또한, 본 발명에 따른 농업용 필름은, 공액계 고분자를 포함하는 용액의 경화물로 형성되기 때문에, 스퍼터링과 같은 특정 장비 없이도 단순한 습식 코팅 공정을 통해 제조할 수 있어, 제조방법이 간단하여 공정 단가를 낮출 수 있다는 장점이 있다.
- [0022] 예를 들어, 상기 본 발명은,
- [0023] 공액계 고분자; 습윤제 및 바인더를 포함하는 용액의 경화물로 형성되는 농업용 필름을 제공할 수 있다.
- [0024] 예를 들어, 상기 공액계 고분자는 폴리티오펜, 폴리알칼티오펜, 폴리아닐린, 폴리플루오렌, 폴리파라페닐렌비닐렌, 폴리페닐렌, 폴리파라페닐렌, 폴리디알킬플루오렌, 폴리플루오렌벤조티아디아졸 및 이들의 유도체 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0025] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 농업용 필름은 공액계 고분자로서 PEDOT:PSS(폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)) 및/또는 P(EDOT/Ani):PSS(폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜/아닐린):폴리(스티렌설포네이트))를 포함할 수 있다. 보다 바람직하게는 P(EDOT/Ani):PSS를 포함할 수 있다. P(EDOT/Ani):PSS는 PSS 용액에 EDOT 모노머를 첨가하여 첫번째 산화 중합반응을 시키고, 제조된 PEDOT:PSS 용액에 아닐린 모노머를 첨가하여 두번째 중합반응을 시켜 제조될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시 양태에서, 공액계 고분자는 전체 필름 용액(공액계 고분자; 플루오르계 습윤제; 및 폴리우레탄 바인더 및 아크릴 바인더 중 1종 이상;을 포함하는 용액) 중량 대비 65~75 중량%일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 농업용 필름에서, 습윤제는 플루오르계 습윤제이고, 플루오르기를 포함하는 물질이라면 제한없이 사용가능하다.
- [0028] 구체적으로는, 플루오르계 습윤제는 음이온성, 양이온성, 또는 비이온성 플루오르계 습윤제일 수 있으며, 퍼플루오로 알킬기, ω -히드رو플루오로 알킬기 등을 가질 수 있다.
- [0029] 보다 구체예로서, 플루오르계 습윤제는 C_nF_{2n+1} 의 퍼플루오로화된 지방족기(여기서 n은 3 내지 20이다)를 포함할 수 있으며, 히드록실기를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시 양태에서, 플루오르계 습윤제는 비이온성이면서 pH가 6~9일 수 있다.
- [0031] 플루오르계 습윤제의 구체적 예에는 Chemours로부터 구입가능한 Capstone FS-31 (상품명) 및 SEIMI CHEMICAL CO. LTD. 사로부터 구입가능한 Sulfion KC-40 (상품명)이 포함된다. 또한, 상기 플루오르계 습윤제는 불소 함유율이 2 ~ 40%일 수 있고, 바람직하게는 5 ~ 30%일 수 있다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 플루오르계 습윤제는 1종만 사용될 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 양태에서, 습윤제는 전체 필름 중량 대비 0.05 내지 1중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량%일 수 있다. 습윤제가 상기 중량범위로 포함될 경우, 필름 표면의 친수성을 높여 무적성을 향상시킬 수 있다.
- [0034] 플루오르계 습윤제는 코팅시 표면장력을 제어하여 프라이머 전처리가 되어 있지 않은 일반 소수성 표면을 갖는 PO 필름에서도 균일하게 코팅될 수 있으며, 코팅 후 우수한 친수성을 유지하여 무적성을 향상시킬 수 있다.
- [0035] 한편, 상기 바인더는 폴리우레탄 바인더 및 폴리에스테르 바인더 중 1종 이상의 바인더일 수 있다.
- [0036] 폴리우레탄 바인더는 당해 기술 분야에 자명하게 공지된 이소시아네이트와 폴리올을 반응시켜 얻어지는 폴리우레탄이라면 제한없이 사용가능하다. 이소시아네이트는 지방족 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트, 변성 이소시아네이트, 폴리머릭 이소시아네이트 중에 적어도 하나를 포함할 수 있다. 폴리올은 디올 또는 트리올의 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리부타디엔 폴리올 중에 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0037] 폴리에스테르 바인더는 당해 기술 분야에 자명하게 공지된 디카르복실산 화합물과 폴리올 화합물을 반응시켜 얻어지는 폴리에스테르라면 제한없이 사용가능하다. 상기 디카르복실산 화합물은 지방족 디카르복실산 화합물 및 방향족 디카르복실산 화합물을 포함할 수 있으며, 상기 폴리올 화합물 또한 지방족 폴리올 화합물 및 방향족 폴리올 화합물을 포함할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 폴리에스테르 바인더는 수분산성 폴리에스테르, 예를 들어, 폴리머 중에 친수성 관능기(예를 들어, 술폰산 금속염기, 카르복실기, 에테르기, 인산기 등의 친수성 관능기 등 중 1종 또는 2종 이상)을 도입한 폴리에스테르일 수 있다.

- [0039] 본 발명의 일 양태에서, 폴리우레탄 바인더는 비이온성이면서 pH 5 ~ 7 일 수 있다. 본 발명의 일 양태에서, 폴리에스테르 바인더는 음이온성 폴리에스테르 아크릴레이트 바인더일 수 있다.
- [0040] 상기 폴리우레탄 바인더의 구체적 예에는 한독산업에서 제조된 HU-YS 002 이 포함될 수 있고, 상기 폴리에스테르 바인더의 구체적 예에는 Takamatsu oil&fat사에서 제조된 pesresin A-645GH 가 포함될 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 양태에서, 상기 바인더는 폴리우레탄 바인더 또는 폴리에스테르 바인더 중 1종만 포함할 수 있고, 폴리우레탄 바인더 및 폴리에스테르 바인더 모두를 포함할 수도 있다.
- [0042] 본 발명의 일 양태에서, 바인더는 전체 필름 중량 대비 25~35 중량%일 수 있다.
- [0043] 폴리우레탄 바인더 및 폴리에스테르 바인더 중 1종 이상의 바인더는 농업용 필름의 외부 환경에 대한 우수한 내구성을 확보할 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따른 농업용 필름은, 공액계 고분자로 형성된 단층 구조만으로 우수한 적외선의 흡수, 가시광선의 투과, 무적성 및 보온성의 효과를 구현할 수 있으며, 기존에 농업용 필름에 사용된 추가적인 염료, 금속 산화물 및 세라믹을 소재 등을 이용한 다층 구조의 형성이 요구되지 않는다.
- [0045] 본 발명의 농업용 필름은 또한, 코팅된 필름의 두께에 따라 가시광선 영역의 투과도와 근적외선 영역의 차단율을 선택적으로 제어 가능하다. 코팅된 필름의 두께는 1um 내지 5um 가 바람직하다.
- [0046] 본 발명에 따른 필름은, 필름 자체가 적외선 영역, 특히, 근적외선 영역(780~2700nm)의 광을 흡수할 수 있다. 이에 따라, 작물에 피해를 입히는 근적외선 영역의 광을 차단시킬 뿐만 아니라, 흡수하여 코팅 필름의 내, 외부의 온도 차이를 최소화하여 결로 현상을 방지할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 구체 실시 양태에서, 본 발명에 따른 농업용 필름은, 하기 일반식 1을 만족할 수 있다.
- [0048] [일반식 1]
- [0049] $|T_{\text{챔버 내부 온도}} - T_{\text{필름 표면 온도}}| \leq 15^{\circ}\text{C}$
- [0050] 상기 일반식 1에서,
- [0051] $T_{\text{챔버 내부 온도}}$ 는 농업용 필름으로 코팅된 상자에 780~2700nm 파장 범위의 광을 30분 ~ 3시간동안 조사한 후의 챔버 내부 온도이고, $T_{\text{필름 표면 온도}}$ 는 농업용 필름으로 코팅된 챔버에 780~2700nm 파장 범위의 광을 30분 ~ 3시간동안 조사한 후의 필름 표면 온도이다.
- [0052] 상기 일반식 1은, 본 발명에 따른 농업용 필름에 대해서, 근적외선 영역의 광에 대한 일정 시간 이후의 필름 내, 외부 온도 차이를 나타낸 것이다. 예를 들어, 상기 농업용 필름으로 코팅된 챔버에 근적외선 영역의 광을 조사하였을 때, 필름 표면의 온도와 챔버 내부의 온도의 차이가 15°C 이하, 바람직하게는 12°C 이하, 더 바람직하게는 10°C 이하, 가장 바람직하게는 8°C 이하일 수 있다.
- [0053] 본 발명의 또 다른 구체 실시 양태에서, 본 발명에 따른 농업용 필름은, 400 내지 1400cm^{-1} 파수의 FT-IR 분석시, 흡광량이 43% 이상일 수 있다. 바람직하게는 흡광량은 43% 내지 90%, 43% 내지 80%, 45% 내지 75%, 50 내지 75%, 또는 55 내지 75%일 수 있다. 이는 본 발명에 따른 농업용 필름이 적외선 영역의 광을 많은 양으로 흡수할 수 있음을 나타낸다.
- [0054] 본 발명의 일 실시 양태에서, 본 발명에 따른 농업용 필름은, 가시광선 영역의 투과도는 80% 이상, 또는 85% 이상이나, 적외선 영역(780~2700nm)의 차단율은 20% 내지 30%일 수 있다.
- [0055] 본 발명의 구체 실시 양태에서, 본 발명에 따른 농업용 필름은, 2300nm 내지 2500nm 파장 범위의 광에 대한 투과도가 55%이하일 수 있다. 바람직하게는, 2300nm 내지 2500nm 파장 범위의 광에 대한 투과도는, 1 내지 55% 이하, 10 내지 50% 이하, 15 내지 50% 이하일 수 있다. 본 발명의 또 다른 구체 실시 양태에서, 1000nm 내지 2000nm 파장 범위의 광에 대한 투과도가 80%이하일 수 있다. 또는 780nm 내지 1000nm 파장 범위의 광에 대한 투과도가 80% 이하, 75%이하, 또는 70%이하 일 수 있다. 이에 따라 근적외선 영역의 파장 범위의 광을 차단할 수 있을 뿐만 아니라, 필름 내부에 보온 효과도 나타낼 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 필름은, 또한, 공액계 고분자에 추가로 습윤제 및 바인더를 포함함으로써, 우수한 무적성의 특성을 나타낼 수 있다.

- [0057] 본 발명의 일 구체 실시 양태에서, 본 발명에 따른 농업용 필름은, 증류수에 대한 접촉각이 25° 이하일 수 있다. 바람직하게는 접촉각은 23° , 20° , 또는 18° 이하일 수 있고, 1° , 3° 또는 5° 이상일 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 또 다른 구체 실시 양태에서, 본 발명에 따른 농업용 필름은, 증류수를 적하하고 5 내지 20초 경과 후 접촉각이 18° 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 접촉각은 15° , 12° , 또는 11° 이하일 수 있고, 1° , 3° 또는 5° 이상일 수 있다.
- [0059] 이하, 본 발명에 따른 농업용 필름의 형성 가능한 형태에 대해 설명하기로 한다.
- [0060] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 농업용 필름은 공액계 고분자, 습윤제 및 바인더만을 포함하는 용액의 경화물인 단층 구조로 형성될 수 있다. 이를 통해, 기존의 광학 특성을 조절하기 위한 추가적인 염료, 금속 산화물 및 세라믹을 소재 등을 이용한 다층 구조를 형성할 필요 없이, 공액계 고분자만으로 형성된 단층 구조로 우수한 열 차단 효과를 구현할 수 있다는 것을 알 수 있다.
- [0061] 또 하나의 예로서, 본 발명에 따른 농업용 필름은 광투과성 기재를 포함할 수 있으며, 상기 기재와 합지된 구조일 수 있다. 예를 들어, 상기 광투과성 기재는 폴리에스테르계 수지, 아크릴계 수지, 셀룰로오스계 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리염화비닐계 수지, 폴리카르보네이트계 수지, 페놀계 수지 및 우레탄계 수지 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0062] 또 다른 하나의 예로서, 본 발명에 따른 농업용 필름은 공액계 고분자 및 합성 수지를 포함하며, 상기 공액계 고분자와 합성 수지는 1:5 내지 1:20의 중량비로 포함되는 용액의 경화물로 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 공액계 고분자와 합성 수지의 중량비는 1:8 내지 1:20, 1:10 내지 1:20, 1:12 내지 1:20, 1:12 내지 1:18 또는 1:15 내지 1:18 범위일 수 있다. 이 경우, 농업용 필름의 제조비용을 감소시킬 수 있다.
- [0063] 예를 들어, 상기 합성 수지는 에틸렌 초산비닐 공중합체, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 폴리염화비닐, 에틸렌/에틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/메틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/부틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 농업용 필름의 제조방법의 하나의 예로서,
- [0065] 공액계 고분자, 플루오르계 습윤제 및 폴리우레탄 바인더 및 폴리에스테르 바인더 중 1종 이상의 바인더를 포함하는 용액을 경화하는 단계를 포함하는 농업용 필름의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 실시 양태에서, 상기 경화하는 단계 전에 공액계 고분자를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및 공액계 고분자를 포함하는 용액의 고형분을 희석시킨 후 균질화하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 구체 실시 양태에서, 상기 공액계 고분자를 포함하는 용액을 제조하는 단계에서, 상기 공액계 고분자는 P(EDOT/Ani):PSS일 수 있고, 폴리스티렌설포산과 3,4-에틸렌다이옥시티오펜 모노머를 반응시킨 후에 아닐린 모노머를 반응시키는 2단계 반응으로 진행될 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 구체 실시 양태에서, 상기 고형분을 희석시킨 후 균질화하는 단계는 공액계 고분자를 포함하는 용액의 고형분을 희석시켜 고형분의 농도를 낮춘 후, 균일한 사이즈의 입자를 얻기 위해 호모게나이저로 균질화하는 단계일 수 있다. 보다 구체적으로 고형분의 농도를 1.0 내지 1.6중량%로 희석시킬 수 있고, 500 내지 1500bar 에서 1 내지 4번 호모게나이저로 균질화할 수 있다.
- [0069] 균질화된 용액에 플루오르계 습윤제와 폴리우레탄 바인더 및 폴리에스테르 바인더 중 1종 이상의 바인더를 첨가하고, 이 용액을 코팅하고 건조하는 방법을 통해 경화하였다.
- [0070] 이때, 코팅 방법은 상술한 바와 같이, 단순한 방법을 통해 수행이 가능하므로, 제조 공정이 간단하고, 공액계 고분자, 습윤제 및 바인더 이외의 근적외선을 흡수하기 위한 별도의 첨가제를 요구하지 않으므로, 경제성 측면에서 우수할 수 있다.
- [0071] 여기서, 첨가되는 습윤제와 바인더에 대한 구체적인 내용은 상기 농업용 필름 부분에서 서술한 바와 같다.
- [0072] 이하 본 발명에 따르는 실시예 등을 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0073] **실시예**
- [0074] **제조예 1: P(EDOT/Ani):PSS 의 제조**

- [0075] 폴리스티렌설포산(Polystyrene sulfonic acid, PSS) 85ml 을 증류수 1200ml 에 녹인 후 2시간동안 교반하였다. 여기에 불활성 질소 주입하여 60분동안 버블링하였으며, PSS 용액에 EDOT(3,4-ethylenedioxythiophene) 모노머를 첫번째 모노머로 5ml 적가시켰다. 10분동안 추가로 교반한 후, 산화제인 22g 의 과황산나트륨(sodium persulfate) 과 0.16g의 황산철(iron(III) sulfate) 을 상온에서 첨가하고 23시간동안 반응시켰다. 다양한 시간의 간격으로 5ml 의 아닐린을 두번째 모노머로 적가시켰으며, 양이온 교환수지와 음이온 교환수지가 2:1로 섞인 혼합이온교환수지를 1시간동안 상온에 넣어 불필요한 이온들을 제거하여 P(EDOT/Ani):PSS 용액을 제조하였다.
- [0076] **제조예 2: 실시예 1의 필름 용액의 제조**
- [0077] 제조된 P(EDOT/Ani):PSS 용액의 고형분을 1.2% 농도에 맞추어 희석하였다. 제조된 1.2%농도의 P(EDOT/Ani):PSS 용액 100g 을 균질기를 이용하여 1000bar 2번 균질화 처리하고, 10분 방치하여 상기 공정에서 발생한 열을 식혀주었다. 균질 처리된 용액 100g에 폴리에스테르 바인더를 40g 첨가하고, 첨가된 후의 용액 기준 0.4중량%의 플루오르계 습윤제를 첨가하였다. 30분 교반 후, 10분 탈포 공정 처리하였다.
- [0078] 여기서, 폴리에스테르 바인더는 Takamatsu oil&fat에서 제조된 pesresin A-645GH를 사용하였고, 플루오르계 습윤제는 Chemours 에서 제조된 Capstone FS-31을 사용하였다.
- [0079] **제조예 3: 실시예 2의 필름 용액의 제조**
- [0080] 상기 제조예 2에서 습윤제의 중량 범위를 0.4중량%에서 0.1중량%로 변경하는 것 외에는 동일한 방법으로 실시예 2의 필름 용액을 제조하였다.
- [0081] **제조예 4: 비교예 2의 필름 용액의 제조**
- [0082] 상기 제조예 2에서 습윤제를 에톡실화 아세틸레닉 제미니 계면활성제(ethoxylated acetylenic gemini surfactant) 로 변경한 것 외에는 동일한 방법으로 비교예 2의 필름 용액을 제조하였다.
- [0083] **실험예 1: 농업용 필름의 IR 열 흡수율 측정**
- [0084] 실시예 1을 바 코터를 이용하여 base PO 필름 위에 코팅하고(wet 도막두께 11.43um), 75℃ 에서 2분동안 건조시켜 필름을 제조하였다. 여기서, base PO 필름은 비교예 1로 하였다. 300mm X 210mm X 150mm 의 암흑 상자의 한쪽 면에 상기 제조된 실시예 1의 농업용 필름과 상용 PO 필름 샘플로 덮은 후, 온도계를 암흑 상자 내부 및 필름의 표면에 배치하였다. 본 실험에서 사용한 적외선 램프는 필립스사 제품(IR 250 RH IR2)을 사용하였고, 암흑상자와 적외선 램프의 거리는 대략 500mm 이었다. 실험 진행 사진을 도 2에 나타내었고, 그 결과는 도 1 에 나타내었다.
- [0085] 도 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1에 따른 필름을 씌운 상자의 내외부 온도 변화가 비교적 적을 뿐만 아니라, 상자 내부 및 필름 표면 온도 차이가 작아 결로 현상을 방지할 수 있다.
- [0086] 구체적으로, 비교예 1의 경우, 적외선 램프를 조사하고 1시간 후에 필름 표면 온도는 53℃였고, 상자 내부의 온도는 82℃로, 필름 내부와 표면의 온도 차이가 약 29℃였다. 실시예 1로 코팅된 필름의 경우, 적외선 램프를 조사하고 1시간 후에 필름 표면의 온도는 62℃였고, 상자 내부의 온도는 69℃로, 필름 내부와 표면의 온도 차이가 약 7℃였으므로, 상용 PO 필름보다 실시예 1이 필름 내외부 표면 온도 차이가 작고 상자 내부의 온도 변화도 작았다.
- [0087] **실험예 2: 농업용 필름의 FT-IR 측정**
- [0088] 실시예 1을 바 코터를 이용하여 base PO 필름 위에 코팅하고(wet 도막두께 11.43um), 75℃ 에서 2분동안 건조시켜 필름을 제조하였다. 여기서, base PO 필름은 비교예 1로 하였다. 여기에 FT-IR 스펙트럼을 통해 1400 내지 400 cm^{-1} 의 광에너지에 대한 비교예 1과 실시예 1의 필름의 투과량과 흡광량을 측정하였으며, 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

| 샘플 | 보온영역 (1400~400 cm^{-1}) | |
|-------|-----------------------------------|--------|
| | 투과량(%) | 흡광량(%) |
| 비교예 1 | 57.7 | 42.3 |
| 실시예 1 | 55.6 | 44.4 |

[0090] 상기 표 1 에 나타난 바와 같이, 실시예 1로 코팅된 필름이 비교예 1에 비해 투과량이 낮고 흡광량이 높은 것을 확인할 수 있으므로, 실시예 1로 인해 근적외선의 흡수율을 높였음을 알 수 있다.

[0091] 실험예 3: 농업용 필름의 광투과도 측정

[0092] 실시예 1을 바 코터를 이용하여 base PO 필름 위에 코팅하고(wet 도막두께 11.43um), 75℃ 에서 2분동안 건조시켜 필름을 제조하였다. 여기서, base PO 필름은 비교예 1로 하였다. 그런 다음, 각각의 제조된 경화 도막을 가로 세로 70mm 의 크기로 샘플을 제작하였다. 이렇게 제조된 각각의 농업용 필름 샘플에 대하여 FT-IR 분광계를 이용하여 광학 특성을 측정하였다. 그 결과는 도 3에 나타내었다.

[0093] 실시예 1 에 따른 농업용 필름은 가시광선 영역의 광에 대한 투과도가 높고 근적외선 영역의 광에 대한 투과도가 낮은 것을 확인할 수 있다.

[0094] 또한, 실시예 1의 필름이 base PO 필름에 비해 적외선 영역에 대한 광투과도가 전반적으로 낮으며, 앞선 실험예 1 및 2에서 살펴본 바와 같이 적외선 영역의 흡광량이 높아 보온성이 우수함을 확인할 수 있다.

[0096] 실험예 4: 농업용 필름의 접촉각 측정

[0097] 실시예 1을 바 코터를 이용하여 base PO 필름 위에 코팅하고(wet 도막두께 11.43um), 75℃ 에서 2분동안 건조시켜 필름을 제조하였다. 실시예 1의 무적성을 평가하기 위하여 base PO 필름 위에 상용 실리콘계열 계면활성제 타입의 유적제를 코팅한 필름과 상기 실시예 1의 필름 위에 증류수를 적가한 후, 접촉각 측정기를 사용하여 접촉각을 측정하였다.

[0098] 그 결과, 상용 실리콘계열 계면활성제 타입의 유적제의 경우, 접촉각이 28.82° 지만, 실시예 1의 필름의 경우, 접촉각이 15.79° 이므로, 실시예 1이 무적성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0100] 실험예 5: 습윤제 종류에 따른 농업용 필름의 접촉각 측정

[0101] 실시예 1 및 2, 비교예 2와 제조예 1에 따른 용액을 바 코터를 이용하여 base PO 필름 위에 코팅하고(wet 도막 두께 11.43um), 75℃ 에서 2분동안 건조시켜 필름을 제조하였다. 필름 표면에 증류수를 적가한 후, 접촉각 측정기를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 구체적으로, 적가한 직후(DI-water Drop 직후)와 적가하고 10초 경과 후(Drop 10초 경과 후) 의 접촉각을 측정하였다.

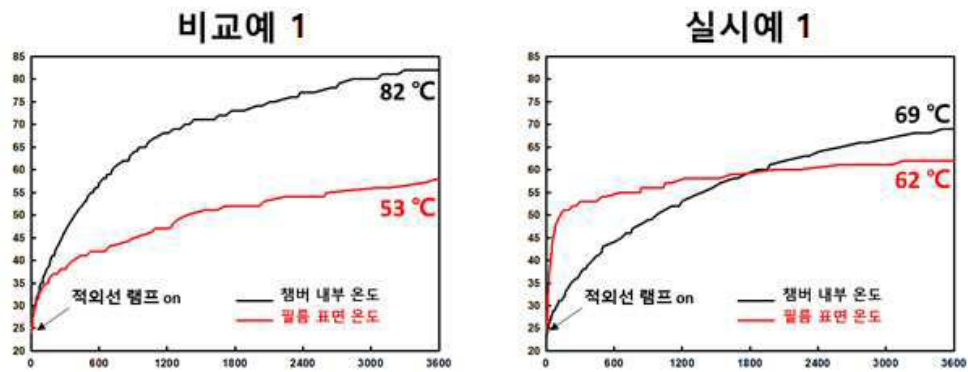
[0102] 도 5의 (a) 는 PO 필름에 상용 유적제를 코팅한 것이고, 도 5의 (b) 는 PO 필름에 제조예 1을 코팅한 것, 도 5의 (c)는 PO 필름에 비교예 2를 코팅한 것, 도 5의 (d) 는 PO 필름에 실시예 2를 코팅한 것, 도 5의 (e)는 PO 필름에 실시예 1을 코팅한 것이다.

[0103] 실시예 1은 증류수 적가 직후와 적가하고 10초 경과 후의 경우 각각 10.9° 및 9.5° 이고, 실시예 2는 각각 24.3° 및 9.8° 이었다.

[0104] 또한, 상용 계면활성제 타입의 유적제, 비교예 2 및 제조예 1에 따른 필름보다 실시예 1 및 2의 필름이 적가한 직후와 적가하고 10초 경과후 모두 낮은 접촉각을 가지는 바, 무적성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

도면

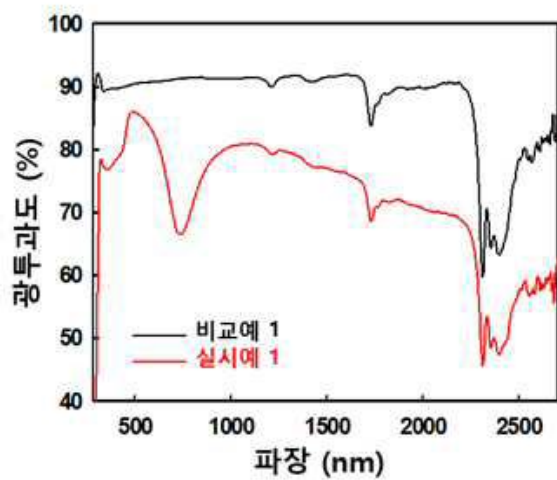
도면1



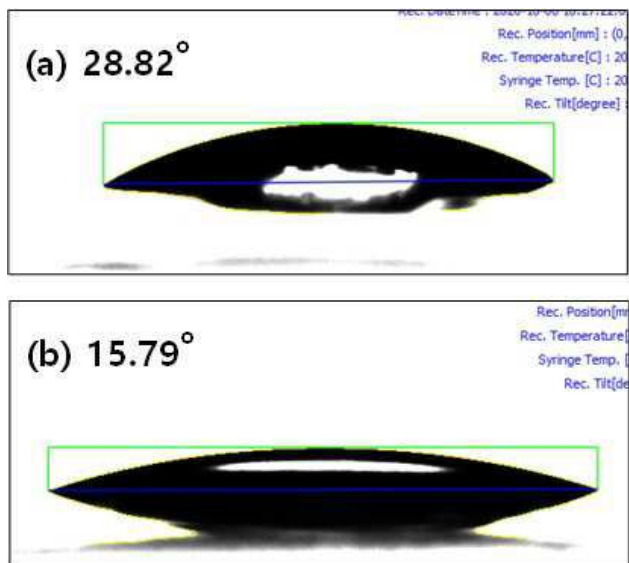
도면2



도면3



도면4



도면5

