



(52) CPC특허분류

**C08K 3/22** (2013.01)

C08K 2201/011 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110066902 A

KR1020010005511 A

KR1020140082161 A

KR101638772 B1

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

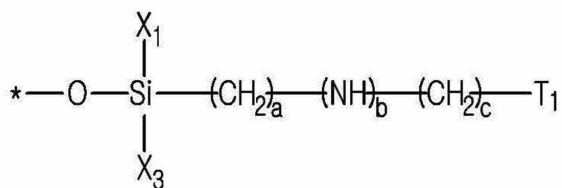
소수성 고분자 매트릭스;

상기 소수성 고분자 매트릭스 내에 구비된 다수의 나노입자들을 구비하는 나노입자 클러스터들을 포함하되,

상기 나노입자는 그의 표면상에 하기 화학식 3로 표시되는 표면 개질기, 하기 화학식 4로 표시되는 표면 개질기, 및 수소결합 가능한 친수성 작용기를 구비하고,

상기 클러스터 내에 투습 경로가 형성된 투습성 발수 필름:

[화학식 3]



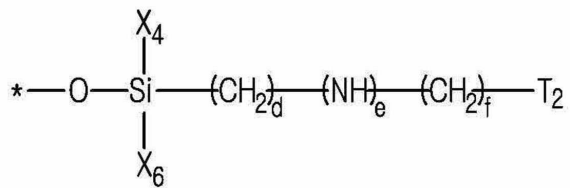
상기 화학식 3에서,

$X_1$  및  $X_3$ 는 서로에 관계없이 수소, 탄소수 1 내지 2의 알킬기, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 또는 할로기이고,

$b$ 는 0 또는 1의 정수이고,  $a+b+c$ 는 3 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

$T_1$ 은 말단에 페닐기를 함유한 작용기이고,  $*$ 는 상기 나노입자의 표면과의 결합이고,

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

$X_4$  및  $X_6$ 는 서로에 관계없이 수소, 탄소수 1 내지 2의 알킬기, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 또는 할로기이고,

$e$ 는 0 또는 1의 정수이고,  $d+e+f$ 는 3 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

$T_2$ 은 말단에 아민기를 함유한 작용기, 말단에 에폭시기를 함유한 작용기, 또는 탄소수 5 내지 15의 알킬기이고,

$*$ 는 나노입자의 표면과의 결합을 의미한다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 친수성 작용기는 하이드록시기(-OH), 카르복시기(-COOH), 싸이올기(-SH), 또는 아민기(-NH<sub>2</sub>)인 투습성 발수 필름.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

T<sub>1</sub>은 아닐리닐기이고, T<sub>2</sub>은 탄소수 2 내지 3의 알킬렌 디아민기, 글리시딜옥시기, 또는 탄소수 5 내지 15의 알킬기인 투습성 발수 필름.

### 청구항 4

제3항에 있어서,

T<sub>1</sub>은 아닐리닐기이고, T<sub>2</sub>은 글리시딜옥시기, 또는 탄소수 5 내지 15의 알킬기인 투습성 발수 필름.

### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 표면 개질기는 \*-O-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-T<sub>1</sub>(여기서, T<sub>2</sub>은 아닐리닐기임)이고, 상기 화학식 4로 표시되는 표면 개질기는 \*-O-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-T<sub>2</sub>(여기서, T<sub>2</sub>은 글리시딜옥시기임)인 투습성 발수 필름.

### 청구항 6

제4항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 표면 개질기는 \*-O-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-T<sub>1</sub>(여기서, T<sub>2</sub>은 아닐리닐기임)이고, 상기 화학식 4로 표시되는 표면 개질기는 \*-O-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>-CH<sub>3</sub>인 투습성 발수 필름.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 소수성 고분자 매트릭스 내의 소수성 고분자 100 중량부 대비 상기 표면 개질기들과 친수성 작용기를 함유하는 나노입자는 7 내지 15 중량부로 함유되는 투습성 발수 필름.

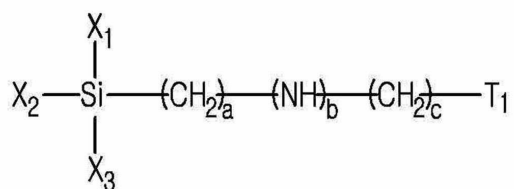
### 청구항 8

친수성 작용기를 표면에 구비하는 나노입자들을 하기 화학식 1로 표시되는 실란과 하기 화학식 2로 표시되는 실란을 사용하여 표면 개질하여, 표면 개질된 나노입자들을 형성하는 단계;

상기 표면 개질된 나노입자들, 소수성 고분자, 및 용매를 혼합하여 코팅액을 형성하는 단계;

상기 코팅액을 사용하여 필름을 형성하는 단계를 포함하는 투습성 발수 필름 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

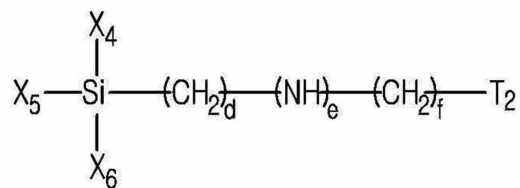
X<sub>2</sub>은 하이드록시기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 또는 할로기이고,

X<sub>1</sub> 및 X<sub>3</sub>는 서로에 관계없이 수소, 탄소수 1 내지 2의 알킬기, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 또는 할로기이고,

b는 0 또는 1의 정수이고, a+b+c는 3 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

T<sub>1</sub>은 말단에 페닐기를 함유한 작용기이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

X<sub>5</sub>은 하이드록시기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 또는 할로기이고,

X<sub>4</sub> 및 X<sub>6</sub>는 서로에 관계없이 수소, 탄소수 1 내지 2의 알킬기, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 또는 할로기이고,

e는 0 또는 1의 정수이고, d+e+f는 3 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

T<sub>2</sub>은 말단에 아민기를 함유한 작용기, 말단에 에폭시기를 함유한 작용기, 또는 탄소수 5 내지 15의 알킬기이다.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 친수성 작용기는 하이드록시기(-OH), 카르복시기(-COOH), 싸이올기(-SH), 또는 아민기(-NH<sub>2</sub>)인 투습성 발수 필름 제조방법.

#### 청구항 10

제8항에 있어서,

T<sub>1</sub>은 아닐리닐기이고, T<sub>2</sub>은 탄소수 2 내지 3의 알킬렌 디아민기, 글리시딜옥시기, 또는 탄소수 5 내지 15의 알킬기인 투습성 발수 필름 제조방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

T<sub>1</sub>은 아닐리닐기이고, T<sub>2</sub>은 글리시딜옥시기, 또는 탄소수 5 내지 15의 알킬기인 투습성 발수 필름 제조방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 실란은 N-[3-트라이메톡시실릴]프로필]아닐린이고, 상기 화학식 2로 표시되는 실란은 (3-글리시딜옥시프로필)트라이메톡시실란인 투습성 발수 필름 제조방법.

#### 청구항 13

제11항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 실란은 N-[3-트라이메톡시실릴]프로필]아닐린이고, 상기 화학식 2로 표시되는 표면 개질기는 헥사데실트라이메톡시실란인 투습성 발수 필름 제조방법.

#### 청구항 14

제8항에 있어서,

상기 소수성 고분자 100 중량부 대비 상기 표면개질된 나노입자는 7 내지 15 중량부로 함유되는 투습성 발수 필

를 제조방법.

#### 청구항 15

제8항에 있어서,

상기 용매는 톨루엔과 DMF(다이메틸포름아마이드)의 혼합용액인 투습성 발수 필름 제조방법.

#### 청구항 16

제8항에 있어서,

상기 나노입자를 표면개질하는 것은 톨루엔과 에탄올의 혼합용매 내에서 수행하는 투습성 발수 필름 제조방법.

#### 청구항 17

제1항의 투습성 발수 필름을 구비하는 제습 장치.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 무기-고분자 복합 필름에 관한 것으로, 구체적으로는 투습 경로를 갖는 발수 필름에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 물 분자를 통과시키지 않는 발수 필름은 여러 산업분야에서 사용되어 왔다. 특히 물 분자를 선택적으로 통과시키는 발수 필름은 그 응용 범위가 확대되고 있다. 대표적으로 고아텍스는 테프론에 고밀도의 수-수십 마이크론의 구멍을 형성한 필름으로 발수의 특성을 갖지만 수증기 분자는 투과시키는 투습의 특성을 갖고 있어, 직물분야 뿐 아니라 생활 방수를 구현한 포터블 디바이스(핸드폰)에 까지 다양한 분야에 적용되고 있다.

[0003] 하지만 상기의 필름은 투습을 위한 구멍으로 공기도 투과하므로, 공기는 투과시키지 않으면서 수증기만을 선택적으로 투과시키는 성능이 필요한 분야에는 사용할 수 없다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

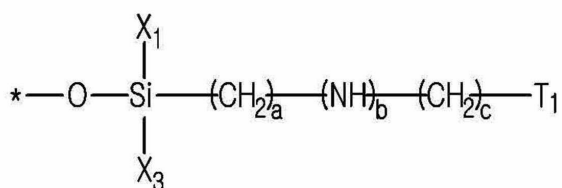
[0004] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 액체 형태의 물과 공기는 투과시키지 않으면서, 습한 공기 내의 수증기를 선택적으로 투과시키는 투습성 발수 필름을 제공함에 있다.

[0005] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0006] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 투습성 발수 필름을 제공한다. 상기 투습성 발수 필름은 소수성 고분자 매트릭스, 상기 소수성 고분자 매트릭스 내에 구비된 나노입자 클러스터들을 포함한다. 상기 각 나노입자 클러스터는 다수의 나노입자들을 구비하고, 상기 나노입자는 그의 표면에 하기 화학식 3로 표시되는 표면 개질기, 하기 화학식 4로 표시되는 표면 개질기, 및 수소결합 가능한 친수성 작용기를 구비한다. 상기 클러스터 내에 투습 경로가 형성된다.

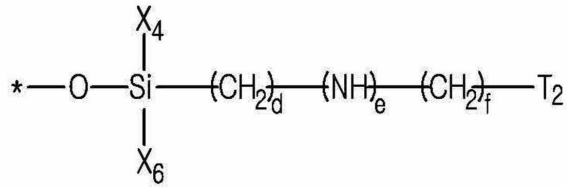
[0007] [화학식 3]



[0008]

[0009] 상기 화학식 3에서,  $X_1$  및  $X_3$ 는 서로에 관계없이 수소, 탄소수 1 내지 2의 알킬기, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 또는 할로기이고,  $b$ 는 0 또는 1의 정수이고,  $a+b+c$ 는 3 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,  $T_1$ 은 말단에 페닐기를 함유한 작용기이고, \*는 상기 나노입자의 표면과의 결합이다.

[0010] [화학식 4]



[0011]

[0012] 상기 화학식 4에서,  $X_4$  및  $X_6$ 는 서로에 관계없이 수소, 탄소수 1 내지 2의 알킬기, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 또는 할로기이고,  $e$ 는 0 또는 1의 정수이고,  $d+e+f$ 는 3 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,  $T_2$ 은 말단에 아민기를 함유한 작용기, 말단에 에폭시기를 함유한 작용기, 또는 탄소수 5 내지 15의 알킬기이고, \*는 나노입자의 표면과의 결합을 의미한다.

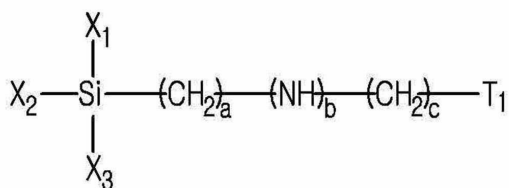
[0013] 상기 친수성 작용기는 하이드록시기(-OH), 카르복시기(-COOH), 싸이올기(-SH), 또는 아민기(-NH<sub>2</sub>)일 수 있다.

[0014]  $T_1$ 은 아닐리닐기이고,  $T_2$ 은 탄소수 2 내지 3의 알킬렌 디아민기, 글리시딜옥시기, 또는 탄소수 5 내지 15의 알킬기일 수 있다. 일 예로서,  $T_1$ 은 아닐리닐기이고,  $T_2$ 은 글리시딜옥시기, 또는 탄소수 5 내지 15의 알킬기일 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 3으로 표시되는 표면 개질기는 \*-O-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-T<sub>1</sub>(여기서,  $T_2$ 은 아닐리닐기임)이고, 상기 화학식 4로 표시되는 표면 개질기는 \*-O-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-T<sub>2</sub>(여기서,  $T_2$ 은 글리시딜옥시기임)일 수 있다. 다른 예에서, 상기 화학식 3으로 표시되는 표면 개질기는 \*-O-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-T<sub>1</sub>(여기서,  $T_2$ 은 아닐리닐기임)이고, 상기 화학식 4로 표시되는 표면 개질기는 \*-O-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>-CH<sub>3</sub>일 수 있다.

[0015] 상기 소수성 고분자 매트릭스 내의 소수성 고분자 100 중량부 대비 상기 표면 개질기들과 친수성 작용기를 함유하는 나노입자는 7 내지 15 중량부로 함유될 수 있다.

[0016] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 투습성 발수 필름 제조방법을 제공한다. 먼저, 친수성 작용기를 표면상에 구비하는 나노입자들을 하기 화학식 1로 표시되는 실란과 하기 화학식 2로 표시되는 실란을 사용하여 표면 개질하여, 표면 개질된 나노입자들을 형성한다. 상기 표면 개질된 나노입자들, 소수성 고분자, 및 용매를 혼합하여 코팅액을 형성한다. 상기 코팅액을 사용하여 필름을 형성한다.

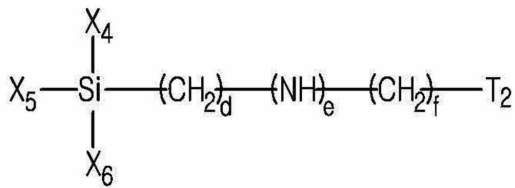
[0017] [화학식 1]



[0018]

[0019] 상기 화학식 1에서,  $X_2$ 은 하이드록시기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 또는 할로기이고,  $X_1$  및  $X_3$ 는 서로에 관계없이 수소, 탄소수 1 내지 2의 알킬기, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 또는 할로기이고,  $b$ 는 0 또는 1의 정수이고,  $a+b+c$ 는 3 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,  $T_1$ 은 말단에 페닐기를 함유한 작용기이다.

[0020] [화학식 2]



[0021]

[0022] 상기 화학식 2에서,  $X_5$ 은 하이드록시기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 또는 할로기이고,  $X_4$  및  $X_6$ 는 서로에 관계 없이 수소, 탄소수 1 내지 2의 알킬기, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 또는 할로기이고,  $e$ 는 0 또는 1의 정수이고,  $d+e+f$ 는 3 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,  $T_2$ 은 말단에 아민기를 함유한 작용기, 말단에 에폭시기를 함유한 작용기, 또는 탄소수 5 내지 15의 알킬기이다.

[0023]

일 예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 실란은 N-[3-트라이메톡시실릴]프로필]아닐린이고, 상기 화학식 2로 표시되는 실란은 (3-글리시딜옥시프로필)트라이메톡시실란일 수 있다. 다른 예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 실란은 N-[3-트라이메톡시실릴]프로필]아닐린이고, 상기 화학식 2로 표시되는 표면 개질기는 헥사데실트라이메톡시실란일 수 있다. 한편, 상기 소수성 고분자 100 중량부 대비 상기 표면개질된 나노입자는 7 내지 15 중량부로 함유될 수 있다.

[0024]

상기 용매는 톨루엔과 DMF(다이메틸포름아마이드)의 혼합용액일 수 있다. 또한, 상기 나노입자를 표면개질하는 것은 톨루엔과 에탄올의 혼합용매 내에서 수행할 수 있다.

[0025]

상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 일 측면은 위의 투습성 발수 필름을 구비하는 제습 장치를 제공한다.

### 발명의 효과

[0026]

본 발명의 일 실시예에 따른 투습성 발수 필름은 소수성 고분자 매트릭스로 인해 발수성을 나타낼 수 있으며, 또한 클러스터화된 나노입자들 사이의 친수성 작용기들 사이의 수소결합에 의해 투습 경로가 형성되어 수증기 배출특성이 향상될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0027]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 발수 필름의 제조방법을 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 발수 필름의 단면을 나타낸 단면도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028]

이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0029]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 발수 필름의 제조방법을 나타낸 개략도이다. 소

[0030]

도 1을 참조하면, 나노입자(21)를 제공한다. 나노입자(21)는 친수성 작용기(Y)를 표면에 구비하는 무기입자 일 예로서, 실리카, 티타니아 등의 금속 산화물 입자일 수 있다. 상기 나노입자(21)은 수 nm 내지 수백 nm의 직경, 일 예로서, 5 내지 500nm의 직경을 가질 수 있다. 친수성 작용기(Y)는 일 예로서, 하이드록시기(-OH), 카르복시기(-COOH), 싸이올기(-SH), 아민기(-NH<sub>2</sub>)등 일 수 있다. 일 예에서, 상기 친수성 작용기(Y)는 하이드록시기(-OH)일 수 있다.

[0031]

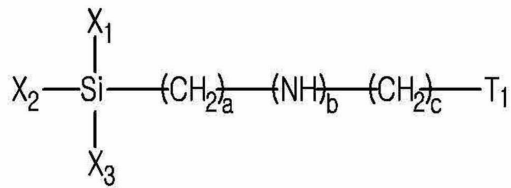
이러한 나노입자(21)의 표면을 서로 다른 2 종류의 실란들 즉, 제1 실란과 제2 실란을 사용하여 표면처리할 수 있다.

[0032]

상기 제1 실란은 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.



[0033] [화학식 1]



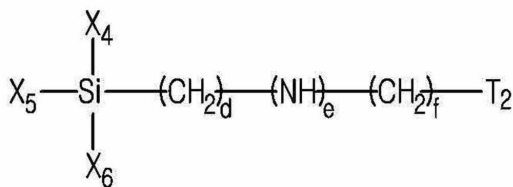
[0034]

[0035] 상기 화학식 1에서,  $X_2$ 은 하이드록시기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 또는 할로기일 수 있고,  $X_1$  및  $X_3$ 는 서로에 관계없이 수소, 탄소수 1 내지 2의 알킬기, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 또는 할로기일 수 있고,  $b$ 는 0 또는 1의 정수이고,  $a+b+c$ 는 3 내지 10 중 어느 하나의 정수일 수 있다. 상기 할로기는 클로로기일 수 있다.  $T_1$ 은 말단에 방향족기 구체적으로는 페닐기를 함유한 작용기일 수 있다. 더 구체적으로,  $T_1$ 은 페닐기, 아닐리닐기, 또는 페녹시기일 수 있다.

[0036] 상기 제1 실란은 구체적으로, N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]아닐린(N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]aniline), 3-페녹시프로필디메틸클로로실란 (3-phenoxypropyldimethylchlorosilane), 3-페녹시프로필메틸디클로로실란 (3-phenoxypropylmethyldichlorosilane), 또는 3-페녹시프로필트리클로로실란 (3-phenoxypropyltrichlorosilane) 1-페닐-1-(메틸디클로로실릴)부탄 (1-phenyl-1-(methyldichlorosilyl)butane)일 수 있다. 더 구체적으로, 상기 제1 실란은 N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]아닐린일 수 있다.

[0037] 상기 제2 실란은 하기 화학식 2로 나타낼 수 있다.

[0038] [화학식 2]



[0039]

[0040] 상기 화학식 2에서,  $X_5$ 은 하이드록시기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 또는 할로기일 수 있고,  $X_4$  및  $X_6$ 는 서로에 관계없이 수소, 탄소수 1 내지 2의 알킬기, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 2의 알콕시기, 또는 할로기일 수 있고,  $e$ 는 0 또는 1의 정수이고,  $d+e+f$ 는 3 내지 10 중 어느 하나의 정수 구체적으로는 3 내지 6의 정수일 수 있다. 상기 할로기는 클로로기일 수 있다.  $T_2$ 은 말단에 아민기를 함유한 작용기, 말단에 에폭시기를 함유한 작용기, 혹은 탄소수 5 내지 15의 알킬기일 수 있다.

[0041]  $T_2$ 가 아민기를 함유한 작용기인 경우, 상기 아민기를 함유한 작용기는 아민기 혹은 탄소수 2 내지 3의 알킬렌 디아민기일 수 있다. 이 경우, 상기 제2 실란은 3-[2-(2-아미노에틸아미노)에틸아미노]프로필트리메톡시실란, N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민, 또는 (3-아미노프로필)트리메톡시실란일 수 있다. 더 구체적으로, 상기 제2 실란은 N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민일 수 있다.

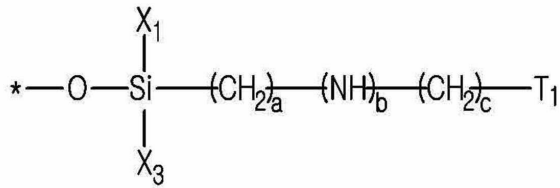
[0042]  $T_2$ 가 에폭시기를 함유한 작용기인 경우, 상기 에폭시기를 함유한 작용기는 에폭시기, 글리시딜기, 또는 글리시딜옥시기일 수 있다. 이 경우, 상기 제2 실란은 3-에폭시프로필트리메톡시실란, 3-에폭시프로필트리에톡시실란, 4-에폭시부틸트리메톡시실란, 4-에폭시부틸트리에톡시실란, 또는 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란일 수 있다.

[0043]  $T_2$ 가 탄소수 5 내지 15의 알킬기인 경우, 상기 제2 실란은 헥사데실트라이메톡시실란 (Hexadecyltrimethoxysilane)일 수 있다.

[0044] 상기 제1 실란의  $X_2$ 와 상기 제1 실란의  $X_5$ 은 상기 나노입자(21) 표면의 상기 친수성 작용기(Y) 일 예로서, 하이드록시기와 반응하여 실록산 결합(25)을 형성할 수 있다. 그 결과, 제1 실란 및 제2 실란으로 표면개질된 나노입자(20)의 표면상에는 하기 화학식 3에 따른 표면 개질기와 하기 화학식 4에 따른 표면 개질기가 위치할 수 있

다.

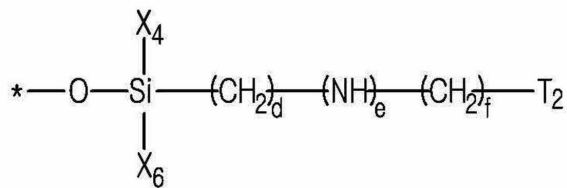
[0045] [화학식 3]



[0046]

[0047] 상기 화학식 3에서,  $X_1$ ,  $X_3$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , 및  $T_1$ 은 하기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, \*는 나노입자의 표면과의 결합을 의미한다.

[0048] [화학식 4]



[0049]

[0050] 상기 화학식 4에서,  $X_4$ ,  $X_6$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ , 및  $T_2$ 은 하기 화학식 2에서 정의한 바와 같고, \*는 나노입자의 표면과의 결합을 의미한다.

[0051] 상기 제1 실란과 상기 제2 실란은 모두 소수성 작용기(23)인  $-(CH_2)_a-(NH)_b-(CH_2)_c-$  또는  $-(CH_2)_d-(NH)_e-(CH_2)_f-$ 를 분자 구조 내에 함유함에 따라 소수성을 나타낼 수 있다. 또한, 말단 작용기가 비교적 큰 방향족기인 제1 실란을 먼저 나노입자(21)와 반응시킨 후 비교적 작은 말단 작용기들인, 아민기 또는 에폭시기, 또는 알킬기를 갖는 제2 실란을 제1 실란으로 표면개질된 나노입자와 반응시킴에 따라, 제1 실란에 의한 입체 장애로 인해 상기 제2 실란은, 상기 제1 실란과 반응한 후 잔존하는 친수성 작용기(Y) 구체적으로 하이드록시기(-OH)들 모두와 반응하기 어려울 수 있어, 제2 실란으로 표면개질된 후에도 상기 나노입자(20)의 표면상에는 친수성 작용기(Y) 구체적으로 하이드록시기(-OH)가 잔존할 수 있다. 따라서, 상기 제1 실란과 상기 제2 실란으로 표면 개질된 나노입자(21)의 표면상에는 친수성 작용기(Y)와 더불어서 소수성 작용기(23)가 동시에 구비될 수 있고, 친수성 작용기(Y)가 투습경로를 형성할 수 있을 정도로 충분히 잔존할 수 있다.

[0052] 상기 나노입자(21)의 표면을 서로 다른 2 종류의 실란들을 사용하여 표면처리하는 과정은 제1 용매 내에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 나노입자(21)를 제1 용매 내에 분산시켜 나노입자 분산액을 얻은 후, 여기에 제1 실란을 넣어 표면개질한 후, 제2 실란을 넣어 표면개질할 수 있다. 상기 제1 용매는 톨루엔과 에탄올의 혼합용매일 수 있다. 그 결과, 상기 나노입자 분산액 내에서 상기 나노입자들(21)은 응집되지 않고 골고루 분산될 수 있고, 실란을 사용한 표면 개질이 균일하게 진행될 수 있다. 이 후, 결과물을 필터링하여 표면 개질된 나노입자들(20)을 얻을 수 있다.

[0053] 이 후, 상기 표면 개질된 나노입자들(20), 소수성 고분자 및 제2 용매를 함유하는 코팅액(10a)를 준비할 수 있다. 상기 제2 용매는 톨루엔과 DMF(다이메틸포름아마이드)의 혼합용액일 수 있다. 이 때, 상기 소수성 고분자는 폴리우레탄, 폴리올레핀, 폴리카보네이트, 또는 PET(polyethylene terephthalate, 폴리에틸렌 테레프탈레이트)일 수 있다.

[0054] 이 때, 상기 소수성 고분자 100 중량부에 대해 상기 표면 개질된 나노입자들(20)은 약 7 내지 15 중량부, 구체적으로는 8 내지 12 중량부로 함유될 수 있다. 이 경우, 상기 표면 개질된 나노입자들(20)은 상기 코팅액(10a) 내에서 마이크론 사이즈의 클러스터를 형성할 수 있다. 구체적으로, 나노입자들(20)의 표면상에 친수성 작용기만 배치될 경우에는 상기 나노입자들(20)은 코팅액(10a) 내에서 전혀 분산되지 못하고 응집될 것이고, 나노입자들(20)의 표면상에 소수성 작용기(23)만 배치될 경우에는 상기 나노입자들(20)은 코팅액(10a) 내에서 완전히 분산될 것이다. 그러나, 본 실시예에서는 표면상에 친수성 작용기와 더불어서 소수성 작용기(23)를 구비하는 즉, 표면 개질된 나노입자들(20)은 코팅액(10a) 내에서 소수성 작용기(23)에 의해 어느 정도 분산이 되기는 하지만

친수성 작용기 때문에 완전히 분산되지 못하고 친수성 작용기에 의해 약간의 응집이 발생하여 마이크론 사이즈의 클러스터들을 형성할 수 있다. 이 때, 친수성 작용기들은 수소결합에 의해 결합되어 상기 나노입자 클러스터를 형성할 수 있다.

- [0055] 상기 나노입자 클러스터를 형성하는 분산과정에서, 클러스터 내부에 공기가 함유되지 않도록 기계적 분산을 수행할 수 있다.
- [0056] 이 후, 상기 나노입자들(20)의 클러스터가 형성된 코팅액(10a)을 도포하여 발수 필름을 형성할 수 있다.
- [0057] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 발수 필름의 단면을 나타낸 단면도이다.
- [0058] 도 2를 참조하면, 발수 필름은 소수성 고분자 매트릭스(10) 내에 투습 경로를 구비할 수 있다. 구체적으로, 소수성 고분자 매트릭스(10) 내에 표면 개질된 나노입자들(20)의 클러스터들이 부분부분 배치되어, 발수 필름의 전체적인 표면은 소수성을 유지할 수 있어 발수 특성 즉, 액체인 물을 투과시키지 않을 수 있고, 또한 물 기타 수증기와 접촉하는 경우에도 필름의 기계적 물성을 유지할 수 있다.
- [0059] 상기 나노입자들(20)은 그의 표면에 소수성 작용기(23)와 더불어 수소결합 가능 친수성 작용기를 구비한다. 이러한 클러스터 내에서, 나노입자들(20)은 그의 표면 상의 친수성 작용기들 사이의 수소 결합에 의해 응집될 수 있다. 이러한 수소 결합은 나노입자들(20) 사이에서 투습 경로를 형성할 수 있다. 또한 투습경로는 외부의 수증기가 흡수되면 수소 결합이 직선화하려는 성질에 의해 경로 폭이 증가되어 수증기를 더욱 빠르게 배출시킬 수 있다.
- [0060] 따라서, 본 실시예에 따른 발수 필름은 소수성 고분자 매트릭스(10)로 인해 발수성을 나타낼 수 있으며, 또한 클러스터화된 나노입자들(10) 사이의 친수성 작용기들 사이의 수소결합에 의해 투습 경로가 형성될 수 있다. 이러한 발수 필름은 수소 결합으로 형성된 투습 경로를 통해 수증기를 빠르게 배출할 수 있으므로 표면에 수증기가 응결되는 것이 방지될 수 있다. 한편, 상기 투습 경로를 통해 친수성 기체 외의 다른 기체 즉 공기는 투과되기는 어려울 수 있다. 또한, 제조과정에서 클러스터화된 나노입자들(10) 사이에 공기가 함유되지 않도록 기계적 분산을 수행함에 따라 발수 필름 내의 기공형성은 최소화될 수 있다. 따라서, 본 실시예에 따른 발수 필름은 물과 같은 액체 및 공기의 투과는 억제되는 반면 친수성 기체인 수증기만 선택적으로 투과할 수 있는 장점이 있다.
- [0061] 이러한 발수 필름의 두께는 마이크로미터 사이즈를 가질 수 있고, 수 내지 수백  $\mu\text{m}$ , 구체적으로는 1 내지 100  $\mu\text{m}$  일 수 있다. 또한, 이러한 발수 필름은 제습 장치 또는 냉각 장치 등에서 사용하는 투습성 발수 멤브레인일 수 있다.
- [0062] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예들에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0063] 무기-고분자 복합 필름 제조예 1
- [0064] 1 L의 이중자켓 반응용기 내에 친수성 실리카 나노입자 10 g과 톨루엔 600 g과 에탄올 60 g을 혼합하여 실리카 분산액을 준비하였다. 상기 반응용기에 써큘레이터를 장착하여 용액의 온도를 70  $^{\circ}\text{C}$ 로 유지시키면서 130 W 혼타입 초음파기를 이용하여 30분간 용액을 분산시켰다. 상기 실리카 분산액에 2.1 g의 N-[3-트라이메톡시실릴]프로필아닐린 (N-[3-trimethoxysilyl]propyl)aniline, TMSA)을 투입한 뒤 교반하면서 약 30분 동안 초음파 처리한 후 0.9 g의 N-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]에틸렌다이아민 (N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine, TMDA)를 추가로 투입하여 2시간동안 초음파 처리하여 실리카 표면을 개질하였다. 상기 TMSA와 TMDA로 표면개질된 실리카 (TMSA/TMDA-Silica) 분산액을 여과 방법으로 세척하여 미반응 실란을 제거하였다. 세척된 TMSA/TMDA-실리카는 에탄올이 10wt% 함유된 톨루엔에 분산하였다.
- [0065] 100 ml 비커에 15 g 톨루엔에 분산된 TMSA/TMDA-실리카 3 g과 DMF(다이메틸포름아마이드) 15 g을 혼합하였다. 상기 실리카 용액에 소수성 폴리우레탄 30 g을 투입하여 30분간 교반한 뒤 호모게나이저를 이용해 10분간 처리하여 코팅액을 준비하였다. 상기 코팅액을 이형필름에 코팅하고, 120  $^{\circ}\text{C}$ 의 열풍오븐에서 약 1시간동안 건조하여 두께 약 30  $\mu\text{m}$ 의 실리카-폴리우레탄 필름을 제조하였다.
- [0066] 무기-고분자 복합 필름 제조예 2
- [0067] TMSA/TMDA-실리카 3g 대신에 TMSA/TMDA-실리카 1.5g을 사용한 것을 제외하고는 상기 무기-고분자 복합 필름 제조예 1과 동일한 방법으로 무기-고분자 복합 필름을 제조하였다.

[0068] 무기-고분자 복합 필름 제조예 3

[0069] 0.9 g의 N-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]에틸렌다이아민 (TMDA) 대신에 0.9 g의 헥사데실트라이메톡시실란 (Hexadecyltrimethoxysilane, HDTs)을 사용한 것을 제외하고는 상기 무기-고분자 복합 필름 제조예 1과 동일한 방법으로 무기-고분자 복합 필름을 제조하였다.

[0070] 무기-고분자 복합 필름 제조예 4

[0071] 0.9 g의 N-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]에틸렌다이아민 (TMDA) 대신에 0.9 g의 (3-글리시딜옥시프로필)트라이메톡시실란((3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane, GTMS)을 사용한 것을 제외하고는 상기 무기-고분자 복합 필름 제조예 1과 동일한 방법으로 무기-고분자 복합 필름을 제조하였다.

[0072] 무기-고분자 복합 필름 제조예 5

[0073] 2.1 g N-[3-트라이메톡시실릴]프로필]아닐린 (TMSA)과 0.9 g의 N-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]에틸렌다이아민 (TMDA)을 사용하여 실리카 표면을 개질하는 대신에, 실리카 분산액에 3 g TMSA를 투입한 뒤 교반하면서 2시간동안 초음파 처리하여 실리카 표면을 개질하여 얻은, TMSA로 개질된 TMSA-실리카 (TMSA-Silica)를 사용한 것을 제외하고는 상기 무기-고분자 복합 필름 제조예 1과 동일한 방법으로 무기-고분자 복합 필름을 제조하였다.

[0074] 비교예

[0075] 100 ml 비커에 소수성 폴리우레탄 30 g과 DMF 30 g 혼합 용액을 준비하였다. 상기 용액을 PET 이형필름에 코팅하고, 120 °C의 열풍오븐에서 약 1시간동안 건조하여 두께 약 30 μm의 폴리우레탄 필름을 제조하였다.

[0076] 투습도 측정예

[0077] 실험예 1 내지 5 및 비교예에 따른 필름들 중 하나를 ASTM-F1249의 규격을 따르는 투습컵에 장착하여 60 °C, 상압의 열풍오븐에서 보관하거나, 30 °C, 0.26 기압의 진공 오븐에 1 시간에서 24시간 동안 보관한 후 무게를 측정하였다. 측정된 무게를 통해 무게 변화량을 얻고 이를 사용하여 투습도를 계산하였다.

[0078] 공기 투과도 측정예

[0079] 실험예 1 내지 5에 따른 필름들 중 하나를, 상온에서 0.8 기압을 갖는 저압 용기 입구에 장착한 후 용기 내부의 압력의 변화를 3일간 측정하였다.

[0080] 하기 표 1은 실험예들 1 내지 5, 그리고 비교예에 따른 필름에 대한 투습도와 건조공기투과도를 나타낸다.

표 1

	필름 내 고분자 100중량부에 대 한 실리카 중량부	표면 개질제	투습도 (g/m <sup>2</sup> /hr)		공기 투과도 (압력 변화)
			조건: 60 °C, 상압	조건: 38 °C, 0.26기압	
실험예 1	10	TMSA/TMDA	83.8	-	±0.02 기압
실험예 2	5	TMSA/TMDA	52.1	-	
실험예 3	10	TMSA/HDTs	115.9	-	
실험예 4	10	TMSA/GTMS	101.1	135.4	
실험예 5	10	TMDA	53.7	87.3	
비교예 1	-	-	8.3	-	

[0082] 표 1을 참고하면, 실험예들 1 내지 5 및 비교예 1에 따른 필름들 모두는 용기 내 기압변화가 ±0.02기압이어서, 공기투과는 거의 되지 않았음을 알 수 있다.

[0083] 투습도의 경우, 실리카를 함유하지 않은 폴리우레탄 필름(비교예 1)은 거의 투습되지 않는 것을 알 수 있다. 한편, 실리카를 함유하되 단일 실란으로 표면 개질한 복합필름(실험예 5) 대비 2개의 실란으로 표면 개질한 실리카를 함유한 복합필름들(실험예들 1, 3, 4)는 향상된 투습도를 나타내었다. 그러나, 2개의 실란으로 표면 개질하더라도 고분자 100중량부에 대한 실리카의 중량부가 5에 불과한 경우(실험예 3)에는 단일 실란으로 표면 개질한 복합필름(실험예 5) 대비 오히려 낮은 투습도를 나타내었다. 이러한 결과로부터, 2개의 실란으로 표면 개질한 실리카를 사용하여 복합필름을 제조하되, 적절한 투습경로를 만들기 위해서는 고분자 100중량부 대비 적어

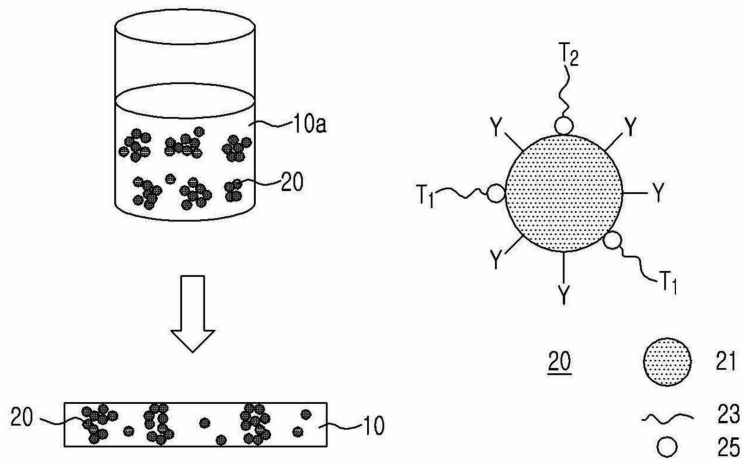
도 7 중량부 이상의 실리카를 사용하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0084] 이에 더하여, 실리카를 표면 개질한 2개의 실란기들은 TMSA/HDTS인 경우(실험예 3)와 TMSA/GTMS인 경우가(실험예 4) TMSA/TMDA인 경우(실험예 1) 대비 더욱 우수한 투습도를 나타내었다.

[0085] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형 및 변경이 가능하다.

## 도면

### 도면1



### 도면2

